

50376  
1992  
37

64364

50376  
1992  
37

N° d'ordre: 849

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

*spécialité*

"LASERS, MOLECULES et RAYONNEMENT  
ATMOSPHERIQUE"

par

**Jean-François HENNINOT**



## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DANS UN JET SUPERSONIQUE: ETUDE DE LA BANDE $\nu_{17}$ du Trioxane ( $H_2CO$ )<sub>3</sub>

soutenue le 29 Janvier 1992 devant la Commission d'Examen.

Président:	M. B. MACKÉ	Professeur. Université de LILLE 1.
Rapporteurs:	M <sup>me</sup> A. PICARD	Professeur. Université de PARIS XI.
	M. P. DAVIES	Professeur. Université de CAMBRIDGE.
Examineurs:	M. J. L. DESTOMBES	Directeur de recherches. Université de LILLE 1.
	M. J. DEMAISON	Directeur de recherches. Université de LILLE 1.
	M. J. CROVISIER	Astronome. Observatoire de PARIS-MEUDON.

1912

RECEIVED

NOV 11 1912

**A MES PARENTS**

**A MES FRÈRES**

**A AGNES**

## **REMERCIEMENTS**

Ce mémoire est l'aboutissement d'un travail réalisé au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS, dirigé par Monsieur le Professeur Macke, qui me fait l'honneur de présider le jury. Je lui adresse ici mes remerciements respectueux.

Je suis très reconnaissant envers Madame le Professeur Picard et Monsieur le Professeur Davies d'avoir bien voulu juger ce mémoire ainsi que Messieurs Jean Demaison et Jacques Crovisier, qui ont accepté de se joindre au jury.

Je remercie chaleureusement Jean-Luc Destombes qui a dirigé ce travail, Hervé Bolvin, Bernard Lemoine, Claire Demuynck et Marcel Bogey pour leur collaboration étroite et avisée et pour l'ambiance amicale qu'ils ont fait régner au sein de l'équipe, ainsi que mes camarades de travail: Denis Petitprez, Laurent Paccou, Véronique Lemaire et Fabrice Raynaud.

Je n'oublie pas enfin le personnel administratif et technique du laboratoire et de l'UFR, pour l'assistance technique qu'ils m'ont apporté tout au long de ces années.

# SOMMAIRE

<i>Introduction</i>	p.11
<b>I) DESCRIPTION THEORIQUE D'UN JET SUPERSONIQUE</b>	<b>p.15</b>
<b>I.A Généralités</b>	<b>p.17</b>
<b>I.B La détente isentropique</b>	<b>p.18</b>
<b>I.B.1 Calcul de la vitesse hydrodynamique U</b>	<b>p.20</b>
<b>I.B.2 Le nombre de Mach</b>	<b>P.21</b>
<b>I.B.3 Comportement de la température de translation <math>T_t</math>     et de la densité moléculaire n</b>	<b>P.22</b>
<b>I.B.4 La bouteille de choc</b>	<b>p.22</b>
<b>I.B.5 Le nombre de Mach limite</b>	<b>p.24</b>
<b>I.C La condensation</b>	<b>p.26</b>
<b>I.D La densité moléculaire dans la zone de silence</b>	<b>p.27</b>
<b>I.E La technologie du jet</b>	<b>p.29</b>
<b>I.E.1 Le pompage</b>	<b>p.29</b>
<b>I.E.2 Le jet pulsé</b>	<b>p.30</b>
<b>II) LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL</b>	<b>p.33</b>
<b>II.A Le spectromètre à diodes Laser</b>	<b>p.35</b>
<b>II.A.1 Généralités sur les diodes</b>	<b>p.35</b>
<b>II.A.2 Description du spectromètre</b>	<b>p.37</b>
<b>II.A.2.a La tête froide et ses modules de contrôle</b>	<b>p.37</b>
<b>II.A.2.b Les nouvelles diodes "haute température"</b>	<b>p.39</b>
<b>II.A.2.c Le dispositif optique</b>	<b>p.39</b>
<b>II.A.2.d La calibration</b>	<b>p.40</b>
<b>II.B Le jet supersonique</b>	<b>p.42</b>
<b>II.B.1 La cellule</b>	<b>p.43</b>
<b>II.B.2 Le dispositif optique</b>	<b>p.43</b>
<b>II.B.3 L'injecteur</b>	<b>p.45</b>
<b>II.B.4 L'alimentation en gaz</b>	<b>p.46</b>

<b>II.C</b>	<b>Le pilotage du spectromètre et l'acquisition des données</b>	<b>p.47</b>
II.C.1	Le pilotage du spectromètre	p.47
II.C.2	La détection des signaux	p.49
II.C.3	L'acquisition des spectres	p.49
II.C.4	La détermination des fréquences inconnues	p.50

### **III) CARACTERISATION DU JET ET ETUDE DE NH<sub>3</sub>** **p.53**

#### **III.A** Calcul de l'absorption **p.55**

III.A.1	La loi de Beer-Lambert	p.55
III.A.2	Le coefficient d'absorption $\alpha_{JK}$	p.56
III.A.3	Calcul de l'intensité relative $\Delta I/I_0$	P.59

#### **III.B** Calcul de la température de rotation **p.61**

#### **III.C** Calcul du profil de raie **p.64**

#### **III.D** Application: Etude de l'ammoniac **p.65**

III.D.1	Quelques rappels sur l'ammoniac	p.65
III.D.2	Spectres d'absorption	p.67
III.D.3	Températures de rotation	p.74

III.D.3.a Evolution de  $T_r$  en fonction de  $x$  dans le cas de l'ammoniac pur p.74

III.D.3.b Etude de l'effet du gaz porteur p.77

III.D.3.c Evolution de  $T_r$  en fonction de  $x$  dans le cas des deux mélanges NH<sub>3</sub>-hélium et NH<sub>3</sub>-argon p.82

III.D.4 Analyse de la largeur de raie p.84

III.D.5 Validité du modèle de profil de raie en jet p.85

<b>IV) LE JET PLANAIRE</b>	p.87
<b>IV.A Modélisation</b>	p.90
IV.A.1 Le refroidissement	p.90
IV.A.2 Largeur et intensité des raies d'absorption	p.91
IV.A.3 Forme et dimension de l'expansion	p.92
<b>IV.B Présentation du dispositif expérimental</b>	p.94
IV.B.1 Le réservoir d'alimentation	p.94
IV.B.2 La tête d'injection	p.96
IV.B.3 Le passage étanche	p.96
IV.B.4 La bobine magnétique	p.99
IV.B.5 Le dispositif optique	p.100
IV.B.6 La détection	p.102
IV.B.7 La soustraction et le dépouillement	p.104
<b>V) ETUDE DU TRIOXANE</b>	p.107
<b>V.A Le trioxane</b>	p.110
<b>V.B Etude de la bande <math>V_{17}</math></b>	p.111
V.B.1 Allure générale du spectre	p.111
V.B.2 Identification du spectre	p.118
V.B.3 Détermination des constantes moléculaires	p.118
V.B.3.a Expression des niveaux d'énergie	p.119
V.B.3.b Diagrammes d'énergie	p.120
V.B.3.c Les constantes de l'état $V_{17}=1$	p.123
<b>Conclusion</b>	p.125
<b>Bibliographie</b>	p.129
<b>Annexe</b>	p.135



# INTRODUCTION

Les spectres infrarouges des molécules lourdes présentent généralement une telle densité de raies qu'il est parfois impossible de les identifier. L'observation à très basse température (quelques dizaines de Kelvin) permet de simplifier considérablement ces spectres. De telles températures peuvent être obtenues dans la détente supersonique d'un mélange approprié de gaz [CAM 70]. Les jets supersoniques sont produits par détente d'un gaz à travers un orifice de faible section mettant en communication un réservoir à une pression voisine de la pression atmosphérique et une chambre de détente maintenue à une pression aussi basse que possible. Dans ces conditions, l'énergie cinétique associée à l'agitation thermique des molécules dans le réservoir est convertie en énergie cinétique liée au mouvement d'ensemble des molécules sur l'axe du jet. La conversion correspondante d'énergie est alors équivalente à l'abaissement des températures associées aux différents degrés de liberté (translation, rotation, vibration).

Au cours de ces dernières années, cette technique s'est révélée extrêmement puissante pour l'étude de complexes de Van der Waals [LEG 86], [CAS 86], [CEL 86], [MIL 88] et pour l'étude de molécules dont la tension de vapeur est très faible à température ordinaire [DE W 83].

Ces dernières comprennent notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) et certains polymères qui suscitent actuellement un vif intérêt dans la communauté des astronomes. Ces espèces pourraient être à l'origine des bandes infrarouges non identifiées observées dans les milieux interstellaire et cométaire, où les gammes de température rencontrées sont du même ordre de grandeur que celles mises en jeu dans un jet supersonique. Des chaînes de polyoxyméthylènes  $((\text{H}_2\text{CO})_n$  ou POM) auraient peut-être été détectées dans la comète de Halley par le spectromètre de masse de la sonde Giotto. Le travail que nous avons entrepris sur le trioxane  $(\text{H}_2\text{CO})_3$  s'inscrit dans le cadre d'une étude des polymères du formaldéhyde  $\text{H}_2\text{CO}$ .

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la modélisation théorique du jet et à la définition des paramètres qui le caractérisent. Dans le second chapitre sera présenté le dispositif expérimental mis en oeuvre au laboratoire ainsi que le dispositif optique du spectromètre et la chaîne de détection.

La caractérisation de ce dispositif à l'aide de l'ammoniac fera l'objet du troisième chapitre. Seront notamment présentées des mesures de températures de rotation et de largeurs de raies en jet supersonique.

Le quatrième chapitre de ce travail présente un dispositif de jet planaire chauffé qui peut être utilisé dans l'étude de composés solides.

Enfin le cinquième chapitre est consacré à l'étude à haute résolution de la bande  $\nu_{17}$  de vibration du trioxane à l'aide du dispositif de jet planaire.

I

**DESCRIPTION THEORIQUE  
D'UN JET SUPERSONIQUE**

## I.A-GENERALITES

À l'équilibre thermodynamique, un gaz moléculaire est caractérisé par un certain nombre de degrés de liberté, liés aux énergies de translation, de rotation et de vibration des molécules qui le composent.

Aux degrés de liberté de rotation et de vibration, on peut associer une température qui décrit la répartition de la population entre les niveaux d'énergie correspondants. L'énergie de translation est caractérisée par la température de translation liée à la distribution de vitesse des molécules du gaz.

Dans un jet supersonique, on provoque la détente d'un volume de gaz contenu dans un réservoir à une pression  $P_0$  proche de la pression atmosphérique à travers une tuyère (le plus souvent, pour les applications spectroscopiques, un orifice circulaire de faible diamètre) dans une chambre où règne une pression  $P_1$  basse, typiquement inférieure à 0,1 Torr.

Au cours de la détente, l'énergie des mouvements de rotation et de vibration est convertie par collisions intermoléculaires en énergie cinétique d'ensemble qui propulse les molécules selon l'axe d'expansion du jet. Il en résulte une augmentation de la composante longitudinale (selon l'axe d'expansion) de la vitesse de translation des molécules et un rétrécissement de la distribution des vitesses autour de la vitesse d'écoulement  $U$  (appelée vitesse hydrodynamique) [LEV 84]. L'efficacité de ce transfert d'énergie dépend évidemment de la section efficace qui caractérise le processus considéré et du nombre de collisions intermoléculaires.

La section efficace des processus collisionnels étant faible [DAV 85], la relaxation des niveaux de vibration excités ne se produit que près de l'orifice, là où la densité du gaz est la plus élevée. Très rapidement, la raréfaction du gaz dans la chambre entraîne une diminution des collisions, empêchant la poursuite du

dépeuplement des niveaux de vibration et l'abaissement de la température de vibration.

La relaxation rotationnelle, bénéficiant d'une section efficace plus importante que celle de la relaxation vibrationnelle [DAV 85] se poursuit malgré la baisse du nombre de collisions et permet d'atteindre des températures de rotation bien plus basses que les températures de vibration. La température de rotation, qui varie sur une plus grande échelle que la température de vibration, est donc un bon indicateur de l'état du refroidissement du gaz.

La spectroscopie à haute résolution tire profit de ce dépeuplement des niveaux d'énergie de la molécule. L'étude en spectroscopie infrarouge de molécules de taille importante est en effet souvent limitée par le grand nombre de transitions rovibrationnelles. L'interprétation des spectres observés à température ambiante est alors rendue difficile par la superposition de raies proches en fréquence. Lors de l'expansion du gaz dans un jet supersonique, le nombre des transitions observées se trouve réduit par le dépeuplement énergétique et l'identification des spectres est donc plus aisée.

## I.B-LA DETENTE ISENTROPIQUE

Lors de l'écoulement du gaz dans une canalisation courte, les effets de frottement sont faibles. En négligeant les effets de viscosité et de conductivité thermique entre les tubes de courant du gaz et les parois de la tuyère, la détente peut être considérée comme réversible et isentropique.

Le gaz étant assimilé à un gaz parfait, le traitement thermodynamique de l'expansion se fait en établissant les relations qui lient les quatre grandeurs suivantes [CAM 70]:

- La vitesse hydrodynamique  $U$  du gaz suivant une ligne de courant.
- La masse volumique  $\rho$ .
- La température  $T$ , qui est égale à la température de translation  $T_t$  au cours de la détente.
- La pression  $P$ .

Les relations suivantes régissent l'évolution de ces grandeurs, l'indice zéro correspondant à l'état générateur, c'est-à-dire à celui du gaz dans le réservoir:

- L'équation de continuité ou de conservation de la masse:

$$\{1\} \quad \rho U A = \text{constante}$$

où  $A$  représente l'aire d'une portion de surface du jet sur laquelle  $\vec{U}$  est constante et normale à celle-ci (Fig I.1).

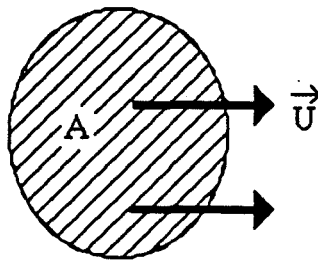


Fig I.1

- L'équation liée à la conservation de l'énergie:

$$\{2\} \quad H_0 = H + \frac{U^2}{2}$$

où  $H$  représente l'enthalpie du gaz par unité de masse.

- L'équation traduisant le principe fondamental de la dynamique:

$$\{3\} \quad d\left(\frac{U^2}{2}\right) + \frac{dP}{\rho} = 0 \quad \text{ou} \quad dP = -\rho U dU$$

• l'équation d'état du gaz parfait:

$$\{4\} \quad \frac{P}{\rho} = r T \quad \text{ou} \quad P = nkT$$

avec -  $r = \frac{R}{M} = \frac{k}{m}$

- R constante des gaz parfaits
- M masse molaire
- m masse d'une molécule
- n nombre de molécules par unité de volume

### I.B.1-Calcul de la vitesse hydrodynamique U

En considérant l'équation de variation de l'enthalpie en fonction de la température:

$$\{5\} \quad \Delta H = C_p \Delta T$$

et en tenant compte de {5}, on extrait finalement de {2} l'expression de la vitesse U en fonction de  $T_t$ .

$$\{6\} \quad U = \sqrt{\frac{2 \gamma r (T_0 - T_t)}{\gamma - 1}}$$

où  $\gamma$  représente le rapport des chaleurs massiques, respectivement à pression et à volume constant.

$$\{7\} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$



## I.B.2-Le nombre de Mach

Dans la relation {6},  $\sqrt{\gamma r T_t}$  représente la vitesse du son "a" à la température  $T_t$ . {6} peut alors s'écrire:

$$\{8\} \quad \frac{U}{a} = \sqrt{\frac{2}{\gamma-1} \left( \frac{T_0}{T_t} - 1 \right)}$$

On définit le nombre de Mach  $\mathcal{M}$  comme le rapport  $U/a$  qui est, comme nous le verrons plus tard, un indicateur de la vitesse du gaz au cours de l'expansion.

En différenciant l'équation {1}:

$$\frac{dA}{A} = -\frac{dU}{U} - \frac{d\rho}{\rho}$$

et en la combinant avec {3}, on trouve:

$$\{9\} \quad \frac{dA}{A} = \frac{dU}{U^2} (\mathcal{M}^2 - 1)$$

Cette relation d'évolution de A en fonction de  $\mathcal{M}$  nous montre que:

- A l'orifice, où la section du jet A est minimum ( $dA=0$ ),  $\mathcal{M} = 1$ . L'écoulement est dit *sonique*.
- Dès que l'on s'éloigne de l'orifice, A augmente ( $dA>0$ ) et l'écoulement devient *supersonique* ( $\mathcal{M} > 1$ ).

### I.B.3-Comportement de la température de translation $T_t$ et de la densité moléculaire $n$

En transformant {8}, on arrive aisément à l'expression de  $T_t$  en fonction de  $\mathcal{M}$  [LEV 80]:

$$\{10\} \quad \frac{T_0}{T_t} = 1 + (\gamma - 1) \frac{\mathcal{M}^2}{2}$$

On vérifie, en accord avec le paragraphe I.A, que pour des valeurs de  $\mathcal{M}$  croissantes, pour  $\gamma > 1$  et en s'éloignant de l'orifice,  $T_t$  diminue. Cependant, en dessous d'une certaine densité,  $T_t$  ne baisse plus par suite de la raréfaction du gaz. La relation {11} donne l'évolution axiale du nombre de Mach en fonction de la distance  $x$  entre l'orifice et un point d'observation sur l'axe d'expansion [CAM 82].

$$\{11\} \quad \mathcal{M} = \mathcal{A} \left( \frac{x}{D} \right)^{\gamma - 1}$$

où  $\mathcal{A}$  est une fonction de  $\gamma$   
et  $D$  le diamètre de l'orifice

A l'aide de la loi des gaz parfaits, on fait apparaître avec {10} la variation de densité de particules entre l'état générateur et un point donné de l'expansion

$$\{12\} \quad \frac{n_0}{n} = \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} \mathcal{M}^2 \right)^{1/(\gamma - 1)}$$

### I.B.4-La bouteille de choc

Ashkenas et Sherman ont montré en 1966 [ASH 66] que l'interaction du jet avec le gaz résiduel dans la chambre de détente entraînait la formation d'un système d'ondes de choc, appelé " bouteille de choc".

Cette structure enveloppe les lignes de courant du gaz et protège l'intérieur du jet ou zone de silence de l'influence du gaz résiduel (Fig I.2).

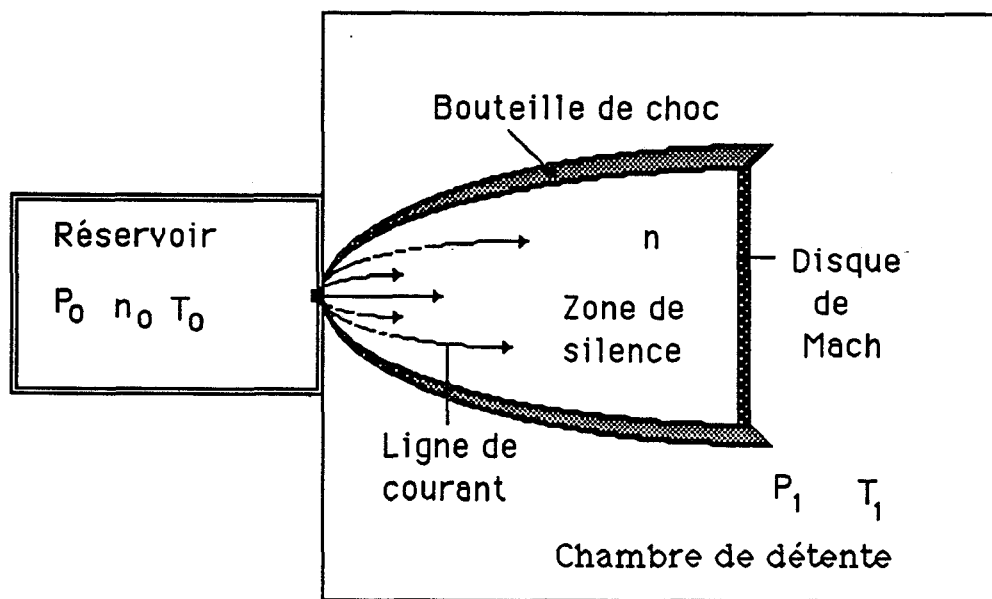


Fig I.2

L'extension longitudinale du jet est limitée par le "Disque de Mach" qui ferme la bouteille de choc.

La position  $x_m$  de cette surface sur l'axe d'expansion du jet est donnée par la relation [CAM 82]:

$$(13) \quad \frac{x_m}{D} = 0,67 \sqrt{\frac{P_0}{P_1}}$$

où  $D$  est le diamètre de l'orifice et  $P_1$  la pression régnant dans la chambre d'expansion.  $x_m$  est la position à partir de laquelle la température de translation croît de nouveau. Cette relation est approximativement indépendante de la nature du gaz, de la température  $T_1$  ainsi que de la forme convergente de la tuyère d'écoulement.

Par exemple, dans le cas d'un rapport  $P_0/P_1$  égal à  $10^5$  et pour un diamètre d'orifice de  $250 \mu\text{m}$ ,  $x_m$  est de l'ordre de 5 cm.

Comme l'a montré Ashkenas [ASH 66], les lignes de courant semblent toutes issues d'une source virtuelle située à une faible distance  $x_0$  de l'orifice, fonction de  $\gamma$ , de l'ordre de 0,15 fois le rayon de l'orifice du jet, dans le cas de l'ammoniac (Fig I.3).

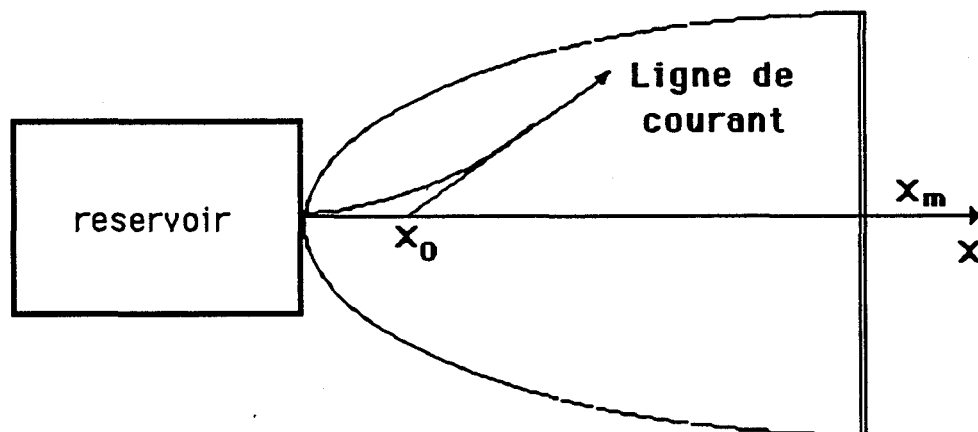


Fig I.3

### I.B.5-Le nombre de Mach limite

Lors de la détente, le nombre de collisions, directement lié à la densité de particules, chute rapidement. Le transfert d'énergie et donc le refroidissement s'atténuent. Le nombre de Mach atteint une valeur limite  $\mathcal{M}_l$  à une distance de l'ordre de quelques fois le diamètre  $D$  de l'orifice.

L'expression de  $\mathcal{M}_l$  est la suivante [AND 65]:

$$\{14\} \quad \mathcal{M}_l = \text{cte} (\text{Kn}_0)^{(1-\gamma)/\gamma}$$

où  $\text{Kn}_0$  est le nombre de Knudsen au niveau de la tuyère [CAM 82], inversement proportionnel au produit  $P_0 D$ .

L'augmentation de  $\mathcal{M}_l$  qui est le témoin d'un bon refroidissement, est liée à celle de  $\gamma$ . A partir de l'expression {10}, on peut accéder à la température minimale de translation [AND 65]:

$$\{10\} \quad T_t = T_0 \left(1 + \left(\frac{\gamma-1}{2}\right) \mathcal{M}_l^2\right)^{-1}$$

Pour donner un ordre de grandeur de cette température limite, nous présentons ici le cas de l'ammoniac ( $\gamma = 4/3$ ) avec une température de réservoir  $T_0 = 298$  K et pour différentes pressions  $P_0$ . Les résultats obtenus pour  $M_l$  et  $T_t$  sont repris dans les deux tableaux qui suivent.

Variations de  $M_l$  (mm) en fonction de D

D (mm)	0,1	0,25	0,5	0,7
380	7,9	9,9	11,8	12,8
$P_0$ (Torr) 760	9,4	11,8	14	15,3
1520	11,2	14	16,7	18,2

Tab I.1

Variations de la température de translation  $T_t$   
(en Kelvin) en fonction de D

D (mm)	0,1	0,25	0,5	0,7
380	25,8	16,9	12,1	10,3
$P_0$ (torr)760	18,8	12,4	8,7	7,4
1520	13,5	8,7	6,2	5,3

Tab I.2

Comme le montre ce dernier tableau, l'augmentation de  $P_0$  ou de D donne accès à des températures de translation assez basses. Cette augmentation s'accompagne de celle du flux gazeux et pose le problème du pompage efficace du gaz. Nous voyons dès maintenant que les capacités du jet supersonique sont intimement liées à celles du groupe de pompage, qui fera l'objet du paragraphe I.E.1.

Pour des gaz inertes comme l'hélium et l'argon, la valeur de  $\gamma$  est de  $5/3$ , c'est à dire supérieure à celle des gaz moléculaires. Il est donc possible d'améliorer sensiblement le refroidissement en ajoutant au gaz étudié, dans une large proportion, un gaz monoatomique (ou gaz porteur). Les atomes ayant des vitesses

ajoutant au gaz étudié, dans une large proportion, un gaz monoatomique (ou gaz porteur). Les atomes ayant des vitesses transversales (perpendiculaire à l'écoulement) faibles restent près de l'axe du jet et ceux ayant des vitesses transversales importantes s'en écartent rapidement. Les atomes dans un volume de gaz situé assez en aval de l'orifice ont donc presque tous la même vitesse longitudinale (parallèle à l'écoulement). De nombreuses collisions se produisent alors entre les molécules du gaz étudié et les atomes du gaz porteur et le refroidissement est plus prononcé.

## I.C-LA CONDENSATION

Comme nous l'avons vu dans le premier paragraphe, la densité importante qui régnait près de l'orifice favorise de nombreuses collisions intermoléculaires.

Golomb et al [GOL 70] ont étudié le cas particulier du modèle de collisions à trois corps dans un jet entre des molécules d'oxyde d'azote et ont montré qu'elles conduisaient à la formation de dimères  $(NO)_2$ .

Par ailleurs, une analyse statistique montre que la probabilité de collisions binaires est proportionnelle à  $D/\Lambda_0$  (où  $\Lambda_0$  représente le libre parcours moyen d'une molécule dans l'état générateur, proportionnel à  $P_0$ ) alors que la probabilité de collisions ternaires est proportionnelle à  $D/\Lambda_0^2$  [SMA 75], [BAL 81].

Si l'on veut donc éviter lors de l'étude d'une molécule, la formation de dimères, il convient d'augmenter la probabilité de collisions binaires non génératrices de polymères en diminuant  $P_0/D$ .

## I.D-LA DENSITE MOLECULAIRE DANS LA ZONE DE SILENCE

Il est possible d'analyser la répartition de la densité de particules dans la zone de silence du jet par fluorescence induite par faisceau électronique [DUP 81]. Cet examen met en évidence une zone de plus forte densité dans le voisinage immédiat de l'orifice appelée "coeur" (fig I.4).

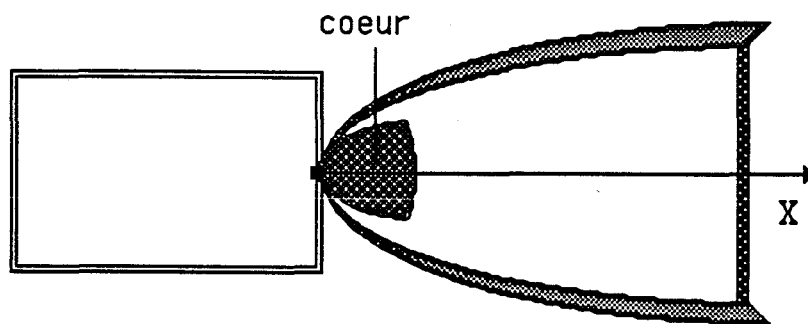


Fig I.4

Beijerinck [BEI 81] a montré que la densité dans la zone de silence s'exprime par la relation:

$$\{15\} \quad n = b n_0 \left(\frac{D}{r}\right)^2 \cos\beta \frac{\pi\theta}{2\theta_{pm}}$$

où  $b$  et  $\beta$  sont des constantes dépendantes de  $\gamma$ .

$\theta_{pm}$  (angle de Prandl-Meyer), est l'angle entre l'axe X et la ligne de courant la plus à l'extérieur du jet (fig I.5) [BEI 81].

$r$  représente la distance à l'orifice.

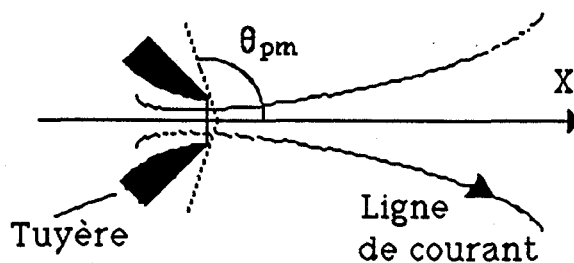


Fig I.5

Dans le cas particulier de l'ammoniac, {15} s'écrit [SIB 63]:

$$(16) \quad \frac{n}{n_0} = 0,070 \left( \frac{D}{r} \right)^2 \cos^{4,9} \frac{\pi\theta}{5,2}$$

Le tableau suivant donne l'évolution de la densité  $n$  en fonction du paramètre  $r/D$  (Tab I.3).

- a) Le long de l'axe du jet ( $\theta=0$ ).
- b) Pour un angle d'ouverture maximale du jet  $\theta_m$  de l'ordre de  $60^\circ$  (Fig I.6).

$r/D$	40	50	60
$n/n_0$ a	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$n/n_0$ b	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$

Tab I.3

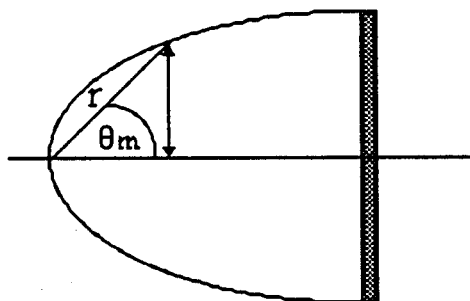


Fig I.6

Le fait que la densité soit plus élevée sur l'axe d'expansion, notamment à proximité de l'orifice ( $r/D=40$ ) dans le modèle de Beijerinck, est en bon accord avec les observations faites par Dupeyrat, concernant l'existence d'un coeur dans le jet.



## I.E-LA TECHNOLOGIE DU JET

### I.E.1-Le pompage

A partir des équations {4}, {10} et {14}, il est possible d'exprimer le débit de molécules  $\dot{N}$  à l'orifice de la manière suivante:

$$\{17\} \quad \dot{N} = n_0 f(\gamma) \sqrt{\frac{2RT_0}{M}} \frac{\pi D^2}{4}$$

$$\text{où } n_0 = \frac{P_0}{kT_0} \quad \text{et } f(\gamma) = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{1/\gamma-1} \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma+1}}$$

$\dot{N}$  est exprimé en molécules par seconde.

A partir de cette relation, le volume de gaz à évacuer est donné par:

$$\{18\} \quad \dot{V} \text{ (m}^3\text{/sec)} = \frac{P_0}{P_1} f(\gamma) \sqrt{\frac{2RT_0}{M}} \frac{\pi D^2}{4}$$

où  $P_1$  représente la pression dans la chambre de détente.

La relation {18} s'exprime, dans le cas particulier de l'ammoniac, sous la forme simplifiée:

$$\{19\} \quad \dot{V} \text{ (litre/sec)} = 2.10^{-1} \frac{P_0}{P_1} D^2$$

Le groupe de pompage utilisé en jet supersonique comprend deux types de pompes.

Pour évacuer dans un premier temps l'air qui se trouve dans la chambre de détente, on utilise des pompes à palettes dont le débit varie entre 10 et 30 litres/seconde selon les modèles. Ce type d'installation permet d'atteindre une pression résiduelle dans la chambre de l'ordre de  $10^{-2}$  Torr.

Dans le domaine de pression allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-10}$  Torr, le gaz est évacué à l'aide de pompes à diffusion d'huile d'un débit important (quelques milliers de litres par seconde) [DAV 85].

Néanmoins, dans le cas de la spectroscopie infrarouge en jet supersonique, les signaux d'absorption sont souvent trop faibles et certaines équipes, comme celle de Reuss et Veeken [VEE 84] préfèrent utiliser des pompes Roots qui travaillent à plus haute pression et permettent d'obtenir une densité de molécules supérieure à celle obtenue avec une pompe à diffusion d'huile. Néanmoins, l'interaction entre le jet et le gaz résiduel réduit les dimensions de la zone de silence (du coeur du jet en particulier). Les pompes Roots sont associées, comme dans le cas des pompes à diffusion, à une pompe classique à palettes.

### **I.E.2-Le jet pulsé**

Il est possible d'augmenter la densité instantanée de molécules dans le coeur du jet en introduisant le gaz dans la chambre de détente de manière pulsée.

L'utilisation des jets pulsés, développée à l'origine par Gentry et Giese [GEN 77], permet d'accroître la densité moléculaire d'un facteur 2 ou 3 sans changer le dispositif de pompage.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'augmentation du diamètre  $D$  de l'orifice est l'une des solutions retenues pour éviter la formation de dimères. Cette solution peut être envisagée avec un jet pulsé, dans la mesure où le débit moyen qui en résulte n'excède pas la capacité du groupe de pompage.

Ce débit s'exprime de la manière suivante:

$$\{20\} \quad \dot{N}_p = \dot{N} T_f f$$

- où
- $\dot{N}_p$  est le débit en régime pulsé
  - $\dot{N}$  le débit en régime continu.
  - $T_f$  la durée de l'impulsion
  - $f$  la fréquence de pulsation

Les systèmes à injection pulsée les plus couramment utilisés sont conçus à partir d'une bobine magnétique qui attire de manière périodique un pointeau d'admission disposé juste devant la tuyère. La fréquence maximale d'injection est de l'ordre de 200 Hertz [MIZ 83].

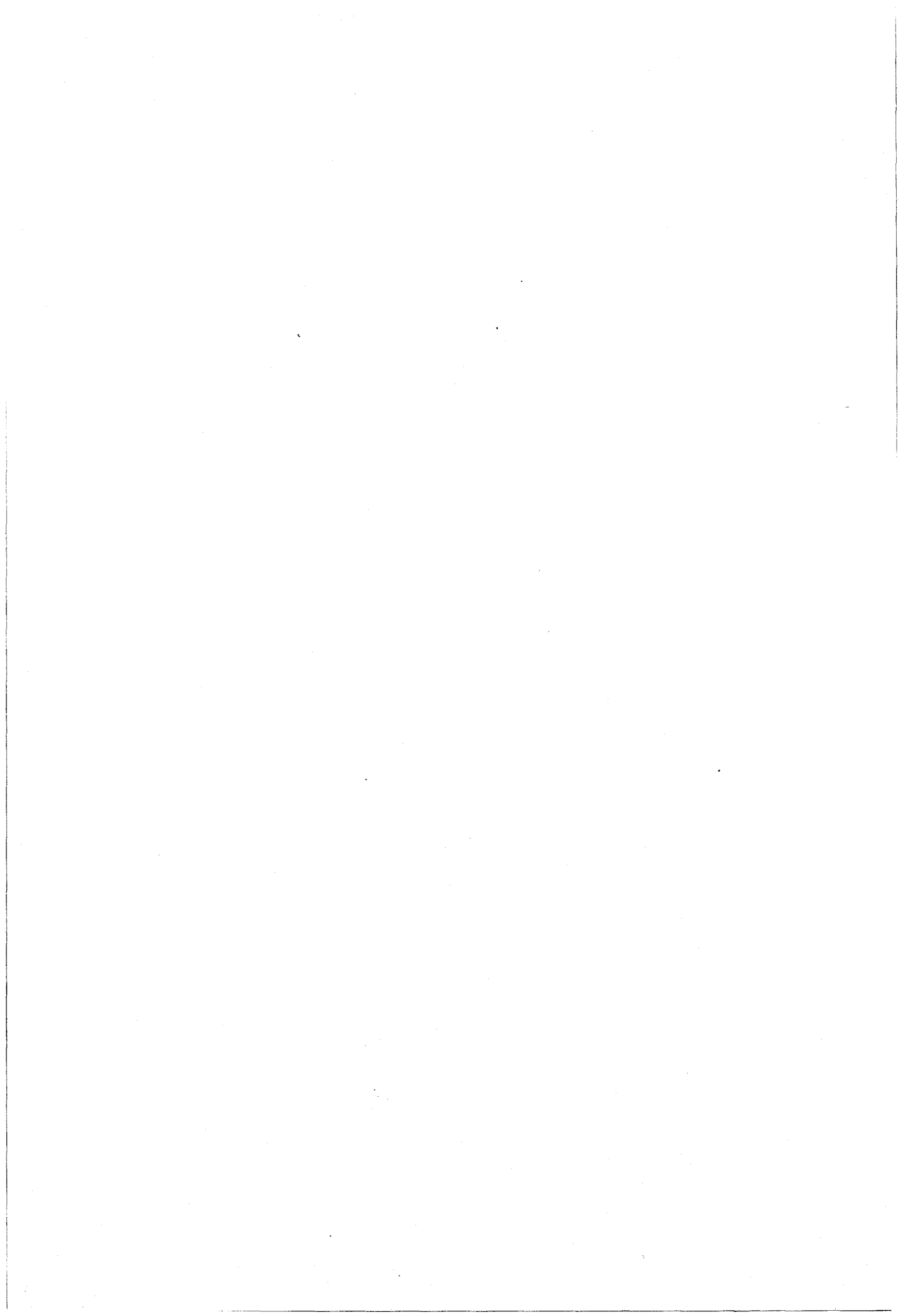
Plus récemment ont été mis au point des injecteurs plus rapides où la bobine magnétique est remplacée par un cristal piézoélectrique [LASERTECHNICS modèle LPV]. Le cristal monomorphe en forme de disque est solidaire d'une soupape d'injection munie à son extrémité d'une pastille d'élastomère, qui obture l'orifice d'injection. L'application d'une tension entre les électrodes du cristal entraîne sa flexion et le soulèvement de la soupape. la fréquence maximale d'excitation du cristal est de 500 Hertz. Un réglage délicat est nécessaire afin d'assurer l'étanchéité de la soupape sur l'orifice.

L'étude de molécules à des températures supérieures à 100°C risque malgré tout d'occasionner la destruction de l'élément "actif" (la bobine ou l'assemblage cristal-soupape) par la chaleur. Nous avons donc été amenés à développer un injecteur chauffé qui sera présenté dans le quatrième chapitre de ce mémoire.



II

LE DISPOSITIF  
EXPERIMENTAL



## II.A-LE SPECTROMETRE A DIODES LASER

La mesure précise des fréquences des transitions rovibrationnelles d'une molécule est liée à la résolution spectrale du spectromètre employé. La spectroscopie moléculaire à haute résolution nécessite une résolution spectrale au moins égale à  $10^{-3}$   $\text{cm}^{-1}$ , qui peut être obtenue en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier. Cette technique est conditionnée par la réalisation de chemins optiques de plusieurs mètres de long [HOL 91]. Dans ces conditions, le temps d'enregistrement d'un spectre, qui est couramment de l'ordre d'une dizaine d'heures [KOU 91], [TAN 91], est difficilement compatible avec un dispositif de jet supersonique, dans lequel le débit de gaz est très important. Le spectromètre à diodes laser du laboratoire permet des temps d'acquisition du signal beaucoup plus courts et nous a paru particulièrement bien adapté au dispositif de jet supersonique.

### II.A.1-Généralités sur les diodes

Une diode laser est réalisée à partir d'une jonction p-n entre deux semi-conducteurs. Au début des années 60, le substrat de base des diodes est l'Arséniure de Gallium [HAL 62] et la gamme des fréquences accessibles est très restreinte ( $11200 \text{ cm}^{-1}$ ). L'utilisation de matériaux tels que les sels de plomb [BUT 66]<sub>a</sub> a permis depuis l'élargissement de la gamme spectrale couverte par ces lasers. Des composés de plus en plus complexes (pouvant aller jusqu'au regroupement de quatre sels tels que PbEuTeSe [PAR 83], assurent une couverture spectrale allant de  $300$  à  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .

La polarisation dans le sens passant de cette jonction entraîne l'émission de photons. La diode devient, par traitement de deux de ses faces en vis à vis, une cavité résonnante. La zone dopée constitue le milieu amplificateur de l'émission cohérente.

Les dimensions réduites de la zone active ( $100 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ ) rendent ce faisceau très divergent. Les modes d'émission sont très étroits (environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) et séparés de 1 à  $3 \text{ cm}^{-1}$ . La plage totale couverte varie de 100 à  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

La fréquence du rayonnement émis dépend de cinq paramètres:

- La composition du matériau utilisé pour la jonction. Dans le cas d'un alliage à base de plomb, la fréquence centrale d'émission varie linéairement avec le facteur  $x$  de sa composition, définie par:  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ou  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$  [SMI 66].
- Le champ magnétique dans lequel est placée la diode [BUT 66]<sub>b</sub>.
- La pression à laquelle elle est soumise [BES 65].
- Sa température de fonctionnement
- Le courant de polarisation traversant la jonction P-N.

Dans les applications en spectroscopie, on utilise les deux derniers paramètres, qui sont facilement contrôlables et permettent d'accorder électriquement la fréquence d'émission de la diode sur une large gamme.

La plage maximale de température s'étend de 10 à 120 K. Selon les diodes, le facteur de conversion température/fréquence varie de 1 à 4 K par  $\text{cm}^{-1}$ . L'action sur ce paramètre ne permet toutefois qu'un accord grossier de cette fréquence.

Le deuxième paramètre d'accord de la fréquence est le courant de polarisation de la jonction. Pour une température donnée de la diode, il permet un balayage continu et plus fin de la



fréquence d'un mode d'émission ainsi que la modulation rapide de cette fréquence.

Les diodes sont caractérisées par une excellente pureté spectrale. Hinkly et col [HIN 69] ont analysé la forme et la largeur de l'émission d'une diode refroidie à la température de l'hélium liquide (4,2 K). L'émission à 10,6  $\mu\text{m}$ , obtenue par hétérodynage avec un laser  $\text{CO}_2$ , présentait une largeur à mi-hauteur de 54 kHz.

Les systèmes réfrigérants commerciaux ne permettant pas de descendre à des températures inférieures à 10 K, la largeur de l'émission varie entre 5 [JEN 77] et 500 MHz [REI 82], selon les diodes utilisées. L'écart entre ces deux valeurs montre que les diodes sont très sensibles aux fluctuations de température intervenant dans le système de refroidissement. D'autres paramètres interviennent également comme les chocs mécaniques liés au mouvement du piston du compresseur.

La puissance délivrée par la diode varie selon les modes entre 0,01 et 1 milliwatt. Cette puissance confère aux spectromètres à diodes une très bonne sensibilité, permettant par exemple la détection de traces de gaz polluants tels que  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  ou  $\text{CO}$  en très faible quantité (quelques ppb) dans l'air [REI 78] et contribuant largement au développement de la spectroscopie haute résolution de nombreuses espèces stables ou instables [GUD 84], [DAV 85].

## **II.A.2-Description du spectromètre**

### *II.A.2.a-La tête froide et ses modules de contrôle*

Le maintien de la diode à des températures de l'ordre de la dizaine de Kelvin nécessite l'emploi d'un cryogénérateur. Dans le spectromètre LS3 de la société Spectra Physics installé au laboratoire, l'élément réfrigérant est de l'hélium pur. Un volume de ce gaz est porté à une pression de 17,5 bars par un compresseur. L'abaissement de température est atteint par double détente de

Joule du gaz à l'aide d'un mécanisme de piston à étages et est transmis à un doigt froid sur lequel sont placées quatre diodes.

La température du doigt froid étant de 10 K, un ensemble de résistances chauffantes intégrées permet le réchauffement de la diode jusqu'à 80 K. Un module électrique regroupe l'alimentation en courant des résistances. Une boucle d'asservissement permet la stabilisation très précise de la température au millikelvin près, ce qui limite la dérive en fréquence à environ 30 MHz/heure pour une diode typique.

Le contact thermique entre le piston et le doigt froid est assuré par deux tresses en cuivre qui atténuent les vibrations mécaniques au niveau de la diode. Un assemblage de feuilles en alliage d'indium-plomb placé sur l'extrémité de la chambre du piston amortit les variations de températures qui apparaissent à chaque cycle de détente.

Le mouvement du piston dans la tête froide génère des vibrations qui font varier la pression à laquelle est soumise la diode. Ces vibrations de basse fréquence (à la fréquence du mouvement du piston  $f=3$  Hertz ainsi qu'à quelques-unes de ces harmoniques), provoquent un élargissement du profil de l'émission laser de l'ordre de 10 à 30 MHz. Les raies d'absorption, dont la largeur à mi-hauteur est supérieure à cet élargissement, ne sont pas trop affectées par cet effet de vibration. Une modulation rapide de la fréquence d'émission de la diode (de l'ordre de plusieurs kHz), associée à une détection synchrone permet de bien filtrer ce bruit basse fréquence.

Un second module électrique permet de faire varier l'intensité de polarisation de 0 à 2 A. Une plage maximale de 200 mA peut ainsi être balayée par incrément de 10  $\mu$ A. Enfin la modulation du courant de polarisation à l'aide d'un générateur extérieur est possible jusqu'à une fréquence de l'ordre de 10 kHz.

### *II.A.2.b-Les nouvelles diodes "haute température"*

De nouvelles diodes fonctionnant dans la gamme de température proche de celle de l'azote liquide sont récemment apparues sur le marché.

Par exemple, le spectromètre L 5000 de la firme LASER PHOTONICS permet de travailler à des températures maximales variant de 80 à 120 K. Dans les nouveaux dispositifs, la diode est maintenue en froid par un cryostat à azote liquide, d'une utilisation beaucoup plus simple qu'un cryogénérateur à hélium. De plus, le bruit basse fréquence dû au piston en mouvement n'existe plus dans cette nouvelle configuration.

Les diodes utilisées sont alors à base de trois composés ternaires : PbSnSe, PbSrSe et PbEuSe. Leur couverture spectrale s'étend de 765 à 3100  $\text{cm}^{-1}$ , selon les composés.

La firme Mütek a également développé une diode émettant entre 1450  $\text{cm}^{-1}$  et 1650  $\text{cm}^{-1}$  pour une température de fonctionnement supérieure à 120 K en mode continu.

Néanmoins, l'augmentation progressive de la température minimale de fonctionnement n'est effective que pour certaines régions d'émission et la couverture spectrale n'est pas encore comparable à celle des spectromètres utilisant des diodes refroidies à l'hélium.

### *II.A.2.c-Le dispositif optique*

La fenêtre de sortie de la tête froide est en bromure de thallium (KRS 5) à très large bande passante (0,6 - 30  $\mu\text{m}$ ). La tête froide est placée au sein d'un spectromètre chargé de transformer

le faisceau très divergent issu de la diode en un faisceau sensiblement parallèle.

Le faisceau infrarouge issu de la diode est rendu parallèle par un miroir parabolique hors d'axe orientable selon trois axes. L'utilisation d'un miroir est préférable à celle d'une lentille afin d'éviter des pertes d'intensité lumineuse par réfraction. L'ensemble constitué par le miroir et son support peut prendre quatre positions différentes afin de sélectionner le faisceau émis par l'une des quatre diodes montées dans la tête froide.

Le faisceau est ensuite focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur de type Czerny-Turner. Le réseau est taillé pour la longueur d'onde de miroitement de  $10 \mu\text{m}$ . Sa résolution est de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Pour une même valeur du courant de polarisation, la diode émet généralement sur plusieurs modes, qui ne sont pas toujours séparables par le monochromateur. Dans ces conditions, seule une fraction du mode pourra être balayée continûment, l'émission laser s'interrompant brusquement au delà d'une certaine valeur du courant.

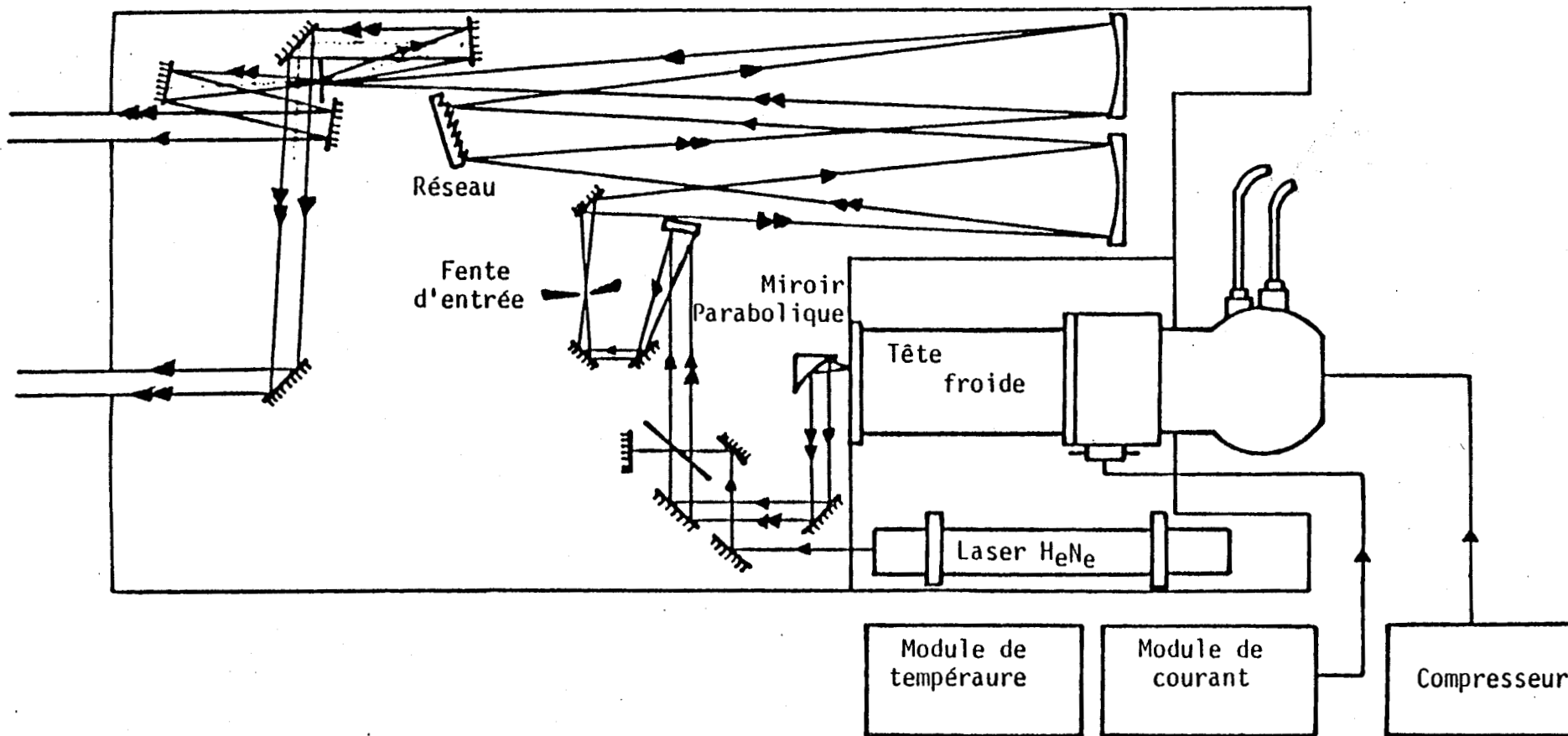
A la sortie du monochromateur, une lame séparatrice divise le faisceau en deux voies dont l'une est destinée à la calibration des spectres observés et l'autre à l'interaction avec le jet supersonique. L'ensemble du dispositif est décrit en figure II.1.

#### *II.A.2.d-La calibration*

Afin de mesurer avec une grande précision la fréquence des raies d'absorption qui apparaissent sur les spectres étudiés, il est nécessaire de les superposer à une échelle en fréquence.

Cette échelle est réalisée par le passage d'une partie du faisceau dans un interféromètre de Pérot-Fabry qui génère un spectre de franges (Spectra-Physics modèle 5945).

Utilisé pour la première fois avec un spectromètre à diodes laser par Jennings [JEN 84], cet instrument présente une très grande



**Fig II.1 Dispositif optique de la source infrarouge**  
 (d'après documentation Spectra-Physics)

stabilité thermique. Cette stabilité, assurée par le montage des miroirs confocaux du résonateur sur des barres d'invar, permet d'obtenir des variations relatives de la longueur de la cavité meilleures que  $10^{-6}$  heure<sup>-1</sup>.

On mesure l'interfrange en comptant le nombre de franges comprises entre des raies de calibration (OCS dans notre cas), suffisamment éloignées entre elles (plus de  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) afin d'obtenir une bonne précision. Cette mesure donne une valeur de  $0,009561 \text{ cm}^{-1} \pm 0,000001 \text{ cm}^{-1}$ .

La calibration absolue des spectres est assurée par l'enregistrement des raies d'absorption moléculaire dont le spectre est connu avec précision. La précision de nos mesures est donc dépendante de celle des spectres de calibration, dont la plupart proviennent de mesures par spectrométrie à transformée de Fourier.

A titre d'exemple, les fréquences de raies d'absorption du  $\text{CO}_2$  ont été mesurées en prenant comme référence l'ammoniac, dont la précision de mesure par spectroscopie à transformée de Fourier est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . En comparant ces mesures avec celles des mêmes raies mesurées par hétérodynage avec un laser  $\text{CO}_2$  [FRE 80], Petitprez et col ont observé un écart en fréquence inférieur à  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [PET 91].

## II.B-LE JET SUPERSONIQUE

La mise au point d'un jet supersonique au laboratoire nous a amené à développer un système d'injection pulsée du gaz. Cette technique, dont l'avantage est l'augmentation de la densité instantanée, est ici mise en oeuvre à partir d'un injecteur d'automobile modifié.

Ce paragraphe donne un aperçu de l'infrastructure de pompage, du mécanisme de l'injecteur et du dispositif optique qui équipent l'appareil en liaison avec le spectromètre à diodes.

## II.B.1-La cellule

La chambre d'expansion du jet est un cylindre en acier inoxydable de 350 mm de diamètre et de 500 mm de hauteur. Deux brides diamétralement opposées à mi-hauteur de l'enceinte permettent le passage du faisceau infrarouge. Perpendiculairement à cet axe se trouve le flasque supportant l'injecteur.

Le groupe de pompage (LEYBOLD-HERAEUS) se compose de deux unités: une pompe à diffusion d'huile d'un débit de 6000 litres/seconde (DI 6000) évacuée par une pompe primaire à palettes d'un débit de 65 m<sup>3</sup>/heure (TRIVAC D65B). La chambre de détente, munie à sa base d'un baffle de refroidissement par eau est fixée sur le conduit d'admission de la pompe secondaire.

Un dispositif de refroidissement par circulation d'azote liquide peut également être utilisé. Cette solution permet d'augmenter le débit de pompage dans le cas d'un gaz condensable mais nécessite une installation plus importante que dans le cas du refroidissement par eau.

## II.B.2-Le dispositif optique

Le faisceau infrarouge issu du spectromètre à diodes est focalisé au centre de la chambre par une lentille en ZnSe ( $f=20$  cm) (Fig II.2).

Deux tubes en duralumin, logés dans les flasques de passage du faisceau supportent à leur extrémité une fenêtre en ZnSe. Ils peuvent coulisser de manière à minimiser le chemin optique dans le gaz résiduel de la chambre.

A la sortie de la chambre, le faisceau est focalisé à l'aide d'un miroir sphérique sur un détecteur infrarouge de la Société

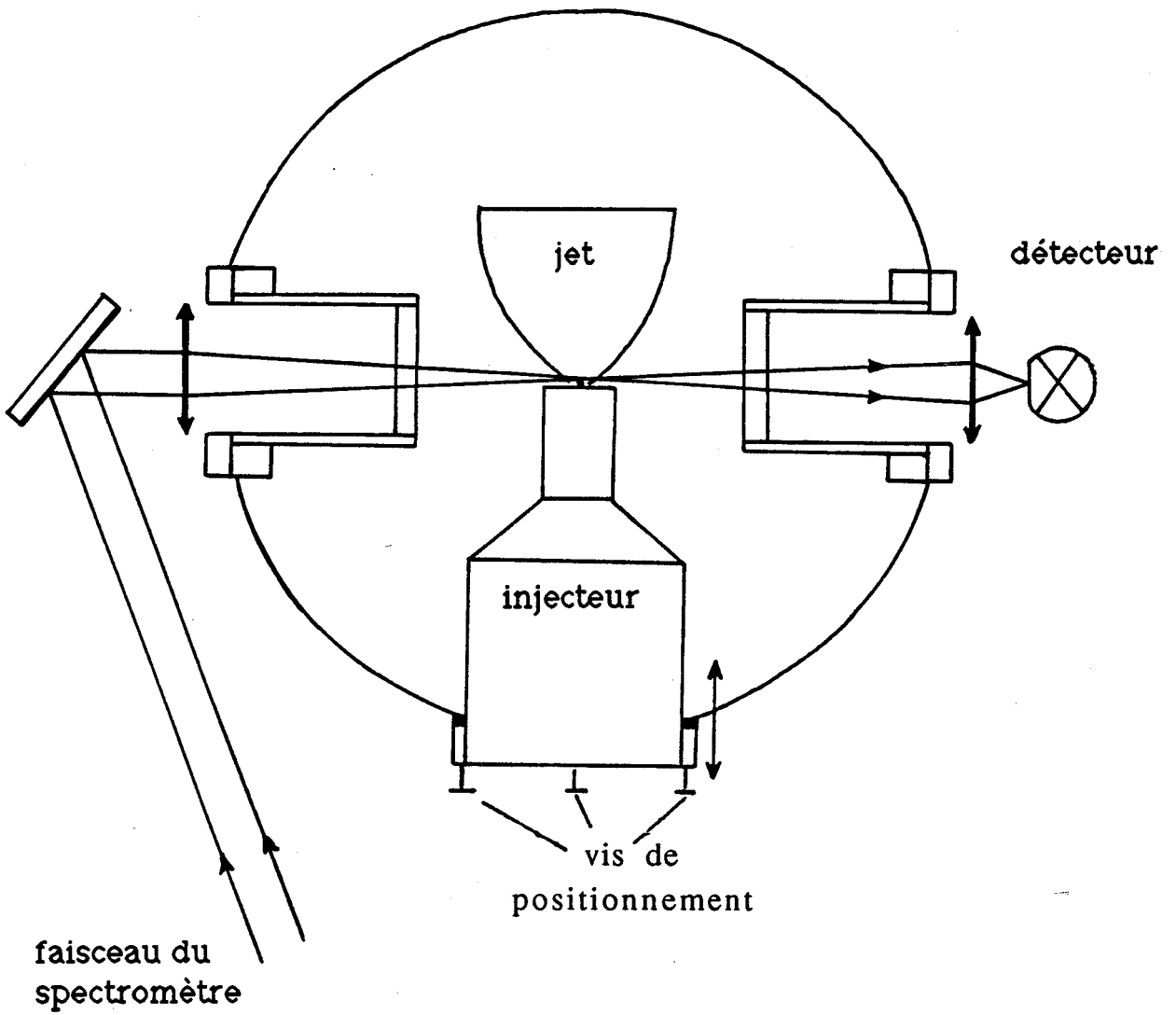


Fig II.2 Dispositif optique du jet



Anonyme de Télécommunications. Le capteur photosensible, en HgCdTe, est monté sous vide dans un cryostat refroidi à la température de l'azote liquide.

### II.B.3-L'injecteur

Le jet s'échappe d'un trou de  $200\ \mu\text{m}$  de diamètre percé dans une pastille de  $35\ \mu\text{m}$  d'épaisseur (EALING ELECTRO-OPTICS). Elle est collée sur la valve d'un injecteur d'essence (NISSAN type 16603 P 8100) dont le système d'ouverture a été modifié pour l'injection du gaz. Le passage du gaz de manière continue par un trou de  $200\ \mu\text{m}$  entraîne en effet le désamorçage de la pompe secondaire et justifie le choix du régime pulsé. La figure II.3 présente un schéma de l'injecteur utilisé dans nos expériences.

A l'intérieur de la valve, un pointeau mobile à bout conique obture le trou d'échappement. Une bobine magnétique attire le pointeau en arrière, libérant le trou. Un ressort ramène le pointeau dans sa position de repos. Une tétine, prévue au culot de l'injecteur pour l'admission d'essence, permet l'introduction du gaz à étudier.

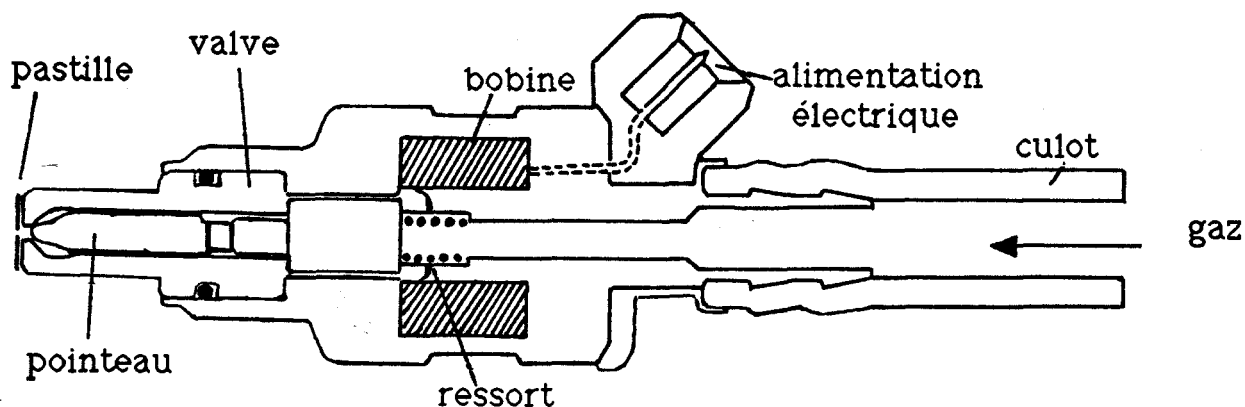


Fig II.3 Injecteur

On applique à la bobine, par l'intermédiaire d'un générateur de fonctions, un créneau de 8 volts crête à crête et d'une durée de

10 ms, à une fréquence voisine de 50 Hertz. La modulation de l'absorption qui s'en suit est utilisée, comme nous le verrons dans le paragraphe II.C.2, lors de la détection synchrone du signal.

L'injecteur est monté à l'extrémité d'un cylindre en duralumin qui peut coulisser à l'intérieur du flasque prévu à cet effet. Un joint torique disposé entre la paroi du cylindre et celle du flasque assure l'étanchéité sans empêcher le mouvement du cylindre. Il est important, comme le montrera la caractérisation du jet, d'ajuster précisément la position de l'injecteur dans la chambre. Ce positionnement précis se fait en contrôlant l'enfoncement du cylindre au moyen de trois vis disposées sur son pourtour et prenant appui sur le flasque.

#### **II.B.4-L'alimentation en gaz**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'adjonction au gaz étudié d'un gaz porteur inerte tel que l'argon ou l'hélium permet d'augmenter le refroidissement des molécules au cours de la détente. A cet effet, un circuit de distribution permet le mélange, en proportion variable, du gaz étudié et d'un gaz porteur, à la pression totale de une atmosphère.

Le mélange est ensuite transféré dans une boudruche. La déformation progressive de ce réservoir sous l'effet de la pression atmosphérique au cours d'une mesure, garantit une pression et donc un débit constant en amont du jet.

## II.C-LE PILOTAGE DU SPECTROMETRE ET L'ACQUISITION DES DONNEES

De récentes améliorations ont été apportées au spectromètre à diodes du laboratoire [PET 91] concernant notamment la méthode de pilotage de la diode laser.

Dans la configuration actuelle, les deux paramètres de fonctionnement que sont le courant de polarisation de la diode et sa température sont gérés par un système à microprocesseur.

Ce dispositif, couplé à un ordinateur, a diminué de manière significative les temps de traitement des données, a facilité la saisie des paramètres de mesure et a accru la précision des mesures de fréquence du spectromètre.

### II.C.1-Le pilotage du spectromètre

Le premier paramètre de contrôle, présenté lors de la description du spectromètre, est le courant de polarisation de la diode, qui permet le balayage en fréquence.

Cette fonction est réalisée au laboratoire par un système à microprocesseur (dédié) qui commande, par l'intermédiaire d'un convertisseur numérique-analogique, l'augmentation ou la diminution du courant de polarisation. L'incrément minimal de courant est de  $10 \mu\text{A}$  ( ce qui correspond à un écart en fréquence de 0,3 MHz pour une diode typique).

Le système à microprocesseur est relié à un microordinateur HP 86 qui permet la saisie des paramètres de la mesure à effectuer (Fig II.4).

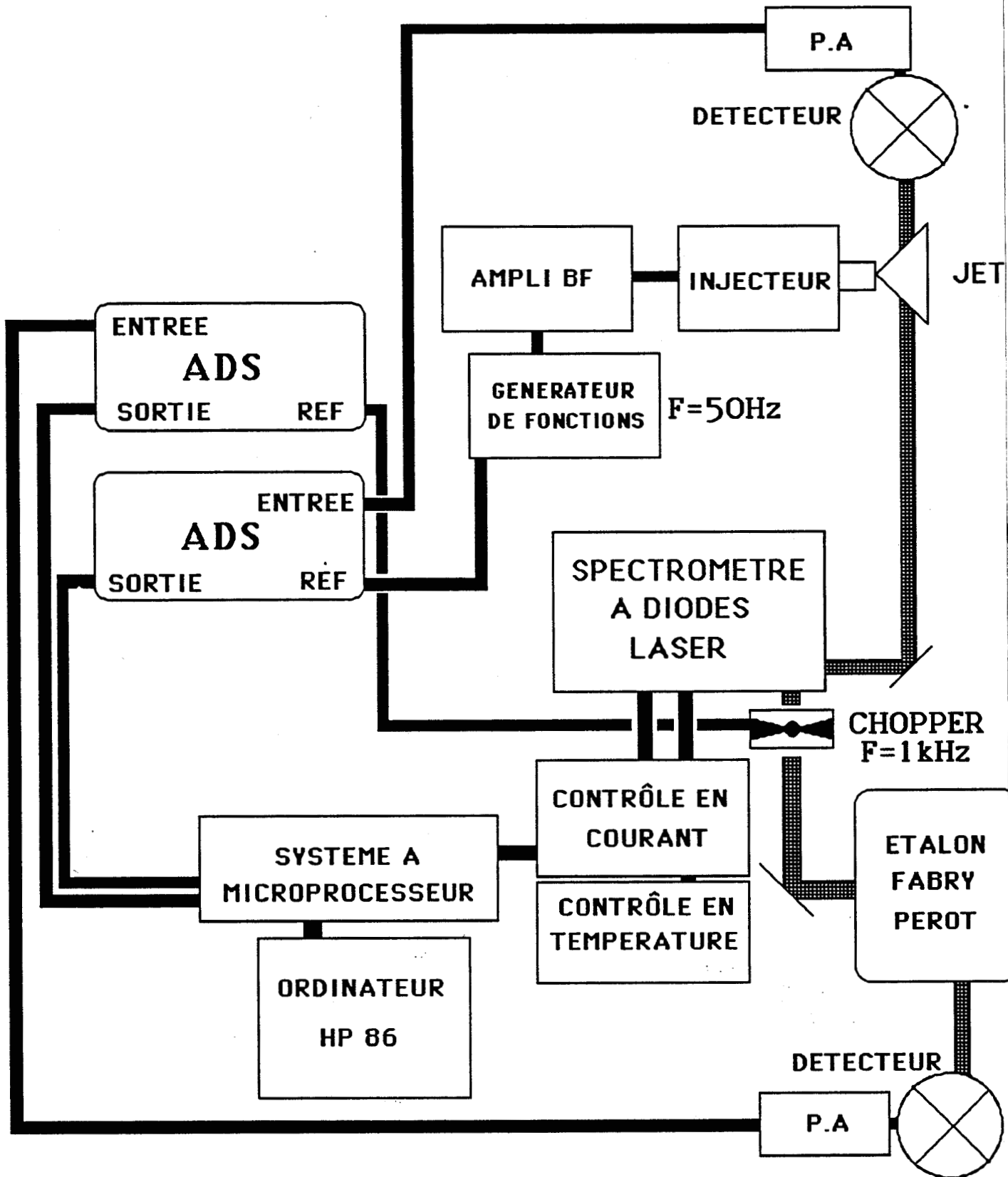


Fig II.4 Synoptique du spectromètre

Il est ainsi possible de choisir les valeurs de courant initial et final de la zone à balayer, l'incrément de courant ainsi que le nombre d'enregistrements successifs à effectuer. Plusieurs balayages de la même zone de fréquence peuvent être sommés afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. Le pilotage du spectromètre est alors exécuté automatiquement.

### **II.C.2-La détection des signaux**

Le signal électrique issu du détecteur infrarouge placé après le jet est appliqué à un amplificateur à détection synchrone, accordé à la fréquence de modulation de l'injecteur, voisine de 50 Hertz.

Les composantes de basse fréquence dues aux vibrations du piston dans la tête laser entraînent un glissement en fréquence des raies d'absorption. La modulation de l'absorption en régime pulsé permet de filtrer ces composantes lors de la démodulation du signal par un amplificateur à détection synchrone.

Le faisceau de calibration est modulé par un chopper mécanique à la fréquence de 1 kHz puis traverse l'interféromètre de Pérot-Fabry. Le spectre de calibration est obtenu par la même technique de détection synchrone que précédemment.

### **II.C.3-L'acquisition des spectres**

Outre la commande du spectromètre, l'ensemble informatique permet la saisie et le dépouillement des spectres étudiés. Les deux amplificateurs à détection synchrone sont reliés par l'interface analogique-numérique au système à microprocesseur qui effectue, pour chaque incrément de courant, la saisie et l'échantillonnage sur 8 bits du signal du jet et du signal de calibration. La vitesse d'incrément du courant de polarisation est limitée par le temps de transfert des données du microprocesseur vers l'ordinateur. L'exploration d'une plage spectrale se fait à fréquence croissante puis décroissante afin de tenir compte des constantes de temps

électroniques de la chaîne de détection et de la non-linéarité du balayage en fonction du courant.

L'ensemble des enregistrements est conservé en mémoire, ce qui permet éventuellement d'éliminer les balayages rendus inutilisables par des signaux parasites.

En fin de procédure, l'écran de l'ordinateur présente, juxtaposés, le spectre étudié et le spectre de calibration (Fig II.5).

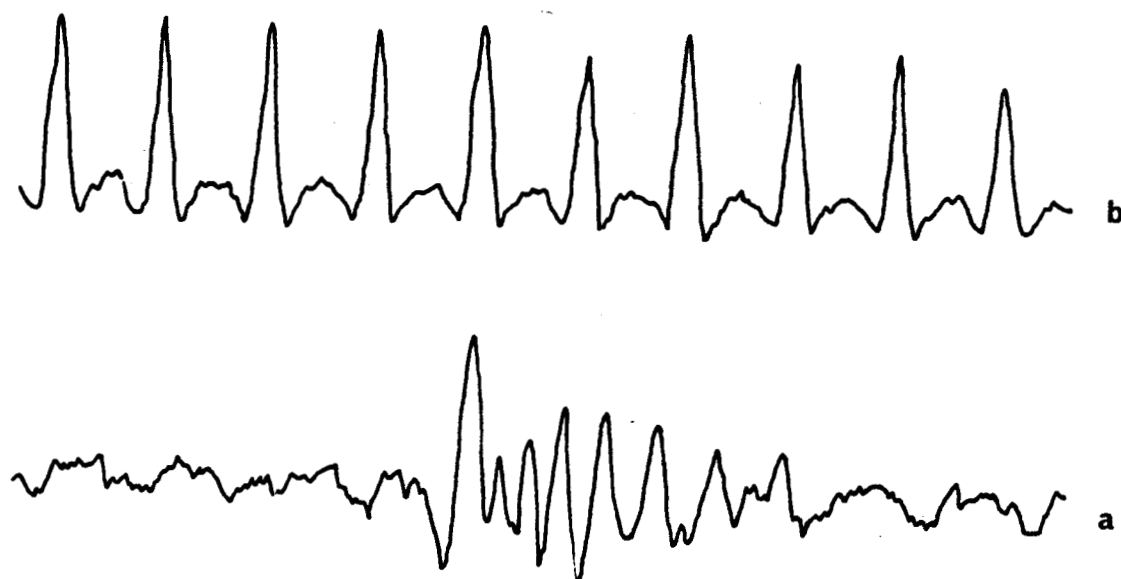


Fig II.5 Spectre étudié (a) et spectre de calibration (b)

#### **II.C.4-Détermination des fréquences inconnues**

Dans la configuration classique, l'enregistrement des raies d'absorption d'un gaz de référence est effectué simultanément avec celui du spectre de la molécule. Ce signal est envoyé sur une troisième voie de détection et permet la calibration absolue des raies mesurées.

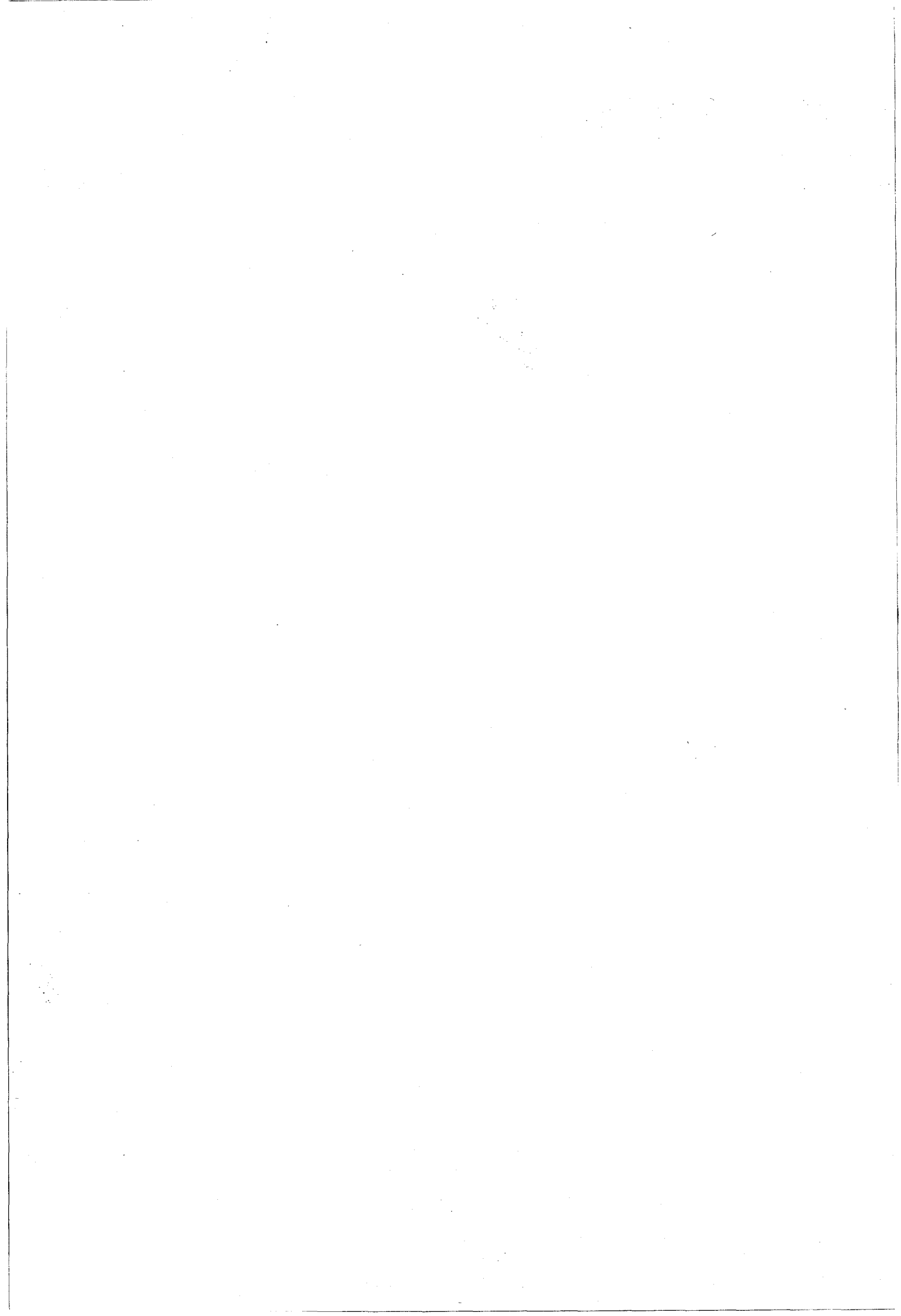
Le problème évoqué dans le paragraphe II.C.3 du décalage en fréquence au cours d'un enregistrement, conjugué à l'existence de constantes de temps électroniques, nécessite un traitement informatique particulier. La juxtaposition de l'enregistrement de calibration à fréquence croissante avec celui à fréquence décroissante laisse en effet apparaître des écarts entre deux franges de même rang.

L'ordinateur procède alors à la mesure de ces écarts et établit une fonction de correction qu'il applique au spectre de calibration absolue et au spectre étudié. Cette procédure n'est bien sûr correcte que pour une constante de temps identique pour les deux amplificateurs à détection synchrone.

La détermination de la fréquence des raies observées se fait de la manière suivante: la recherche de la fréquence centrale de chaque raie est effectuée en modélisant la forme de raie par une fonction polynomiale paire. Les coefficients du polynôme sont optimisés par une procédure de moindre carré, le degré du polynôme étant fixé par le nombre de coefficients déterminables de façon significative. La position du centre de la raie est alors connue avec une précision d'environ 0,6 MHz, dans le cas d'un bon rapport signal/bruit.

Les positions précises en nombre de franges (généralement fractionnaire) des raies de calibration par rapport à la raie inconnue sont ensuite calculées. Un léger défaut de linéarité du balayage en fréquence de la diode peut être provoqué par la compétition entre le mode balayé et plusieurs modes proches. Une procédure permettant la prise en compte de ce décalage a été développée par Petitprez et col [PET 91] et permet la conversion en fréquence des positions relatives des raies entre elles.

La fréquence de la raie étudiée est finalement obtenue par moyennage des fréquences mesurées par rapport à chaque raie de calibration. La précision maximale obtenue par cette méthode est de l'ordre de  $10^{-5}$   $\text{cm}^{-1}$ , dans le cas d'un rapport signal/bruit élevé.





III  
CARACTERISATION  
DU JET ET  
ETUDE DE NH<sub>3</sub>



### III.A-CALCUL DE L'ABSORPTION

#### III.A.1-La loi de Beer-Lambert

Dans un repère orthogonal  $(o, x, y, z)$ , considérons l'expansion d'un jet suivant l'axe  $ox$  à partir d'un orifice placé en  $o$ . Un faisceau infrarouge parallèle à l'axe  $oy$  traverse le jet de part en part (Fig III.1).

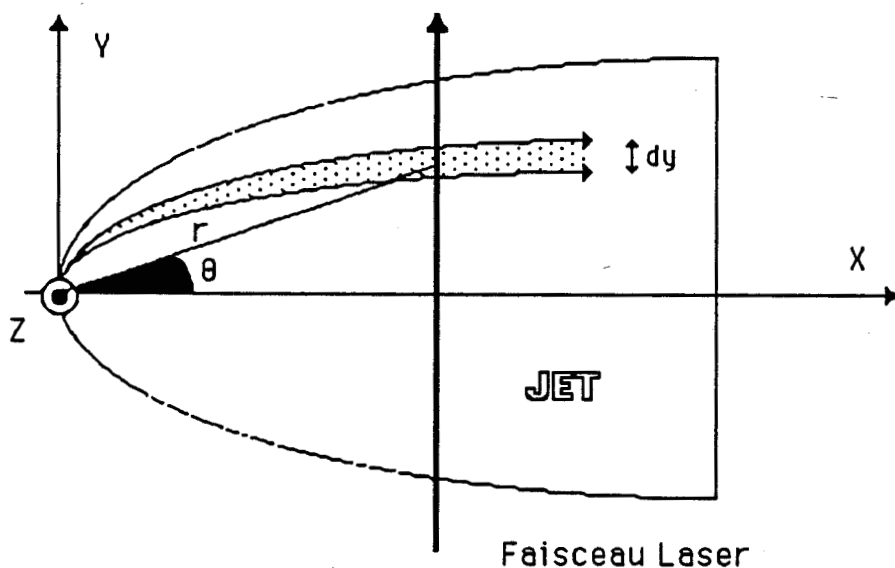


Fig III.1

L'interaction entre le faisceau infrarouge et un volume de gaz correspondant à une portion  $dy$  et d'abscisse  $x$  s'exprime de manière simple par la loi de Beer-Lambert, qui donne l'absorption relative  $dI/I$  en fonction du coefficient d'absorption  $\alpha_{JK}(\nu, x, y)$ :

$$\{1\} \quad \frac{dI}{I} = -\alpha_{JK}(\nu, x, y) dy$$

avec  $\frac{dI}{I}$  absorption relative du faisceau suivant dy

$\alpha_{JK}$  coefficient d'absorption

$\nu$  fréquence du rayonnement infrarouge

En considérant le diamètre du faisceau faible devant les dimensions du jet, {1} s'intègre de la manière suivante:

$$\{2\} \quad I(\nu, x) = I_0(\nu, x) \exp \int_{-y_m}^{y_m} -\alpha_{JK} dy$$

avec  $y_m$  extension maximale du jet suivant dy

$I_0(\nu, x)$  intensité du faisceau avant l'absorption

d'où

$$\{3\} \quad \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \exp \left[ - \int_{-y_m}^{y_m} \alpha_{JK} dy \right] = \frac{\Delta I}{I}$$

### III.A.2-Le coefficient d'absorption $\alpha_{JK}$

Le coefficient  $\alpha_{JK}$  dépend de trois quantités liées à la fréquence du rayonnement infrarouge et à l'énergie totale de la molécule. La relation {4} donne l'expression de  $\alpha_{JK}$  en fonction de ces paramètres [VEE 84]:

$$\{4\} \quad \alpha_{JK} = (n_{J'K'} - n_{J''K''}) B_\nu \frac{h\nu'_0}{c} g(\nu - \nu'_0, x, y)$$

Explicitons un à un les termes de cette expression:

a)  $n_{J'K'} - n_{J''K''}$  exprime la différence de population entre les deux niveaux de rotation concernés par la transition rovibrationnelle. L'indice " est affecté au niveau fondamental de vibration et l'indice ' au premier niveau excité. On peut encore écrire, en faisant apparaitre la fréquence  $\nu_0$  de la transition et  $T_r$  la température de rotation:

$$\{5\} \quad n_{J'K'} - n_{J''K''} = n_{JK} \left( 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT_r}\right) \right)$$

Le terme  $n_{JK}$  représente la densité de molécules dans l'état (J,K) et peut s'écrire:

$$\{6\} \quad n_{JK} = n f_{JK}$$

où  $n$  correspond à la densité de molécules au point de coordonnées (x,y).

et  $f_{JK}$  est la fraction de molécules dans l'état (J, K):

$$\{7\} \quad f_{JK} = \frac{S_{JK} (2J+1)}{Q} \exp\left(-\frac{E_{JK}}{kT_r}\right)$$

où  $Q$  représente la fonction de partition rotationnelle.

$$\{8\} \quad Q = \sum_{JK} S_{JK} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_{JK}}{kT_r}\right)$$

et  $E_{JK}$  l'énergie de rotation. L'ammoniac étant une toupie symétrique,  $E_{JK}$  s'écrit, en négligeant la distorsion centrifuge:

$$\{9\} \quad E_{JK} = B J(J+1) + (C-B) K^2$$

$S_{IK}$  est le poids statistique du niveau considéré, variant avec  $K$  de la manière suivante, dans le cas de l'ammoniac:

K		Niveau d'inversion	$S_{IK}$
0	J pair	s	0
	J pair	a	4
	J impair	s	4
	J impair	a	0
3n+1		s ou a	2
3n+2		s ou a	2
3n+3		s ou a	4

b)  $g(v - v'_0, x, y)$  est le facteur de forme de raie de profil gaussien puisque la contribution essentielle à l'élargissement est liée, en jet supersonique, à l'effet Doppler [SNA 81].

$$\{10\} \quad g = \frac{1}{v'_0 \sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{mc^2}{2 k T_t}} \exp \left[ -\frac{mc^2}{2 k T_t} \left( \frac{v - v'_0}{v'_0} \right)^2 \right]$$

$v'_0$  est la fréquence du rayonnement dans le référentiel de la molécule:

$$\{11\} \quad v'_0 = v_0 \left( 1 - \frac{U}{c} \sin \theta \right) = v_0 \left( 1 - \frac{U}{c} \frac{y}{r} \right)$$

Rappelons que  $U$  représente la vitesse hydrodynamique du gaz suivant une ligne de courant du jet.

c) Le coefficient d'Einstein  $B_v$

$$\{12\} \quad B_v = \frac{8\pi^3}{3h^2 (4\pi\epsilon_0)} \langle 1 | \mu | 2 \rangle^2$$

$$\{13\} \quad = \frac{8\pi^3}{3h^2 (4\pi\epsilon_0)} \mu^2 H_{JK}$$

$\langle 1 | \mu | 2 \rangle$  est l'élément de matrice du moment dipolaire de la molécule étudiée et  $H_{JK}$  est le facteur de Hönl-London [KRO 75].

### III.A.3-Calcul de l'intensité relative $\frac{\Delta I}{I_0}$

Dans le repère choisi au début du chapitre, considérons l'expression du coefficient d'absorption  $\alpha_{JK}$  ({14}), intégrée entre les deux positions limites de l'extension du jet  $y_m$  et  $-y_m$  à l'abscisse  $x$  (Fig III.2).

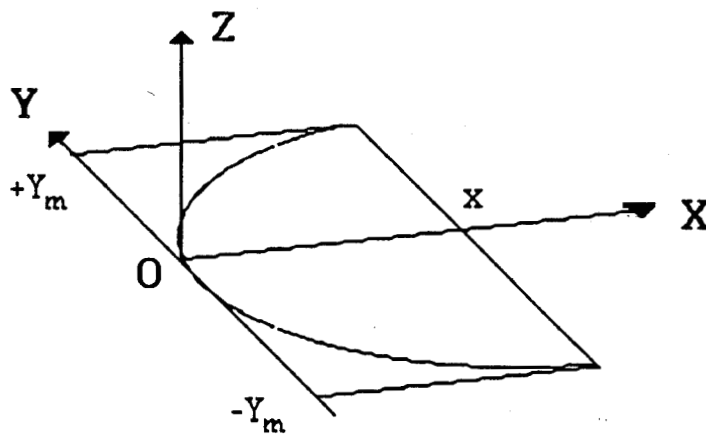


Fig III.2

$$\int_{-y_m}^{y_m} \alpha_{JK}(v, x, y) dy = \frac{(bn_0) D^2 (8\pi^3 \mu^2 v_0) H_{JK} S_{IK} (2J+1)}{3hc(4\pi\epsilon_0) Q} \exp\left(\frac{-E_{JK}}{kT_r}\right) \cdot (1 - \exp\left(-\frac{hv_0}{kT_r}\right)) \mathcal{L}(v, x) = \mathcal{A}_{JK}(v, x) \quad \{14\}$$

$$\mathcal{L}(v, x) = \int_{-y_m}^{y_m} \frac{\cos^\beta\left(\frac{\pi\theta}{2\theta_{pm}}\right)}{r^2} g((v-v'_0), x, y) dy$$

On admet, pour simplifier les calculs, que  $T_r$  est constante sur la bande de longueur  $2y_m$  pour  $x$  constant [VEE 84]

Le calcul de  $A_{JK}$  n'est pas possible analytiquement car, pour beaucoup de gaz,  $\beta$  n'est pas un entier (4,9 dans le cas de  $NH_3$ ). Veeken [VEE 84] a proposé de calculer une valeur approchée de cette intégrale au voisinage du maximum d'absorption en assimilant la forme de raie à une fonction de Dirac.

$$g((v-v'_0), x, y) = \delta(v-v'_0)$$

L'élément différentiel s'écrit alors:

$$dv'_0 = -v'_0 \frac{U}{c} \frac{x^2}{(x^2+y^2)^{3/2}} dy$$

Par un changement de variable entre  $y$  et  $v'_0$ , l'intégrale s'écrit:



$$\mathcal{I}(v,x) = \int_{v'_0 \min}^{v'_0 \max} -\cos^{\beta} \left( \frac{\pi \theta}{2\theta_{pm}} \right) \frac{r}{x^2} \frac{1}{v'_0} \frac{U}{c} \delta(v-v'_0) dv'_0$$

notons que  $\frac{x}{r} = \cos \theta$

$$\begin{aligned} \text{ainsi} \quad \mathcal{I}(v,x) &= \frac{1}{xv'_0 \frac{U}{c}} \int_{v'_0 \min}^{v'_0 \max} \frac{\cos^{\beta} \left( \frac{\pi \theta}{2\theta_{pm}} \right)}{\cos \theta} \delta(v'_0-v) dv'_0 \\ &= \frac{1}{xv'_0 \frac{U}{c}} \left[ \frac{\cos^{\beta} \left( \frac{\pi \theta}{2\theta_{pm}} \right)}{\cos \theta} \right]_{v=v'_0} \quad \{15\} \end{aligned}$$

Cette intégration n'est toutefois possible que pour de faibles variations de la fonction à intégrer dans la région où  $g(v-v'_0)$  est non nulle [VEE 84], ce qui est le cas au voisinage de  $v_0$ .

### III.B-CALCUL DE LA TEMPERATURE DE ROTATION

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer la distribution des températures de rotation dans un jet supersonique, telles que la spectroscopie par effet Raman [LUI 83], la fluorescence induite par laser [SMA 76] et la détection optothermique [MIL 82].

La spectroscopie infrarouge permet elle aussi, grâce à la haute résolution des spectromètres à diodes laser, la détermination précise des températures de rotation au sein du jet supersonique.

Dans ce travail, les mesures des absorptions relatives de différentes raies infrarouges de l'ammoniac sont utilisées pour mesurer les températures rotationnelles obtenues dans le jet.

A l'aide de la relation {11}, on exprime  $\theta$  de la manière suivante:

$$\theta = \arcsin \left( - \frac{\Delta v}{v_0 \frac{U}{c}} \right) \quad \text{où } \Delta v = v - v_0$$

En exprimant {15} dans le cas particulier  $\theta=0$  ( $v=v_0$ ), on obtient:

$$\tau(v_0, x) = \frac{1}{x v_0 \frac{U}{c}}$$

L'intégrale de  $\alpha_{JK}$  exprimée en {14} prend alors la forme particulière [DAM 89]:

$$\{17\} \quad \mathcal{A}_{JK}(v_0, x) = \psi H_{JK} S_{IK}(2J+1) \exp\left[\frac{-E_{JK}}{kT_r}\right] \frac{c}{xU} \left(1 - \exp\left(-\frac{hv_0}{kT_r}\right)\right)$$

avec 
$$\psi = \frac{2bP_0}{kT_0} D^2 \frac{\pi^3 \mu^2}{3hc\pi\epsilon_0}$$

Rappelons que  $\frac{U}{c}$  s'exprime à partir de la formule {6} du premier chapitre.

L'absorption maximale ( $v=v_0$ ) s'écrit donc:

$$\{18\} \quad \left( \frac{\Delta I}{I_0} \right)_{\max} = 1 - \exp(-\mathcal{A}_{JK}(v_0, x)) = a_{JK}$$

ou encore:

$$\{19\} \quad -\mathcal{A}_{JK}(v_0, x) = \text{Log}(1 - a_{JK})$$

Il apparaît dans la formule {17} que  $\mathcal{A}_{JK}$  dépend de  $T_r$ .  
Considérons deux transitions, l'une ayant pour état de départ  $(J_1, K_1)$  et l'autre  $(J_2, K_2)$ .

En effectuant le rapport des expressions  $\mathcal{A}_{JK}$  des deux transitions et en tenant compte de {19}, on obtient:

$$\{20\} \quad \frac{\text{Log}(1 - a_{J_1 K_1})}{\text{Log}(1 - a_{J_2 K_2})} = \frac{2J_1 + 1}{2J_2 + 1} \frac{H_{J_1 K_1} S_{IK_1}}{H_{J_2 K_2} S_{IK_2}} \exp\left(-\frac{E_{J_1 K_1} - E_{J_2 K_2}}{kT_r}\right)$$

ou encore

$$\{21\} \quad \text{Log}\left(\frac{2J_2 + 1}{2J_1 + 1} \frac{H_{J_2 K_2} S_{IK_2}}{H_{J_1 K_1} S_{IK_1}} \frac{\text{Log}(1 - a_{J_1 K_1})}{\text{Log}(1 - a_{J_2 K_2})}\right) = \frac{E_{J_2 K_2} - E_{J_1 K_1}}{kT_r}$$

La détermination de  $T_r$  est donc possible en considérant deux transitions infrarouges différentes. Afin d'effectuer les mesures d'intensités relatives avec précision, il est nécessaire de choisir deux raies d'absorption de fréquence voisines, entre lesquelles la puissance de l'émission laser varie peu.

Les résultats expérimentaux obtenus sur l'ammoniac sont présentés dans les paragraphes suivants.

### III.C-CALCUL DU PROFIL DE RAIE

La détermination du profil d'une raie revient au calcul de l'intensité  $\mathcal{I}(v,x)$  en tout point de la distribution transversale du jet.

Ce calcul, exprimé initialement en fonction de la variable  $y$  peut être effectué en fonction de la variable  $\theta$  par l'intermédiaire de la relation:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{y}{x}$$

L'élément différentiel vaut alors:

$$d\theta = \frac{x}{r^2} dy$$

et  $\mathcal{A}_{JK}$  s'exprime sous la forme:

$$\{23\} \quad \mathcal{A}_{JK}(v,x) = \frac{\Psi H_{JK}}{k \sqrt{\pi}} S_{IK} \frac{2J+1}{x} \exp\left(-\frac{E_{JK}}{kT_r}\right) F(v,\theta_m)$$

$$\text{où } F(v,\theta_m) = \int_{-\theta_m}^{\theta_m} \cos^{\beta}\left(\frac{\pi\theta}{2\theta_{pm}}\right) \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT_t} \left(\frac{\Delta v}{v_0} + \frac{U}{c} \sin\theta\right)^2\right) d\theta$$

$\theta_m$  est l'angle maximal de la distribution transversale du jet .

### III.D-APPLICATION: ETUDE DE L'AMMONIAC

Le spectre à haute résolution de l'ammoniac a fait l'objet d'un grand nombre d'études en jet supersonique [VEE 84], [SNE 88], [MIZ 83]. En particulier la bande  $\nu_2$  de vibration de cette molécule est particulièrement intense et son spectre, constitué de raies bien espacées, se situe dans la gamme de longueur d'onde ( $10\mu\text{m}$ ) où l'on dispose de sources monochromatiques performantes.

#### III.D.1-Quelques rappels sur l'ammoniac

La molécule d'ammoniac est une toupie symétrique. Le moment dipolaire de transition  $\mu$ , pour le mode de vibration  $\nu_2$ , est de 0,24 Debye [POY 84].

Les valeurs des différents coefficients de l'ammoniac sont nécessaires à l'évaluation de l'absorption relative  $\Delta I/I_0$ :

- $\theta_{\text{pm}} = 2,6$  radians [VEE 84]
- $\beta = 4,9$  [VEE 84]
- $b = 0,07$  [VEE 84]
- La différence entre les deux constantes rotationnelles:

$$C-B = -109000 \text{ MHz} \quad [\text{DAM 87}]$$

Les caractéristiques des deux transitions sélectionnées sont les suivantes [GUE 86]:

$${}_sQ (J=2,K=1) \quad \nu_1 = 967,77470 \text{ cm}^{-1}$$

$${}_sQ (J=2,K=2) \quad \nu_2 = 967,73844 \text{ cm}^{-1}$$

où S représente le sous-niveau d'inversion symétrique de la molécule.

L'expression du rapport d'intensité exprimé en {21} s'écrit alors:

$$\{24\} \quad \text{Log} \left( \frac{K_2^2 \text{Log}(1-a_{J1K1})}{K_1^2 \text{Log}(1-a_{J2K2})} \right) = \frac{(B-C) (K_1^2 - K_2^2)}{kT_r}$$

ou en introduisant la quantité  $r = \frac{a_{J2K2}}{a_{J1K1}}$ :

$$\{25\} \quad \text{Log} \left( \frac{K_2^2 \text{Log} (1-a_{J1K1})}{K_1^2 \text{Log}(1-r a_{J1K1})} \right) = \frac{(B-C) (K_1^2 - K_2^2)}{kT_r}$$

Le choix de deux valeurs de J faibles est justifié par le dépeuplement important qui affecte les niveaux de nombre J élevés lors de l'expansion du gaz et qui aboutit à des raies d'absorption de plus faible intensité, difficiles à mesurer.

### III.D.2-Spectres d'absorption

La mesure de l'absorption relative  $\Delta I/I_0$  est réalisée par mesure directe sur un oscilloscope. Un chopper mécanique interrompt de manière périodique le faisceau infrarouge avant son passage dans le jet. La voie de l'oscilloscope sur laquelle est appliquée le signal est synchronisée sur la fréquence du chopper afin de visualiser l'intensité de l'émission Laser en même temps que les raies d'absorption. La précision sur la mesure de l'intensité relative est de l'ordre de 5%.

La figure III.3 présente l'évolution de l'intensité des 2 transitions  $sQ(2,1)$  et  $sQ(2,2)$  en fonction de la distance  $x$  entre l'orifice et l'abscisse du faisceau.

L'ammoniac pur est introduit à une pression d'environ 1 atmosphère dans le système de distribution du jet. L'absorption décroît en moyenne pour les deux transitions d'un facteur 10 de 0 à 1 cm de l'orifice, ce qui donne un ordre de grandeur de la dimension de la zone de forte densité dans le jet.

Les figures III.4 et III.5 se rapportent à une expérience similaire, dans le cas d'un mélange ammoniac-argon (Fig III.4) et ammoniac-hélium (Fig III.5). Malgré la forte concentration d'ammoniac dans les mélanges (40%), il n'a pas été possible de poursuivre les mesures, en observation directe à l'oscilloscope, au-delà d'une distance  $x = 9$  mm en raison de l'intensité trop faible des raies.

Pour  $0 < x < 2$  mm, on observe nettement, au sommet des deux raies d'absorption, un "creusement" dans le profil d'absorption. Des observations analogues ont été également faites par d'autres auteurs [VEE 84], [SNE 88].

Fig III.3 Variation de l'absorption en  
fonction de la distance x à l'orifice  
(ammoniac pur)

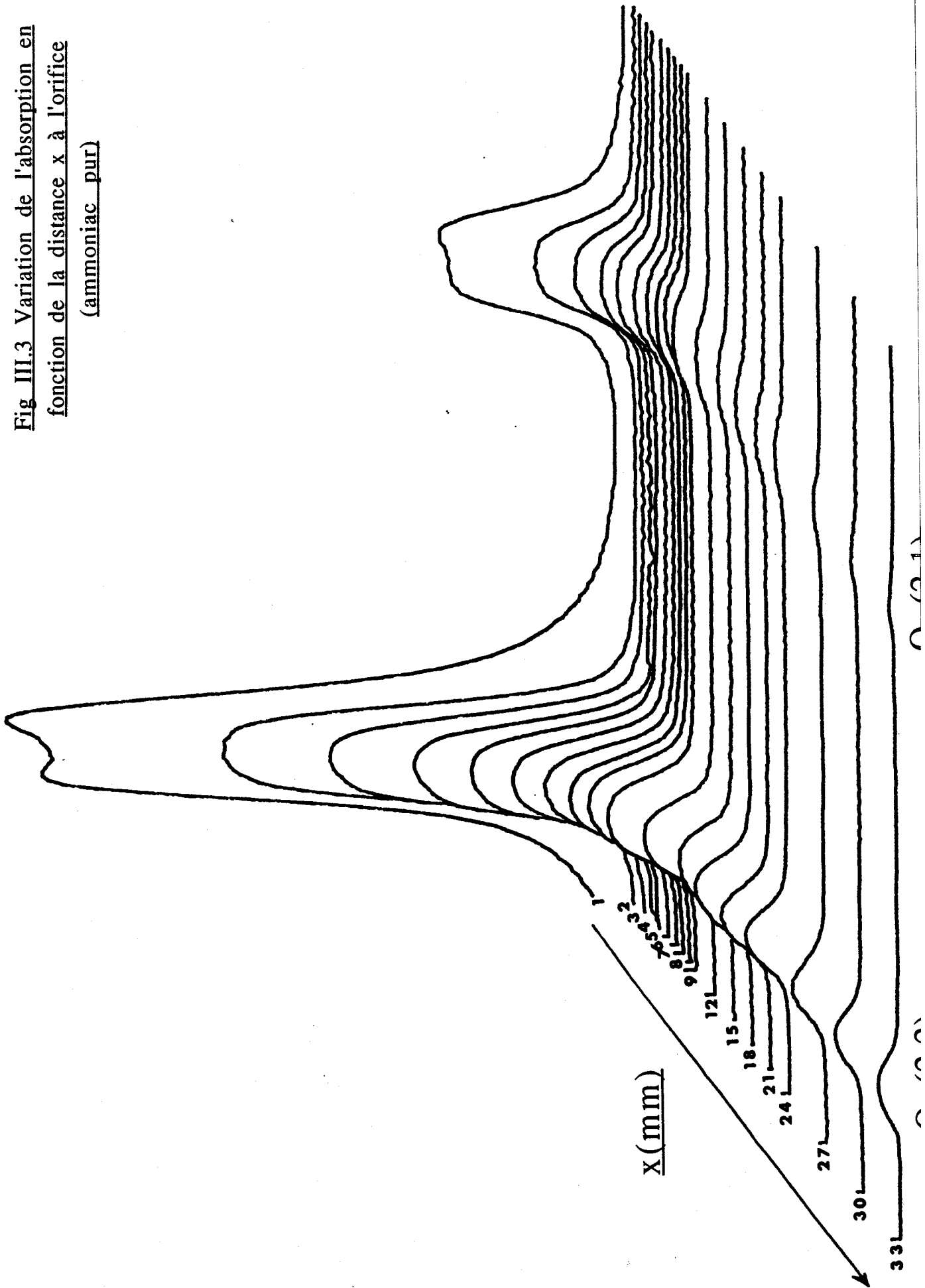
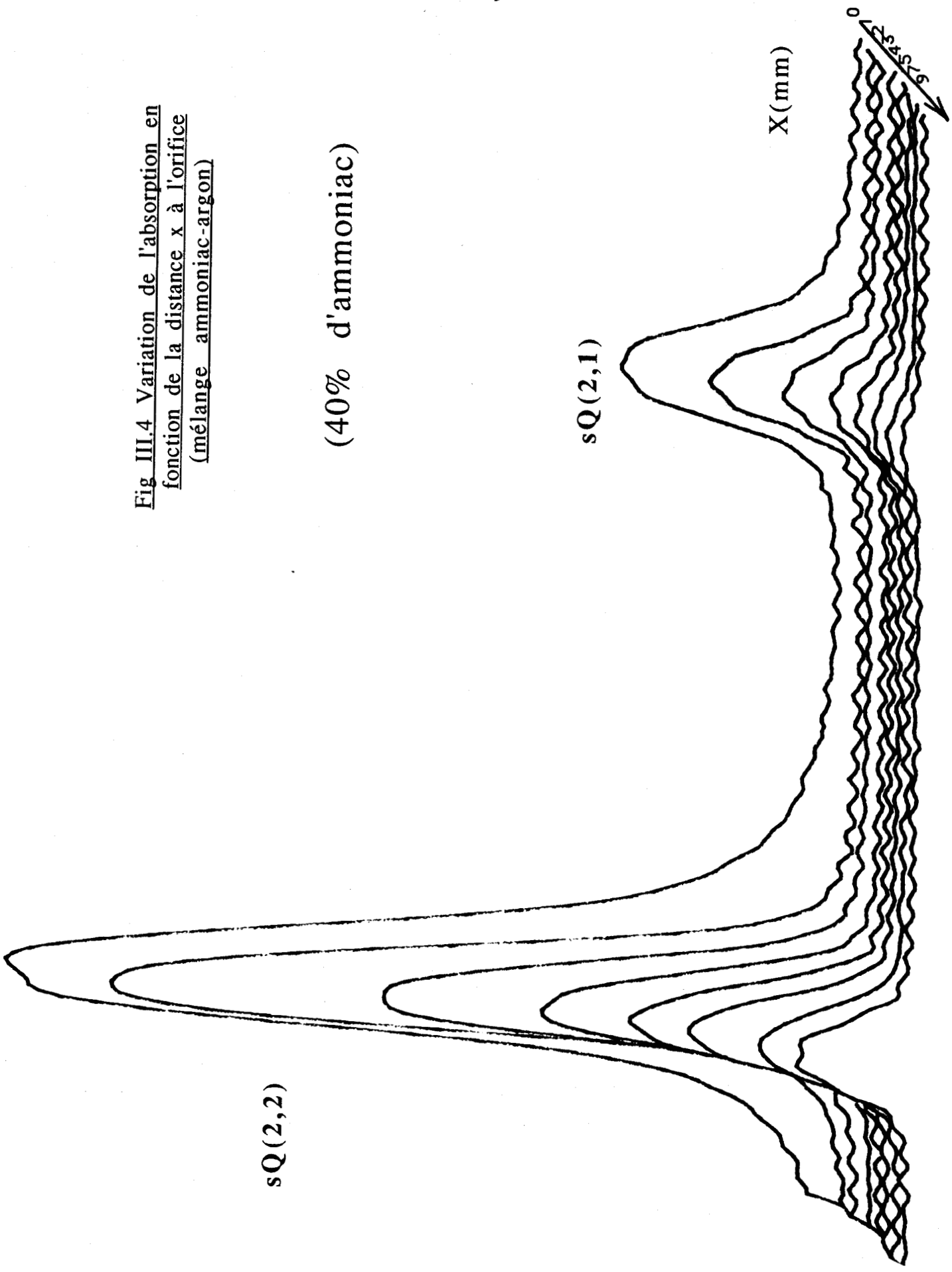




Fig III.4 Variation de l'absorption en fonction de la distance x à l'orifice (mélange ammoniac-argon)



(40% d'ammoniac)

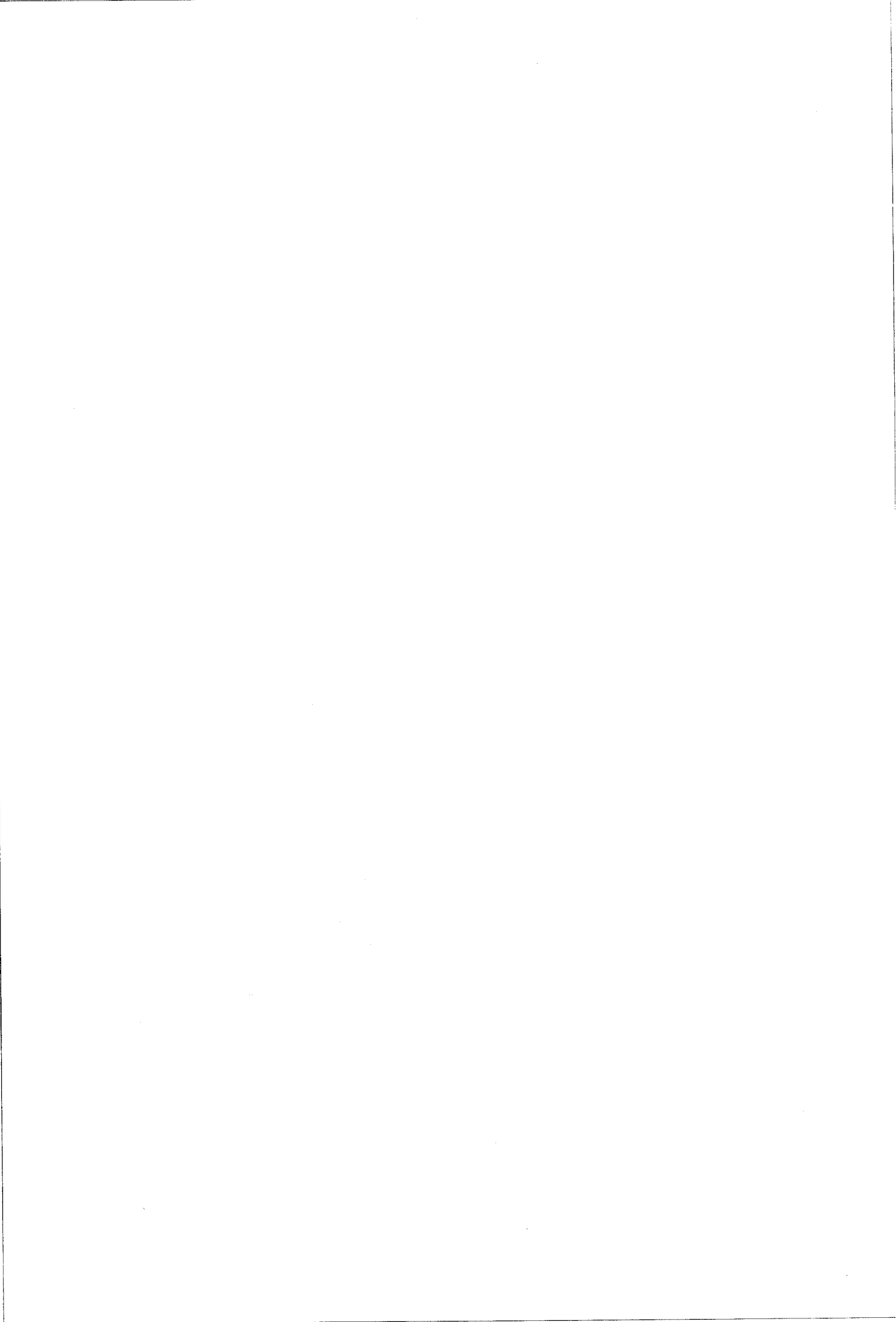
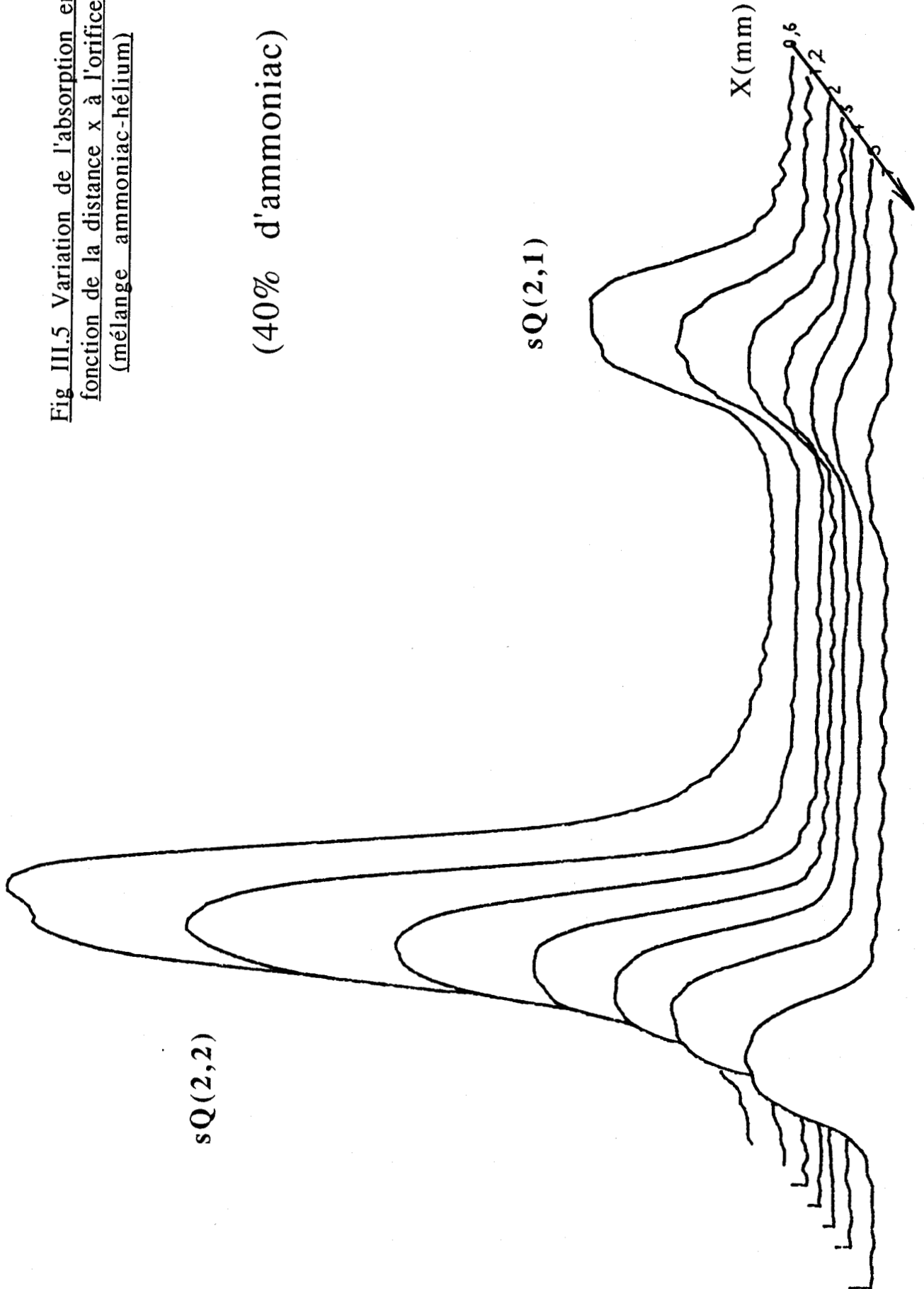
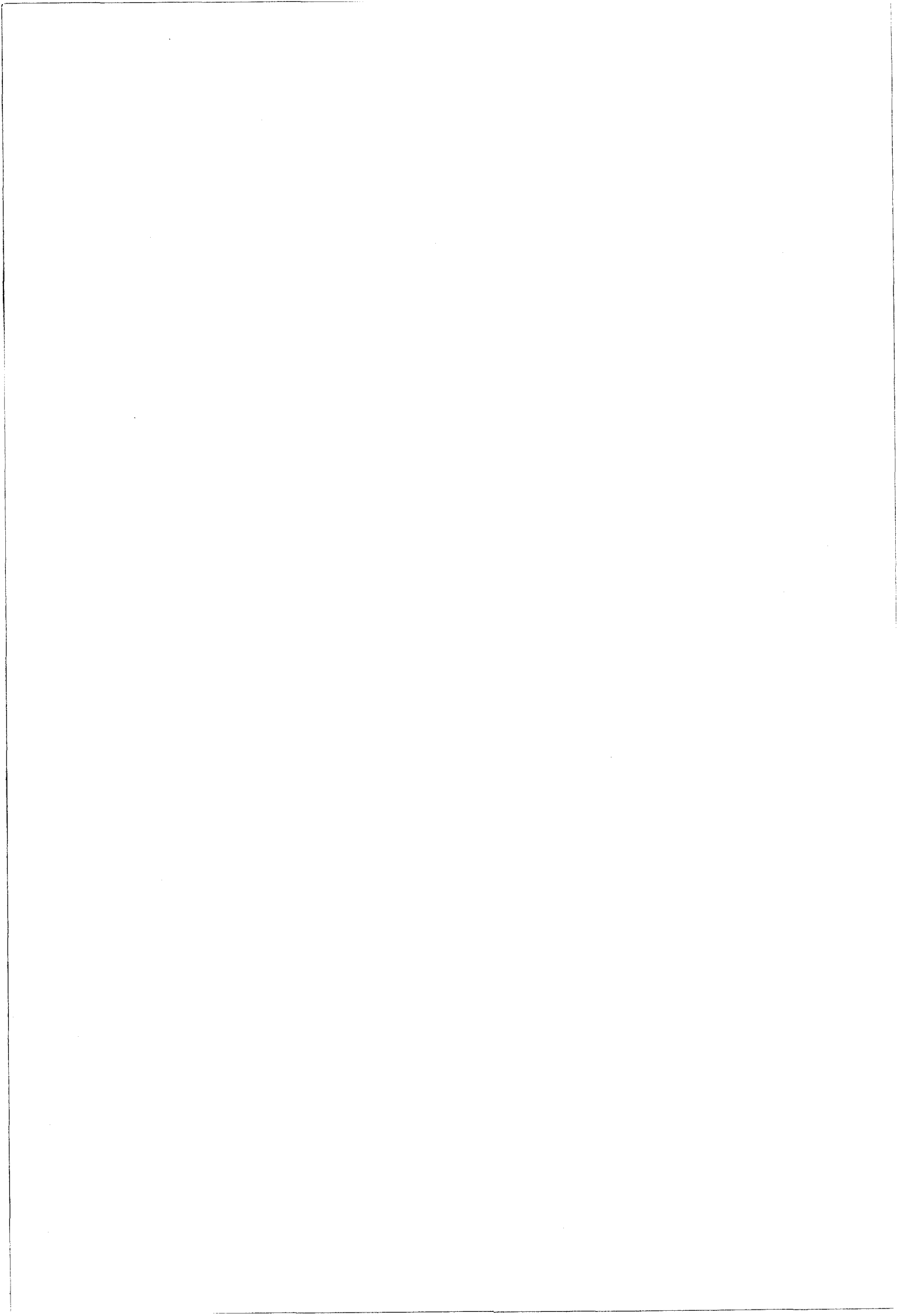


Fig III.5 Variation de l'absorption en fonction de la distance x à l'orifice (mélange ammoniac-hélium)





Une première explication a été avancée par Reuss et Veeken [VEE 84], d'après des observations sur  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$ . Ces auteurs s'appuient sur la forte probabilité de formation de dimères près de l'orifice, dans l'axe d'expansion du jet. Nous avons vu qu'un tel phénomène était en effet favorisé par la forte densité moléculaire près de l'orifice.

Dans cette hypothèse, l'existence de dimères empêcherait l'absorption infrarouge de la molécule  $\text{NH}_3$  seule pour toute la distribution de vitesses moléculaires concernée par le creusement.

Cependant, une série de calculs effectuée par Gaveau et col [GAV 84], sur  $\text{CO}$  montre qu'une structure à double pic peut être obtenue en insérant dans le calcul de la forme de raie l'expression {26} de la densité suggérée par Giat [GIA 79].

$$\{26\} \quad n(x,y) = n(x,0) \cos^2 \theta$$

Cette interprétation est contestée par Bajaj et col [BAJ 89], qui a également réalisé une simulation du profil d'absorption d'une raie de l'ammoniac. En exprimant analytiquement la densité de molécules (formule {12} du premier chapitre) en un point quelconque du jet, Bajaj a obtenu une forme de raie synthétique présentant la même structure creusée que la forme expérimentale. Lors de ce test, les largeurs de raies calculées pour différentes valeurs de la pression  $p_0$  et en tenant compte de la pression du gaz résiduel, étaient en assez bon accord avec celles des raies observées. Cependant, un bien meilleur accord a été obtenu en faisant l'hypothèse, dans le modèle mathématique, que des polymères se forment sur l'axe d'expansion du jet.

Il semble donc que l'interprétation définitive de ce phénomène nécessite encore une meilleure compréhension du processus de formation des dimères et l'analyse expérimentale détaillée de la répartition de la densité dans le coeur du jet.

### III.D.3-Températures de rotation

Nous avons étudié, dans un premier temps, l'évolution de la température de rotation en fonction de la distance  $x$  entre l'orifice et le faisceau.

Le calcul de  $T_r$  est effectué à partir de la formule {25}. Pour chaque distance  $x$ , le rapport  $r$  expérimental ( $r_{exp}$ ) est déterminé et comparé au rapport théorique ( $r_{th}$ ) établi à partir des formules {17} et {18}.

Lors des mesures, la position de l'injecteur dans la cellule est déterminée à l'aide d'une règle graduée et  $x$  est connu avec une précision de l'ordre du millimètre. L'incertitude sur la valeur de  $r_{th}$  est calculée en faisant varier  $x$  de  $\pm 0,5\text{mm}$  autour de sa valeur expérimentale. Comme il apparaît dans le tableau III.1, les valeurs de  $r_{exp}$  se situent, pour l'ensemble des mesures, dans la bande d'incertitude de  $r_{th}$  et attestent donc de la validité du modèle utilisé pour déterminer  $T_r$ .

#### *III.D.3.a-Evolution de $T_r$ en fonction de $x$ dans le cas de l'ammoniac pur*

Les températures de rotation sont déterminées à partir de la figure III.3. L'ammoniac est introduit pur dans le jet. Les valeurs de  $r_{exp}$ , de  $r_{th}$  et de  $T_r$  en fonction du paramètre  $x/D$ , variant de 1,7 à 66 sont détaillés dans le tableau III.1.

Dans le cas général (Méthode A), le calcul de  $T_r$  est effectué à partir de  $a_{JK}$  et de  $r_{exp}$ . Dans le cas particulier où l'absorption est inférieure à 5% ( $a_{JK} < 5\%$ ),

$$\log(1-a_{JK}) \approx -a_{JK}$$

et la formule {25} devient (Méthode B)

$$\{25\} \quad \log\left(\frac{k_2^2}{k_1^2} \frac{1}{r}\right) = \frac{(B-C)(k_1^2 - k_2^2)}{kT_r}$$

x / D	Absorption mesurée	Absorption calculée	Rapport r expérimental	Rapport r théorique	$T_r$ (kelvin) Méthode A	$T_r$ (Kelvin) Méthode B
1,7	0,63	0,63	0,29	0,289 (10)	76	75
3,2	0,48	0,465	0,237	0,237 (10)	53	55
4,4	0,39	0,37	0,214	0,218 (10)	46,5	50
5,8	0,30	0,29	0,204	0,202 (10)	46,5	45
8,2	0,21	0,220	0,202	0,201 (10)	52	50
9,8	0,20	0,190	0,188	0,191 (10)	42,7	45
12	0,13	0,16	0,185	0,188 (10)	44,8	45
14		0,14	0,183	0,186 (10)		45
18		0,11	0,182	0,184 (10)		45
24		0,084	0,185	0,182 (10)		45
30		0,068	0,184	0,180 (10)		45
36		0,057	0,180	0,191 (10)		45
42		0,0465	0,191	0,190 (10)		55
48		0,043	0,182	0,178 (10)		45
54		0,032	0,201	0,201 (10)		70
60		0,024	0,209	0,211 (10)		90
66		0,019	0,226	0,220 (10)		105

Tab III.1

La figure III.6 illustre l'évolution de la température  $T_r$  en fonction de  $x/D$ . la courbe en points (•) provient de mesures

réalisées par Reuss, dans des conditions de température et de pression à priori identiques aux nôtres ( $T=298$  K et  $P_0 = 1$  atmosphère en amont de l'orifice) [VEE 84].

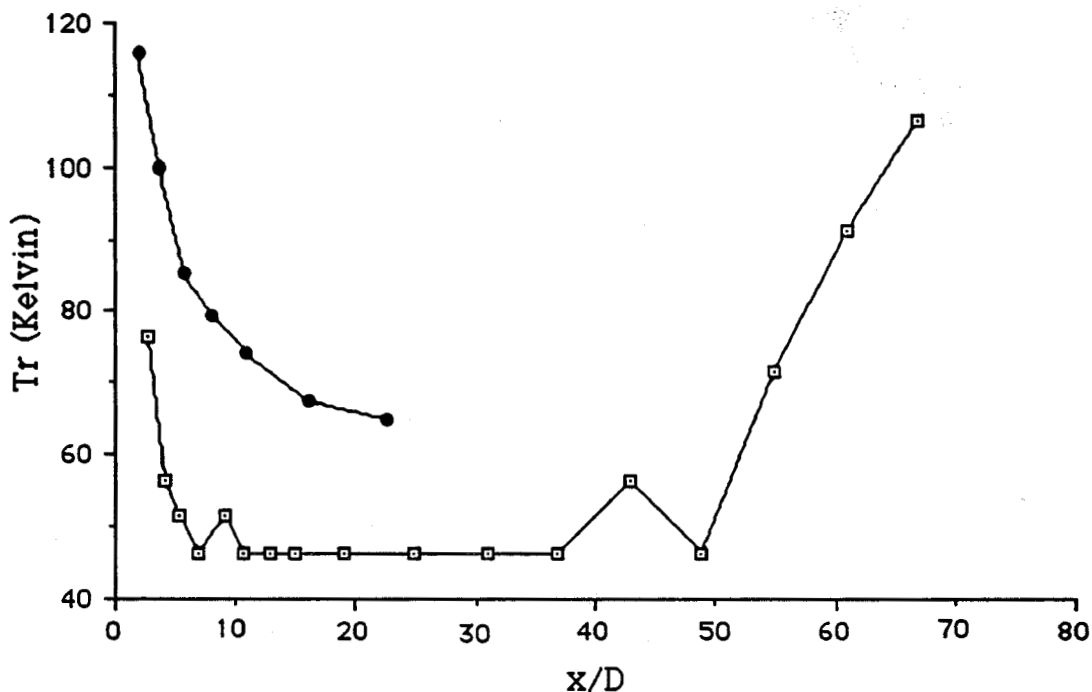


Fig III.6 Evolution de  $T_r$  pour l'ammoniac pur

Dans notre cas, on observe nettement à partir d'une distance  $x/D= 65$ , la remontée de  $T_r$ . Ce phénomène, également signalé par Mizugai [MIZ 83] et Baldacchini [BAL 82], peut être attribué à l'interaction des molécules avec le gaz résiduel présent dans la cellule. Il fournit un ordre de grandeur de la position du disque de Mach. Cette position n'est néanmoins pas compatible avec la valeur théorique de  $x_m/D$ , égale à 180, calculée à partir de la formule {13} du premier chapitre, pour une pression en amont de l'injecteur de 760 Torr et une pression dans la chambre de l'ordre de  $10^{-2}$  Torr. Ce désaccord peut être expliqué par le fait que la pression dans l'injecteur s'équilibre mal en raison notamment de la fréquence relativement élevée de l'injection et qu'elle n'est que d'environ 100 Torr juste avant le trou.



La pompe secondaire utilisée dans le dispositif de jet supersonique de Reuss est de type roots, ce qui amène la pression  $P_1$  du gaz dans la chambre de détente à une valeur proche de 0,1 mtorr. En reprenant la formule {13} du premier chapitre, on constate que la baisse de  $P_1$  se traduit par l'éloignement du disque de Mach par rapport à l'orifice et donc par un refroidissement rotationnel accru. Dans notre cas, on constate en effet que le maintien de la pression  $P_1$  à une valeur proche de  $10^{-3}$  Torr permet d'atteindre des valeurs de  $T_r$  plus basses que Reuss.

### *III.D.3.b-Etude de l'effet du gaz porteur*

Nous avons réalisé une étude comparative de l'effet de la dilution de l'ammoniac par le gaz porteur sur la température de rotation.

Les figures III.7 et III.8 donnent l'aspect des deux raies d'absorption en fonction de la pression partielle d'ammoniac respectivement pour le mélange avec l'argon et avec l'hélium. La distance  $x$  est choisie égale à 2 mm pour l'ensemble des mesures afin d'observer des raies suffisamment intenses quelque soit la concentration d'ammoniac.

Les tableaux III.2 et III.3 donnent la variation de  $T_r$ , déterminée à partir des mesures précédentes.

Fig III.7 Variation de l'absorption en fonction de la pression partielle d'ammoniac (mélange avec l'argon)

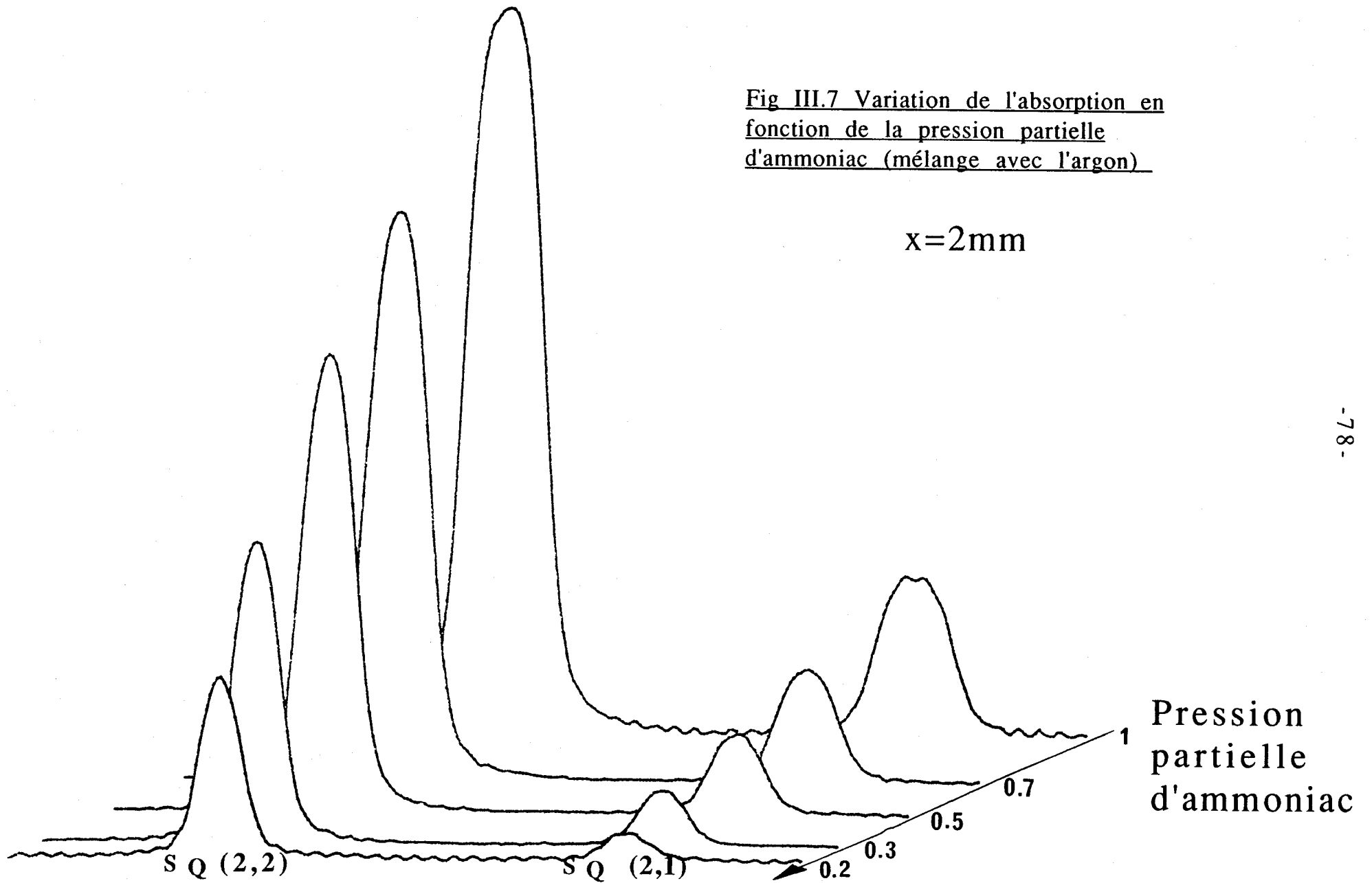
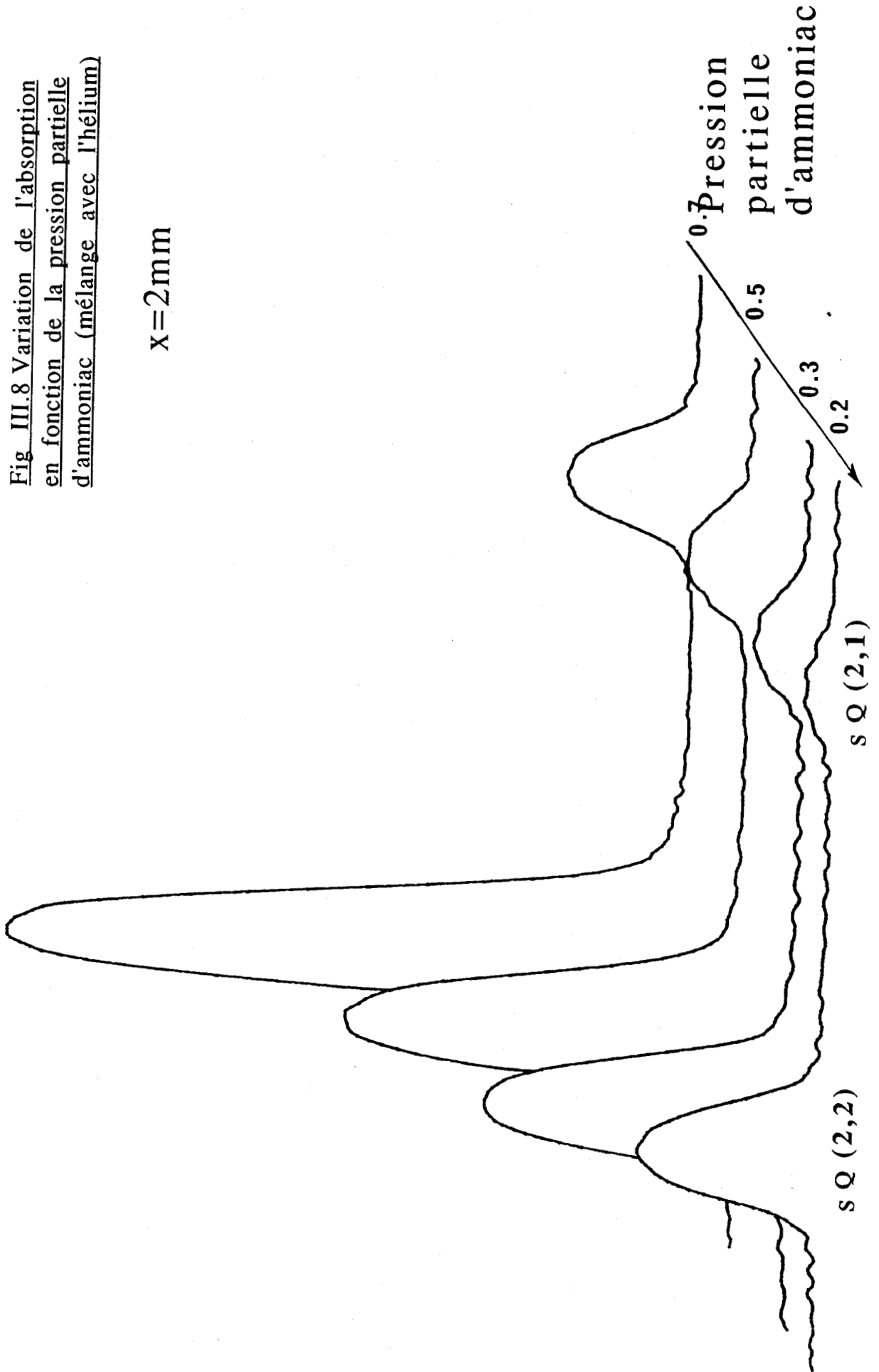


Fig III.8 Variation de l'absorption  
en fonction de la pression partielle  
d'ammoniac (mélange avec l'hélium)

$x=2\text{mm}$



Pourcentage NH <sub>3</sub> /argon	Rapport r exp	Rapport r th	Température rotation (K)
1	0,216	0,215	45
0,7	0,195	0,194	40
0,5	0,174	0,176	35
0,3	0,178	0,179	40
0,2	0,150	0,152	30

Tab III.2

Rapport NH <sub>3</sub> /hélium	Rapport r exp	Rapport r th	Température rotation (K)
0,7	0,188	0,183	35
0,5	0,157	0,162	30
0,3	0,154	0,156	30
0,2	0,136	0,136	25

Tab III.3

Il apparait clairement, en confrontant ces deux tableaux que, dans le cas de l'ammoniac, l'utilisation de l'hélium assure, à concentration égale, un meilleur refroidissement que l'argon.

***III.D.3.c-Evolution de  $T_r$  en fonction de  $x$  dans le cas des deux mélanges (NH<sub>3</sub>-hélium et NH<sub>3</sub>-argon)***

A partir des enregistrements présentés sur les figures III.4 et III.5, il est possible de calculer les températures de rotation pour les mélanges NH<sub>3</sub>-argon (Fig III.9) et NH<sub>3</sub>-hélium (Fig III.10).

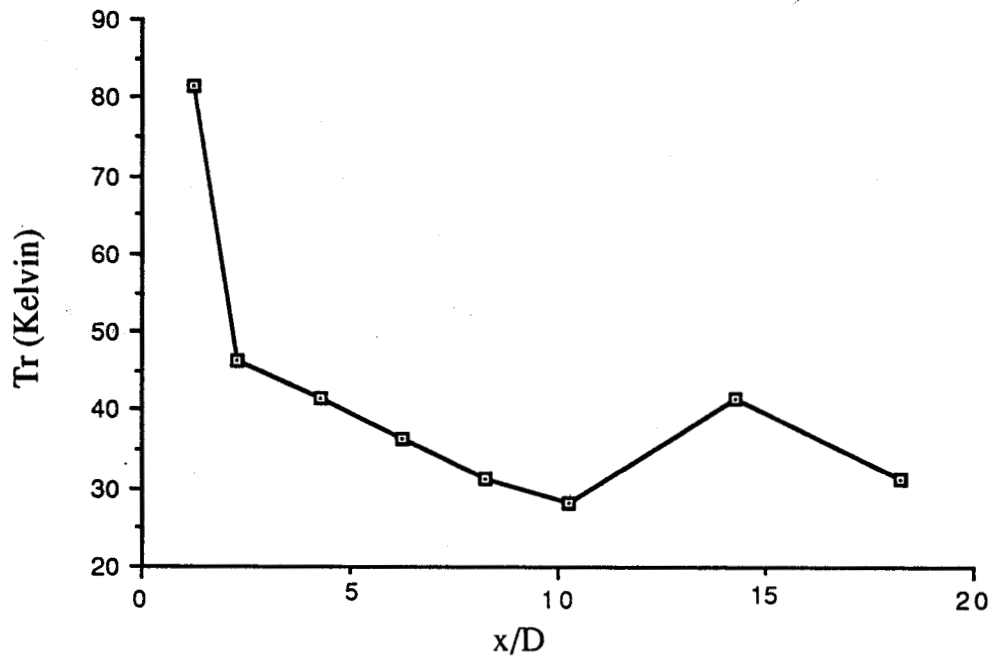


Fig III.9 Evolution de  $T_r$  (mélange avec 60% d'argon)

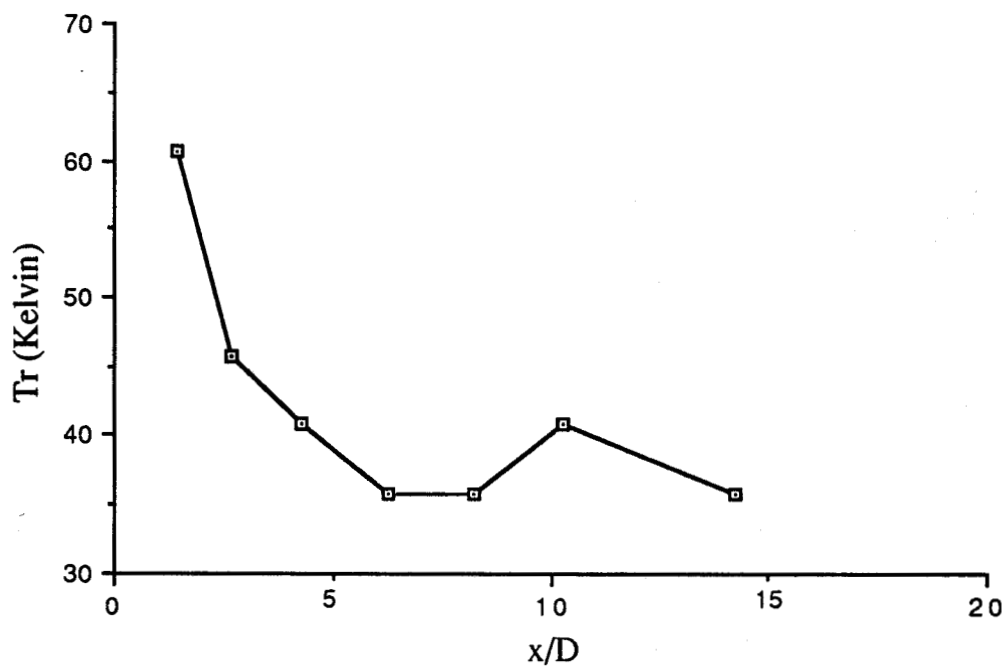


Fig III.10 Evolution de  $T_r$  (mélange avec 60% d'hélium)

La comparaison entre les courbes ci-dessus et la figure III.6 montre clairement que l'addition d'un gaz porteur permet

d'atteindre, à une même distance de l'orifice, des températures de rotation plus basses que dans le cas du gaz pur.

### III.D.4-Analyse de la largeur de raie

La figure III.3 permet d'accéder à la largeur totale à mi-hauteur des 2 raies observées. Pour plus de commodité, la mesure de cette largeur pour les différentes distances  $x$  a été faite à partir de la raie la plus intense,  $sQ(2,2)$  (Tab III.4).

paramètre $x/D$ (mm)	Largeur de raie (MHz)	
	ce travail	mesures antérieures
1,7	240	
de 1,7 à 8	215	207 [BAJ 89]
de 8 à 24	200	97 [SNE 88]
au-delà	175	

Tab III.4

Ce résultat a une interprétation géométrique simple: la forme de la bouteille de choc (Fig III.11) entraîne un rétrécissement progressif de la divergence spatiale du jet, en accord avec la diminution de la largeur de raie constatée expérimentalement.

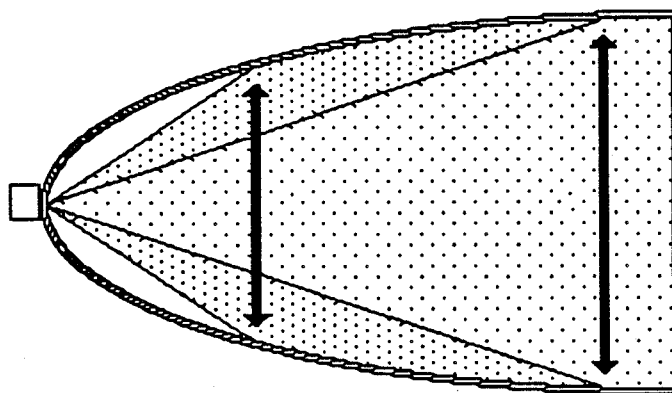


Fig III.11

### III.D.5-Validité du modèle de profil de raie en jet

Afin de tester le modèle de forme de raie développé dans le chapitre précédent, nous avons comparé la forme expérimentale de la raie  $sQ(2,2)$  avec la forme calculée à partir de la formule {23}. Lors de l'intégration numérique de l'expression en {23}, il convient de choisir un incrément d'angle  $\theta$  suffisamment petit pour reproduire au mieux la contribution de la forme gaussienne exprimée en {10}.

Les deux formes de raies (calculée en point  $\bullet$  et expérimentale en trait plein) sont reportées Fig III.12 et Fig III.13 pour deux distances  $x$  différentes.

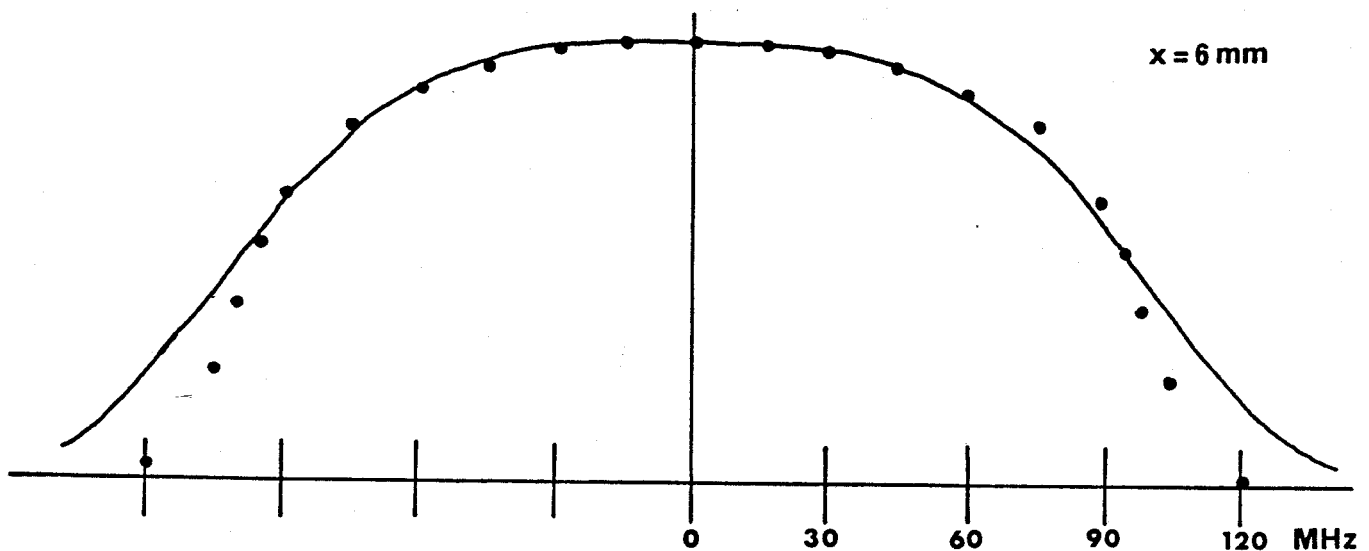


Fig III.12

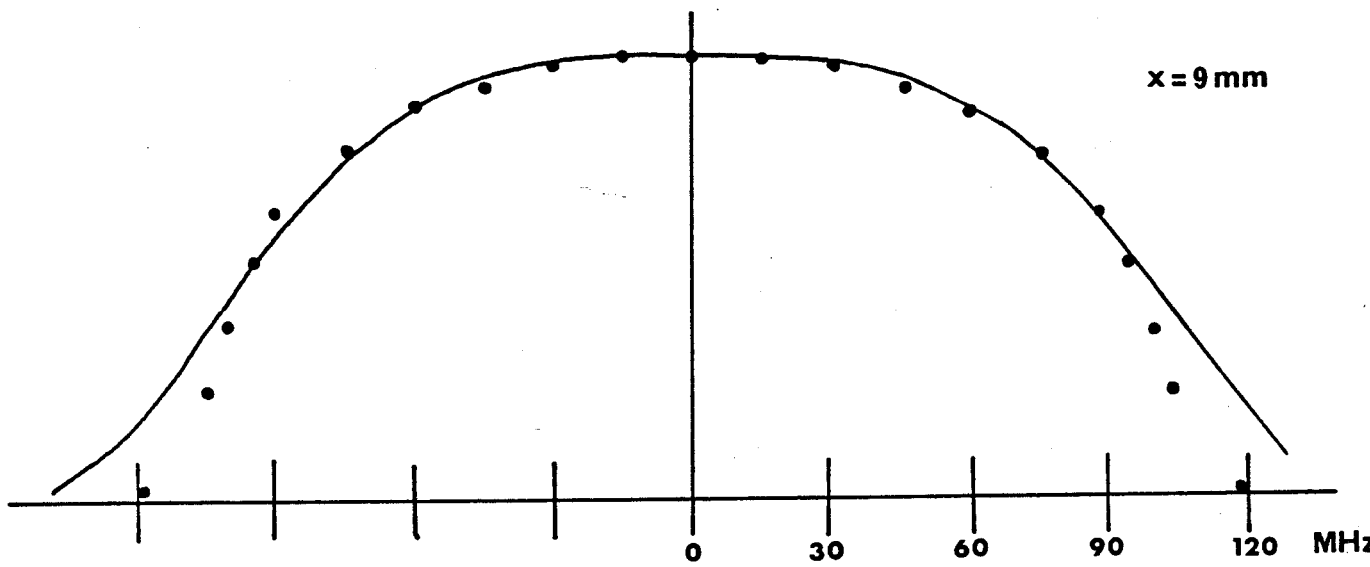


Fig III.13

Le modèle que nous avons utilisé semble reproduire assez bien le sommet du profil. Nous avons attribué le désaccord constaté entre les deux courbes dans les ailes de la raie, à l'influence de la bouteille de choc, qui est le siège de turbulences susceptibles de faire varier la distribution locale des vitesses rencontrées par le faisceau infrarouge.



IV

**LE JET PLANAIRE**

L'utilisation, en spectroscopie d'absorption, d'un jet supersonique équipé d'un orifice circulaire présente l'inconvénient de ne procurer qu'une très faible absorption relative, restreignant cette technique expérimentale à l'étude de transitions intenses ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ...). Dans le cas de molécules lourdes, les molécules se répartissent entre un plus grand nombre de niveaux d'énergie, ce qui contribue à diminuer l'intensité des transitions rovibrationnelles et à augmenter la congestion des spectres.

Ces deux constatations justifient la mise au point d'un jet planaire qui réponde de manière satisfaisante, comme nous le verrons plus loin, aux critères de sensibilité et de résolution nécessaires dans l'étude des molécules lourdes.

Des applications récentes telles que l'étude de relaxations collisionnelles [SUL 82] ou la dynamique des molécules faiblement liées [WAN 82] ont récemment attiré l'attention sur ce type d'instrument. La modélisation théorique effectuée par Hagéna [HAG 81] a été complétée par une étude expérimentale menée par Dupeyrat [DUP 81] et Veeken [VEE 84].

Après avoir rappelé les caractéristiques essentielles du jet planaire, nous décrivons le dispositif expérimental mis au point au laboratoire ainsi que les modifications apportées à la partie optique du précédent dispositif. L'application de la méthode de jet planaire à la spectroscopie infrarouge haute résolution du trioxane ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) fera l'objet du chapitre V.

## IV.A-MODELISATION

### IV.A.1-Le refroidissement

Le processus de refroidissement moléculaire, qui caractérise l'expansion d'un gaz à travers une tuyère circulaire, se retrouve dans la configuration d'un jet en fente.

Alors que l'expansion des molécules est à symétrie axiale dans le cas de la tuyère circulaire, la géométrie plane de la fente confère à l'écoulement un caractère bidimensionnel, dans un plan perpendiculaire à celui de la fente.

Le premier paramètre important est la densité de molécules dans le jet. Alors que celle-ci décroît (voir premier chapitre), comme le facteur  $1/x^2$  ( $x$  : distance entre l'orifice et le faisceau) dans le cas d'un orifice circulaire, elle décroît plus lentement, comme le facteur  $1/x$  dans le cas de la fente [DUP 81].

La zone de moyenne densité, qui favorise la relaxation rotationnelle se situe donc plus loin sur l'axe d'expansion que dans le cas d'un jet à symétrie axiale. La baisse de la température rotationnelle du gaz est rapidement stoppée par l'arrivée des molécules au niveau du disque de Mach, où elles entrent en interaction avec le gaz résiduel.

Reuss a étudié l'évolution de la température de rotation des molécules de  $\text{CO}_2$  en jet planaire [VEE 84] et montré que la température de rotation minimale atteinte était de l'ordre de 70 K alors qu'en jet à symétrie axiale, elle était voisine de 30 K dans les mêmes conditions en amont de l'orifice, en jet à symétrie axiale.

Ce résultat, qui est en bon accord avec l'étude effectuée par Miller [MIL 66] pour l'azote et par Amirav [AMI 82] pour l'aniline, montre que le jet planaire offre la possibilité d'étudier de manière précise la région située entre l'orifice et la zone de densité moyenne, où se produit de manière préférentielle la relaxation vibrationnelle [SUL 82], concentrée au proche voisinage de l'orifice dans le jet axial.

#### IV.A.2-Largeur et intensité des raies d'absorption

Dans le plan perpendiculaire à celui de la fente, la composante longitudinale des vitesses moléculaires domine. Les molécules qui interagissent avec un faisceau parallèle à ce plan ont pratiquement toutes (à l'exception de celles se trouvant aux extrémités latérales du jet), des vitesses orientées dans la même direction.

La forte densité qui règne dans le jet planaire contribue par le biais des collisions à augmenter la composante transversale de la vitesse des molécules. L'utilisation, en spectroscopie d'absorption, d'une fente dont la longueur est environ 100 fois supérieure à sa largeur, permet d'augmenter la contribution des molécules dont la vitesse est orientée perpendiculairement au faisceau. La largeur de raie mesurée est alors 3 à 4 fois plus faible que dans le cas d'un jet à symétrie axiale.

Reuss a ainsi mesuré, dans le cas de  $\text{CO}_2$ , des largeurs de raie de l'ordre de 90 MHz, alors qu'elles sont voisines de 350 MHz dans le cas d'un jet axial [VEE 84]. Il a également montré que la dilution du gaz étudié par un gaz porteur (hélium) permet de diminuer la température de translation et de réduire ainsi la largeur de raie de 25 % environ.

L'augmentation de la longueur de la fente, qui doit cependant rester compatible avec la capacité du groupe de pompage, permet d'augmenter le nombre de molécules sur le trajet du faisceau et donc l'intensité des raies étudiées. Comme l'a observé Amirav [AMI 81], cette intensité peut être jusqu'à trois fois supérieure à celle obtenue en jet axial. Il convient cependant, comme l'a fait remarquer Reuss [VEE 85], de comparer les raies d'absorption pour un flux de molécules (et donc pour une surface de l'orifice) équivalent.

### IV.A.3-Forme et dimension de l'expansion

Dupeyrat [DUP 81] a étudié la répartition de la densité moléculaire à l'intérieur d'un jet issu d'une fente par fluorescence induite par faisceau électronique. La figure IV.1 donne la répartition de la densité moléculaire selon deux plans de symétrie: le plan "a" est parallèle au plan de symétrie de la fente et le plan "b" lui est perpendiculaire.

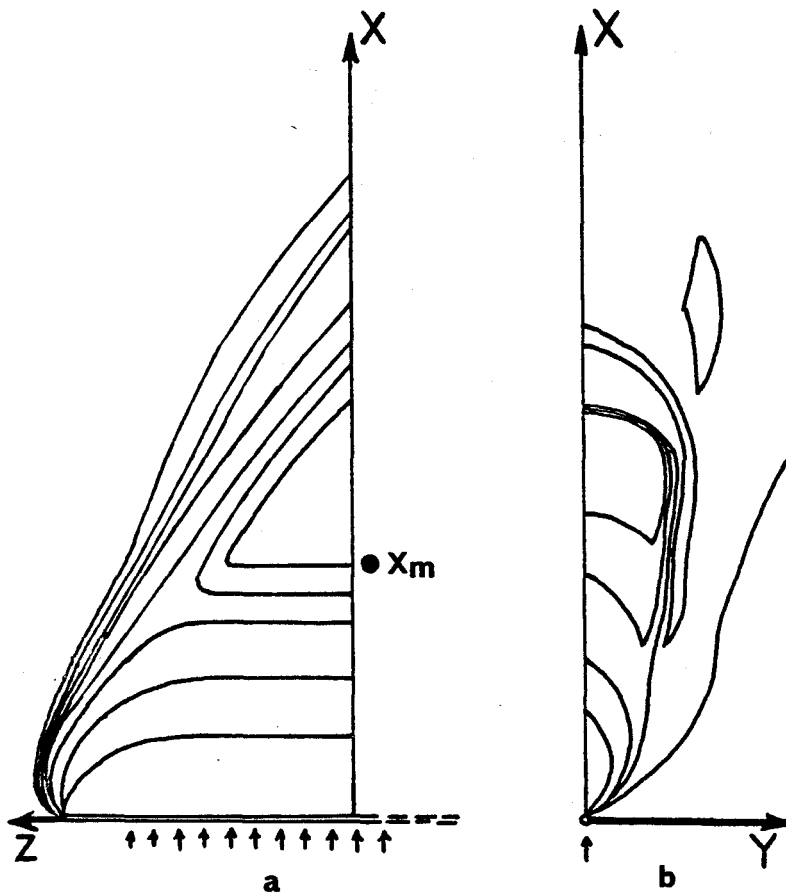


Fig IV.1 Répartition de la densité moléculaire dans un jet de fente

Le tracé des courbes de densité constante permet de localiser clairement le disque de Mach (marqué par le repère • sur la figure IV.1), dont la position sur l'axe  $X_m$  est donné par la formule {1}, pour une longueur de fente infinie [DUP 81]:

$$\{1\} \quad X_m = 1,23 \ell \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{0,775} \quad \text{où } \ell \text{ représente la largeur de la}$$

fente.

Une application numérique montre que  $X_m/\ell$  est environ 24 fois plus grand que la position du disque de Mach en jet axial  $x/D$ , pour un rapport  $P_0/P_1$  identique. Dans le plan  $(x,z)$ , les lignes de courant sont perpendiculaires à la fente et donc au faisceau infrarouge. On s'attend donc à un élargissement des raies plus faible que dans le cas du jet axial. Ceci est confirmé par des mesures effectuées sur la raie  $sQ(4,4)$  de l'ammoniac située à  $966,81 \text{ cm}^{-1}$ . Les différents enregistrements sont présentés sur la figure IV.2.

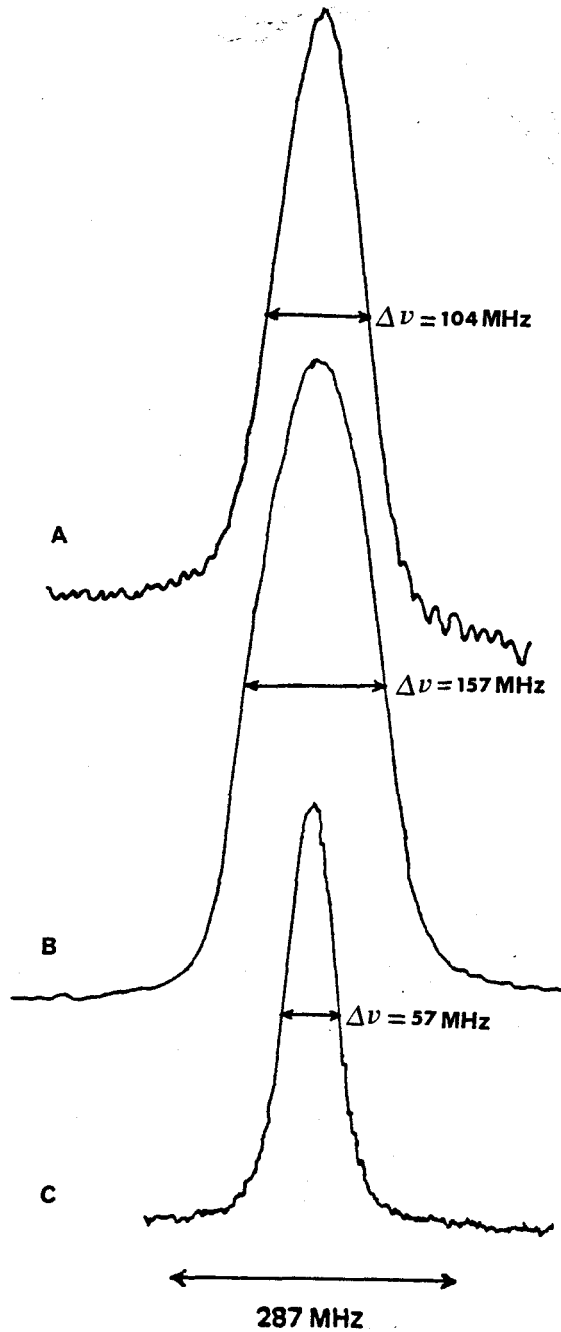


Fig IV.2 Raie  $sQ(4,4)$  ( $966,81 \text{ cm}^{-1}$ ) en cellule ( $T=300\text{K}$ ) (A), en jet axial non dopé ( $P_0=0,5 \text{ bar}$ ) (B) et en jet planaire non dopé ( $P_0=0,5 \text{ bar}$ ) (C)

## **IV.B-PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE DANS L'ETUDE DU TRIOXANE**

L'injecteur utilisé dans cette étude est monté sur un corps cylindrique en duralumin (A) pouvant coulisser de manière étanche à l'intérieur du flasque de la cellule réservé à cet effet. Le dispositif se compose de quatre parties.

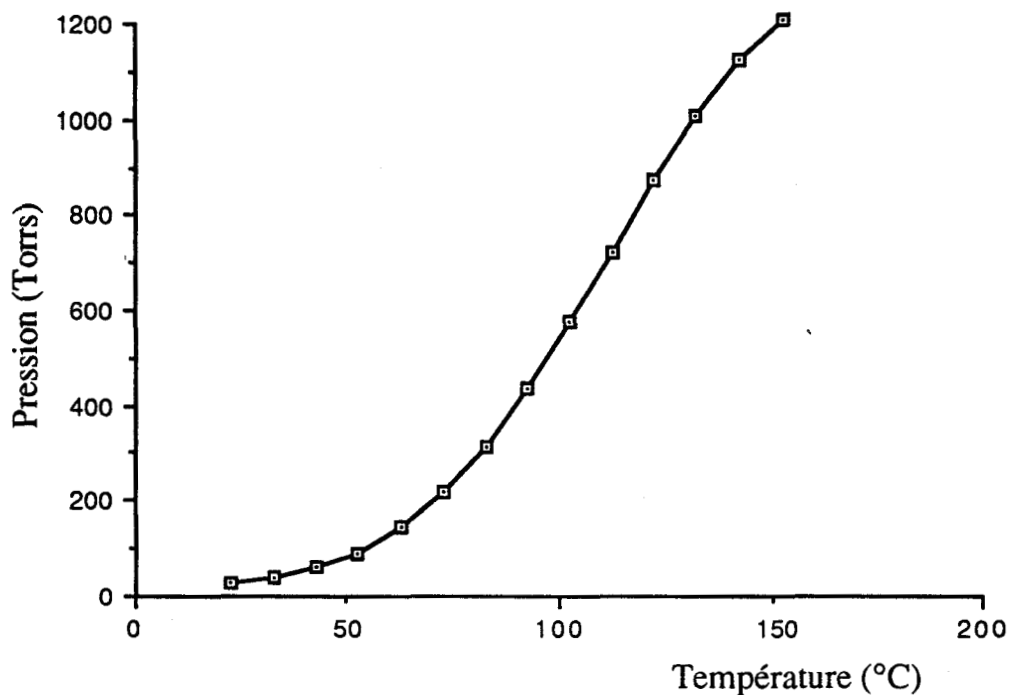
- a) Le réservoir d'alimentation (B)
- b) La tête d'injection (C)
- c) Le passage étanche (D)
- d) La bobine magnétique (E)

La figure IV.3 reprend l'ensemble du dispositif.

### **IV.B.1-Le réservoir d'alimentation (B)**

Le trioxane, à la température ambiante, se présente sous forme cristallisée. Il est introduit dans un réservoir en verre (B) entouré de fil résistif chauffant (Cupron).

La mise sous tension du fil résistif permet de porter le réservoir à une température comprise entre 25°C et 120°C, entraînant la sublimation du trioxane. Le graphique IV.1, établi à partir de données expérimentales [DE W 83], représente la variation de la tension de vapeur de trioxane en fonction de la température.



Gra IV.1 Pression de vapeur du trioxane

A 90°C, la pression de vapeur est de l'ordre de 440 Torr. Une thermistance à coefficient de température négatif (CTN) est collée sur le réservoir et permet la mesure de sa température. Le réservoir est prolongé par un tube de verre, également chauffé, qui achemine la vapeur jusqu'à l'extrémité du cylindre (A).

La vapeur de trioxane est entraînée par un flux d'argon. A cet effet, un tube interne au réservoir permet de faire barboter ce gaz porteur au sein de l'échantillon en fusion.

Dans ce système, la pression totale du mélange est maintenue à une atmosphère afin de ne pas faire supporter aux membranes d'étanchéité (décrites ultérieurement) une surpression excessive.



#### IV.B.2-La tête d'injection (C)

La tête d'injection contient une valve d'injecteur NISSAN, muni de son pointeau à bout conique. Cet injecteur est identique à celui utilisé dans la première partie de ce travail. Deux lames rectangulaires en acier sont biseautées à l'aide d'un abrasif fin sur une plaque de verre. Elles sont positionnées très précisément à l'aide d'un microscope devant l'orifice de la valve et forment entre leurs bords tranchants une ouverture de 20  $\mu\text{m}$  de large sur une longueur de 4 mm.

Les lames sont maintenues par deux vis sur un support en laiton, lui-même vissé avec un joint torique d'étanchéité (Viton) sur la tête d'injection (C). Un fil résistif, enroulé autour de ce support, permet de chauffer l'ensemble, sous le contrôle d'une thermistance.

#### IV.B.3-Le passage étanche (D)

Entre la tête et le cylindre (A) est placé un tube en laiton destiné à assurer le passage étanche des connexions électriques vers la tête.

A ses extrémités, deux disques larges munis de membranes en silicone d'épaisseur 1 mm, garantissent le contact étanche avec la tête d'une part et avec le cylindre (A) de l'autre.

La vapeur de trioxane, à la sortie du tube de verre du réservoir, est acheminée vers la tête par un petit tube de cuivre chauffé, soudé latéralement sur le cylindre. Afin d'éviter d'éventuels problèmes de recondensation, la tête et le tube sont maintenus à une température supérieure à celle du réservoir (respectivement 140°C et 120°C). La température maximale du dispositif est 150° C.

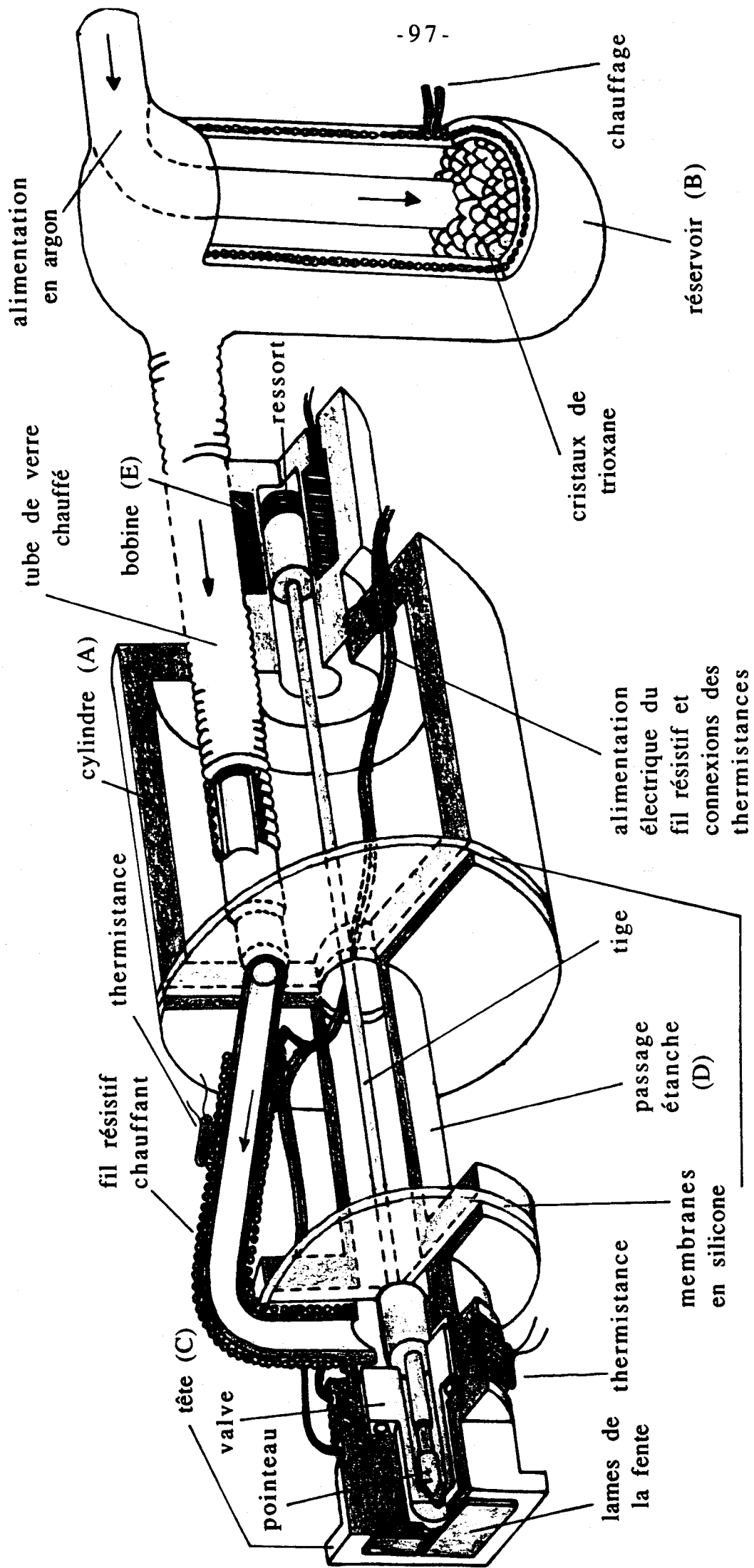


Fig IV.3 Schéma de l'injecteur chauffé



Un passage électrique sous vide, percé dans la paroi du cylindre, permet le raccord du fil résistif bobiné à ses câbles extérieurs d'alimentation et la sortie des connections pour les thermistances.

#### IV.B.4-La bobine magnétique (E)

Le pointeau qui obture la valve est mis en mouvement par une électrovanne modifiée (BURKERT type 211/212), disposée à l'arrière du cylindre (A), à l'air libre, afin d'éviter sa destruction par la chaleur.

Une tige traverse de part en part le passage étanche et le cylindre (A) et relie la soupape d'injection au noyau de l'électrovanne. A la jonction entre la tête et le passage étanche, la membrane de silicone est prise entre le pointeau et la tige. Elle concilie ainsi l'étanchéité au vide avec le mouvement d'injection pulsée. De plus, les fuites de vapeur de trioxane vers l'atmosphère sont évitées.

Des dispositifs d'injecteur chauffé similaires au nôtre ont été développés récemment pour l'étude en phase gazeuse de composés solides ou liquides à la température ambiante. L'un d'eux notamment est destiné à l'étude par transformée de Fourier en jet supersonique du spectre de rotation du complexe Hg-OCS [LID 91]. L'appareil est composé d'un injecteur d'automobile modifié et d'une tête d'injection chauffée où se trouve le réservoir de mercure. Un cylindre, refroidi par circulation d'eau relie la tête à l'injecteur, protégeant ce dernier de la chaleur. Le flux d'OCS est appliqué directement dans la tête chauffée et est mélangé à la vapeur de mercure avant l'injection. L'enroulement de fil résistif autour de la tête permet de la chauffer jusqu'à une température de 500°C.

Une autre solution, développée par M<sup>c</sup> Combie [M<sup>c</sup> C 90] est basée sur l'adaptation d'un injecteur électromagnétique (Modèle "série 9" de la société Général Valve Corporation ). Un tube en T disposé à l'arrière de l'appareil permet le logement de l'échantillon solide étudié et l'arrivée du gaz porteur. L'ensemble est entouré d'un ruban chauffant. La soupape d'injection est en téflon permettant de travailler jusqu'à des températures de l'ordre de 300°C.

L'accès à des températures supérieures, nécessaire pour l'étude de composés à faible tension de vapeur, devient difficilement compatible avec l'injection pulsée du fait des risques de destruction des joints et de la bobine magnétique par la chaleur.

#### IV.B.5-Le Dispositif optique

Comme dans la caractérisation du jet, les deux faisceaux issus du spectromètre sont utilisés.

Le faisceau destiné à traverser le jet est focalisé par un miroir sphérique ( $f= 500$  mm) sur l'axe d'expansion du jet, à 3 mm en avant de la fente. La cellule utilisée est la même que lors de la caractérisation du jet.

Une fenêtre en NaCl de 50 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur est disposée sur l'un des flasques latéraux, avec lequel elle forme un angle de quelques degrés afin d'éviter la formation de franges d'interférences indésirables à l'intérieur de la chambre (effet d'étalon). Ces franges ont une intensité suffisante pour masquer des signaux d'absorption faible.

Un second miroir sphérique de 250 mm de focale, monté à l'intérieur de la chambre sur le flasque opposé, donne une image décalée de 1 à 2 mm du premier point de focalisation afin de

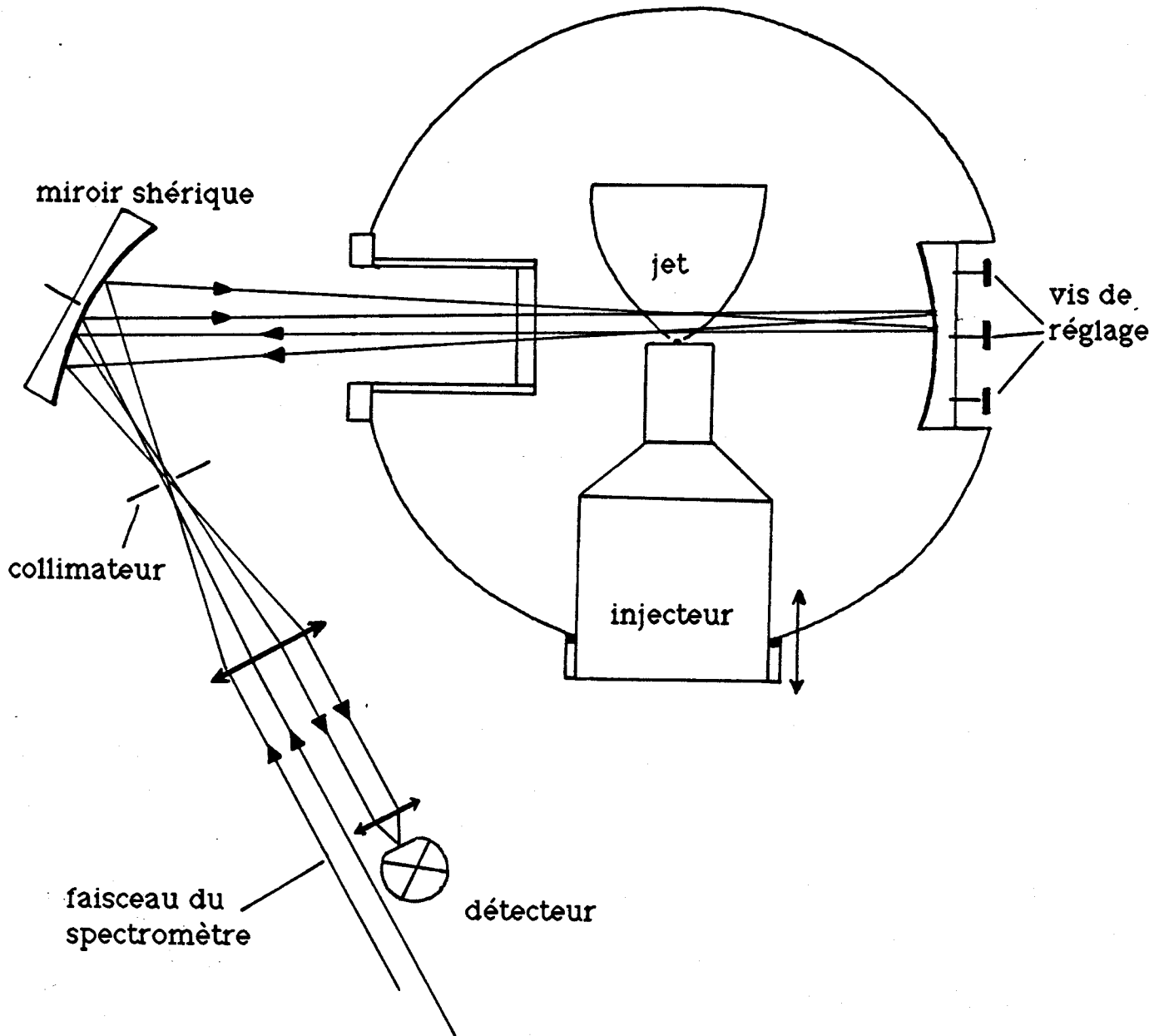


Fig IV.4 Dispositif optique du jet chauffé

permettre la séparation des faisceaux. Le diamètre du faisceau au point de focalisation est de l'ordre de 0,5 mm.

Un jeu de trois vis permet de régler l'orientation du miroir sphérique lorsque l'installation est sous vide. L'ensemble du dispositif optique est décrit dans la figure IV.4.

Sur le parcours du faisceau destiné à traverser le jet, est placée une cellule en verre contenant un gaz de référence (OCS ou  $C_2H_4$ ). Ce gaz permet la calibration absolue des raies observées. Le signal du jet et du spectre du gaz de calibration sont enregistrés simultanément par un détecteur infrarouge.

Le second faisceau issu du spectromètre sert à générer, via l'interféromètre, un spectre de franges pour la calibration relative des spectres.

#### **IV.B.6-La détection**

L'inertie conférée à l'ensemble d'injection par la membrane de silicone ne permet pas d'injecter la vapeur à une fréquence supérieure à quelques hertz. Au delà, le cycle d'injection perd sa périodicité. Une démodulation synchrone à très basse fréquence n'étant plus efficace dans une chaîne de détection, nous avons choisi une technique d'acquisition alternée dans laquelle le signal est d'abord enregistré avec l'injecteur ouvert, puis avec l'injecteur fermé.

Le système à microprocesseur, décrit dans la deuxième partie commande le signal d'ouverture de l'injecteur, par l'intermédiaire d'un générateur de fonctions (Fig IV.5).

L'acquisition du signal infrarouge issu du jet se fait en deux temps:

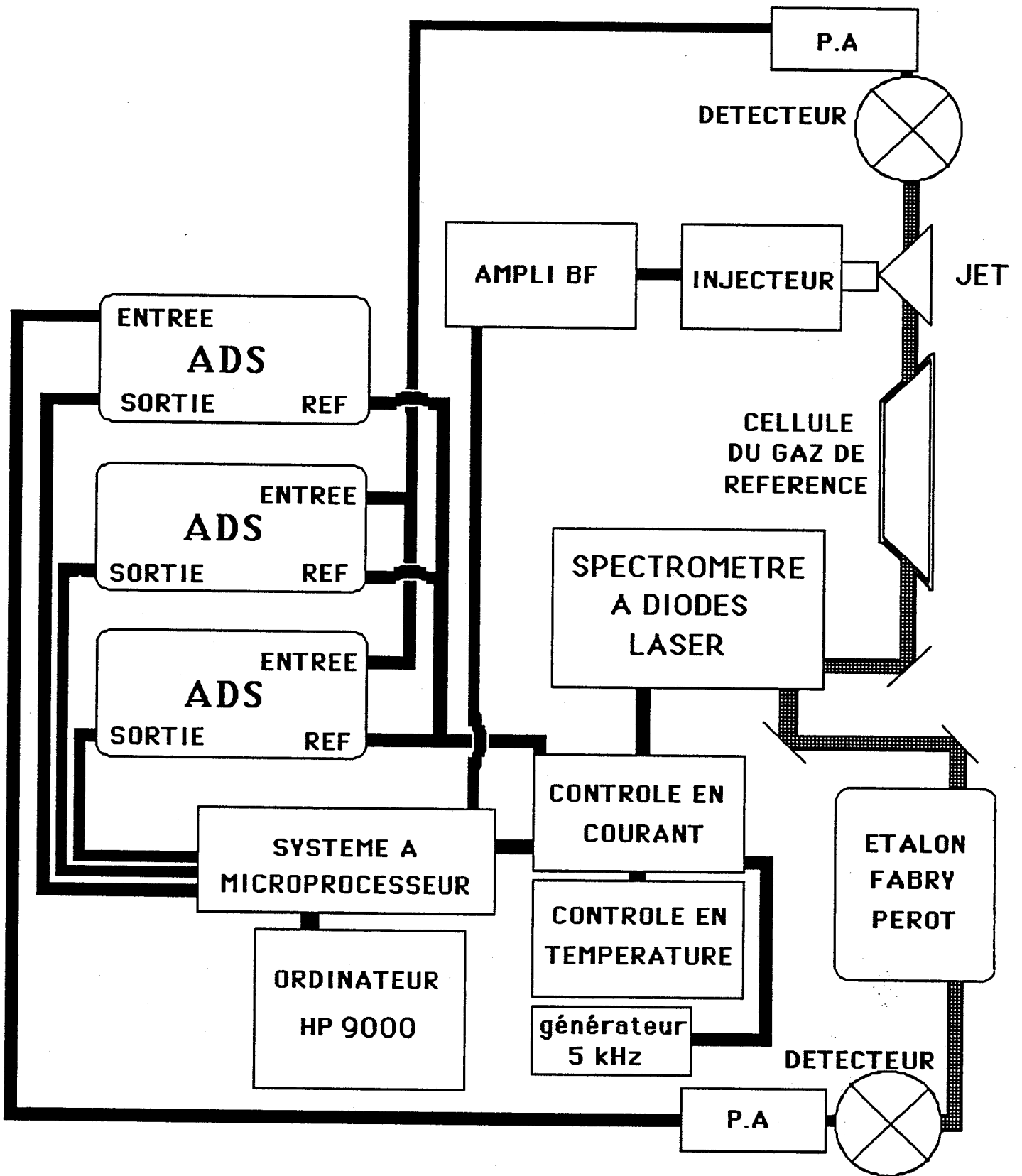


Fig IV. 5 Synoptique du spectromètre

- Dans une première phase, dont la durée dépend de la largeur de la plage de fréquence à explorer et de l'incrément de courant sélectionné, le microprocesseur commande l'ouverture de l'injecteur par l'application d'une tension continue sur la bobine. La plage spectrale choisie est alors balayée, en fréquence croissante puis décroissante comme il a été expliqué au deuxième chapitre.

- Dans un second temps, de même durée que le premier, la bobine n'est plus alimentée et l'injecteur est alors fermé. Un nouveau balayage de la même plage spectrale est alors effectué.

La répétition automatique de cette procédure lors de  $n$  cycles d'injection permet l'élimination du bruit très basse fréquence résiduel qui affecte la ligne de base. Le nombre maximal de cycles réalisable, limité par la taille de la plage spectrale demandée, est déterminé en début de procédure par l'ordinateur en fonction de ses capacités de mémoire. Le courant de polarisation de la diode et donc sa fréquence d'émission est modulé à la fréquence  $f=5$  kHz. La détection synchrone, accordée à la fréquence  $f=10$  kHz, fournit l'harmonique deux (sous la forme de la dérivé seconde) des signaux.

#### **IV.B.7-La soustraction et le dépouillement**

L'ordinateur procède ensuite au moyennage des  $n$  enregistrements. Les deux balayages (injecteur ouvert et fermé) ainsi moyennés sont ensuite soustraits point par point. Cette méthode permet de s'affranchir de signaux stationnaires tels que des franges d'interférences créées dans la chambre de détente entre le miroir de focalisation et la fenêtre en NaCl . Le spectre issu de la soustraction ne présente donc plus que les raies du gaz étudié.

L'ordinateur, en fin de procédure, présente le spectre issu de la soustraction, le spectre de franges ainsi que le spectre obtenu avec l'injecteur fermé, où n'apparaissent que les raies de calibration du gaz de référence.



L'opérateur a la possibilité de sélectionner par l'intermédiaire d'un curseur la position des raies d'absorption dont il désire connaître la fréquence avec précision. Selon la méthode décrite dans la première partie, les trois spectres sont alors traités de manière à déterminer les fréquences des transitions.

V

ETUDE DU  
TRIOXANE

Des observations récentes dans la chevelure de la comète de Halley, réalisées à partir de la sonde Giotto, ont mis en évidence la présence de composés organiques riches en hydrogène, carbone, azote et oxygène (molécule "C.H.O.N."). Une analyse par spectroscopie de masse montre la présence de "pics" correspondant à des masses particulières telles que  $M=45$  amu, 61 amu, etc...[MIT 89].

Huebner [HUE 89] a formulé une hypothèse selon laquelle les composés responsables de ces "pics" dans le spectre de masse seraient des POM  $(H_2CO)_n$  (polyoxyméthylènes) ou d'autres polymères. Cette hypothèse reste cependant sujette à controverse puisqu'une expérience récente [MIT 90] montre que l'on peut reproduire l'alternance des masses observée en simulant la formation de composés organiques à partir des groupements  $CH_2$ ,  $NH$ , de l'oxygène et de l'hydrogène.

Notre étude de la molécule de trioxane, trimère cyclique du formaldéhyde  $H_2CO$ , pour laquelle il n'existait pas de spectre infrarouge à moyenne ou haute résolution, fournit des données expérimentales permettant la recherche de cette molécule dans les comètes.

Le nombre important d'atomes mis en jeu dans la molécule de trioxane ainsi que sa masse élevée contribuent à rendre particulièrement dense le spectre rovibrationnel et justifie donc l'emploi d'un jet supersonique. L'identification des raies mesurées en laboratoire, déjà facilitée par le dépeuplement de nombreux niveaux de rotation, nécessite également l'acquisition de spectres présentant un bon niveau signal sur bruit, ce à quoi satisfait le dispositif de jet planaire décrit dans le chapitre précédent.

Après quelques rappels sur le trioxane, sur les études antérieures et une présentation de l'allure générale de la bande de vibration  $\nu_{17}$ , nous décrirons dans ce chapitre la méthode d'identification des transitions rovibrationnelles observées ainsi que

la procédure informatique qui nous a donné accès aux constantes de l'état excité de vibration  $V_{17}=1$ .

## V.A-LE TRIOXANE

La molécule de trioxane,  $(\text{H}_2\text{CO})_3$ , est une toupie symétrique aplatie (Fig V.1) appartenant au groupe de symétrie  $C_{3v}$ . Le spectre microonde du trioxane est bien connu par les travaux de Oka [OKA 63]. Le spectre submillimétrique a été mesuré dans l'état fondamental de vibration et dans les états  $V_7=1$ ,  $V_{19}=1$  et  $V_{20}=1$  par Colmont et col [BEL 70], [COL 80]. L'interprétation de ces spectres a permis la détermination des constantes de l'état fondamental avec une bonne précision.

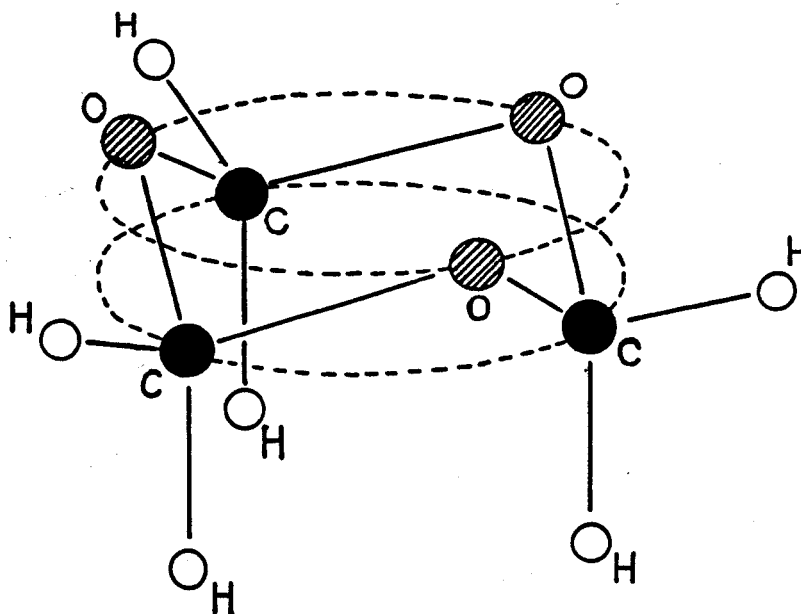


Fig.V.1

Ses vingt modes fondamentaux de vibration se répartissent de la manière suivante [STA 57]:

- 7 vibrations totalement symétriques de type  $A_1$

- 3 vibrations de type A<sub>2</sub>
- 10 vibrations de type E dégénérées d'ordre 2

Les seules données expérimentales concernant le spectre de vibration proviennent des travaux de Kobayashi [KOB 66], qui a entrepris l'étude à basse résolution du trioxane entre 300 et 3000 cm<sup>-1</sup>.

## V.B-ETUDE DE LA BANDE $\nu_{17}$

### V.B.1-Allure générale du spectre

En raison de la complexité du spectre expérimental, l'identification des 360 transitions mesurées entre 1069 et 1078 cm<sup>-1</sup> a nécessité une simulation de l'allure des différentes sous-bandes prenant en compte à la fois la position des raies et leurs intensités relatives.

Nous reprendrons dans ce chapitre la convention déjà utilisée dans le troisième chapitre, qui consiste à appliquer au niveau fondamental l'indice " et au niveau excité l'indice '.

Dans chaque sous-bande, associée à une valeur de  $K''$ , la fréquence des raies de type Q ( $\Delta J=0$ ) est donnée, en négligeant la distorsion centrifuge, par [HER 45]:

$$\{1\} \quad \nu^Q = \nu_0 + [C'(1-2\zeta) - B'] \pm 2[C'(1-\zeta) - B''] K'' \\ + [(C' - B') - (C'' - B'')] K''^2 + [B' - B''] J''(J''+1)$$

où  $\zeta$  représente la composante du moment angulaire  $\ell$  (induit par le mouvement de vibration dégénéré) selon l'axe de symétrie de la molécule (interaction de Coriolis). Le signe supérieur s'applique quand  $\Delta K=+1$  et le signe inférieur quand  $\Delta K=-1$ .

L'écart entre deux raies de nombres respectifs  $J''$  et  $J''+1$  est égal à  $2(B'-B'')(J''+1)$ . Cet écartement progressif des raies donne aux branches Q un aspect caractéristique qui permet de les identifier dans les enregistrements. La mesure de l'écart en fréquence entre deux branches Q successives permettant d'accéder à la grandeur  $2[C'(1-\zeta) - B']$  et supposant les valeurs de  $B'$  et de  $B''$  voisines, nous disposons d'une valeur approchée des constantes  $C'$  et  $B'$ , permettant de calculer approximativement les fréquences des raies des différentes sous-bandes.

Le centre d'une sous-bande s'exprime par la relation:

$$\{2\} \quad \nu_0^{Q_{K''}} = \nu_0 + [C'(1-2\zeta) - B'] \pm 2[C'(1-\zeta) - B'] K'' \\ + [(C'-B') - (C''-B'')] K''^2$$

Les fréquences des transitions de type R ou P s'expriment à partir de  $\nu_0^{Q_K}$  par la relation:

$$\{3\} \quad \nu^{P,R} = \nu_0^{Q_{K''}} + (B'+B'') m + (B'-B'') m^2$$

où  $m=J''+1$  pour les transition de type R et  $m=-J''$  pour celles de type P.

L'intensité des raies rovibrationnelles s'exprime par la relation {4}[HER 45].

$$\{4\} \quad I(J'',K'') = C_v H_{J''K''} \frac{S_{I''K''}(2J''+1)}{Q} \exp\left(-\frac{E_{J''K''}}{k T_r}\right)$$

où  $C_v$  ne dépend que de l'état de vibration considéré

$S_{I''K''}$  est le terme de statistique de spin qui varie de la manière suivante avec  $K''$ , dans le cas du trioxane:

K"	0	3n±1	3n±3
S <sub>I"K"</sub>	24	40	48

$$\text{et } Q = \sum_{J'', K''} S_{I''K''} (2J''+1) \exp\left(\frac{-E_{J''K''}}{kT_r}\right)$$

$H_{J''K''}$  s'exprime, selon le type de transition, par les relations de Hönl-London [HER 45]:

$$\{5\} \quad \Delta J = +1 \quad H_{J''K''} = \frac{(J''+2\pm K'')(J''+1\pm K'')}{(J''+1)(2J''+1)}$$

$$\{6\} \quad \Delta J = 0 \quad H_{J''K''} = \frac{(J''+1+K'')(J''\mp K'')}{J''(J''+1)}$$

$$\{7\} \quad \Delta J = -1 \quad H_{J''K''} = \frac{(J''+1\mp K'')(J''\mp K'')}{J''(2J''+1)}$$

$$\text{et } E_{J''K''} = B''J''(J''+1) + (C''-B'')K''^2$$

Le calcul des intensités relatives des transitions fait intervenir la température de rotation  $T_r$ . La méthode de détermination de  $T_r$  présentée au troisième chapitre, qui consiste à mesurer le rapport entre les intensités de deux raies voisines d'une même branche Q, ne peut être appliquée au trioxane puisque les raies que nous avons observées ont des intensités voisines ne permettant pas le calcul précis de  $T_r$ .

Nous avons donc préféré rendre compte des intensités relatives de toutes les raies de plusieurs branches Q en utilisant la relation {4}. Par exemple, l'allure des intensités des raies de la branche  $Q_{(K=0)}$  (figure V.2) est reproduite de manière satisfaisante en prenant  $T_r$  de l'ordre de 80 Kelvin. Après avoir renouvelé cette démarche sur plusieurs branches Q, nous avons adopté, comme valeur moyenne,  $T_r=50$  Kelvin.

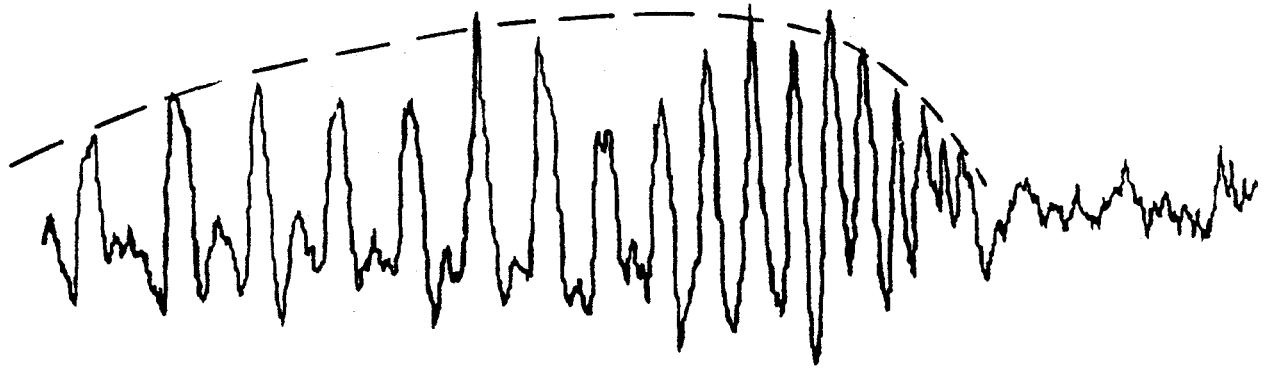


Fig V.2 branche  $Q_{(K=0)}$  et son profil d'intensité calculé pour  $T_r=80$  K

Le spectre synthétique, décomposé en sous-bandes caractérisées par  $K''$  et l'écart  $\Delta K=K'-K''$  est représenté en figure V.3, qui donne également l'ensemble du spectre, comprenant toutes les sous-bandes superposées. La valeur de  $2(C'(1-\zeta) - B')$  qui représente l'écart en fréquence entre deux sous-bandes est approximativement égale à la moitié de l'écart entre deux raies de  $J$  consécutifs de type P ou R d'une même sous-bande. Cette coincidence entraîne le regroupement des raies P et R par "paquets" ayant l'aspect de branches Q.

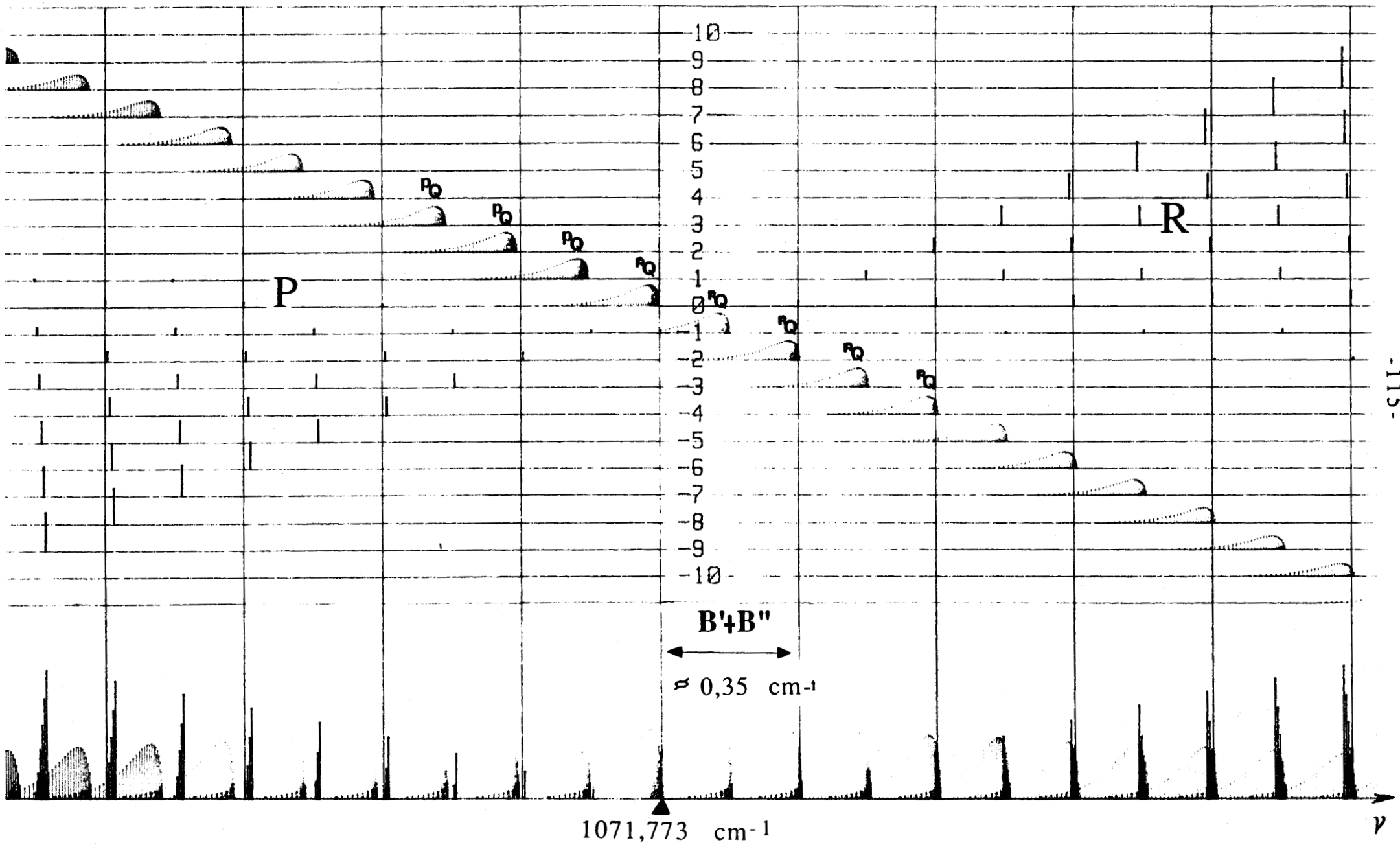
La superposition des branches Q avec les raies de type P ou R entraîne une grande densité spectrale. Il est clair que l'interprétation d'un tel spectre a été facilitée par l'utilisation d'un jet supersonique.

A titre d'exemple, la figure V.4 montre l'enregistrement, en jet supersonique planaire, de la branche  $Q_{(K=0)}$  (a), comparé au même enregistrement en cellule à température ambiante (b). Si les transitions visibles sur l'enregistrement (b) étaient vraiment des raies individuelles, on pourrait certainement les identifier, mais la comparaison entre (a) et (b) montre que les structures vues en (b) sont souvent le résultat du recouvrement de plusieurs raies, dont certaines se rapportent à des transitions vers des niveaux élevés. Le spectre (a) montre l'intérêt du jet, qui permet l'obtention d'un spectre où apparait clairement l'allure attendue pour la branche  $Q_{(K''=0)}$ .



l'espectre symétrique de la bande  $\nu_1$   
 (l'exposant R correspond à  $\Delta K=+1$  et l'exposant P à  $\Delta K=-1$ )

K $\Delta$ K





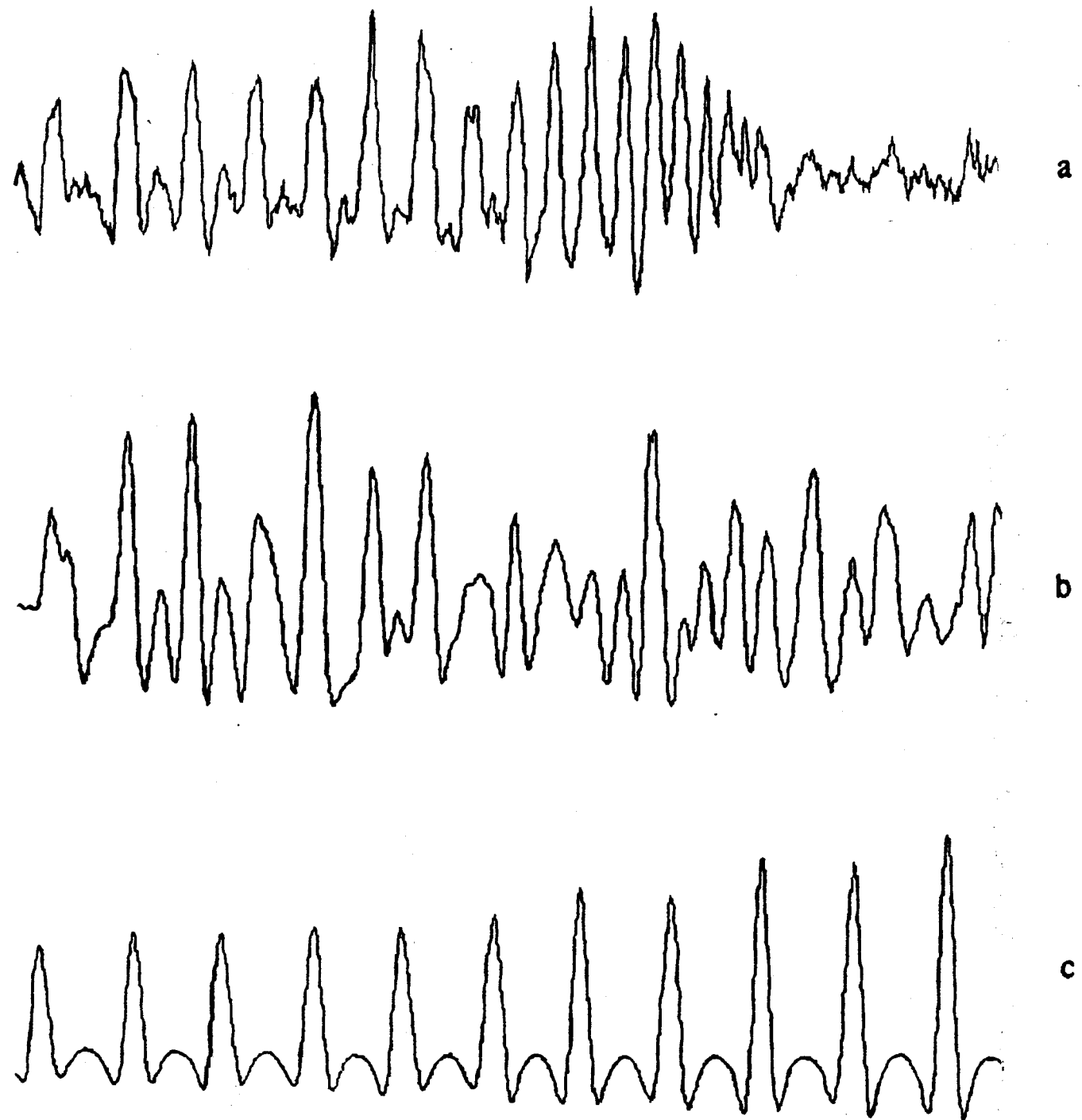


Fig V.4 Enregistrement de la branche  $Q_{(K=0)}$   
en jet planaire (a) et en cellule (b) ( $T=298$  K)  
En (c) sont représentées les franges de calibration

## V.B.2-IDENTIFICATION DU SPECTRE

La détermination du nombre  $J$  associé à chaque raie de type  $Q$  est effectuée en ajustant les fréquences expérimentales aux valeurs calculées par une fonction polynomiale en  $J(J+1)$ . Cette procédure n'est pas utilisable dans le cas des raies de type  $R$  et  $P$  regroupées à l'intérieur d'un même "paquet", puisque l'écart en fréquence entre ces raies, exprimé en  $\{3\}$  dépend à la fois de  $J$  et de  $K$ .

Comme il apparaît sur le spectre synthétique, les raies de type  $P$  ou  $R$  pour lesquelles  $J=K$  sont les premières de chaque "paquet". Leurs fréquences ne dépendent plus que d'un seul paramètre et peuvent donc être insérées dans une procédure analogue. Cette série de raies converge vers le centre de la bande, où la raie de type  $R$  d'état  $J=K=0$  coïncide avec la raie d'état  $J=0$  d'une branche  $Q$ . A partir de cette raie, tous les "paquets" de type  $P$  (du côté des hautes fréquences par rapport au centre de bande) et de type  $R$  (du côté des basses fréquences) peuvent alors être identifiées.

## V.B.3-DETERMINATION DES CONSTANTES MOLECULAIRES

A ce stade de l'identification du spectre, disposant d'un nombre suffisant de raies avec leur nombres  $J$  et  $K$  respectifs, il est possible de déterminer les constantes de l'état vibrationnel excité en se servant d'un programme de régression multiple [GAD 89].

### V.B.3.a-Expression des niveaux d'énergie

La méthode de perturbation, développée par Amat et col [AMA 71], permet d'exprimer l'énergie rovibrationnelle du niveau fondamental de vibration et celle du premier niveau excité en fonction des constantes de distorsion centrifuge de la molécule [HER 82]. Nous supposons qu'aucune interaction n'existe entre  $\nu_{17}$  et les autres états vibrationnels voisins, le plus proche étant situé à plus de  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour le niveau fondamental:

$$E_0 = B''J''(J''+1) + (C''-B'')K''^2 - D''_J J''^2(J''+1)^2 - D''_{JK} J''(J''+1)K''^2 \\ + H''_J J''^3(J''+1)^3 + H''_{JK} J''^2(J''+1)^2 K''^2 + H''_{JKJ''} J''(J''+1)K''^4 \quad \{8\}$$

et pour le niveau  $\nu_{17} = 1$ :

$$E(\nu_{17} = 1) = B'J'(J'+1) + (C'-B')K'^2 - 2C'\zeta K'\ell - D'_J J'^2(J'+1)^2 \\ - D'_{JK} J'(J'+1)^2 K'^2 + \eta_J J'(J'+1)K'\ell + \eta_K K'^3 \ell + H'_J J'^3(J'+1)^3 \\ + H'_{JK} J'^2(J'+1)^2 K'^2 + H'_{KJ} J'(J'+1)K'^4 \\ - 4 q_{12}^2 \frac{((2 K'\ell+1) [J'(J'+1)-K'\ell(K'\ell+1)])}{(C'-B'+2C'\zeta)} \quad \{a\}$$

$$-(-1)^{\Delta J} q/2 J'(J'+1) \quad \text{si } K'\ell=1 \quad \{b\}$$

$$+ q^2/16 \frac{[J'(J'+1)-K'\ell(K'\ell-1)] [J'(J'+1)-(K'\ell-1)(K'\ell-2)]}{(C'-B'-C'\zeta)(K'\ell-1)} \\ \{c\} \\ \text{si } K'\ell \neq 1 \quad \{9\}$$

où  $J'=J''+\Delta J$  et  $K'=K''+\Delta K$ .

Les règles de sélection sont  $\Delta J= 0, \pm 1$  and  $\Delta K= \Delta \ell= \pm 1$ .

• Le terme  $q_{12}$ , dans la formule {9}, provient du calcul de l'interaction entre les niveaux  $|\ell, K\rangle$  et  $|\ell \pm 2, K \mp 1\rangle$ . Un calcul de perturbation au second ordre donne un terme correctif à l'énergie, exprimé en {a}.

•  $q$  est la constante de dédoublement  $\ell$  définie par Oka [OKA 64]. L'interaction de type  $q$  est traitée dans le cas général ( $K\ell \neq 1$ ) par un calcul de perturbation au second ordre, dont le résultat apparait en {c}.

Dans le cas particulier de  $K\ell=1$ , il existe une interaction entre les niveaux  $K=\ell=1$  et  $K=\ell=-1$ . Cette interaction lève la dégénérescence du niveau  $K\ell=1$ , de symétrie  $A_1+A_2$ , qui se dédouble en deux niveaux  $A_1$  et  $A_2$  [WLO 85], de la manière suivante (Fig V.5):

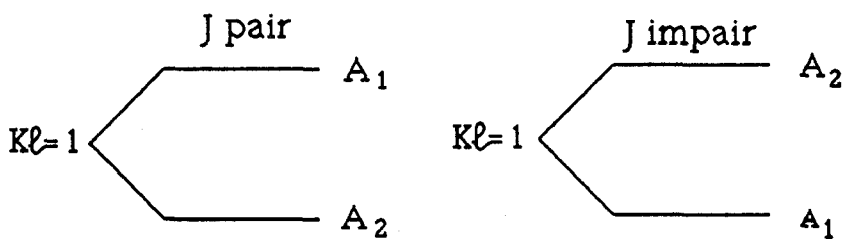


Fig V.5

### V.B.3.b-Diagrammes d'énergie

Les transitions entre le niveau fondamental et le niveau  $V_{17}=1$  sont données figure V.6, pour des valeurs de  $K''$  variant de 0 à 4 [HER 45]. En accord avec la théorie des groupes, les seules transitions permises sont les suivantes:

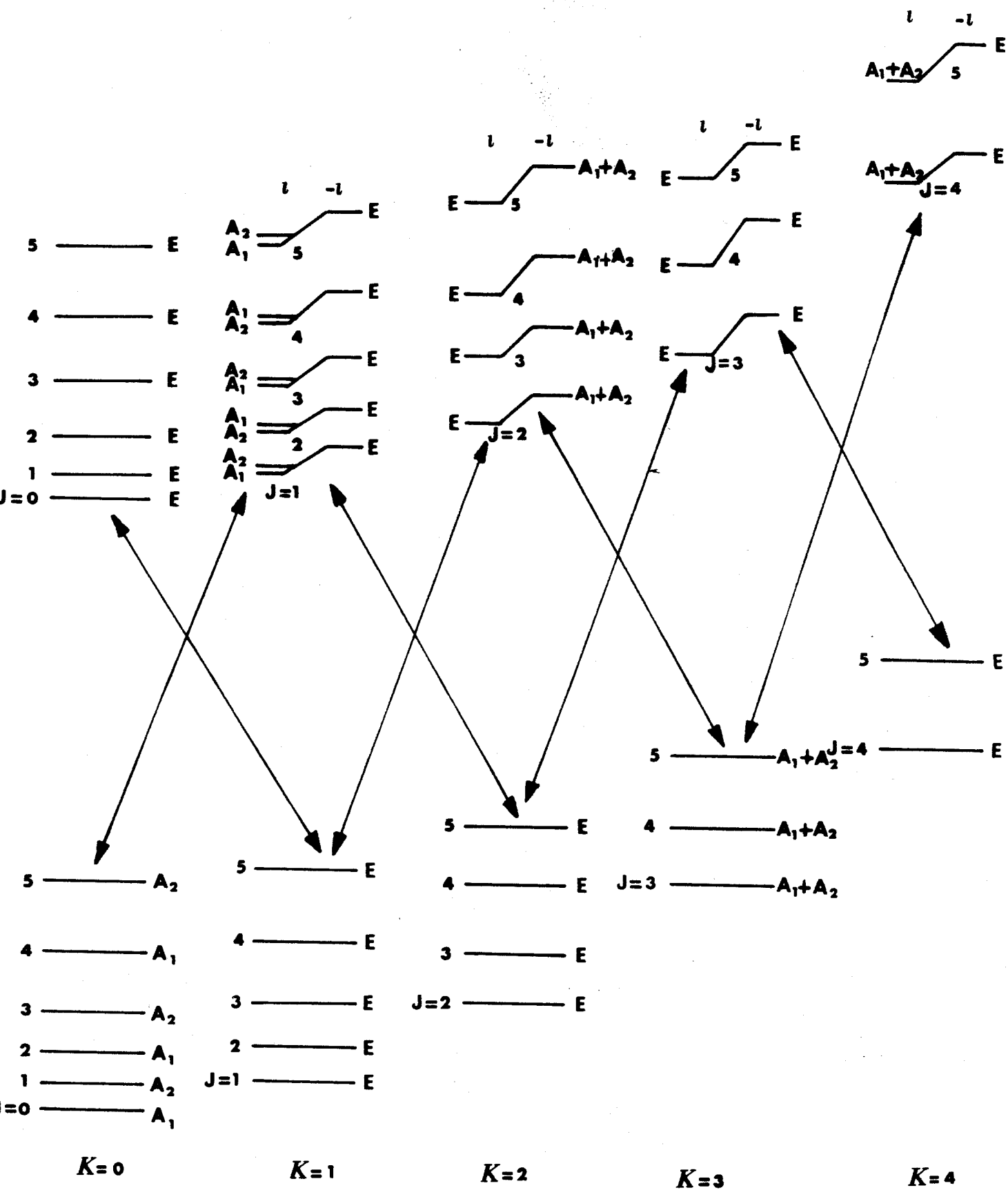


Fig V.6 Diagramme des transitions rovibrationnelles entre le fondamental et le niveau  $V_{17}=1$

- Entre un niveau de symétrie  $A_1$  et un autre de symétrie  $A_2$ .
- Entre deux niveaux de symétrie E.

Le dédoublement des niveaux provoqué par l'interaction de type q n'entraîne pas de dédoublement des transitions, en vertu des règles de sélection évoquées précédemment. Ceci est illustré sur les figures V.7 et V.8 se rapportant respectivement aux transitions de type Q et à celles de type R ou P.

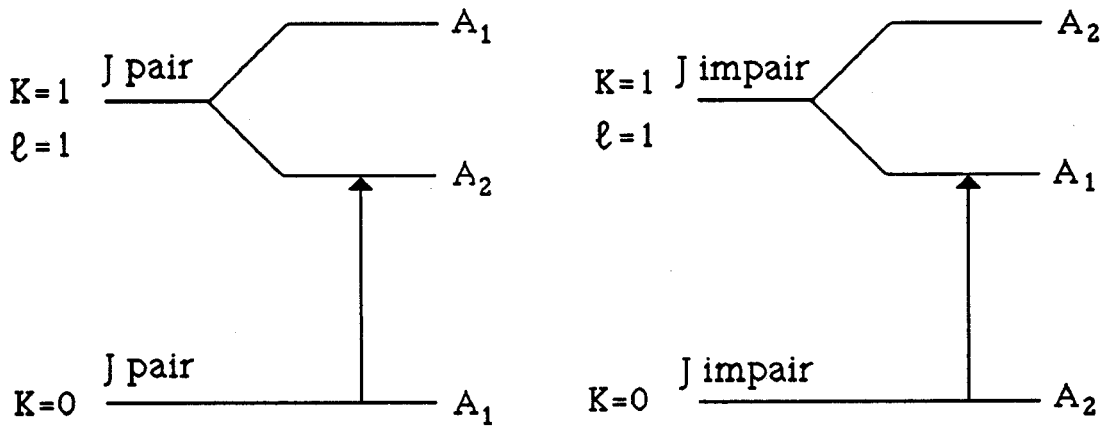


Fig V.7

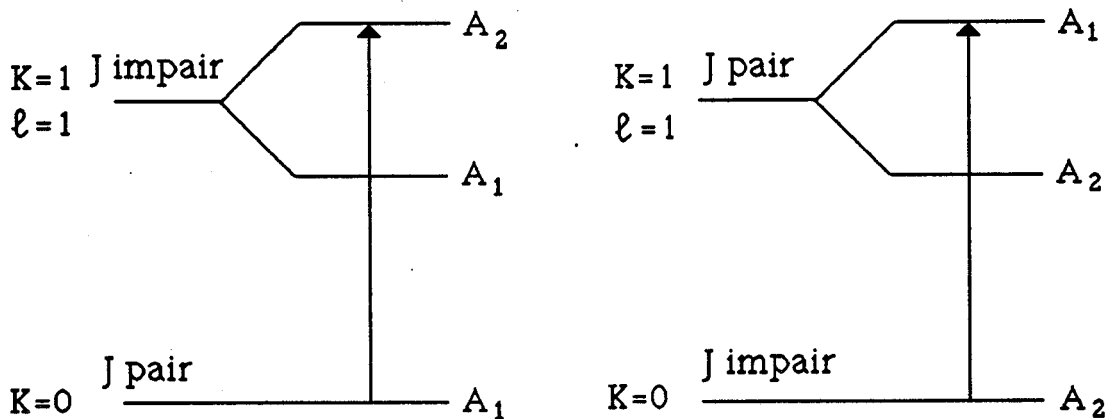


Fig V.8



Le seul effet de ce dédoublement est un décalage global en fréquence des raies dont l'expression est donnée en {b}. Lors de la procédure de moindres carrés, les fréquences expérimentales sont pondérées en fonction de la précision estimée des raies de calibration absolue (en l'occurrence  $C_2H_4$  et OCS). Les fréquences des raies identifiées sont reportées en annexe. L'écart-type obtenu à l'issue du calcul d'interpolation est satisfaisant:  $\sigma = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Notons qu'une déviation systématique a été observée entre les fréquences calculées et les fréquences mesurées des raies pour lesquelles la calibration a été réalisée à partir de raies de  $C_2H_4$ . Ce phénomène est dû à la faible précision de ces raies, de  $2 \cdot 10^{-3}$  à  $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , alors que la précision des raies d'OCS est meilleure que  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

### V.B.3.c-Les constantes de l'état $V_{17}=1$

Les paramètres de l'état fondamental de vibration  $V=0$  proviennent de mesures dans le domaine microonde [GAD 89]. Nous les avons utilisées comme paramètres constants dans le programme de moindres carrés. Ces paramètres ainsi que ceux de l'état  $V_{17} = 1$ , issus du calcul, sont donnés dans le tableau V.1.

Constantes	$v=0$	$v_{17}=1$
B (MHz)	5273.25767(20)	5268.0029(40)
$D_J$ (kHz)	1.34622(34)	1.3520(45)
$D_{JK}$ (kHz)	-2.0243(15)	-1.915(25)
$H_J$ (Hz)	0.00118(10)	
$H_{JK}$ (Hz)	-0.00430(40)	
$H_{KJ}$ (Hz)	0.0031(10)	
$\eta_J$ (kHz)		-3.61(20)
$D_K - \eta_K/4$ (Hz)		43(18)
$C'-B'-C'\zeta$ (MHz)		2680.602(47)
$(C'-B')-(C''-B'')$ (kHz)		2202(10)
q (MHz)		-4.7452(46)
$v_{0+} (C'-B'-2C'\zeta)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		1071.773370(27)

Tab V.1

Les constantes  $B$ ,  $D_J$  et  $D_{JK}$  ont des valeurs similaires dans l'état fondamental et l'état excité. Nous n'avons donc pas observé de résonance de Coriolis ou de Fermi, justifiant l'hypothèse de départ.

Il ne nous a pas été possible de déterminer les trois constantes sextiques de distorsion centrifuge  $H'_J$ ,  $H'_{JK}$  et  $H'_{KJ}$  à cause de leur importante corrélation avec les mêmes constantes de l'état fondamental. Elles ont donc été fixées à leur valeur dans cet état. La constante  $q$  calculée est du même ordre de grandeur que sa valeur estimée de manière empirique par la relation {10} [GOR 84]:

$$\{10\} \quad q = \frac{-2,6 B^2}{\omega} = -2,2 \text{ MHz}$$

Par ailleurs, les constantes  $q_{12}$ ,  $\eta_K$  et  $q^2/C'-B'-C'\xi$  ne sont pas déterminables, du fait de leur faible valeur. En particulier, la valeur de  $q^2/C'-B'-C'\xi$ , donnée par la procédure de moindre carré, est de l'ordre de 9 kHz et est bien inférieure à l'incertitude expérimentale (10 à 30 MHz).

# CONCLUSION



Lors de la caractérisation d'un jet supersonique par spectroscopie infrarouge, nous avons observé l'évolution de la température de rotation ainsi que celle de la largeur et de la forme des raies d'absorption de l'ammoniac. Les résultats obtenus sont en bon accord avec la modélisation théorique du jet et nous ont permis d'évaluer les dimensions de la zone d'expansion du gaz dans la chambre de détente. L'effet de la dilution par un gaz porteur sur les différents paramètres qui caractérisent le jet a également été étudié.

Le jet supersonique planaire, que nous avons mis au point, possède des qualités de résolution et de sensibilité bien supérieures à celles d'un jet axial. Il s'est avéré particulièrement bien adapté à l'étude à haute résolution du spectre de molécules lourdes comme le trioxane. La mesure de plus de 300 raies de la bande  $\nu_{17}$  a permis de déterminer un jeu de paramètres moléculaires décrivant le spectre avec une précision meilleure que  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit de la première étude à haute résolution de cette molécule.

Il est donc intéressant de continuer dans cette voie en étudiant notamment des molécules lourdes à base de cycles carbonés telles que le naphthalène, l'anthracène ou le phénanthrène. Ces molécules présentent en effet un intérêt en spectroscopie et en dynamique intramoléculaire et excitent aussi l'intérêt des astronomes qui cherchent à interpréter les "bandes infrarouges non identifiées".

Du point de vue expérimental, la stabilisation en fréquence du spectromètre à diodes laser, prévue pour l'année 1992, devrait permettre d'accroître la précision des mesures en fréquence qui est un critère décisif dans l'interprétation de spectres denses.

Il sera également nécessaire d'améliorer la fiabilité du jet planaire chauffé, notamment en ce qui concerne la bonne tenue en température des pièces mobiles comme les membranes en silicone. A cet effet, nous développons actuellement un dispositif d'injection où les membranes sont remplacées par un soufflet métallique spécialement conçu pour permettre l'injection du gaz jusqu'à une fréquence de l'ordre de 50 Hz.

# BIBLIOGRAPHIE





- [HER 45] G. Herzberg Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules D. Van Nostrand Company Princeton (1945)
- [STA 57] A.T. Stair et J. Rud Nielsen J. Chem. Phys. 27,402 (1957)
- [HAL 62] R.N. Hall, G.E. Fenner et J.D. Kingsley Phys. Rev. Lett. 9,366 (1962)
- [SIB 63] Sibulkin AIAA J. 1,1452 (1963)
- [OKA 64] T. Oka, K. Tsuchita, S. Iwata et Y. Morino Bull. Chem. Soc. Japan 37,4 (1964)
- [AND 65] J.B. Anderson et J.B. Fenn The Physics of Fluids 8,780 (1965)
- [BES 65] J.M. Besson, J.F. Butler et A.R. Calawa Appl. Phys. Lett. 7,206 (1965)
- [ASH 66] H. Ashkenas et F.S. Sherman Rarefied gas dynamics Vol. 2 (1966)
- [BUT 66]<sup>a</sup> J.F. Butler, A.R. Calawa, T.C. Harman Appl. Phys. Lett. 9,427 (1966)
- [BUT 66]<sup>b</sup> J.F. Butler et A.R. Calawa "Physics of quantum electronics" Mac Graw Hill New-York (1966)
- [KOB 66] M. Kobayashi, S. Iwamoto et H. Tadokoro J. Chem. Phys. 44,922 (1966)
- [MIL 66] D.R. Miller et R.P. Andres J. Chem. Phys. 46(9),3418 (1966)
- [SMI 66] W.V. Smith et P.P. Sorokin "The laser" Mac Graw Hill New-york (1966)
- [OKA 67] T. Oka J. Chem. Phys. 47,5410 (1967)
- [HIN 69] E.D. Hinckley et C. Freed Phys. Rev. Lett. 23,277 (1969)
- [BEL 70] J. Bellet, J.M. Colmont et J. Lemaire J. Mol. Spec. 34,190 (1970)
- [CAM 70] R. Campargue -Thèse d'état- Paris (1970)
- [GOL 70] D. Golomb et R.E. Good J. Chem. Phys. 52(3),1545 (1970)
- [AMA 71] G. Amat, H. N. Nielsen In " Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules" Dekker New-York (1971)
- [COL 75] J.M. Colmont J. Mol. Spec. 58,220 (1975)
- [KRO 75] H.W. Kroto Molecular Rotation Spectra (John Wiley et sons) London (1975)

- [SMA 75] R.E. Smalley, L. Wharton et D.H. Levy *J. Chem. Phys.* **63**(11),4977 (1975)
- [GEN 77] W.R. Gentry et C.F. Giese *J. Chem. Phys.* **67**,5389 (1977)
- [JEN 77] D.E. Jennings et J.J. Hillman *Rev. Sci. Instrum.* **48**,1568 (1978)
- [BEY 78] A.E. Beylich et Z. Flugwiss *Weltraumforst* **3**,48 (1978)
- [REI 78] J. Reid, J. Schewchum et B.K. Ganside *Appl Opt* **17**,300 (1978)
- [GIA 79] M. Giat Thèse d'état Université de Paris VI p.35 (1979)
- [COL 80] J.M. Colmont *J. Mol. Spec.* **80**,166 (1980)
- [FRE 80] C. Freed, L.C. Brady et R.G. O'Donnel *IEEE J. of Quantum Electronics* **QE16**,1195 (1980)
- [LEV 80] D.H. Levy *Ann. Rev. Phys. Chem.* **31**,197 (1980)
- [AMI 81] A. Amirav, U. Eveyg et J.Jortner *Chem. Phys. Lett.* **83**(1),1 (1981)
- [BAL 81] T.J. Balle et W.H. Flygare *Rev. Sci. Instrum.* **52**(1),33 (1981)
- [BEI 81] H.C.W. Beijerinck et N.F. Good *Physica* **111** C,327 (1981)
- [DAN 81] D. Dangoisse, J. Wascot et J.M. Colmont *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **2**,1177 (1981)
- [DUP 81] G. Dupeyrat *Rarefied Gas Dynamics* **74**,812 (1981)
- [HAG 81] O.F. Hagena *Surf. Sci.* **106**,101 (1981)
- [SNA 81] D.L. Snavely, S.D. Colson et K.B. Wilberg *J. Chem. Phys.* **74**(12),6975 (1981)
- [BAL 82] G. Baldacchini, S. Marchetti et V. Montelatici *Chem. Phys. Lett.* **91**,423 (1982)
- [CAM 82] D. Boscher, D. Goffe et R. Campargue *Revue du Cethedec Ondes et Signal NS82-2* (1982)
- [HER 82] F. Herlemont, J. Fleury, J. Lemaire et J. Demaison *J. Chem. Phys.* **76**,4705 (1982)
- [MIL 82] R.E. Miller *Rev. Sci. Instrum.* **53**,1719 (1982)
- [REI 82] J. Rei, J. Shewehum, B.K. Ganside et E.A. Balbik *App. Opt.* **17**,300 (1982)
- [SUL 82] M. Sulkes, C. Jouvét et S.A. Rice *Chem. Phys. Lett.* **87**(6),515 (1982)
- [CHA 83] P.K. Chakraborti, V.B. Kartha et P.N. Bajaj *Chem. Phys. Lett.* **101**(4),397 (1983)

- [DE W 83] H. G. M. De Witt, J. C. Van Miltenburg et C. G. De Kruif  
J. Chem. Thermodynamics 15,651 (1983)
- [LUI 83] G. Luijks, J. Reuss et S. Stolte Chem. Phys. Lett. 94,48  
(1983)
- [MIZ 83] Y. Mizugai et H. Kuze Appl. Phys. B32,43 (1983)
- [PAR 83] D.L. Partin Appl. Phys. Lett. 13,96 (1983)
- [GAV 84] M. Gaveau, D. Boscher et J.P. Martin Chem. Phys. Lett.  
107,31 (1984)
- [GOR 84] W. Gordy et R.L. Cook in "Microwave Molecular Spectra"  
John Wiley New-York (1984)
- [GUD 84] C. S. Gudeman et R. J. Saykally Ann. Rev. Phys. Chem.  
35,387 (1984)
- [JEN 84] D.E. Jennings Appl. Opt. 23,1299 (1984)
- [LEV 84] D. Levy Pour la science Avril 84,84
- [POY 84] R.L. Poynter et J.S. Margolis Mol. Phys. 51,383 (1984)
- [VEE 84] K. Veeken et J. Reuss Appl. Phys. B34,149 (1984)
- [DAV 85] P.B. Davies et A.J. Morton Infrared Phys. 25(1,2),215  
(1985)
- [VEE 85] K. Veeken et J. Reuss Appl. phys. B38,117 (1985)
- [WLO 85] G. Wlodarczak Thèse de 3<sup>e</sup> cycle de l'université de Lille1  
(1985)
- [CAS 86] A. W. Castelman et R. G. Keese Chem. Rev. 86,589  
(1986)
- [CEL 86] F. G. Celi et K. C. Janda Chem. Rev. 86,507 (1986)
- [GUE 86] G. Guelachvili et K.N. Rao Handbook of Infrared  
Standards Aca. Press (1986)
- [LEG 86] A. C. Legon et D. J. Millen Chem. Rev. 86,635 (1986)
- [DAM 87] N. Dam et J. Reuss Chem. Phys. Lett. 136(1),73 (1987)
- [MIL 88] R. E. Miller Science 240,447 (1988)
- [SNE 88] M. Snels et G. Baldacchini Appl Phys B47,277 (1988)
- [BAJ 89] P.N. Bajaj et R.K. Talurka J. Mol. Struct. 194,117 (1989)
- [DAM 89] N. Dam et J. Reuss Appl. Phys. B49,39 (1989)
- [GAD 89] J. Gadhi, G. Wlodarczak, D. Boucher et J. Demaison J. Mol.  
Spec. 133, 406 (1989)
- [MIT 89] D.L. Mitchell, R.P. Lin et K.A. Anderson Adv. Space Res.  
9(2),35 (1989)

- [LID 91] M. Lida, Y. Ohshima et Y. Endo J. Chem. Phys. **94**(11),6989 (1991)
- [PET 91] D. Petitprez Thèse de doctorat de l'université de Lille1 (1991)
- [TAN 91] T.L. Tan, E.C. Looi et K.T. Lua J. Mol. Spec. **149**,425 (1991)
- [WAN 91] Z. Wang, M. Eliades et K. Carrar Rev. Sci. Inst. **62**(1),21 (1991)

**ANNEXE**

## The Infrared Spectrum of Trioxane in a Supersonic Slit Jet

J-F. HENNINOT, H. BOLVIN, J. DEMAISON, AND B. LEMOINE

*Université de Lille I, Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S.,  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Infrared diode laser absorption spectroscopy in a slit supersonic jet has been used to study the  $\nu_{17}$  perpendicular band of trioxane. The supersonic jet was generated by flowing argon over heated liquid trioxane and by expanding the mixture through a heated nozzle into a stainless steel chamber. The spectral simplification due to rotational cooling greatly facilitated the analysis of the spectrum, revealing the structure of the  $Q$  branches. Three hundred and sixty transitions were measured from 1069 to 1078  $\text{cm}^{-1}$  with a precision of  $10^{-4} \text{cm}^{-1}$ . Using the molecular constants of the ground state previously obtained from millimeter-wave spectroscopy, a least-squares analysis of the observed spectrum led to the determination of the molecular constants in the  $\nu_{17}$  state and of the band origin. © 1992 Academic Press, Inc.

### INTRODUCTION

1,3,5-Trioxane is an oblate symmetric top belonging to the  $C_{3v}$  group. Only very low resolution infrared spectra of trioxane are known; a complete assignment of the 17 active fundamental vibrational frequencies of trioxane was first obtained by Stair and Rud Nielsen (1): vibrations of species  $A_1$  give rise to parallel-type infrared bands, those of species  $E$  to perpendicular infrared bands, and vibrations of species  $A_2$  are inactive in the infrared. The symmetry species of the observed bands were determined from the band shape of the spectrum in gas phase.

The assignment of the observed bands was confirmed by the study of the polarized spectra of the crystal and by the calculation of the normal vibrations of the free molecule (2).

On the other hand, the microwave spectrum of this molecule is well known and was first studied by Oka *et al.* (3). Colmont and co-workers analyzed the excited states below 850  $\text{cm}^{-1}$  (4-7) and the submillimeter spectrum was measured in the ground state and in the two lowest-lying excited states (8).

Laser emission in the submillimeter and the near millimeter ranges were obtained when trioxane was optically pumped by a  $\text{CO}_2$  laser in the  $\nu_3$  excited state at 977  $\text{cm}^{-1}$  (9). In the present work, we measured and assigned 360 lines of the  $\nu_{17}$  perpendicular band centered near 1071.77  $\text{cm}^{-1}$ .

### EXPERIMENTAL DETAILS

This study was performed by using a supersonic slit jet associated with a diode laser spectrometer (Spectra Physics, Inc.). The slit jet expanded perpendicular to the axis of a cylindrical stainless steel vacuum chamber fitted with a 6000-liter  $\text{sec}^{-1}$  diffusion pump (Leybold-Heraeus) which was backed by a mechanical pump (60  $\text{m}^3/\text{hr}$ ). When the slit is closed, the pressure is about  $10^{-5}$  mbar and reaches  $10^{-3}$  mbar in flow. The slit device is a modified engine injector (Nissan). Details of the nozzle system are shown in Fig. 1.

001

0022-2852/92 \$3.00

Copyright © 1992 by Academic Press, Inc.  
All rights of reproduction in any form reserved.

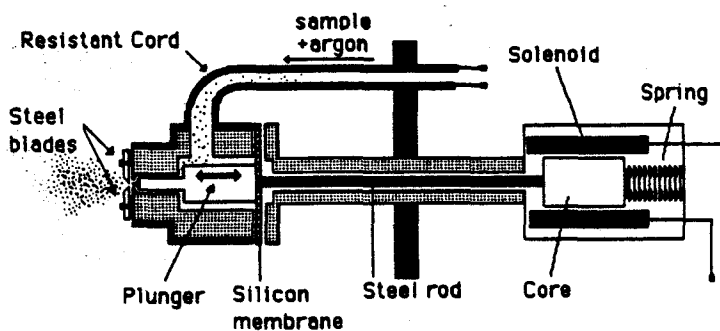


FIG. 1. Slit jet device.

Two iron blades, screwed on the body of the injector, compose the slit, which is 10  $\mu\text{m}$  wide and 4 mm long. This device is closed by a valve, connected by a long rod (about 15 cm) to the plunger of the modified injector. The plunger is set in motion by a solenoid. Isolating the solenoid by a rod is necessary to avoid its destruction by the heating of the injector, which is performed by wrapping a resistant cord around it. Several thermistors allow the control of the temperature in different parts of the device.

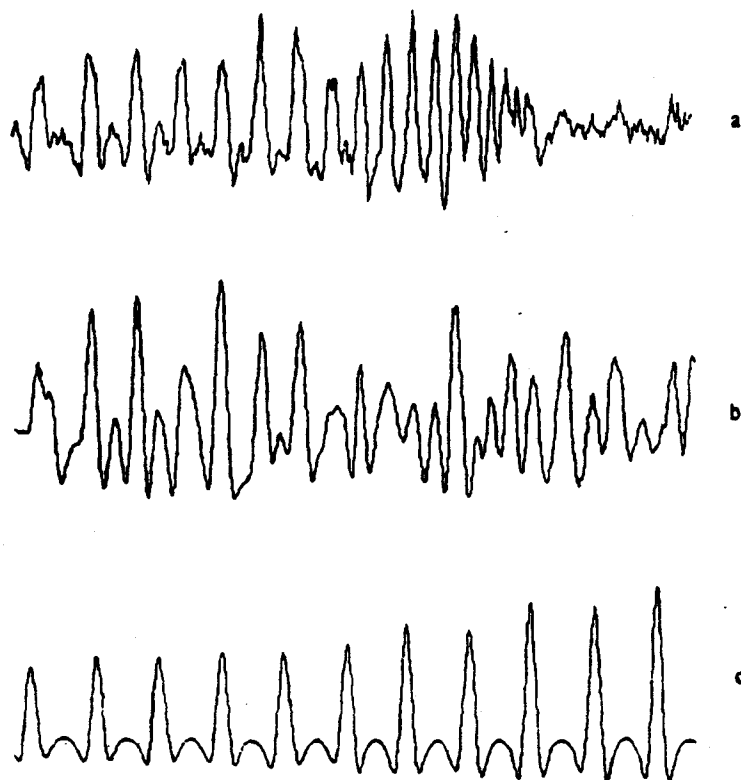
FIG. 2. A part of the  $^4Q_0$  branch, (a) in a cold slit jet; (b) in a cell at room temperature; (c) étalon fringes.

TABLE I  
Experimental and Calculated Infrared Transition Wavenumbers of Trioxane (cm<sup>-1</sup>)

J	K	$\Delta J$	$\Delta k$	exp	ec	J	K	$\Delta J$	$\Delta k$	exp	ec	J	K	$\Delta J$	$\Delta k$	exp	ec
19	19	-1	-1	1068.45391	36	23	10	0	1	1069.89458	-49	22	1	0	-1	1071.86796	-1
18	17	-1	-1	1068.44902	19	24	10	0	1	1069.88615	-40	8	2	0	-1	1072.11875	1
17	15	-1	-1	1068.44452	20	25	10	0	1	1069.87703	-63	9	2	0	-1	1072.11564	3
16	13	-1	-1	1068.44031	29	26	10	0	1	1069.86814	-27	10	2	0	-1	1072.11223	10
15	11	-1	-1	1068.43611	17	28	10	0	1	1069.84948	68	12	2	0	-1	1072.10425	8
14	9	-1	-1	1068.43236	30	29	10	0	1	1069.83920	75	13	2	0	-1	1072.09956	-12
13	7	-1	-1	1068.42867	26	22	8	0	1	1070.25829	14	14	2	0	-1	1072.09479	-7
12	5	-1	-1	1068.42510	12	24	8	0	1	1070.24166	23	15	2	0	-1	1072.08983	12
18	18	-1	-1	1068.63041	28	25	8	0	1	1070.23273	21	16	2	0	-1	1072.08406	-18
17	16	-1	-1	1068.62554	20	11	7	0	1	1070.50191	-7	18	2	0	-1	1072.07225	-8
16	14	-1	-1	1068.62096	20	12	7	0	1	1070.49771	-5	19	2	0	-1	1072.06590	0
15	12	-1	-1	1068.61654	15	13	7	0	1	1070.49314	-4	20	2	0	-1	1072.05912	-3
14	10	-1	-1	1068.61226	3	14	7	0	1	1070.48871	47	21	2	0	-1	1072.05212	2
13	8	-1	-1	1068.60853	23	15	7	0	1	1070.48301	6	22	2	0	-1	1072.04481	6
12	6	-1	-1	1068.60494	36	16	7	0	1	1070.47704	-26	23	2	0	-1	1072.03719	10
11	4	-1	-1	1068.60132	23	17	7	0	1	1070.47104	-25	7	3	0	-1	1072.30048	-23
17	17	-1	-1	1068.80661	10	18	7	0	1	1070.46469	-23	8	3	0	-1	1072.29764	-28
16	15	-1	-1	1068.80167	3	19	7	0	1	1070.45806	-12	9	3	0	-1	1072.29449	-28
15	13	-1	-1	1068.79725	26	20	7	0	1	1070.45098	-11	10	3	0	-1	1072.29113	-16
14	11	-1	-1	1068.79272	17	9	6	0	1	1070.68715	-9	11	3	0	-1	1072.28708	-38
13	9	-1	-1	1068.78840	7	10	6	0	1	1070.68362	-10	12	3	0	-1	1072.28302	-26
12	7	-1	-1	1068.78446	13	11	6	0	1	1070.67968	-17	13	3	0	-1	1072.27842	-35
11	5	-1	-1	1068.78079	24	12	6	0	1	1070.67556	-6	15	3	0	-1	1072.26868	-5
10	3	-1	-1	1068.77724	24	13	6	0	1	1070.67100	-4	16	3	0	-1	1072.26310	-11
16	16	-1	-1	1068.98273	6	15	6	0	1	1070.66070	-10	17	3	0	-1	1072.25744	9
15	14	-1	-1	1068.97763	-11	16	6	0	1	1070.65499	-15	18	3	0	-1	1072.25105	-11
14	12	-1	-1	1068.97301	0	17	6	0	1	1070.64894	-18	19	3	0	-1	1072.24442	-23
13	10	-1	-1	1068.96850	-1	18	6	0	1	1070.64257	-17	20	3	0	-1	1072.23766	-15
12	8	-1	-1	1068.96421	-1	19	6	0	1	1070.63580	-20	8	4	0	-1	1072.47687	-38
11	6	-1	-1	1068.96023	7	20	6	0	1	1070.62867	-22	9	4	0	-1	1072.47390	-20
10	4	-1	-1	1068.95657	25	21	6	0	1	1070.62130	-12	10	4	0	-1	1072.47010	-51
15	15	-1	-1	1069.15860	-3	22	6	0	1	1070.61345	-13	11	4	0	-1	1072.46648	-29
14	13	-1	-1	1069.15359	-3	25	6	0	1	1070.58785	2	12	4	0	-1	1072.46240	-18
13	11	-1	-1	1069.14901	18	26	6	0	1	1070.57851	1	13	4	0	-1	1072.45788	-18
12	9	-1	-1	1069.14444	18	27	6	0	1	1070.56884	5	14	4	0	-1	1072.45297	-22
11	7	-1	-1	1069.14010	19	11	5	0	1	1070.85771	-15	15	4	0	-1	1072.44778	-20
10	5	-1	-1	1069.13592	13	12	5	0	1	1070.85370	7	16	4	0	-1	1072.44224	-19
9	3	-1	-1	1069.13167	-22	13	5	0	1	1070.84902	-2	17	4	0	-1	1072.43648	-6
14	14	-1	-1	1069.33433	-5	14	5	0	1	1070.84419	9	18	4	0	-1	1072.42998	-34
13	12	-1	-1	1069.32920	-10	17	5	0	1	1070.82683	-26	19	4	0	-1	1072.42345	-31
12	10	-1	-1	1069.32436	-9	18	5	0	1	1070.82058	-12	20	4	0	-1	1072.41653	-34
11	8	-1	-1	1069.31973	-8	19	5	0	1	1070.81376	-18	21	4	0	-1	1072.40944	-21
10	6	-1	-1	1069.31523	-17	20	5	0	1	1070.80664	-17	22	4	0	-1	1072.40201	-10
13	13	-1	-1	1069.50973	-19	21	5	0	1	1070.79906	-26	8	7	0	-1	1073.01628	14
12	11	-1	-1	1069.50459	-19	22	5	0	1	1070.79145	0	9	7	0	-1	1073.01306	7
11	9	-1	-1	1069.49972	-14	23	5	0	1	1070.78293	-28	10	7	0	-1	1073.00946	-2
10	7	-1	-1	1069.49503	-13	8	2	0	1	1071.40393	59	11	7	0	-1	1073.00554	-8
9	5	-1	-1	1069.49079	10	9	2	0	1	1071.40050	34	12	7	0	-1	1073.00129	-13
8	3	-1	-1	1069.48652	8	10	2	0	1	1071.39695	33	13	7	0	-1	1072.99673	-14
9	9	-1	-1	1070.21019	15	11	2	0	1	1071.39311	40	14	7	0	-1	1072.99120	-77
8	7	-1	-1	1070.20473	9	12	2	0	1	1071.38877	33	15	7	0	-1	1072.98643	-30
7	5	-1	-1	1070.19972	25	13	2	0	1	1071.38427	46	16	7	0	-1	1072.98078	-36
6	3	-1	-1	1070.19469	16	14	2	0	1	1071.37938	58	9	8	0	-1	1073.19296	5
5	1	-1	-1	1070.19004	21	15	2	0	1	1071.37371	29	10	8	0	-1	1073.18937	-3
7	7	-1	-1	1070.55869	-18	16	2	0	1	1071.36815	48	11	8	0	-1	1073.18541	-13
5	5	1	1	1072.98408	-35	17	2	0	1	1071.36226	73	12	8	0	-1	1073.18137	3
4	3	1	1	1072.99120	-3	18	2	0	1	1071.35549	47	13	8	0	-1	1073.17646	-32
6	6	1	1	1073.15558	-16	5	1	0	1	1071.58986	52	14	8	0	-1	1073.17192	4
5	4	1	1	1073.16267	-8	6	1	0	1	1071.58760	38	15	8	0	-1	1073.16648	-15
4	2	1	1	1073.16959	-10	7	1	0	1	1071.58504	30	16	8	0	-1	1073.16076	-27

The valve is opened with a current pulse (400 mA, 20 V) through the solenoid. The resulting magnetic field accelerates the plunger away from the nozzle and in the core of the solenoid. The course of the plunger is about 1 mm. An amplifier, driven by the microprocessor system, supplies the solenoid. Trioxane (solid) is sublimated in a heated



TABLE I—Continued

J	K	$\Delta J$	$\Delta k$	exp	ec	J	K	$\Delta J$	$\Delta k$	exp	ec	J	K	$\Delta J$	$\Delta k$	exp	ec
7	7	1	1	1073.32698	14	8	1	0	1	1071.58211	21	21	8	0	-1	1073.12751	-38
9	9	1	1	1073.66847	6	9	1	0	1	1071.57895	26	22	8	0	-1	1073.12004	-19
8	7	1	1	1073.67562	18	10	1	0	1	1071.57549	37	23	8	0	-1	1073.11217	-7
7	5	1	1	1073.68284	13	11	1	0	1	1071.57157	40	24	8	0	-1	1073.10379	-11
11	10	1	1	1074.18621	-19	12	1	0	1	1071.56726	42	25	8	0	-1	1073.09508	-15
10	8	1	1	1074.19391	7	13	1	0	1	1071.56242	30	26	8	0	-1	1073.08608	-15
9	6	1	1	1074.20144	-9	14	1	0	1	1071.55741	39	27	8	0	-1	1073.07673	-15
8	4	1	1	1074.20935	-10	15	1	0	1	1071.55185	33	28	8	0	-1	1073.06693	-28
7	2	1	1	1074.21729	-31	16	1	0	1	1071.54581	19	29	8	0	-1	1073.05729	9
13	13	1	1	1074.34873	-31	17	1	0	1	1071.53957	26	10	9	0	-1	1073.36975	28
12	11	1	1	1074.35590	-40	18	1	0	1	1071.53287	28	11	9	0	-1	1073.36584	23
11	9	1	1	1074.36336	-44	19	1	0	1	1071.52572	28	12	9	0	-1	1073.36162	22
10	7	1	1	1074.37122	-33	20	1	0	1	1071.51820	33	13	9	0	-1	1073.35690	6
9	5	1	1	1074.37924	-29	21	1	0	1	1071.51008	23	14	9	0	-1	1073.35215	22
8	3	1	1	1074.38729	-45	22	1	0	1	1071.50152	14	15	9	0	-1	1073.34679	12
30	30	1	1	1077.20255	-10	23	1	0	1	1071.49265	20	19	9	0	-1	1073.32225	7
29	28	1	1	1077.21086	-22	24	1	0	1	1071.48312	6	20	9	0	-1	1073.31536	16
28	26	1	1	1077.21975	1	25	1	0	1	1071.47352	33	21	9	0	-1	1073.30807	20
27	24	1	1	1077.22875	12	28	1	0	1	1071.44096	36	22	9	0	-1	1073.30029	9
26	22	1	1	1077.23773	-3	30	1	0	1	1071.41683	56	23	9	0	-1	1073.29240	21
25	20	1	1	1077.24713	2	8	0	0	1	1071.76645	1	24	9	0	-1	1073.28425	41
24	18	1	1	1077.25657	-12	9	0	0	1	1071.76467	-4	25	9	0	-1	1073.27522	7
23	16	1	1	1077.26646	-5	10	0	0	1	1071.76286	7	26	9	0	-1	1073.26614	2
22	14	1	1	1077.27666	11	11	0	0	1	1071.76070	3	27	9	0	-1	1073.25669	-6
21	12	1	1	1077.28680	-2	12	0	0	1	1071.75847	11	28	9	0	-1	1073.24723	18
20	10	1	1	1077.29731	0	14	0	0	1	1071.75326	10	29	9	0	-1	1073.23740	39
19	8	1	1	1077.30817	15	15	0	0	1	1071.75045	18	10	10	0	-1	1073.54973	4
18	6	1	1	1077.31897	2	16	0	0	1	1071.74717	-2	11	10	0	-1	1073.54605	22
31	31	1	1	1077.36852	8	17	0	0	1	1071.74413	21	12	10	0	-1	1073.54179	18
30	29	1	1	1077.37711	16	18	0	0	1	1071.74047	2	13	10	0	-1	1073.53700	-5
29	27	1	1	1077.38580	11	19	0	0	1	1071.73693	14	14	10	0	-1	1073.53218	5
28	25	1	1	1077.39457	-9	20	0	0	1	1071.73294	0	15	10	0	-1	1073.52681	-6
27	23	1	1	1077.40382	-5	21	0	0	1	1071.72905	16	16	10	0	-1	1073.52115	-11
26	21	1	1	1077.41321	-9	22	0	0	1	1071.72489	24	17	10	0	-1	1073.51534	4
25	19	1	1	1077.42293	-3	23	0	0	1	1071.72032	11	18	10	0	-1	1073.50895	-5
24	17	1	1	1077.43286	1	24	0	0	1	1071.71571	13	20	10	0	-1	1073.49527	-8
23	15	1	1	1077.44300	3	25	0	0	1	1071.71073	-3	21	10	0	-1	1073.48816	15
22	13	1	1	1077.45340	9	26	0	0	1	1071.70589	14	22	10	0	-1	1073.48038	5
21	11	1	1	1077.46386	-1	27	0	0	1	1071.70054	0	12	11	0	-1	1073.72198	1
20	9	1	1	1077.47473	7	28	0	0	1	1071.69513	0	13	11	0	-1	1073.71748	8
18	13	0	1	1069.40099	16	29	0	0	1	1071.68942	-12	14	11	0	-1	1073.71255	7
19	13	0	1	1069.39422	9	31	0	0	1	1071.67767	-9	15	11	0	-1	1073.70711	-10
20	13	0	1	1069.38744	38	32	0	0	1	1071.67150	-7	16	11	0	-1	1073.70159	-1
21	13	0	1	1069.37993	29	33	0	0	1	1071.66512	-8	17	11	0	-1	1073.69567	4
22	13	0	1	1069.37196	11	34	0	0	1	1071.65851	-12	18	11	0	-1	1073.69005	73
23	13	0	1	1069.36393	22	6	1	0	-1	1071.94516	22	22	11	0	-1	1073.66065	4
13	12	0	1	1069.60611	9	7	1	0	-1	1071.94250	-1	27	14	0	-1	1074.15841	-14
14	12	0	1	1069.60106	-3	8	1	0	-1	1071.93987	13	28	14	0	-1	1074.14875	0
15	12	0	1	1069.59599	18	9	1	0	-1	1071.93684	21	29	14	0	-1	1074.13839	-22
16	12	0	1	1069.59045	28	10	1	0	-1	1071.93363	44	20	15	0	-1	1074.39804	-35
17	12	0	1	1069.58430	12	11	1	0	-1	1071.92965	22	22	15	0	-1	1074.38302	-24
18	12	0	1	1069.57793	10	12	1	0	-1	1071.92558	24	23	15	0	-1	1074.37492	-26
13	10	0	1	1069.96041	-4	13	1	0	-1	1071.92095	2	24	15	0	-1	1074.36669	-6
15	10	0	1	1069.95002	-21	14	1	0	-1	1071.91641	20	26	15	0	-1	1074.34873	-11
16	10	0	1	1069.94453	-6	15	1	0	-1	1071.91175	57	28	15	0	-1	1074.32956	0
17	10	0	1	1069.93836	-24	16	1	0	-1	1071.90606	21	29	15	0	-1	1074.31916	-24
18	10	0	1	1069.93207	-17	17	1	0	-1	1071.90050	27	30	15	0	-1	1074.30868	-22
19	10	0	1	1069.92506	-47	18	1	0	-1	1071.89437	5	31	15	0	-1	1074.29796	-9
20	10	0	1	1069.91830	-15	19	1	0	-1	1071.88822	9	33	15	0	-1	1074.27552	18
21	10	0	1	1069.91073	-29	21	1	0	-1	1071.87504	9	34	15	0	-1	1074.26379	32

container (temperature 90°C). The vapor (about 400 Torr), mixed with argon (total pressure of 1 atm) is introduced by a heated glass tube near the valve. The temperature of the inlet gas mixture is about 150°C to avoid condensing problems in the injector. A silicon membrane realizes isolation between the vacuum and the atmosphere (Fig. 1).

TABLE II

Molecular Constants for the Ground State and for the  $V_{17} = 1$  Excited State of Trioxane

Constants	$v=0^a$	$v_{17}=1$
B (MHz)	5273.25767(20)	5268.0029(40)
$D_J$ (kHz)	1.34622(34)	1.3520(45)
$D_{JK}$ (kHz)	-2.0243(15)	-1.915(25)
$H_J$ (Hz)	0.00118(10)	b
$H_{JK}$ (Hz)	-0.00430(40)	b
$H_{KJ}$ (Hz)	0.0031(10)	b
$\eta_J$ (kHz)		-3.61(20)
$D_K - \eta_K/4$ (Hz)		43(18)
$C'-B'-C''\zeta$ (MHz)		2680.602(47)
$(C'-B')-(C''-B'')$ (kHz)		2202(10)
q (MHz)		-4.7452(46)
$\nu_0 + (C'-B'-2C''\zeta)$ ( $cm^{-1}$ )		1071.773370(27)

a) See Ref. (8)

b) fixed at the ground state value.

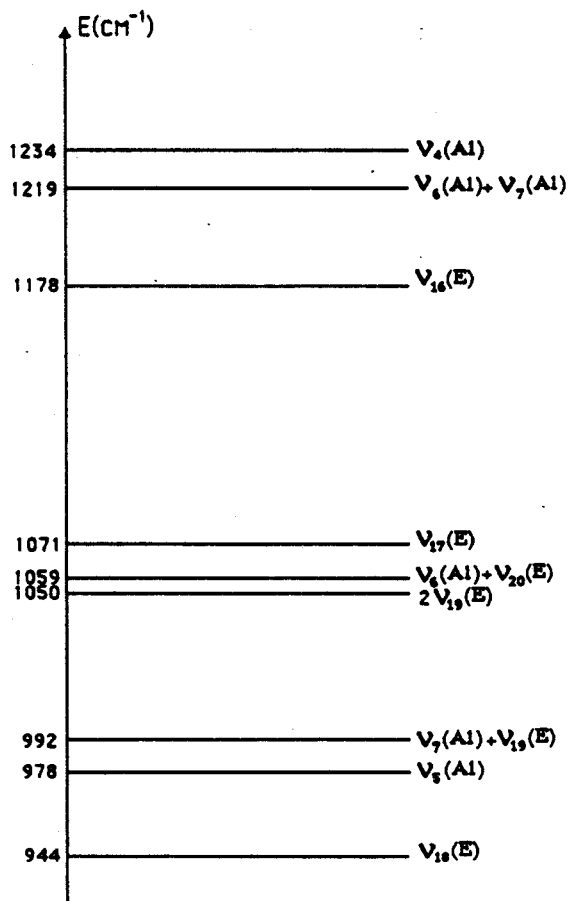


FIG. 3. Energy level diagram of trioxane from 900 to 1250  $cm^{-1}$ .

Before entering the jet cell, the beam passes through a glass cell containing gases with accurately calibrated wavenumbers. In this work, the reference gases  $C_2H_4$  and OCS have been used to cover the wavenumber range studied.

The main part of the laser beam is introduced by a NaCl window in the stainless steel cell and focused in front of the slit. After a first travel through the jet, the beam is reflected back again in front of the slit by using a  $f = 25$  cm spherical mirror. The mirrors are aligned so that the two beams are parallel to the slit and very close to it (about 1 mm).

Another part of the beam passed through an air spaced Fabry-Perot étalon giving a system of  $289.60 \pm 0.03$ -MHz spaced fringes. Detection is achieved by a liquid- $N_2$ -cooled HgCdTe detector. Frequency modulation ( $F = 10$  kHz) is applied to the diode to observe and detect the references lines, the étalon fringes, and the jet signal, which are all recorded simultaneously. Accumulation, smoothing, and baseline subtraction are processed by a HP 9000/310 computer, which drives a microprocessor.

For the acquisition of the infrared signal, a symmetric up and down frequency scan is realized. During one scan, the slit is closed, and during the next, it is opened. Thus a subtraction between the both gives the absorption signal free of fringes (mainly due to the mirror devices) and the shape of the laser mode. It is possible to choose the width and the number of scans by software. Typically, we recorded about 10 to 20 symmetric scans.

#### DISCUSSION AND RESULTS

The analysis of the observed subbands and the assignment of the lines became easier because the spectrum was observed in a supersonic jet. On the other hand, as the centers of the subbands are separated by the quantity  $(C' - B' - C'\zeta)$  which has about the same value as  $(B' + B'')/2$ ,  $P$  and  $R$  lines form a line-like  $Q$  branch. Figure 2 shows a subband of the spectrum observed in a cell at room temperature and low pressure (1 Torr), and also in the supersonic jet. We estimated a rotational temperature of 90 K by fitting the relative intensities of the  $Q$  branch lines.

The perturbation method developed by Amat *et al.* (10) was found sufficient to fit the spectrum. The vibration-rotation energies are (11)

$$E_0 = B''J''(J'' + 1) + (C'' - B'')K''^2 - D''_j J''^2(J'' + 1)^2 - D''_{jk} J''(J'' + 1)K''^2 + H''_j J''^3(J'' + 1)^3 + H''_{jk} J''^2(J'' + 1)^2 K''^2 + H''_{kj} J''(J'' + 1)K''^4 \quad (1)$$

for the ground vibrational state, and for the  $V_{17} = 1$  excited state,

$$\begin{aligned} E(V_{17} = 1) = & B'J'(J' + 1) + (C' - B')K'^2 - 2C'\zeta K'l \\ & - D'_j J'^2(J' + 1)^2 - D'_{jk} J'(J' + 1)K'^2 + \eta_j J'(J' + 1)K'l \\ & + \eta_k K'^3 l + H'_j J'^3(J' + 1)^3 + H'_{jk} J'^2(J' + 1)^2 K'^2 + H'_{kj} J'(J' + 1)K'^4 \\ & - 4q^2_{12} \frac{((2K'l + 1)[J'(J' + 1) - K'l(K'l + 1)])}{(C' - B' + 2C'\zeta)} \\ & - (-1)^{\Delta J} q/2J'(J' + 1) \text{ (if } K'l = 1) \\ & + q^2/16 \frac{([J'(J' + 1) - K'l(K'l - 1)])([J'(J' + 1) - (K'l - 1)(K'l - 2)])}{(C' - B' - C'\zeta)(K'l - 1)} \end{aligned} \quad (\text{if } K'l \neq 1), \quad (2)$$

where  $J' = J'' + \Delta J$  and  $K' = K'' + \Delta K$ . Selection rules are  $\Delta J = 0, \pm 1$  and  $\Delta K = \Delta l = \pm 1$ . In Eq. (2),  $q$  is the  $l$ -doubling constant as defined by Oka (12).

A least-squares program was used to fit the experimental wavenumbers with appropriate weights: the weight of each line was determined with the estimated accuracy of the calibration lines of  $C_2H_4$  and OCS. The measured wavenumbers are listed in Table I. The result of the fit is satisfactory:  $\sigma = 1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (5.4 MHz).

We observed a systematic deviation between measured and calculated wavenumbers due to the low accuracy of the calibration lines of  $C_2H_4$  (about  $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  or 180 MHz).

The parameters of the ground state were previously determined by microwave spectroscopy (8). We used them as constant parameters in our program. The derived parameters for the  $V_{17} = 1$  excited state are given in Table II.

The constants  $B$ ,  $D_j$ , and  $D_{jk}$  have similar values in the ground and in the excited states: we have not observed any effect of Coriolis or Fermi resonance. Indeed, the energy level diagram (Fig. 3), obtained from Ref. (2), shows that the nearest fundamental vibrations are about  $100 \text{ cm}^{-1}$  away from  $\nu_{17}$ .

It was not possible to determine the three sextic centrifugal distortion constants, due to their high correlation with the ground state ones. The  $H'_j$ ,  $H'_{jk}$ , and  $H'_{kj}$  constants were fixed to their ground state values. The constants  $\eta_j$  and  $q$  are well determined. The fitted  $q$  value ( $-4.7452 \text{ MHz}$ ) has an order of magnitude the same as that of the value estimated by the empirical formula:  $-2.6 B^2/\omega$  (about  $-2.2 \text{ MHz}$ ) (13).

On the other hand, the constants  $q_{12}$ ,  $\eta_k$ , and  $q^2/(C' - B' - C'\zeta)$  are not determinable: in particular, the constant  $q^2/(C' - B' - C'\zeta)$  is about 9 kHz, much lower than the experimental uncertainty (10–30 MHz), and has no contribution for the transition frequencies. What we can effectively obtain are the following combinations:  $\nu_0 + (C' - B' - 2 C'\zeta)$ ,  $C' - B' - C'\zeta$ ,  $(C' - B') - (C'' - B'')$ , and  $(D'_k - \eta_k)/4$ . The combination  $(D'_k - \eta_k)/4$  is determined only within two standard deviations.

#### ACKNOWLEDGMENT

We thank Dr. Fayt who provided FTIR spectra of  $C_2H_4$  and OCS for calibration purposes.

RECEIVED: October 4, 1991

#### REFERENCES

1. A. T. STAIR, JR., AND J. RUD NIELSEN, *J. Chem. Phys.* **27**, 402–407 (1957).
2. M. KOBAYASHI, R. IWAMOTO, AND H. TADOKORO, *J. Chem. Phys.* **44**, 922–933 (1966).
3. T. OKA, K. TSUCHIYA, S. IWATA, AND Y. MORINO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37**, 4–7 (1964).
4. J. BELLET, J. M. COLMONT, AND J. LEMAIRE, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 190–205 (1970).
5. J. M. COLMONT, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 220–228 (1975).
6. J. M. COLMONT, *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 85–94 (1980).
7. J. M. COLMONT, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 166–177 (1980).
8. J. GADHI, G. WLODARCZAK, D. BOUCHER, AND J. DEMAISON, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 406–412 (1989).
9. D. DANGOISSE, J. WASCAT, AND J. M. COLMONT, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **2**, 1177–1191 (1981).
10. G. AMAT, H. H. NIELSEN, AND G. TARRAGO, in "Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules," Dekker, New York, 1971.
11. F. HERLEMONT, J. FLEURY, J. LEMAIRE, AND J. DEMAISON, *J. Chem. Phys.* **76**, 4705–4714 (1982).
12. T. OKA, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410–5426 (1967).
13. W. GORDY AND R. L. COOK, in "Microwave Molecular Spectra," Wiley, New York, 1984.

