

9

jan 2010 4511

THESE

présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le titre de:

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Discipline : Lasers, Molécules et Rayonnement Atmosphérique

par

Veronique LEMAIRE

**DEVELOPPEMENT D'UN SPECTROMETRE INFRAROUGE A DIODE
LASER POUR L'ETUDE DES PROFILS DE RAIES:
ETUDE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION THEORIQUE DE LA
RELAXATION COLLISIONNELLE DE OCS ET DE HCN.**

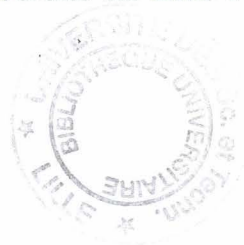
Soutenue le 21 Février 1995 devant la Commission d'Examen

Président	: M. B. MACKE	Professeur, Université de Lille I
Rapporteurs	: M. G. BLANQUET	Professeur, Université de Namur
	: M. J.P. BOUANICH	Chargé de recherche CNRS, Université de Paris-sud
Examineurs	: M. B. POUILLY	Professeur, Université de Lille I
	: M. B. LEMOINE	Chargé de recherche CNRS, Université de Lille I
Directeur du travail	: M. F. ROHART	Professeur, Université de Lille I

B.U. LILLE I



D 030 080393 9



A ma famille,
A mes amis

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'U.F.R. de Physique de l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne. Je suis très reconnaissante envers Messieurs les Professeurs B. Macke et P. Glorieux, directeurs successifs, pour m'y avoir accueillie.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur G. Blanquet, directeur du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire des Facultés Universitaires de Namur, ainsi qu'à Monsieur J.P. Bouanich, Chargé de Recherche au Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications de l'Université de Paris Sud, pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie en particulier Monsieur Bouanich pour avoir mis ses programmes de calculs à ma disposition et pour sa collaboration sympathique lors de leur utilisation.

Je suis reconnaissante envers Monsieur le Professeur B. Macke pour l'honneur qu'il m'a fait de présider ce jury et envers Madame le Professeur B. Pouilly pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur F. Rohart pour avoir dirigé mes travaux par ses précieux conseils et pour son aide patiente dans la rédaction de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur B. Lemoine pour m'avoir fait bénéficier de son expérience de la spectroscopie par diode laser et pour son aide constante lors des travaux expérimentaux.

Je remercie Monsieur le Professeur J.P. Boulet, actuel directeur du Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications d'Orsay, qui m'a accueilli dans son équipe.

Je tiens à remercier également F. Raynaud qui a travaillé au développement du système de stabilisation pendant son travail de Dipôme d'Etudes Approfondies. Je garderai un bon souvenir de sa collaboration sympathique ainsi que de celle d'A. Babay.

J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs B. Lesecq et J.M. Lapauw pour la réalisation de la partie électronique du dispositif expérimental.

J'ajoute mes sincères remerciements à Madame C. Demuynck et à Messieurs M. Bogey, H. Bolvin, J.L. Destombes, A. Walters pour l'ambiance sympathique qu'ils ont fait régner au sein de l'équipe ainsi qu'à mes collègues et amis S. Bailleux, M. Cordonnier, L. Paccou, S. Tranchart et A. Zellagui.

J'adresse enfin mes remerciements à toute l'équipe du LSH et à tous les membres des ateliers de mécanique, d'électronique et des services administratifs pour l'assistance qu'ils m'ont apportée au cours de ces années et qui a contribué à l'aboutissement de ce travail.

Introduction	p. 7
---------------------	-------------

Chap I- INSTALLATION D'UN SPECTROMETRE STABILISE EN FREQUENCE

I -1 Spectromètre à double voie de mesure	p. 11
1-1 Principe du spectromètre	p. 12
1-2 Discussion	p. 15
I -2 Spectromètre stabilisé en fréquence	p. 16
2-1 La source infrarouge	p. 18
2-1-1 La diode laser	p. 18
2-1-2 Le monochromateur	p. 23
2-2 La cellule d'absorption	p. 24
2-3 Calibration des spectres	p. 26
2-4 Détection et démodulation des signaux	p. 29
2-5 Automatisation de la séquence de mesure	p. 30
I -3 Stabilisation de fréquence de la diode laser	p. 33
3-1 Principe de la stabilisation de fréquence	p. 34
3-1-1 Origines des instabilités de fréquence	p. 34
3-1-2 Bilan des solutions proposées	p. 35
3-1-3 Méthode mise au point	p. 36
3-2 Dispositif expérimental de la stabilisation de fréquence	p. 37
3-3 Analyse de la boucle de stabilisation	p. 40
3-3-1 Caractérisation de la cavité de référence	p. 41
3-3-2 Hypothèses utilisées	p. 44
3-3-3 Equation de la boucle fermée	p. 47
3-3-4 Discussion et conclusion	p. 47
3-4 Modélisation des instabilités de fréquence	p. 50
3-4-1 Modèle de diffusion de phase à sauts de fréquence	p. 51
3-4-2 Densité spectrale de fréquence	p. 52
3-4-3 Spectre radiofréquence	p. 53
3-4-4 Comportements limites	p. 56

3-5 Conclusion: spectre de la diode laser	p. 58
Chap II - LES PROFILS D'ABSORPTION	p. 61
II -1- Les profils d'absorption	p. 64
1-1 Loi de Beer Lambert	p. 64
1-2 Profil naturel	p. 65
1-3 Profil Doppler	p. 66
1-4 Profil collisionnel	p. 68
1-5 Profil de Voigt	p. 69
1-6 Autres profils	p. 72
II - 2 Calcul des intensités	p. 74
2-1 Intensité intégrée d'une transition entre deux niveaux non dégénérés	p. 74
2-2 Intensité intégrée d'une transition dégénérée	p. 75
II -3 Etapes de calcul des largeurs de raie et des déplacements de fréquence	
3-1 Formalisme d'Anderson-Tsao-Curnutte	p. 80
3-1-1 Calcul de la fonction d'interruption	p. 82
3-1-2 Procédure de coupure ("cut-off") d'Anderson	p. 85
3-1-3 Expression du potentiel intermoléculaire	p. 86
3-1-4 Calcul de $S(b, J_2)$ en fonction de $V(t)$	p. 89
3-2 Formalisme de Robert et Bonamy	p. 92
3-2-1 Développement de $S(b)$	p. 92
3-2-2 Expression du potentiel d'interaction	p. 94
3-2-3 Modèle des trajectoires paraboliques	p. 96
3-2-4 Modèle des trajectoires apparentes	p. 99
Chap III : ETUDE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION THEORIQUE DE L'ELARGISSEMENT COLLISIONNEL	
III -1 Protocole expérimental	p. 103
1-1 Conditions expérimentales	p. 104

1-2 La séquence de mesure	p. 110
1-3 Informatisation du dépouillement	p. 115
1-4 Provenance des échantillons de gaz	p. 119
III -2 Etudes expérimentales réalisées sur OCS	p. 122
2-1 Présentation de la molécule OCS	p. 122
2-2 Elargissement collisionnel de OCS induit par CO ₂	p. 124
III -3 Etudes expérimentales réalisées sur HCN	p. 129
3-1 Présentation de la molécule HCN	p. 129
3-2 Auto-élargissement et intensité de HCN	p. 132
3-3 Elargissement collisionnel de HCN induit par N ₂ , Ar et H ₂	p. 140
3-4 Déplacements de fréquence de transitions induits par pression	p. 148
3-4-1 Dispositif expérimental et principe de la mesure	p. 151
3-4-2 Procédure expérimentale	p. 151
3-4-3 Résultats et discussion sur la précision	p. 152
III -4 Interprétation théorique de l'élargissement collisionnel et des déplacements de fréquence induits par pression	p. 156
4-1 Interprétation théorique de l'élargissement et de l'auto-déplacement de fréquence de transition de HCN	p. 156
4-1-1 Auto-élargissement et auto-déplacements de fréquence de HCN	p. 156
4-1-2 Elargissement induit par collision avec d'autres gaz	p. 161
4-2 Interprétation théorique de l'élargissement de OCS induit par CO ₂	p. 169
Conclusion	p. 173
Bibliographie	p. 175

INTRODUCTION

Ces dernières années, une prise en compte des perturbations d'origine anthropogénique dans l'atmosphère terrestre a suscité de nombreuses investigations pour en contrôler la composition (contrôle de l'ozone stratosphérique pour la protection contre les UV, du méthane pour l'effet de serre.....).

Par ailleurs, l'étude des atmosphères planétaires constitue un moyen d'améliorer nos connaissances des planètes et du système solaire mais elle permet également de mieux comprendre l'évolution de la composition de notre atmosphère. Pour cette raison, Titan, satellite de Saturne, est un objet très intéressant; son atmosphère essentiellement composée d'azote contient des nitriles tels que HCN, (CN)₂,..... molécules prébiotiques qui ont probablement conduit à l'apparition de la vie sur Terre.

Les spectres reçus de la mission Voyager ont permis de préciser la composition de son atmosphère (Samuelson et col. 81) et de détecter certains composés organiques (Hanel et col. 81). Pour poursuivre cette étude, la mission Cassini, prévue pour la fin de l'année 2003, devrait sonder différents objets du système de Saturne. Le spectromètre infrarouge embarqué permettra une analyse des atmosphères avec une résolution accrue, environ 0,5 cm⁻¹ au lieu de 4,3 cm⁻¹ pour la mission Voyager (Gautier 85).

L'atmosphère de Vénus est également très étudiée pour son effet de serre considérable. Récemment, OCS a été détecté dans son atmosphère composée essentiellement de CO₂ (Bézard et col. 90).

En parallèle à ces observations, les apports de la spectroscopie moléculaire sont donc nécessaires pour l'interprétation des données observationnelles fournies par les missions spatiales ou détectées à partir du sol ; en plus des résultats sur la fréquence des transitions moléculaires, il est indispensable de disposer d'informations quantitatives précises sur les coefficients d'élargissement collisionnel et sur les intensités des transitions. Par ailleurs, l'augmentation croissante de la sensibilité des spectromètres permet de mieux caractériser la relaxation collisionnelle, ce qui nécessite la prise en compte d'effets plus faibles tels que les déplacements de fréquence de transition induits par pression ou une description précise des formes de raie qui peuvent présenter quelques fois des écarts aux formes usuelles.

Ces apports de la spectroscopie moléculaire sont également très utiles pour la compréhension des processus d'interaction moléculaire et sont utilisés pour valider les formalismes développés.

Dans la région de 10 μm qui constitue notre domaine spectral d'étude, la spectrométrie à transformation de Fourier permet de couvrir une large gamme spectrale. Bien que sa résolution approche maintenant celle des diodes laser, c'est à dire 10^{-3} cm^{-1} , ces dernières présentent cependant l'avantage de permettre des études plus fines et en temps réel.

Le travail présenté dans cette thèse s'est inscrit dans un contrat du Programme National de Planétologie (PNP). Ce travail a consisté en l'installation d'un spectromètre infrarouge à diode laser stabilisé en fréquence pour permettre l'étude de formes de raies, en mesurant notamment les largeurs et intensités. Il a été utilisé pour étudier la relaxation collisionnelle de OCS induite par CO_2 d'intérêt planétologique pour Vénus et celle de HCN induite par divers partenaires de collision qui concernent Titan, Saturne et Jupiter.

Dans le premier chapitre, après avoir décrit le spectromètre, nous présenterons le système original de stabilisation de fréquence de la diode laser que nous avons dû mettre au point pour l'étude des paramètres spectraux.

Dans le second chapitre, nous rappellerons la définition des profils de raie et des paramètres spectraux qui les caractérisent. Les molécules étudiées étant linéaires, deux formalismes semi-classiques ont été utilisés pour l'interprétation théorique des mesures; les formalismes d'Anderson, Tsao et Curnutte et de Robert et Bonamy. Nous en présenterons les principales étapes de calcul.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons la séquence de mesure mise au point. Ensuite, nous présenterons les résultats sur les mesures de la relaxation collisionnelle de OCS induite par CO_2 et ceux concernant la relaxation collisionnelle de HCN induite par divers partenaires de collision qui ont été complétés par des mesures de déplacements de fréquence induits par pression sur quelques transitions de HCN. Enfin, les résultats de l'interprétation théorique par les deux formalismes semi-classiques seront comparés aux mesures.

Chapitre I

INSTALLATION D'UN SPECTROMETRE STABILISE EN FREQUENCE

Dans le domaine infrarouge, les mesures de largeur, de forme ou d'intensité de raie s'effectuent à partir de la transmission absolue, qui est obtenue en comparant le signal d'absorption de la cellule avec gaz avec celui de transmission de la cellule sans gaz. Afin de réduire l'influence des variations d'amplitude liées aux dérives de l'émission de la diode laser, les mesures de ces deux signaux doivent être effectuées dans un délai rapproché. Plusieurs stratégies ont été développées pour mesurer les intensités d'absorption et de référence.

Une première méthode utilise la mesure simultanée des signaux d'absorption et de référence par l'intermédiaire d'une séparatrice (Jennings 80).

Une seconde consiste à mesurer quasi simultanément ces deux signaux. Dans ce but, un miroir vibrant (Dubs et Günthard 78, Eng et col. 80) envoie le faisceau alternativement dans la voie d'absorption puis dans la voie de référence. Une technique utilisant deux miroirs vibrants synchrones a été développée au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne par Depannemaecker et Lemaire (88). Par la suite, nous avons choisi de remplacer ce système à double voie de mesure par un système dans lequel les signaux d'absorption et de référence sont mesurés successivement sur la même voie. Le développement de cette méthode a été rendu possible grâce à une stabilisation de la fréquence d'émission de la diode qui assure une bonne reproductibilité des excursions de fréquence du laser.

Après la description du fonctionnement du spectromètre à double-faisceau (§ I -1), nous verrons pourquoi cette technique a dû être remplacée par un système comprenant une stabilisation de la fréquence de la diode laser. Ensuite, nous présenterons la nouvelle configuration optique utilisée (§ I -2) et le dispositif de stabilisation mis au point (§ I -3-3). Enfin, les performances et les propriétés spectrales du laser seront caractérisées (§ I -3-4).

I-1 SPECTROMETRE A DOUBLE VOIE DE MESURE

Le laboratoire a développé, dans le cadre d'un contrat avec l'Agence National pour la Valorisation de la Recherche (ANVAR), un spectromètre à diode laser dans une configuration dite à double faisceau, qui permet de mesurer

des intensités d'absorption et des largeurs de raies avec une précision de quelques pour-cent (Depannemaeker et Lemaire 88).

I -1-1 Principe du spectromètre

La figure I -1 présente la disposition du spectromètre à double faisceau. Le monochromateur, qui sélectionne la fréquence de travail n'est pas représenté. Deux scanners* S_1 et S_2 sont utilisés pour mesurer, avec une fréquence de modulation de 40 Hz, le signal d'absorption de la cellule contenant le gaz étudié (voie A) et le signal relatif à l'intensité de référence émise par la diode (voie B). Une troisième voie est utilisée pour la calibration des spectres.

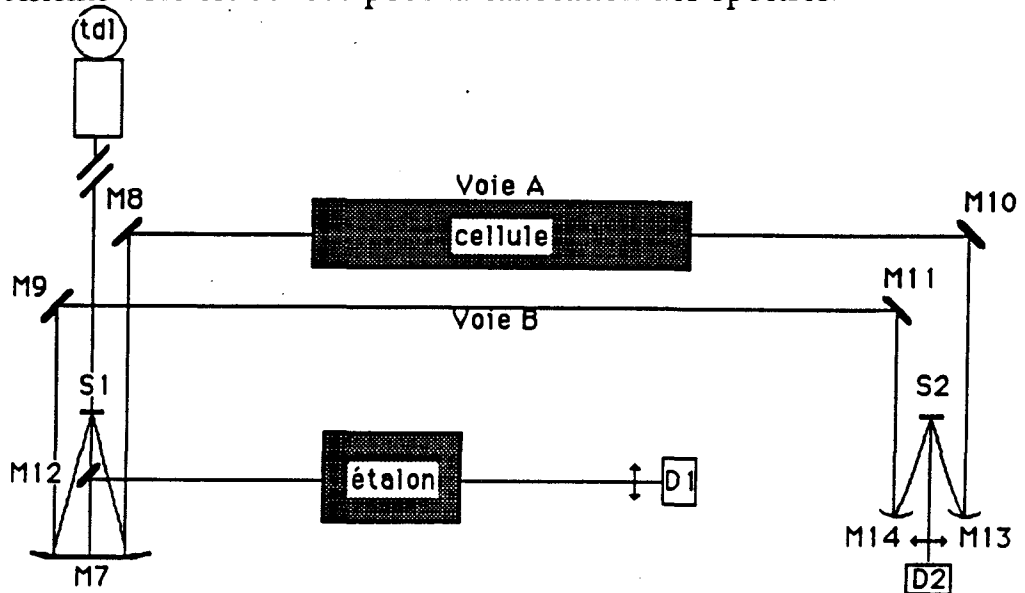


Figure I-1: Principe du spectromètre en fonctionnement "double faisceau"

tdl : diode laser; M8, M9, M10, M11, M12 : miroirs plans; M7, M13, M14 : miroirs sphériques; D1, D2 détecteurs HgCdTe

voie A : mesure de l'intensité transmise à travers la cellule

voie B : mesure de l'intensité de référence émise par la diode

*Un scanner est un galvanomètre (G-100PDT, General Scanning) dont le couple de torsion est proportionnel au courant fourni. Equipé d'un miroir de petite dimension ($S \approx 0,4\text{cm}^2$), une commande sous la forme d'un créneau lui donne des positions précises. L'inertie du système limite la fréquence de rotation à quelques dizaines de Hertz.

La figure I -2 présente la séquence temporelle associée mise en oeuvre pour l'acquisition des signaux. La forme de la tension de commande des scanners est visualisée sur la figure I -2-a et celle de leur réponse angulaire sur la figure I -2-b. Le faisceau de la diode est réfléchi une première fois sur le miroir sphérique M7 qui l'envoie sur le premier scanner S_1 placé au foyer de M7. Piloté pour occuper trois positions successives, S_1 distribue le faisceau dans trois directions sur M7. De nouveau parallèle après cette seconde réflexion sur M7, le faisceau traverse alternativement la cellule (voie A), un étalon de germanium utilisé pour la calibration en fréquence des spectres et la voie B qui sert à la mesure de la référence d'intensité. Le second scanner S_2 est installé symétriquement à S_1 et envoie, dans ses deux positions extrêmes, les faisceaux provenant des voies d'absorption et de référence sur le détecteur D_2 . Le signal reçu par le détecteur D_2 est présenté sur la figure I -2-c.

Lors de l'acquisition, un système électronique analogique (Dubs et Günthard 78, Depannemaecker et Lemaire 88) ou à processeur (Eng et col. 80) dissocient les signaux d'absorption et de référence en éliminant les effets transitoires liés au temps de réponse du scanner. Dans notre cas, il s'agit d'un amplificateur à détection synchrone à double phase (ORTHOLEC SC9505) qui délivre, sur deux sorties A et B, des tensions proportionnelles à la valeur temporelle moyenne du produit du signal détecté respectivement sur la voie A ou B par un signal de corrélation. Les figures I -2-d et I -2-e représentent les signaux de corrélation V_{C1} et V_{C2} associés à chacune des voies. On peut noter que les acquisitions se font après un délai suffisant pour laisser aux scanners le temps de se stabiliser. D'autre part, ces signaux de corrélation permettent de mesurer la contribution du rayonnement ambiant. En effet, à la température ambiante, le rayonnement du corps noir ayant son maximum d'émission aux environ de $10\text{ }\mu\text{m}$, la contribution du rayonnement thermique détecté est non négligeable devant la faible puissance d'émission des diodes laser. Cette contribution est mesurée dans la position centrale du scanner S_2 et soustraite des signaux d'absorption et de référence par l'amplificateur à détection synchrone.

Les tensions V_A et V_B sont ensuite injectées à l'entrée d'un ratiomètre qui fournit en sortie le rapport V_A/V_B qui correspond au facteur de transmission du gaz. La transmission obtenue lors d'un essai sans gaz doit être exactement égale à 1. Dans ce but, le signal de corrélation de la voie de référence peut être ajusté afin de compenser d'éventuelles pertes optiques liées à la présence de la cellule. De cette façon, il est possible d'obtenir un rapport entre les signaux

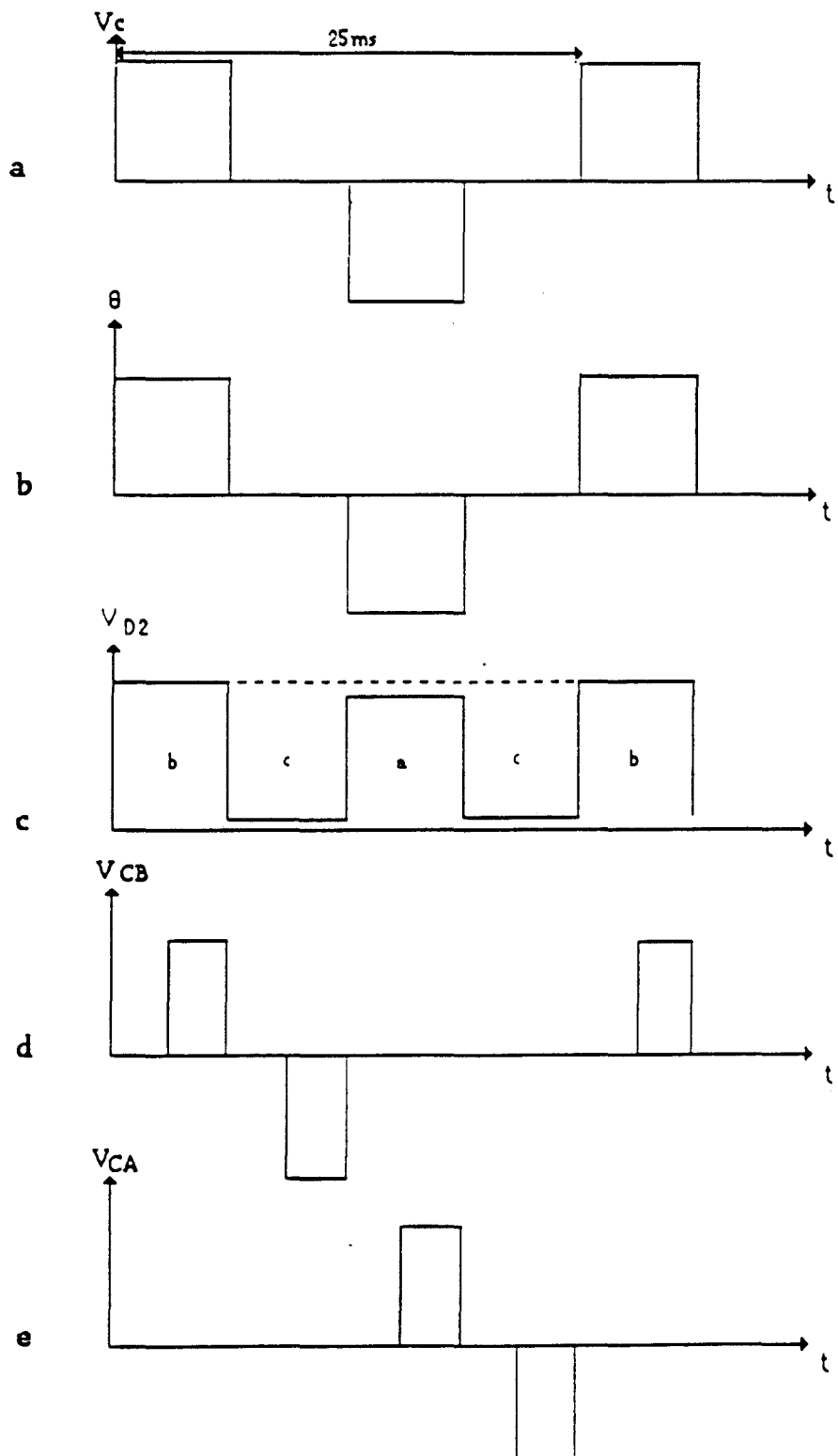


Figure I-2: Séquence temporelle associée au fonctionnement "double faisceau"

a- Tension de consigne du scanners S_1 , celle de S_2 , non représentée est en opposition de phase

b- Déviation angulaire du scanner S_1

c- Signal détecté par le détecteur D_2 (a: voie A, b: voie B, c: position centrale servant à mesurer le rayonnement thermique ambiant)

d- Signal de corrélation V_{CB} associé à la voie B

e- Signal de corrélation V_{CA} associé à la voie A

détectés dans les deux voies égal à 1 au pour-cent lorsque la cellule est vide (figure I -3).

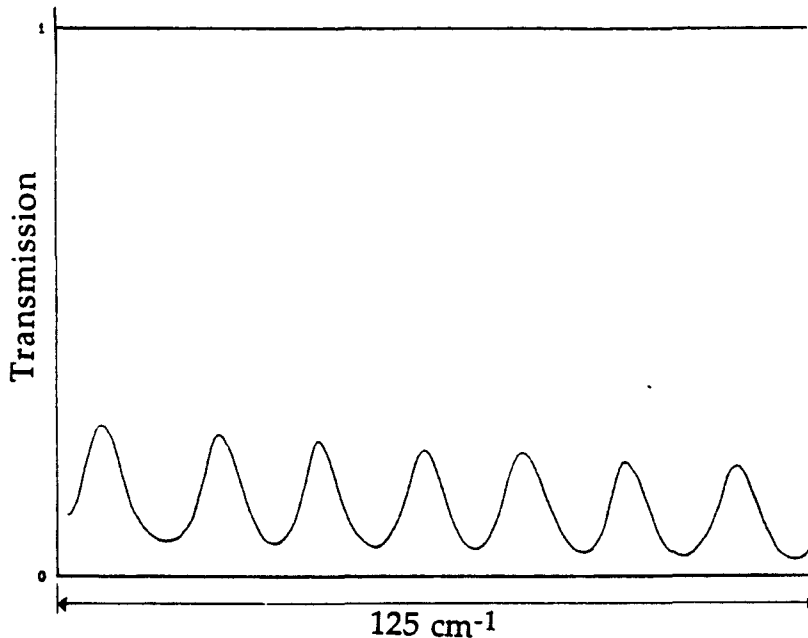


Figure I -3: Transmission du spectromètre à double faisceau lors d'un essai avec cellule vide vers 1079 cm^{-1}

La transmission est égale à $1 \pm 1\%$ pour un intervalle de fréquence enregistré de l'ordre de $125.10^{-3}\text{ cm}^{-1}$. Le signal périodique correspond aux franges de calibration de l'étalon de Ge.

I -1-2 Discussion

Cette méthode permet de mesurer la transmission avec une grande précision en prenant en compte les modifications d'intensité infrarouge liées aux dérives du laser. Elle permet également d'éliminer les ondes stationnaires qui peuvent se former entre la source et le monochromateur (Eng et col. 80).

Cependant, cette technique ne permet pas une exploitation de routine du spectromètre; la stabilité des réglages optiques n'autorise pas des séquences de mesure de durée supérieure à 30-45 minutes, ce qui constitue un handicap pour la détermination des paramètres d'élargissement. Cette méthode nécessite en effet des réglages fréquents des alignements optiques.

Tout d'abord, il faut que les deux images du faisceau provenant du scanner S_2 restent superposées sur la pastille du détecteur D_2 pendant le

défilement en fréquence. Cette condition requiert une réponse uniforme sur la surface de la pastille de détection.

De plus, il faut que les miroirs M13 et M14 soient réglés de manière à ce que les faisceaux issus du scanner S_2 aient le même angle d'incidence sur le détecteur D_2 . Ce qui n'est pas toujours vérifié lors du balayage en fréquence; le réseau du monochromateur étant fixe, il se produit un déplacement du faisceau de sortie avec la longueur d'onde. Afin de le réduire, nous avons essayé d'asservir la position du réseau du monochromateur, à l'aide d'une céramique piézo-électrique, de sorte que le faisceau reste centré sur la pastille d'un détecteur de contrôle à quatre quadrants placé dans une voie dérivée de celle de l'étalonnage. Cette technique a été abandonnée car la haute tension d'alimentation de la céramique générait des parasites importants responsables d'instabilités de fréquence.

Notre travail de Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA, Lemaire 91) avait consisté à remettre en fonctionnement ce spectromètre à double faisceau mais les difficultés d'utilisation nous ont amené à développer un spectromètre à une seule voie de mesure contenant une cellule que l'on vide pour la référence d'intensité. Son développement a été rendu possible par la stabilisation en fréquence de la diode laser, puisque les mesures successives des signaux d'absorption et de référence nécessitent une parfaite reproductibilité en fréquence des enregistrements. Il a fallu également apporter un soin particulier à la correction du fond thermique. Cette procédure est présentée dans le chapitre §III avec le protocole expérimental. Ces modifications ont été accompagnées d'une réactualisation de la procédure d'automatisation du spectromètre avec en particulier le remplacement d'un calculateur HP 86 par un HP 9000 beaucoup plus performant.

I -2 SPECTROMETRE STABILISE EN FREQUENCE

Avant de décrire en détail les différents éléments du spectromètre stabilisé en fréquence, nous présentons son schéma de principe (figure I -4). La

source est une diode laser. L'émission des diodes dans la région de $10\ \mu\text{m}$ étant généralement multimode, un monochromateur sélectionne l'un des modes.

L'originalité du spectromètre consiste en la technique retenue pour stabiliser la fréquence de la diode. Dans ce but, grâce à la séparatrice bs1 en ZnSe, environ 50% de la puissance du faisceau est utilisée pour verrouiller la fréquence d'émission de la diode sur un mode de résonance d'une cavité Fabry-Pérot de très grande stabilité. Le signal relatif à l'écart en fréquence entre la fréquence d'émission et la fréquence du mode de résonance est détecté par modulation de la longueur optique de la cavité. Au voisinage du sommet, la dérivée première du profil d'interférence, obtenue par démodulation synchrone, est linéaire avec l'écart en fréquence et est utilisée comme tension de correction injectée dans l'alimentation du laser.

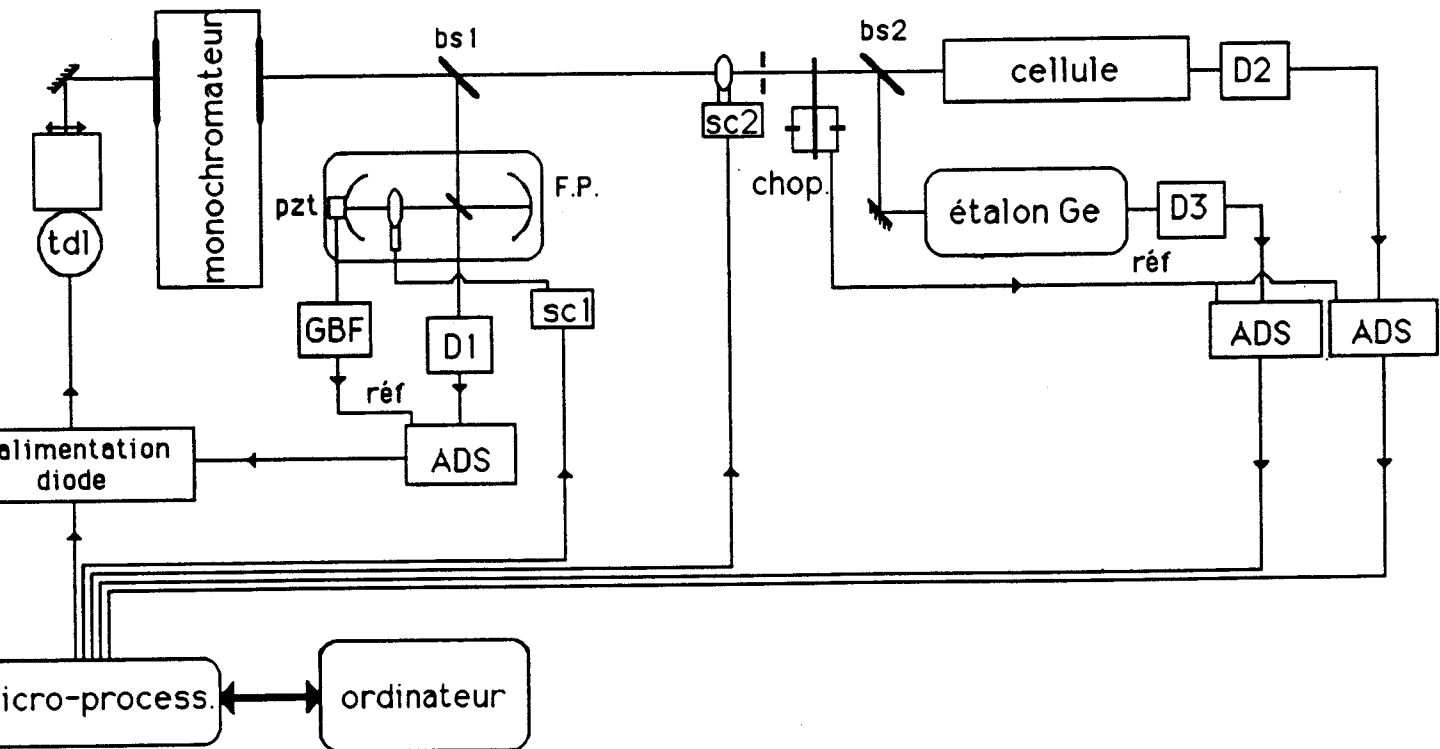


Figure I-4: Spectromètre stabilisé en fréquence :

(i) partie "stabilisation de fréquence": tdl, diode laser; bs1, séparatrice en ZnSe traitée à $10,6\ \mu\text{m}$; F.P. : cavité Fabry-Pérot comportant : pzt, transducteur piézo-électrique; sc1, scanner supportant la lame en KBr ;

(ii) partie "mesure de l'absorption": sc2, scanner supportant la lame de déflexion du faisceau; chop., modulateur électromécanique; bs2, séparatrice en ZnSe;

D1, D2, D3 détecteurs HgCdTe; ADS, Amplificateur à Détection Synchrone

L'autre partie du faisceau est utilisée pour la mesure des profils d'absorption. Grâce à une seconde séparatrice bs2 en ZnSe, environ 80% de la puissance infrarouge traverse la cellule d'absorption, les 20% réfléchis étant utilisés pour la calibration des spectres par l'intermédiaire de la figure d'interférence d'un étalon de germanium stabilisé en température.

Les faisceaux correspondant à chacune des voies sont focalisés sur des détecteurs HgCdTe. L'acquisition des signaux détectés est réalisée par un microprocesseur couplé à un ordinateur HP 9000.

Tout d'abord, le principe de fonctionnement de la diode laser sera rappelé ainsi que les moyens de contrôle de la fréquence d'émission (§ 2-1). Seront également décrits le monochromateur et le dispositif optique corrigeant l'astigmatisme introduit par l'utilisation hors d'axe de ses miroirs sphériques. Ensuite, la cellule d'absorption sera présentée (§ 2-2) ainsi que la méthode de calibration en fréquence (§ 2-3), la technique de détection des spectres (§ 2-4) et l'automatisation de la séquence de mesure (§ 2-5). La description du système de stabilisation de la fréquence de la diode laser qui nécessite des développements plus importants fera l'objet du paragraphe § I -3.

I -2-1 La source infrarouge

I -2-1-1 La diode laser

Au début des années 60, les premiers travaux concernant des émissions stimulées vers $0,84 \mu\text{m}$ ($11\,900 \text{ cm}^{-1}$) dans une jonction de GaAs immergée dans de l'azote liquide ont été publiés par Nathan et col. (62) et Hall et col. (62). Par la suite, l'utilisation des sels de plomb a permis d'étendre la gamme spectrale couverte par ces lasers entre $9,4$ et $13,7 \mu\text{m}$ pour des températures de fonctionnement comprises entre 12 et 77 K (Butler et col. 66a). Ces dernières années, l'utilisation de composés quaternaires PbEuTeSe a permis d'étendre la gamme spectrale des diodes entre 3 et $30 \mu\text{m}$ et d'améliorer leur qualité spectrale dans le but de les rendre monomodes tout en offrant la possibilité de travailler à des températures plus élevées, jusque 147 K (Partin 83).

Par comparaison avec les lasers moléculaires dont les fréquences d'émission sont en général discrètes, les diodes laser permettent une couverture spectrale continue du domaine infrarouge, ce qui a entraîné le développement de la spectroscopie infrarouge à haute résolution et à haute sensibilité dans des domaines variés comme le contrôle de gaz polluant l'atmosphère (Hastie et col. 83), les études de structures de radicaux (Hirota 85) et d'ions moléculaires (Davies et col. 85) ainsi que des études cinétiques de radicaux (Fehér et col. 93).

a- Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la diode laser est rappelé par Butler et col. (66b). Considérons une jonction dans un semi-conducteur entre une région p et une région n faiblement dopées. La condition d'équilibre thermodynamique de ce système impose la coïncidence des niveaux de Fermi de deux composants (figure I -5-a). Dans le cas de la diode laser, le matériau est fortement dopé. Le niveau de Fermi des électrons se trouve alors dans la bande de conduction du côté n et dans la bande de valence du côté p (figure I -5-b). La polarisation dans le sens passant de cette jonction entraîne une diminution de la barrière de potentiel (figure I -5-c). Les électrons peuvent alors quitter la bande de conduction du matériau de type n et se recombiner avec les trous de la bande de valence du matériau de type p en émettant des photons. La cavité résonante est constituée par deux faces du cristal taillées suivant les plans de clivage du semi-conducteur.

La fréquence des photons émis par la diode laser est fonction de la différence d'énergie E_g entre les bandes de valence et de conduction. Cette grandeur dépend principalement de cinq paramètres physiques. Elle est liée à la composition du matériau constituant la jonction p-n; dans le cas d'un alliage ternaire de plomb, on peut montrer (Smith et Sorokin 66) que la fréquence centrale d'émission varie linéairement avec le facteur x de sa composition, défini par: $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ou $Pb_{1-x}Sn_xS$. Elle varie également avec le champ magnétique dans lequel est placée la diode (Butler et col. 66b). Enfin, interviennent la pression à laquelle la diode est soumise (Besson et col. 65), la température de fonctionnement de la diode et le courant de polarisation traversant la jonction p-n. Généralement, ce sont ces deux derniers paramètres qui sont utilisés pour l'accord de la fréquence d'émission de la diode: sur une large gamme spectrale par variation de la température et plus finement par ajustement du courant de polarisation.

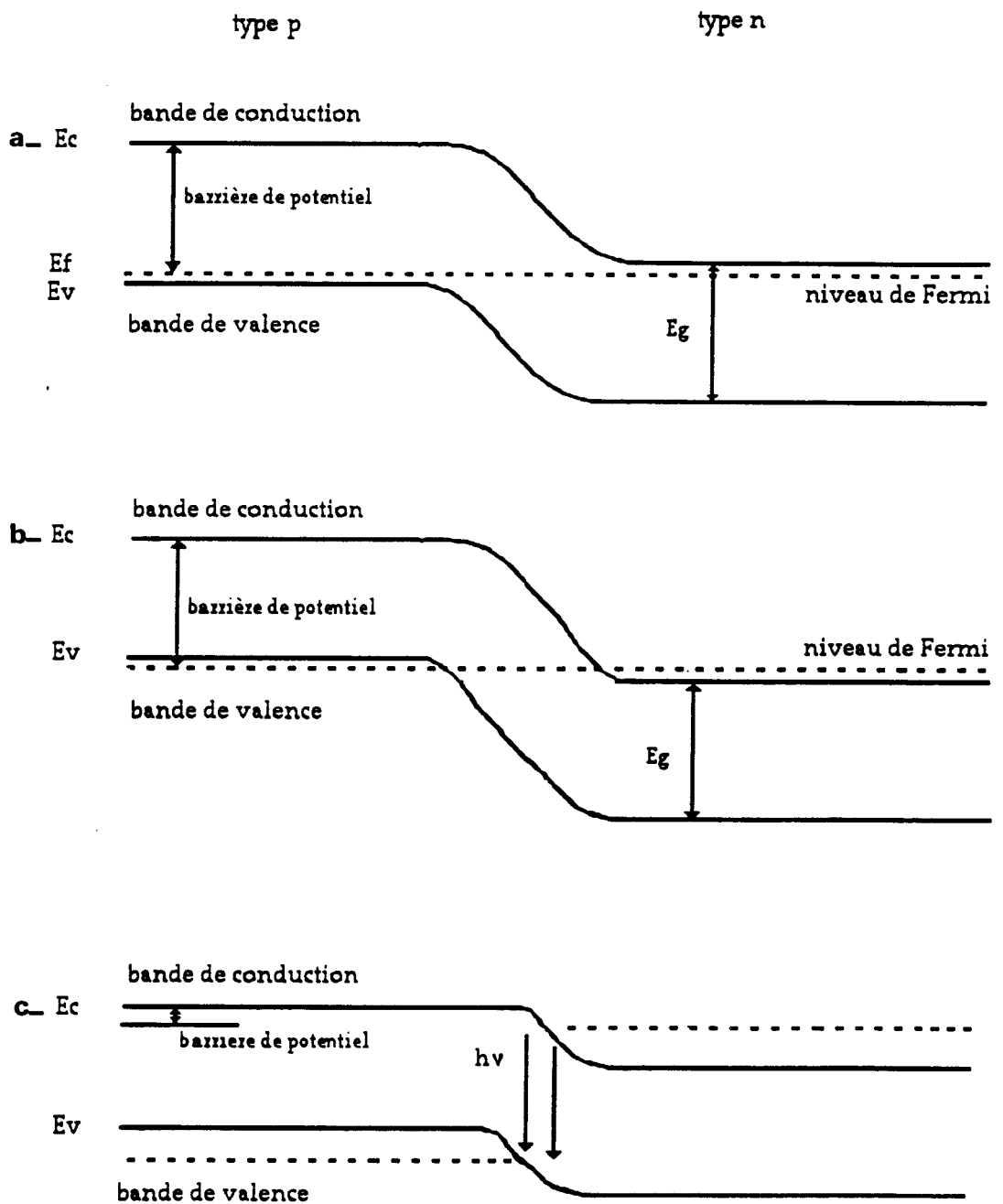


Figure I-5: Comportement d'une jonction p n

a- légèrement dopée à l'équilibre

b- fortement dopée à l'équilibre

c- polarisée positivement

b- Le système de refroidissement

Les premiers travaux sur les lasers à semi-conducteur ont été effectués en utilisant des dewars à hélium liquide (Hinkley 69). La commercialisation et l'utilisation plus aisée des diodes ont été rendues possibles par l'emploi de cryogénérateurs à hélium gazeux associés à des techniques précises de contrôle de la température. Les fluctuations de température du laser ont été réduites à une valeur inférieure à 10^{-3} K, permettant une stabilité en fréquence meilleure que 10^{-3} cm⁻¹.

Le système de refroidissement est constitué d'un compresseur à hélium et d'une tête froide comprenant un piston de refroidissement et un doigt froid sur lequel sont placées les diodes. Le modèle utilisé est l'un des premiers modèles commercialisés par Spectra-Physics (modèle 8291-6 acquis par le laboratoire en 1976).

L'hélium comprimé à 17,5 bars est détendu à l'intérieur de la tête froide, où une double détente de Joule abaisse la température à 80 K puis à 10 K. Pour réduire les vibrations mécaniques, la fixation du support des diode est dissociée de celle de l'enceinte (figure I -6).

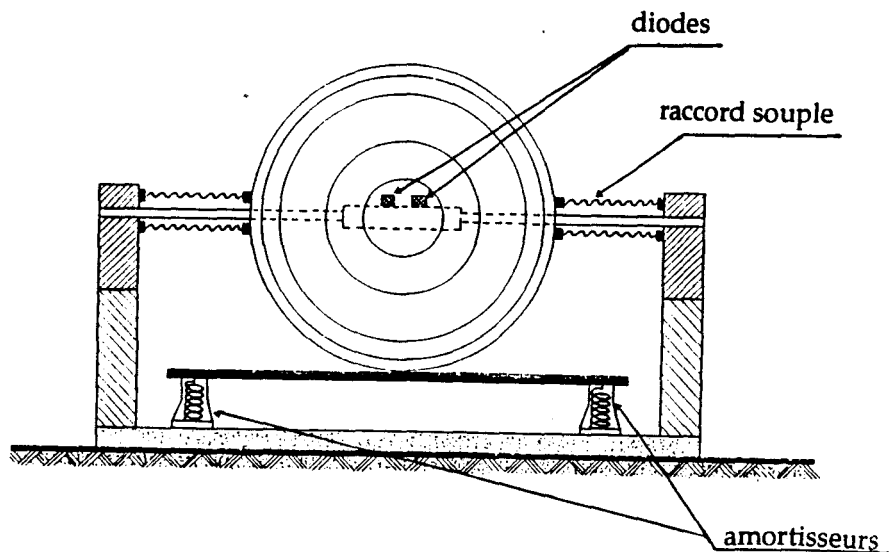


Figure I -6: schéma de la tête froide et de son support, le tout vu de face

L'enceinte est mise sous vide avant d'être refroidie. La remontée en pression à température ambiante est inférieure à 10 mTorr par heure; le pompage

cryogénique est alors suffisant pour travailler plusieurs semaines sans avoir à réchauffer le système.

c- Contrôle de la fréquence d'émission

Avec l'emploi d'un cryogénérateur, les températures de fonctionnement s'étendent depuis 10 K jusqu'à une température limite de 80 K. Une résistance chauffante placée au niveau du doigt froid réchauffe la diode et son support continûment refroidis par double détente. Cette résistance est alimentée par un module de contrôle qui stabilise la température choisie par l'opérateur grâce à une boucle d'asservissement. La stabilité en température garantie par le constructeur est de l'ordre du millikelvin par heure. Le facteur de conversion fréquence/température étant de l'ordre de 0,25 à 1 cm^{-1}/K , la dérive reste inférieure à 10^{-3} cm^{-1} par heure.

Pour une température de fonctionnement fixée, la variation de l'intensité du courant de polarisation permet de balayer la fréquence d'émission de la diode sur environ 1 cm^{-1} . Le courant peut être modulé jusqu'à une fréquence de 10 kHz. Le facteur de conversion fréquence/courant varie d'une diode à l'autre: il est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ selon la diode utilisée.

d- Performances des diodes

Le domaine spectral d'émission des diodes laser s'étend de 300 à 3000 cm^{-1} . La plage couverte par une diode est typiquement de 50 cm^{-1} . Il nous est cependant arrivé de tester une diode couvrant une valeur exceptionnelle de 300 cm^{-1} . Cependant, les modes d'émission sont étroits ($\approx 1 \text{ cm}^{-1}$) et séparés de 1 à 3 cm^{-1} avec la présence inévitable de trous d'émission. Ces caractéristiques varient fortement d'une diode à l'autre.

La finesse d'émission des diodes est annoncée inférieure (Steinberg (79) annonce une largeur de quelques dizaines de kHz) à la largeur Doppler des transitions (environ 10^{-3} cm^{-1} à mi-hauteur pour une molécule de masse moyenne à une fréquence de 1000 cm^{-1}). Cependant, les chocs mécaniques associés au dispositif de refroidissement dégradent la qualité spectrale de l'émission laser et les fluctuations résiduelles de la température de

fonctionnement entraînent des dérives de fréquence. Nous avons donc choisi de stabiliser la fréquence de la diode afin de réduire les fluctuations de la fréquence à court terme et d'éliminer les dérives à plus long terme.

La puissance délivrée par la diode est assez faible, au maximum 1 milliwatt pour un fonctionnement multimode. Elle varie de 1 à 10 microwatts pour un mode particulier.

Le faisceau de sortie étant divergent ($\approx 60^\circ$), une lentille asphérique en Irtran-IV de distance focale 25,4 mm, d'ouverture 1 assure sa collimation

I -2-1-2 Le monochromateur

L'utilisation d'un mode pur est nécessaire pour l'étude des formes de raies. Un monochromateur de grande résolution ($0,2 \text{ cm}^{-1}$) (Modèle M.65, HUET) est utilisé pour une bonne séparation des modes. De type Czerny-Turner, le monochromateur est représenté sur la figure I -7. Il est constitué de deux miroirs concaves de distance focale 650 mm et d'un réseau de 75 traits/mm, de $102 \times 102 \text{ mm}^2$ de surface utile taillée pour une longueur d'onde de miroitement de $12 \mu\text{m}$. La fréquence d'utilisation peut être choisie entre 600 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} par rotation du réseau.

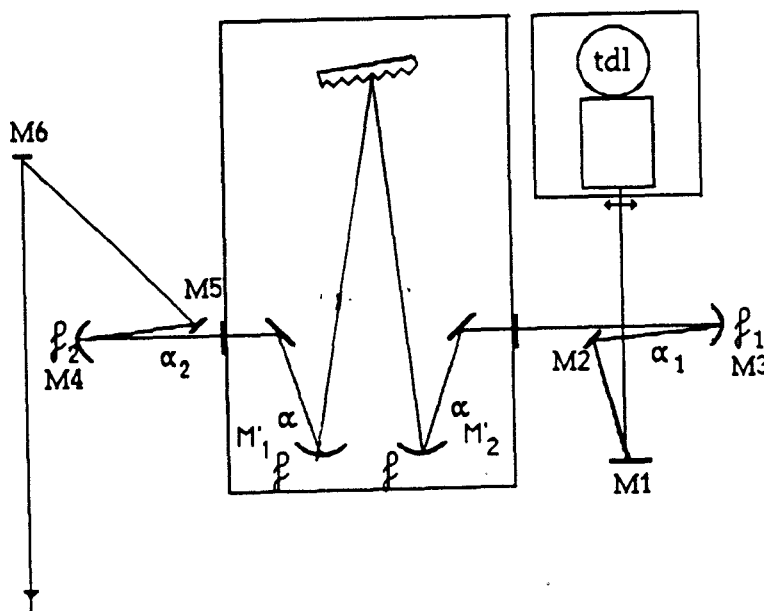


Figure I -7: Schéma du monochromateur et du dispositif optique utilisé pour corriger l'astigmatisme introduit par l'utilisation hors d'axe des miroirs sphériques M'_1 et M'_2 (voir texte).

Il faut noter que l'astigmatisme* introduit par l'utilisation hors d'axe des miroirs sphériques du monochromateur a été corrigé au moyen des systèmes de miroirs d'entrée M1, M2, M3 et de sortie M4, M5, M6 dont la disposition est présentée sur la figure I -7. Les angles d'incidence des faisceaux α_1 sur M3 de distance focale f_1 et α_2 sur M4 de distance focale f_2 doivent vérifier:

$$f_1.\alpha_1^2 = f_2.\alpha_2^2 = f.\alpha^2 \quad (\text{éq. I-1})$$

où α est l'angle d'incidence sur les miroirs sphériques de distance focale f du monochromateur. La disposition des miroirs (M2, M3) est telle que le faisceau entrant dans le monochromateur se trouve dans un plan perpendiculaire au plan dans lequel se trouve le trajet optique à l'intérieur du monochromateur. La même disposition est choisie pour faisceau sortant (miroirs M4, M5).

I -2-2 La cellule d'absorption

La cellule en acier inoxydable de longueur 49 cm et de diamètre 2,5 cm est représentée sur la figure I -8. Les fenêtres en ZnSe sont prismatiques d'angle 30 minutes et légèrement inclinées pour éviter les interférences liées aux réflexions multiples entre deux lames parallèles. La fenêtre de sortie est associée à un diaphragme pour éliminer les réflexions secondaires. Le groupe de pompage utilisé est constitué d'une pompe à diffusion Edwards 63-135 de débit $135 \text{ } \ell.\text{s}^{-1}$

* Un miroir sphérique de distance focale f utilisé hors d'axe introduit de l'astigmatisme caractérisé par deux foyers f_s et f_t . Les expressions de ces foyers s'écrivent en fonction du rayon de courbure R et de l'angle d'incidence i (Chrétien 59):

$$f_s = -\frac{R}{2\cos i} \text{ et } f_t = -\frac{R\cos i}{2}$$

Dans le cas d'un pinceau incident stigmatique pour lequel un objet est repéré par s et t tels que $s-t=0$, les abscisses des images s' et t' associées aux deux foyers f_s et f_t sont distantes, dans l'approximation des angles petits, de:

$$\varepsilon = s' - t' = \frac{2f^2}{R} \sin^2 i \approx \frac{2f^2}{R} i^2$$

L'astigmatisme peut donc être corrigé au premier ordre par une seconde optique utilisée hors d'axe dont les deux foyers objets coïncident avec les deux foyers images de la première optique.

couplée à une pompe à palette. La remontée en pression reste inférieure à 20 mTorr par heure, donc négligeable pour des pressions de travail variant de 1 à 100 Torr, la durée d'une série de mesure étant inférieure à une heure.

La pression est mesurée par une jauge différentielle à capacité qui comporte une cellule de référence pompable (modèle 0-100 Torrs MKS Baratron). La précision annoncée sur la mesure est de 0,1%. La remontée en pression de la cellule de référence à température ambiante reste inférieure à 4 mTorr par heure. Nous avons essayé d'améliorer la tenue au vide de cette dernière en utilisant un pompage cryogénique par l'azote liquide. Cependant, bien que la jauge soit stabilisée en température, la proximité d'un milieu à la température de l'azote liquide provoquait des fluctuations dans la mesure de la pression. La cellule de référence a donc été utilisée à température ambiante avec une tenue au vide suffisante pour une journée de mesure. Enfin, l'effet de transpiration thermique (Poutler et col. 82) est négligeable dans les gammes de pressions de travail et à température ambiante.

Dans ces conditions, nos mesures de pression sont estimées correctes à quelques mTorr près pour des expériences dont la durée totale est de 30 minutes à une heure, soit une précision meilleure que 1% pour des pressions supérieures à 1 Torr.

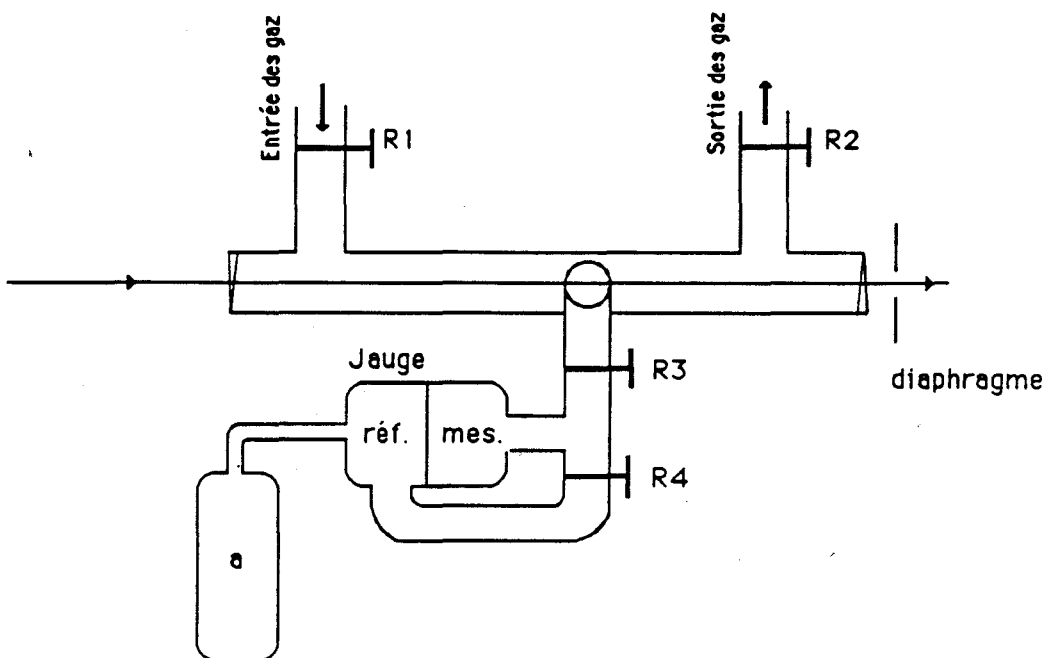


Figure I-8: Schéma de la cellule d'absorption équipée d'une mesure de pression différentielle. La référence comprend une ampoule (a) pour un pompage cryogénique. R1, R2, R3, R4 sont des robinets.

I -2-3 La calibration des spectres

La fréquence de la diode étant stabilisée sur la fréquence d'un mode de résonance d'une cavité Pérot-Fabry, le balayage en longueur d'onde s'effectue par défilement de la longueur optique de la cavité via la rotation d'une lame montée sur un scanner placé dans la cavité (cf. § I -3). Il est donc nécessaire de calibrer en fréquence les spectres obtenus.

Dans notre étude, le spectre des molécules étudiées est connu avec précision. Une calibration relative est donc suffisante. Elle est réalisée par la figure d'interférence d'un second interféromètre constitué d'un barreau de germanium de longueur $\ell=7,5$ cm. Les propriétés optiques du germanium sont regroupées dans le tableau I -1.

Coefficient d'absorption	0,030 cm ⁻¹
Coefficient de dilatation thermique	5,6 10 ⁻⁶ /°C
indice de réfraction	4,00
variation relative de l'indice	277 10 ⁻⁶ /°C

Tableau I -1: propriétés optiques du germanium à 10,6 μm à 25°C

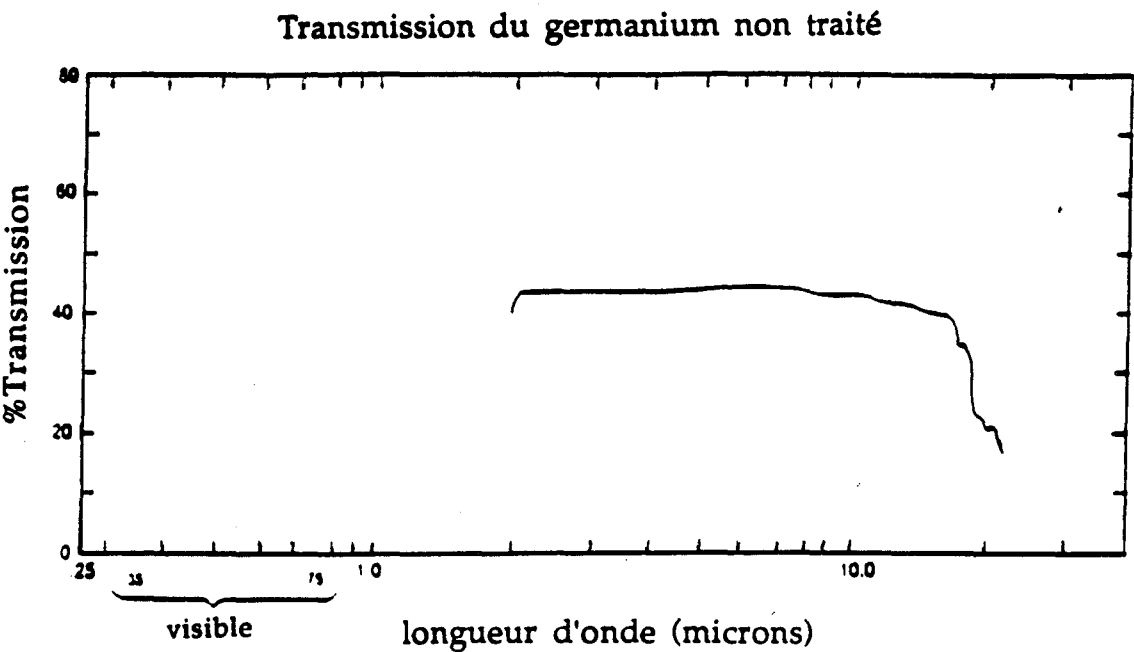


Figure I-9: Courbe de transmission d'une lame de germanium d'épaisseur 0,120 pouces (= 3 mm) non traitée. Notons que la faible transmission observée résulte essentiellement des réflexions sur les faces d'entrée et de sortie. Autour de 10 μm, notre étalon de germanium présente une transmission 1,25 fois plus faible en raison de l'absorption liée à la longueur de 7,5 cm.

Le germanium est transparent au rayonnement infrarouge dans l'intervalle 1,8-20 μm bien que la transmission chute à 14 μm comme le montre la courbe I -9. Le barreau de germanium se comporte comme une cavité; le fort indice de réfraction ($n \approx 4$) entraîne un coefficient de réflexion R élevé, soit:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \approx 0,36 \quad (\text{éq. I -2})$$

L'intervalle spectral libre ΔS séparant deux franges est donnée par :

$$\Delta S = \frac{c}{2n\ell} \approx 500 \text{ MHz} \approx 17.10^{-3} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{éq. I -3})$$

L'indice du germanium varie fortement avec la température (Edwin et col. 78). Les largeurs de la raie devant être déterminées à mieux que 1% près, il faut non seulement connaître l'intervalle spectral libre avec une telle précision mais il est nécessaire que les franges ne défilent pas pendant la durée du balayage. Pour assurer la stabilité de sa longueur et de son indice de réfraction, le barreau est placé à l'intérieur d'un cylindre de cuivre dont la température est régulée au dixième de degré (Bantegnie 80), ce qui assure une stabilité du système meilleure que $1,6.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, soit le dixième de l'interfrange. Des tests ont montré qu'à l'échelle d'une heure, la dérive reste inférieure à $3.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, soit 3 fois moins que la valeur de la largeur Doppler, ce qui est suffisant pour mesurer une largeur de raie (durée 4 minutes). Par contre, cette stabilité est insuffisante pour envisager des mesures de déplacements de fréquence induits par pression.

Dans le domaine 10-14 μm , l'indice du germanium varie peu avec la longueur d'onde . Une mesure précise de l'interfrange a été effectuée à l'aide de raies de OCS dans la région de 10 μm et de raies de NH_3 dans la région de 14 μm . Les résultats obtenus sont les suivants:

gaz de référence	intervalle de fréquence	intervalle spectrale libre
OCS	1060-1075 cm^{-1}	$\Delta S = 16,57(3) 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
NH_3	750-850 cm^{-1}	$\Delta S = 16,61(2) 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

La variation obtenue n'est pas significative puisqu'elle est comparable à l'incertitude obtenue sur l'intervalle spectral libre qui est défini à mieux que 0,5% près.

La finesse, définie comme le rapport de l'intervalle spectral libre ΔS à la largeur à mi-hauteur d'une frange, est un moyen de contrôle de la pureté spectrale d'émission de la diode. Les franges permettent de visualiser un saut de mode qui dégrade leur régularité ou la contribution d'un autre mode qui diminue leur finesse.

Pour un étalon de faible finesse, comme c'est le cas pour le barreau de germanium, il est plus commode de définir cette quantité comme le rapport de l'intervalle spectral libre ΔS à la largeur à la mi amplitude de modulation ($\frac{I_{\min} + I_{\max}}{2}$) d'une frange. Elle s'écrit :

$$F = \frac{\pi}{2 \text{Arc sin} \frac{1 - R t_0}{\sqrt{2(1 + R^2 t_0^2)}}} \quad (\text{éq. I -4})$$

où $t_0 = 0,77$ est le coefficient de transmission du barreau en tenant compte de l'absorption et $R=0,36$ le coefficient de réflexion des faces.

La figure I -10 présente un enregistrement des franges de l'étalon de germanium, pour un mode de la diode D285 Bm1 émettant vers $10 \mu\text{m}$. Ces franges de calibration sont caractéristiques des expériences réalisées avec une finesse observée de l'ordre de 2,7. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de la valeur 2,9 calculée. Un étalon construit au laboratoire est maintenant utilisé; Il a permis d'augmenter la finesse des franges de calibration (Babay 93).

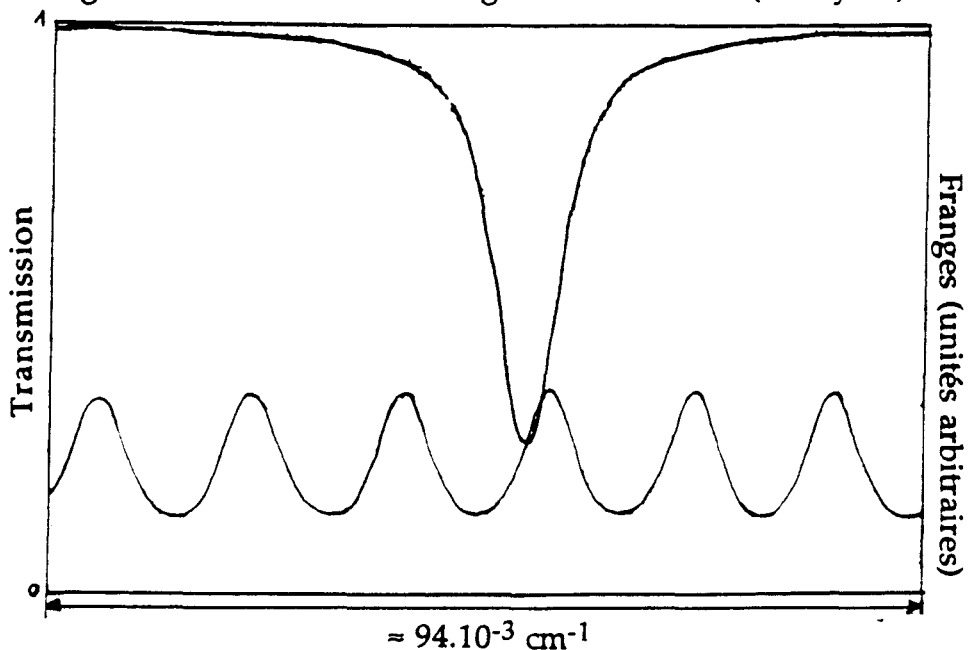


Figure I -10: Enregistrement des franges de l'étalon de germanium pour un mode de la diode 285 Bm1.

R(60) de OCS à $1074,2101 \text{ cm}^{-1}$, $P=21,19 \text{ Torr}$, la finesse observée est de 2,77.

I -2-4 Détection et démodulation des signaux

En fin de chaîne de mesure, les faisceaux infrarouges des voies d'absorption et de calibration sont focalisés sur deux détecteurs HgCdTe. L'extension de la gamme spectrale du spectromètre de 10 μm à 14 μm a entraîné l'achat de nouveaux détecteurs. Le laboratoire est équipé à ce jour de deux types de détecteurs.

- Les détecteurs photovoltaïques sont caractérisés par une bande d'énergie de la photodiode qui varie lorsque cette dernière est éclairée.

- Les détecteurs photoconducteurs se comportent comme une résistance dont la valeur augmente avec l'éclairement reçu. Pour détecter cette variation de résistance, le composant est polarisé par un courant d'intensité supérieure à 10 mA dans notre cas.

Nous avons pu remarquer que les détecteurs photoconducteurs sont plus bruyants que les photovoltaïques. Cette observation est liée au phénomène quantique de bruit de grenaille (shot noise) associé au fort courant de polarisation utilisé dans le cas des photoconducteurs.

Une attention particulière est à apporter au choix de la dimension de la pastille du détecteur. Dans le cas où celle-ci est trop petite ($\leq 100 \mu\text{m}$), des fluctuations de puissance apparaissent. Elles sont liées aux fluctuations d'intensité sur les bords de la pastille. Dans le cas contraire, lorsque la pastille est trop grande (1 mm), la contribution du bruit thermique devient importante. Pour cette raison, nous avons retenu des pastilles d'un diamètre de 500 μm .

Dans le but d'éliminer les bruits basses fréquences, les signaux sont modulés. Dans l'espace des fréquences, la modulation des signaux revient à transposer le signal autour de la fréquence de modulation où les contributions basse fréquence en grande partie liées au cycle de refroidissement de la diode laser sont moins importantes.

Les deux voies de mesure de l'absorption et de la calibration sont conçues de la même façon. Le signal est détecté en synchronisation avec un modulateur électromécanique de fréquence 2,5 kHz (modèle SCITEC 300CD, PSI). Le signal issu de chaque détecteur est amplifié par un amplificateur faible bruit large bande (10 Hz-30 kHz, gain ≈ 800) et démodulé par un amplificateur à détection synchrone. Un échantillonnage du signal de sortie des amplificateurs à détection

synchrone est réalisé par un système à microprocesseur couplé à un ordinateur HP 9000.

I -2-5 Automatisation de la séquence de mesure

Le spectromètre est automatisé. L'interface analogique numérique est gérée par un système à microprocesseur couplé à un ordinateur HP 9000 qui réalise le balayage pas à pas en fréquence et échantillonne les signaux relatifs aux voies de mesure. Ses fonctions ainsi que le programme d'acquisition développé sur le calculateur HP 9000 sont présentés.

a- Système à microprocesseur

Dérivé d'une première version réalisée au laboratoire (Petitprez 91), le microprocesseur peut réaliser deux modes de balayage en fréquence à l'aide d'un convertisseur numérique analogique qui génère une rampe de tension.

Dans le premier mode, cette rampe est introduite directement dans l'alimentation du courant de polarisation de la diode laser.

Dans le second mode, le balayage est réalisé par l'intermédiaire de la boucle de stabilisation de fréquence. La fréquence d'émission de la diode laser étant verrouillée sur un mode de résonance de la cavité, la rampe de tension alimente un scanner équipé d'une lame placé à l'intérieur de la cavité. La rotation de la lame provoque une variation de la fréquence de résonance de la cavité entraînant la fréquence d'émission de la diode (cf. § I -3).

L'échantillonnage des signaux peut s'effectuer simultanément sur une, deux ou trois voies. Pour nos manipulations, deux voies d'échantillonnage ont été utilisées. La séquence temporelle correspondante est présentée sur la figure I-11.

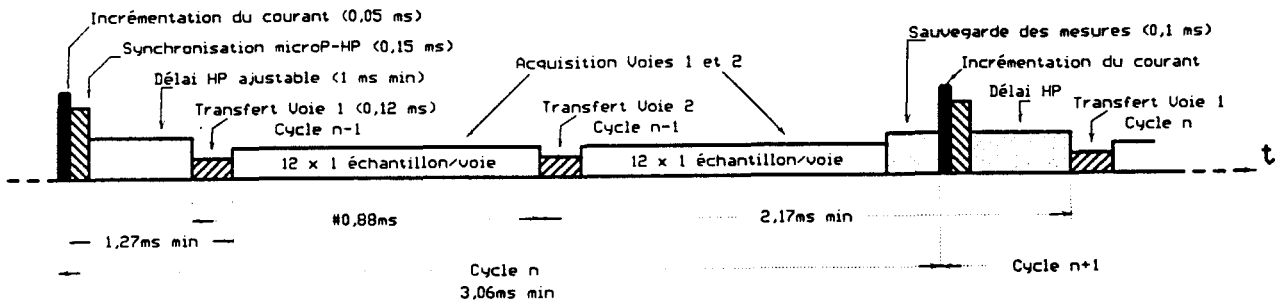


Figure I-11: séquence temporelle du cycle d'acquisition du microprocesseur dans le cas de l'échantillonnage de deux signaux.

A chaque incrément de fréquence, un mot de 16 bits est transféré à l'ordinateur pour chacune des deux voies. Le temps de lecture par l'ordinateur (≈ 1 ms) étant plus important que la durée de transfert ($\approx 120 \mu\text{s}$), l'organisation temporelle des opérations relatives à l'acquisition (échantillonnage, conversion analogique numérique) ainsi qu'au transfert des données vers l'interface numérique doit être choisie pour limiter l'attente du microprocesseur. Le principe retenu est d'alterner, lors du n ième incrément de fréquence, les accumulations de chacune des deux voies de l'incrément n avec le transfert des deux mots (un par voie) correspondant à l'incrément de fréquence $n-1$. Pendant l'incrément de fréquence n , les transferts des deux mots relatifs à l'incrément $n-1$ sont donc intercalés avec l'accumulation et l'addition de 2 fois 12 échantillons pour chaque voie. Les deux mots correspondants aux deux voies relatifs à l'incrément n sont stockés pour être envoyés lors de l'incrément $n+1$. Afin d'éviter toute intermodulation entre les voies, chacune d'elles comporte son propre convertisseur analogique numérique sur 8 bits.

b- Le programme d'acquisition

Un programme a été mis au point dans le but de piloter la fréquence d'émission de la diode et d'échantillonner les signaux d'absorption et de

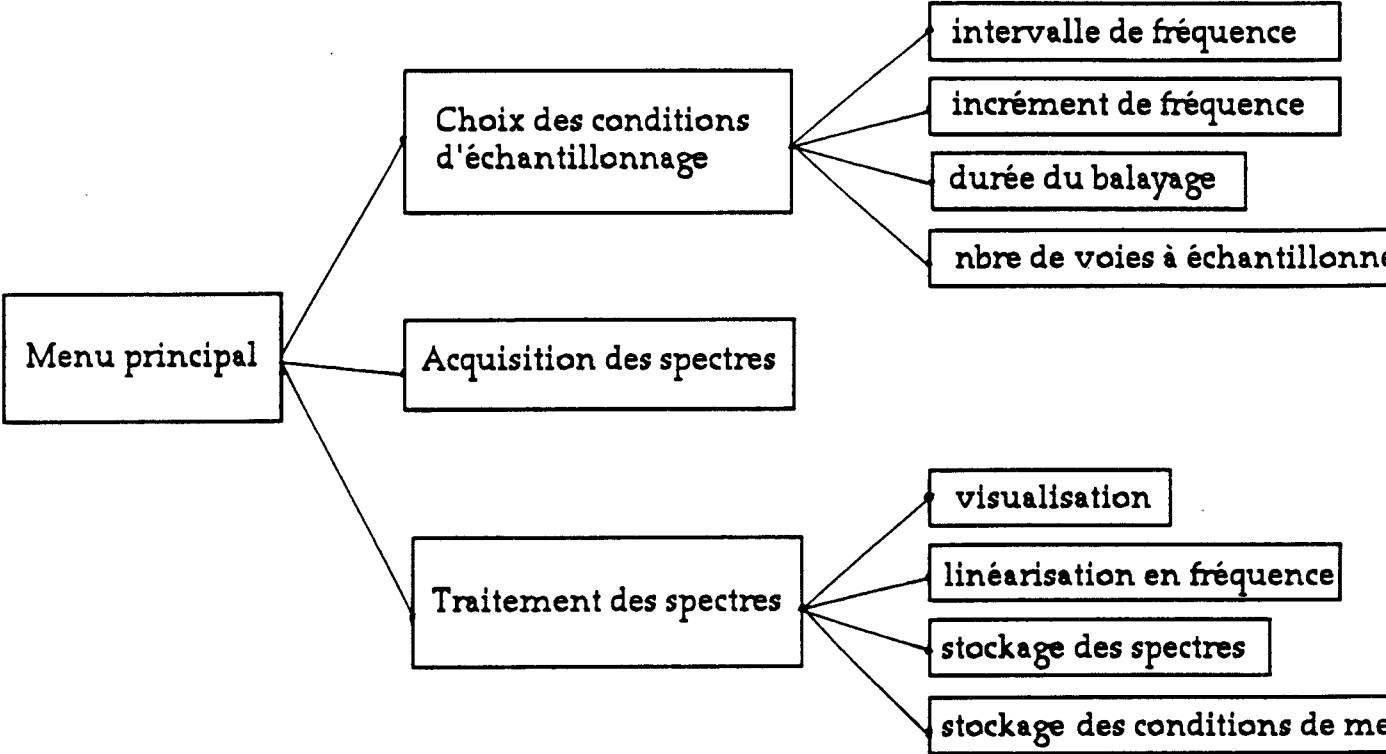


Figure I-12: Synoptique du programme d'acquisition du HP 9000

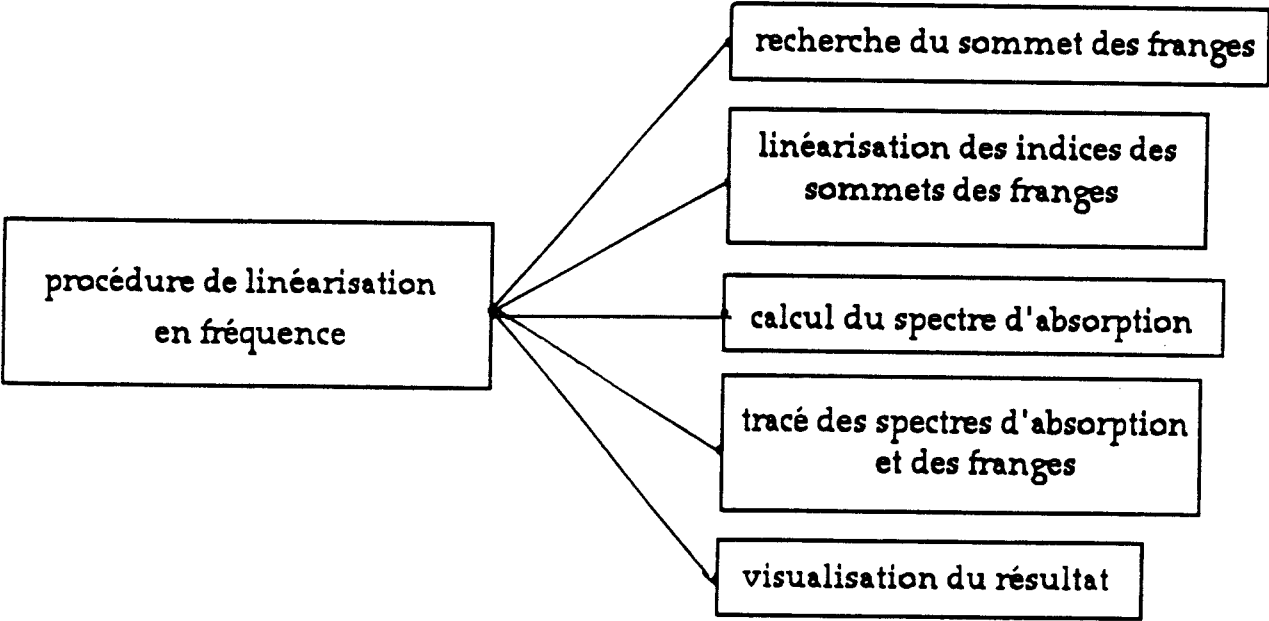


Figure I-13: Diagramme de la procédure de linéarisation en fréquence des spectres

calibration. La synoptique du programme d'acquisition des spectres est présentée sur la figure I -12. Les paramètres expérimentaux sont initialisés par un système de clés synchronisées au programme du microprocesseur. Les conditions d'échantillonnage comprennent la largeur spectrale balayée, l'incrément de fréquence, le délai temporel entre deux échantillons successifs pour un balayage lent, le nombre de voies à échantillonner. Elles sont transférées au microprocesseur via l'ordinateur. L'acquisition des spectres se déroule suivant les séquences temporelles décrites précédemment. Elle est suivie de leur visualisation.

Afin d'éliminer toute non linéarité liée à la réponse du scanner, une procédure de linéarisation en fréquence (Figure I -13) a dû être mise au point. Effectuée après enregistrement des signaux expérimentaux, elle utilise les franges de calibration dont l'intervalle spectral libre est connu avec précision. Les numéros des canaux correspondant aux sommets des franges sont d'abord déterminés. Par une méthode de moindres carrés, ces adresses sont ajustées sur un polynôme d'ordre 2 ou 3. Il est ensuite possible de recalculer, par interpolation, l'ensemble du spectre avec un pas en fréquence constant. Le résultat final est donc un spectre d'absorption en fonction d'une échelle linéaire en fréquence. Ce spectre est archivé sur disque pour un traitement ultérieur.

I-3 STABILISATION DE FREQUENCE DE LA DIODE LASER

La finesse d'émission de la diode est essentielle dans l'étude des profils de raie afin de ne pas les déformer. Cependant, plusieurs phénomènes dégradent l'émission, notamment les chocs mécaniques répétés du piston du système de refroidissement qui élargissent le profil d'émission de la diode. Afin de réduire ces fluctuations, un dispositif de stabilisation de la fréquence du laser a été développé.

Après la description des causes des instabilités de fréquence ainsi que de quelques dispositifs mis au point par d'autres auteurs pour s'en affranchir, le système de stabilisation développé au laboratoire sera présenté: il est basé sur le

verrouillage de la fréquence d'émission de la diode sur un mode de résonance d'une cavité de grande stabilité. Le signal d'erreur est obtenu par modulation de la longueur optique de la cavité Pérot-Fabry de référence. Par ailleurs, la boucle d'asservissement sera mise en équation afin d'en déduire les conditions de stabilité. Enfin, un modèle mathématique sera utilisé pour caractériser le bruit de fréquence de la diode afin de proposer un modèle réaliste pour décrire le spectre d'émission du laser.

I -3-1 Principe de la stabilisation de fréquence

I -3-1-1 Origines des instabilités de fréquence

Trois phénomènes dégradent l'émission de la diode laser.

Le phénomène principal est lié aux chocs du piston du système de refroidissement qui se répètent à la fréquence de 3 Hz. Ils entraînent des excursions rapides de la fréquence d'émission. Les écarts en fréquence ont lieu pendant une durée petite (environ 40 ms) par rapport à la durée du cycle de 300 ms mais leur amplitude varie de 1 à plusieurs dizaines de mégahertz (Jennings et Hillman 77, Sams et Fried 87). L'élargissement résultant du profil d'émission a été mesuré soit par une technique de battement hétérodyne avec un laser CO₂ soit en estimant l'élargissement d'une frange d'un étalon.

Les valeurs des largeurs à mi-hauteur du profil d'émission obtenues par la première technique par Reid et col. (82) sur des diodes refroidies par cryogénérateur à hélium gazeux varient de 0,6 à 500 MHz. Ces valeurs variables d'une diode à l'autre témoignent de leur grande sensibilité aux fluctuations de température et aux chocs mécaniques du système de refroidissement. Hinkley (69) annonce une valeur de 54 kHz pour une diode refroidie par hélium liquide.

Par la seconde technique, Jennings (84) a mis en évidence l'élargissement du profil d'émission en comparant la largeur de 2 MHz d'un mode de résonance d'un étalon mesurée avec un laser CO₂ à celle d'environ 7 MHz obtenue par moyennage de 64 balayages de la fréquence de la diode.

Le deuxième phénomène est dû aux instabilités de l'asservissement de la température de la diode provoquant des dérives de la fréquence pouvant atteindre 10 à 30 MHz par heure (Steinberg 79).

Enfin, le retour sur la diode par réflexion notamment sur la fenêtre de l'enceinte et sur l'optique du spectromètre d'une partie du rayonnement émis (Avetisov 93) entraîne des fluctuations de puissance.

I -3-1-2 Bilan des solutions proposées

Plusieurs dispositifs ont été réalisés pour minimiser les effets liés aux fluctuations de fréquence associés aux chocs mécaniques du système de refroidissement.

Sams et Fried (87) ont développé une technique d'enregistrement des spectres synchronisée sur le mouvement du piston. Les chocs sont détectés par un microphone et l'acquisition se produit pendant les 40 ms que dure la phase silencieuse de chaque cycle.

Anselm et col. (93) ont récemment mis au point une tête froide dans laquelle l'amélioration de l'isolation mécanique entre le doigt froid et le piston de refroidissement a diminué les instabilités de fréquence. De plus, la fenêtre de sortie de la tête froide a été inclinée afin de supprimer les réflexions du rayonnement émis sur la diode, ce qui réduit les bruits d'amplitude .

Depuis quelques années, des diodes fonctionnant à une température supérieure à 80 K sont commercialisées. La diode est maintenue en froid dans un cryostat à azote liquide, ce qui élimine le bruit basse fréquence lié au piston. Des études menées sur ce type de diodes ont permis d'estimer les limites quantiques des diodes laser en spectroscopie haute résolution (Werle et col. 89).

Dans le domaine visible, une technique employée pour réduire les fluctuations de fréquence et les dérives des lasers à colorant consiste à stabiliser l'émission sur une cavité Fabry-Pérot (Coulombe et Pine 79). Cette technique a été appliquée aux diodes laser par Reich et col. (86). Une faible partie du signal (10%) est utilisée pour verrouiller la fréquence d'émission sur un mode de résonance d'une cavité de grande stabilité. L'émission de la diode est modulée en fréquence

à 20 kHz par l'intermédiaire du courant de polarisation. Au voisinage du mode de résonance, la dérivée première du signal, détectée par démodulation synchrone, est proportionnelle à l'écart de fréquence. Le signal est utilisé comme tension d'erreur dans une boucle d'asservissement et injecté dans l'alimentation en courant de la diode. Toutefois, la modulation du courant de polarisation élargit le profil moyen d'émission de la diode. Pour éviter cet élargissement, Reich synchronise l'acquisition sur la fréquence de modulation par l'utilisation d'une porte d'échantillonnage (technique boxcar).

La modulation de fréquence présente l'inconvénient d'introduire des bandes latérales dans l'émission de la diode. Cela peut être évité en modulant la longueur optique de référence. Dans ce but, Valentin et col. (87) ont stabilisé la fréquence d'émission de la diode sur un mode de résonance d'un interféromètre de Michelson. Le signal d'erreur est détecté par modulation de la différence de marche provoquée par une céramique vibrant à la fréquence de 600 Hz sur laquelle est monté l'un des miroirs. Lors du balayage en fréquence, la différence de marche est contrôlée pas à pas par un laser He-Ne stabilisé.

Cette même technique de stabilisation a été développée simultanément par Schurman et Mantz (93) et par nous même en utilisant un étalon Pérot-Fabry. Le signal d'erreur est obtenu par modulation de la longueur optique de la cavité par une céramique supportant l'un des miroirs. Dans le système de stabilisation développé par Schurman et Mantz (93), le défilement en fréquence est réalisé par une variation continue de la longueur optique de la cavité obtenue par déplacement de l'autre miroir de la cavité. Ce dernier est monté sur une seconde céramique atteignant une élongation maximale de 180 μm .

I -3-1-3 Méthode mise au point

La solution que nous avons adoptée et mise au point pour stabiliser le fréquence du laser est la suivante. Afin d'éviter la formation de bandes latérales, la longueur de la cavité est modulée par une céramique piézo-électrique. Le balayage de la fréquence est provoqué par la rotation d'une lame placée sur un scanner à l'intérieur de la cavité.

L'utilisation d'une lame plutôt qu'une céramique pour le balayage présente quelques inconvénients. D'une part, le temps de réponse du scanner est

plus long que celui d'une céramique, ce qui pose un problème dans le cas d'un balayage rapide de la fréquence du laser. D'autre part, bien que la lame soit placée à incidence de Brewster, elle introduit des pertes qui dégradent la finesse des franges.

Il faut cependant remarquer que l'utilisation d'une céramique pour la défilement de la fréquence de résonance (Schurman et Mantz 93) nécessite un composant de grande longueur, ce qui peut dégrader la stabilité thermique de la cavité. De plus, une telle céramique présente l'inconvénient d'un coût élevé.

I -3-2 Dispositif expérimental de la stabilisation de fréquence

I -3-2-1 Dispositif optique

L'élément de base est un étalon Fabry-Pérot confocal commercialisé par Spectra-Physics (Modèle 5945) représenté sur la figure I -14. La cavité est constituée de deux miroirs sphériques en Pyrex, dorés, de rayon de courbure de 25 cm et comporte deux lames en KBr dont l'une est montée sur un scanner (Nicolas et Mantz 89).

La première lame, d'épaisseur 4 mm, placée à 45° par rapport à l'axe des miroirs assure le couplage entre le faisceau infrarouge et la cavité. Le bromure de potassium (KBr) a été choisi pour sa large bande passante optique ($500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$) et son coefficient de transmission proche de 0,9; Reich et col. (86) ont montré que cette valeur correspond à un optimum pour la finesse et le contraste des franges. La seconde lame, de même épaisseur, est placée sur un scanner et est utilisée pour le balayage en fréquence.

Pour assurer une grande stabilité, l'optique est supportée par une structure de barres en super invar de coefficient de dilatation thermique $1,05 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20 et 100 °C. Par ailleurs, l'enceinte est placée sous atmosphère sèche d'azote notamment pour éviter toute variation d'indice.

La cavité a été modifiée en plaçant l'un des miroirs sur une céramique piézo-électrique (Modèle P249-10, Physik Instrumente) dont les grandeurs caractéristiques sont présentées dans le tableau I -2.

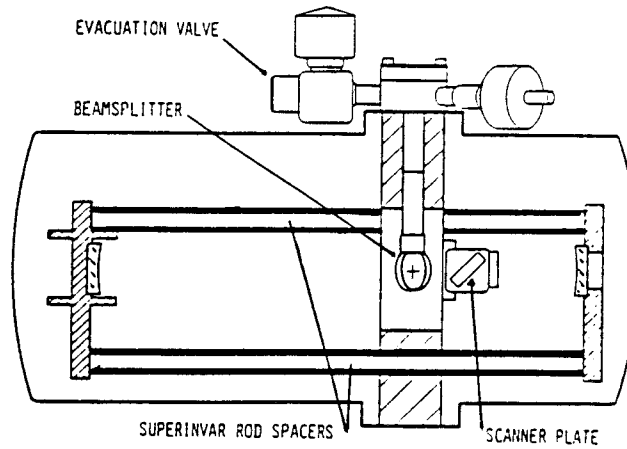


Figure I-14: Cavity Fabry Pérot commercialisée par Spectra-Physics (d'après Nicolas et col. 89)

Expansion nominale :	5 μm
Force de pression maximale :	150 N
Force de traction maximale :	30 N
Rigidité :	20 N/ μm
Fréquence de résonance :	70 kHz
Tension de fonctionnement max. :	1000 V
Capacité électrique :	4,3 nF
diamètre :	6 mm
longueur :	11 mm
masse :	environ 2 g

Tableau I -2: Caractéristiques de la céramique P 249-10 (Physik Instrumente)

Ce translateur piézo-électrique (PZT) est tel qu'un champ électrique, appliqué parallèlement à la direction de polarisation du cristal, provoque une expansion linéaire du matériau céramique dans la même direction. Lorsque le translateur de masse m est chargé d'une masse additionnelle M , la fréquence effective f'_0 de résonance varie comme (Physik Instrumente 90):

$$f'_0 = f_0 \sqrt{\frac{m}{2M + m}} \quad (\text{éq I-5})$$

où f_0 est la fréquence de résonance à vide. La fréquence de résonance du translateur piézo-électrique chargé d'un miroir de 9 g est d'environ 20 kHz. Une oscillation d'amplitude de 0,5 μm est obtenue pour une tension appliquée d'amplitude 100 V.

Le dispositif optique de la partie stabilisation de fréquence est visualisé sur la figure I -15, en particulier le miroir M7 focalise le faisceau au centre de la cavité pour obtenir un couplage optimum du faisceau dans la cavité. Le faisceau est ensuite focalisé sur la pastille du détecteur HgCdTe D₁ identique à celui utilisé pour la mesure des profils de raie.

I -3-2-2 Dispositif électronique

Le dispositif électronique de la stabilisation de fréquence (figure I -15) est constitué du système d'alimentation de la céramique, de la partie liée à la détection des signaux et de celle réalisant la correction de fréquence. Un générateur de fonction génère une tension sinusoïdale de fréquence voisine de 20 kHz et d'amplitude de 300 mV environ. Après amplification, cette tension est injectée dans un transformateur toroïdal pour atteindre une amplitude maximale de 150 V, ce qui permet des variations de longueur de la cavité de l'ordre de 0,75 μm . La fréquence d'émission de la diode étant choisie pour coïncider avec la fréquence d'un mode de résonance de la cavité de référence, un amplificateur à détection synchrone démodule le signal détecté pour donner une tension proportionnelle à la dérivée première du profil de résonance, c'est à dire à l'écart entre la fréquence du laser et celle du mode; cette tension est injectée dans l'alimentation en courant de la diode pour corriger les fluctuations de fréquence. Simultanément, le microprocesseur délivre une rampe de tension qui

alimente le scanner, ce qui permet de réaliser un balayage précis de la fréquence du laser stabilisé. Pour éviter qu'au cours de cette conduite en fréquence du laser, la valeur moyenne de la tension de correction devienne trop importante, une partie du signal de rampe est appliquée également à l'alimentation du laser par l'intermédiaire d'un amplificateur différentiel.

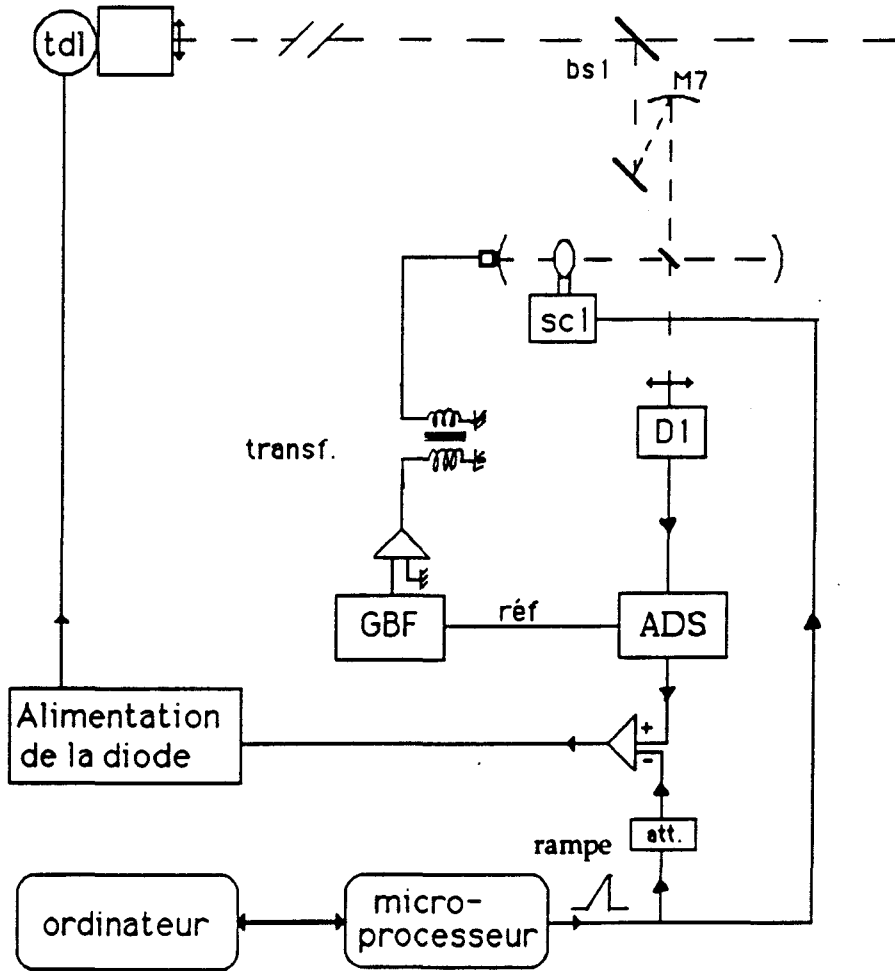


Figure I-15: Dispositifs optique et électronique de la stabilisation de fréquence.

Dispositif optique : M7 , miroir sphérique; bs1, séparatrice en ZnSe; pzt, translateur piézo-électrique; sc1, scanner supportant la lame en KBr; D1, détecteur HgCdTe.

Dispositif électronique: GBF, générateur de tension sinusoïdale; transf., transformateur toroïdal; ADS Amplificateur à détection synchrone; rampe, rampe de tension délivrée par le microprocesseur; att., atténuateur.

I -3-3 Analyse de la boucle de stabilisation

Afin de caractériser les performances de la stabilisation de fréquence de la diode laser, nous allons mettre en équation la boucle d'asservissement et

analyser ses conditions de stabilité. Une analogie entre la cavité Pérot-Fabry à couplage interne et l'étalon confocal classique pourra être faite. Ensuite, un modèle mathématique qui décrit les fluctuations de fréquence d'une source sera rappelé: il permettra de caractériser le profil d'émission du laser.

I -3-3-1 Caractérisation de la cavité de référence

Après avoir rappelé les équations de l'étalon confocal classique (Connes 58), nous présenterons celles obtenues par Reich et col. (86) pour caractériser l'étalon à couplage interne.

Dans l'étalon confocal classique, le couplage s'effectue à travers les miroirs d'extrémité de la cavité. L'intensité transmise est représentée sur la figure I -16a et suit la formule d'Airy. Elle s'écrit en fonction du déphasage φ entre deux aller-retour successifs dans l'interféromètre:

$$I_r = \frac{I_M}{1 + f \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad (\text{éq. I -6})$$

où
$$f = \frac{4R^2}{(1 - R^2)^2} \quad (\text{éq. I -7})$$

et
$$I_M = \frac{T^2 I_0}{(1 - R^2)^2} \quad (\text{éq. I -8})$$

I_M est l'intensité maximale de sortie d'un mode de résonance. T et R sont les coefficients de transmission et de réflexion en intensité des deux miroirs, supposés identiques, et I_0 est l'intensité incidente..

La finesse, égale à :

$$F = \frac{\Delta S}{2\Delta\nu} \quad (\text{éq. I -9})$$

où ΔS est l'intervalle spectral libre et $\Delta\nu$ la demi-largeur à mi-hauteur d'une frange, s'écrit:

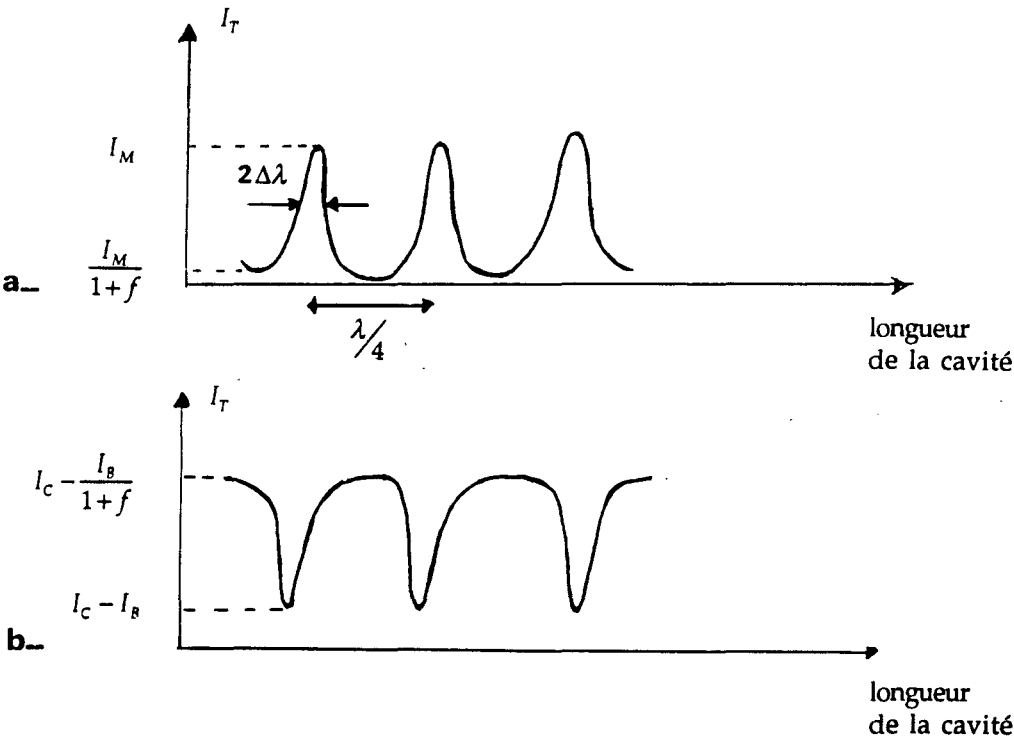


Figure I -16: Intensité transmise par:
a- étalon Fabry-Pérot classique
b- étalon Fabry Pérot à couplage interne

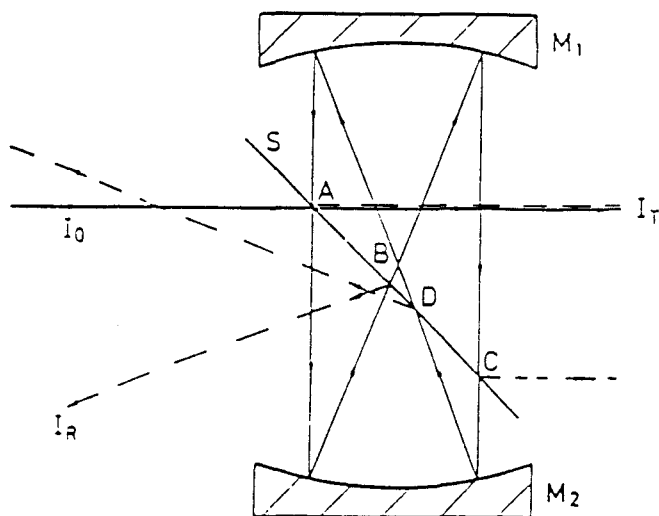


Figure I -17: Intensités transmise et réfléchie à l'intérieure de la cavité Fabry-Pérot à couplage interne (d'après Reich et col. 86)

$$F = \frac{\pi R}{1 - R^2} \quad (\text{éq. I -10})$$

soit encore en fonction du terme f défini plus haut :

$$F = \frac{\pi}{2} \sqrt{f} \quad (\text{éq. I -11})$$

Dans le cas de l'étalon à couplage interne, les intensités réfléchie I_R et transmise I_T s'écrivent en fonction de φ , le déphasage entre deux rayons successifs issus de la cavité (Figure I -17):

$$I_T = I_C - \frac{I_B}{1 + f \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad (\text{éq. I -12})$$

$$I_R = \frac{I_A}{1 + f \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad (\text{éq. I -13})$$

où

$$I_A = I_0 \frac{Rr^2}{(1 - R^2 t^4)^2} \quad (\text{éq. I -14})$$

$$I_B = I_0 2rt \left[1 - \left(1 + \frac{2r}{t} \right) (R^2 t^4)^2 \right] / (1 - R^2 t^4) \quad (\text{éq. I -15})$$

$$I_C = I_0 (t^2 + 2rt) \quad (\text{éq. I -16})$$

$$f = \frac{4R^2 t^4}{(1 - R^2 t^4)^2} \quad (\text{éq. I -17})$$

I_0 est l'intensité incidente, R et r sont les coefficients de réflexion en intensité respectivement des miroirs sphériques et des deux séparatrices et t le coefficient de transmission en intensité des séparatrices.

On montre, à partir des équations I -12 et I -13, que l'expression de la finesse F^* de l'étalon confocal à couplage interne s'écrit sous la forme (Reich et col. 86):

$$F^* = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\text{Arcsin} \sqrt{\frac{1}{2+f}}} \quad (\text{éq. I-18})$$

Les valeurs du coefficient de réflexion des miroirs $R=0,95$ et de transmission des séparatrices $t=0,90$ conduisent d'après l'équation I -17 à une valeur $f \cong 14$, ce qui permet d'écrire à l'ordre le plus bas en f :

$$F^* = \frac{\pi}{2} \sqrt{f} \quad (\text{éq. I-19})$$

Cette expression correspond à la finesse obtenue pour l'étalon confocal classique. Dans la mise en équation de la boucle de stabilisation, la valeur de la finesse de l'étalon confocal classique pourra donc être utilisée.

I -3-3-2 Hypothèses utilisées

Dans l'étalon Pérot-Fabry confocal, la distance ℓ_0 séparant les miroirs est égale à leur rayon de courbure. Les fréquences de résonance s'expriment en fonction des ordres (m,l) des polynômes d'Hermite relatifs aux fonctions propres (Svelto 89): $\nu = \frac{[2n + (1 + m + l)]}{4\ell_0}$. Les modes correspondant à la même valeur $2n + m + l$ sont dégénérés. L'intervalle spectral libre est $c/4\ell_0$. En raisonnant sur les rayons, comme on peut le voir sur la figure I -17, la différence de marche entre deux rayons transmis I_T ou deux rayons réfléchis I_R est $4 \times \ell_0$. Les maxima d'intensité réalisent la condition:

$$m \times \lambda = 4 \times \ell_0 \quad (\text{éq. I -20})$$

où m est l'ordre d'interférence. La figure I -16b représente l'intensité transmise en fonction de la longueur de la cavité. La distance entre deux franges consécutives est $\lambda/4$, en notant $\Delta\lambda$ la demi-largeur à mi-hauteur d'une frange, la finesse s'écrit donc (cf éq. I -9):

$$F = \frac{\Delta S}{2\Delta\nu} = \frac{\lambda/4}{2\Delta\lambda} \quad (\text{éq. I -21})$$

Pour analyser le système, plusieurs hypothèses ont été effectuées afin de simplifier l'équation donnant l'intensité transmise (éq. I -12) :

- l'amplitude de modulation $\delta\ell$ du miroir est faible devant la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ d'une frange, $\delta\ell \ll \frac{\lambda/4}{F} = 2\Delta\lambda$ ce qui est nécessaire pour l'observation des franges modulées.
- les excursions de fréquence du laser sont petites par rapport à la bande passante de la cavité, caractérisée par la largeur à mi-hauteur d'une frange $2\Delta\nu$, de l'ordre de 60 MHz. Autrement dit, le temps caractéristique τ_c des fluctuations (i.e. leur temps de corrélation) est grand comparé à la constante de temps $\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu}$ de la cavité, ce qui est nécessaire pour obtenir un signal d'erreur, en évitant que les fluctuations ne soient filtrées par le résonateur.
- la fréquence de modulation ν_m est faible devant la bande passante $\Delta\nu$ de la cavité.

Le déphasage entre deux aller-retour est donné par : $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} 4\ell_0 = \frac{2\pi\nu}{c} 4\ell_0$. A la résonance, ce déphasage vaut $\varphi = 2\pi m$. Lorsque la fréquence $\nu(t)$ du laser est voisine de la fréquence propre ν_0 de la cavité, un écart de phase supplémentaire $d\varphi$ apparaît, il s'obtient en différenciant:

$$d\varphi = 4 \frac{2\pi}{c} (d\nu \cdot \ell_0 + d\ell \cdot \nu_0) \quad (\text{éq. I -22})$$

où $d\nu = \nu(t) - \nu_0$ est la différence entre la fréquence du laser à l'instant t et la fréquence de la cavité non modulée, $d\ell$ est la variation de longueur de la cavité produite par la modulation qui s'écrit:

$$d\ell = \delta\ell \cos 2\pi\nu_m t \quad (\text{éq. I -23})$$

L'expression des variations du déphasage au voisinage du sommet s'écrit:

$$d\varphi = 2\pi \left(\frac{\nu(t) - \nu_0}{\Delta\nu} + \frac{\delta\ell \cos 2\pi\nu_m t}{\lambda/4} \right) \quad (\text{éq. I -24})$$

Sous les hypothèses précédentes, l'écart de phase $d\varphi$ reste petit et on peut remplacer le terme $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ par $\left(\frac{d\varphi}{2}\right)^2$ dans l'équation I -12. En se limitant au premier terme du développement limité, elle devient:

$$I_T = I_C - I_B \left[1 - \pi^2 f \left(\frac{v(t) - v_0}{\Delta S} + \frac{\delta \ell \cos 2\pi v_m t}{\lambda/4} \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{éq. I -25})$$

Après démodulation synchrone qui consiste à multiplier cette expression par $[\pm \cos 2\pi v_m t]$ et à en prendre la moyenne sur une période de modulation, il reste le terme:

$$S(t) \approx \pm f \pi^2 \frac{v(t) - v_0}{\Delta S} \frac{\delta \ell}{\lambda/4} I_B \quad (\text{éq. I -26})$$

Le signe + ou - est choisi par l'intermédiaire de la phase de l'amplificateur pour assurer la stabilité de la boucle.

Le tension de correction est le produit de convolution du signal détecté $S(t)$ par la réponse impulsionnelle $h(t)$ de l'ensemble de l'électronique. Injectée dans l'alimentation du laser, elle correspond à une correction de fréquence $x_c(t)$ qui s'écrit:

$$x_c(t) = -G(v(t) - v_0) \otimes h(t) \quad (\text{éq. I -27})$$

où G (sans dimension) est le gain en boucle ouverte donné par* :

$$G = \pi^2 f \alpha g \frac{I_B}{\Delta S} \frac{\delta \ell}{\lambda/4} = 4 \alpha g I_B \frac{F^{*2}}{\Delta S} \frac{\delta \ell}{\lambda/4} \quad (\text{éq. I -28})$$

α est le facteur de conversion en Hz/Volt du laser, g le gain de l'amplificateur à détection synchrone et I_B est l'amplitude crête à crête du mode de résonance de la cavité exprimé en volt.

* Ce résultat diffère d'un facteur 4 de celui de la référence (Lemaire et col. 93) à cause d'une définition différente de la finesse.

I -3-3-3 Equation de la boucle fermée

La fréquence du laser étant caractérisée par:

$$v(t) = v_0 + dv_0 + x(t) + x_c(t) \quad (\text{éq. I -29})$$

où dv_0 est l'écart de la fréquence moyenne du laser à la fréquence v_0 de la cavité non modulée. $x(t)$ représente les fluctuations en fréquence de la diode en l'absence de stabilisation. $x_c(t)$ correspond à la correction en fréquence apportée par la boucle d'asservissement. En utilisant le résultat de l'équation I -27, l'équation décrivant la boucle d'asservissement de la fréquence s'écrit (équation en boucle fermée):

$$v(t) = [v_0 + dv_0 + x(t)] - Gh(t) \otimes [v(t) - v_0] \quad (\text{éq. I -30})$$

où le premier terme est la fréquence qu'aurait le laser en boucle ouverte et le second représente la correction de fréquence apportée par la boucle de stabilisation. On remarque que cette correction est proportionnelle à l'écart en fréquence. Elle peut encore s'écrire, pour chercher les conditions de stabilité, sous la forme:

$$[v(t) - v_0] + Gh(t) \otimes [v(t) - v_0] = dv_0 + x(t) \quad (\text{éq. I -31})$$

La boucle de stabilisation se présente comme un système linéaire dont les conditions de stabilité peuvent être déterminées à partir de l'équation sans second membre. Le second membre est aléatoire par l'intermédiaire du terme $x(t)$ qui décrit les instabilités de fréquence du laser libre.

I -3-3-4 Discussion et conclusion

A l'aide de la transformation de Laplace de l'équation I- 31, la fonction de transfert en boucle fermée $H(p)$ s'écrit:

$$H(p) = \frac{1}{1 + GH_0(p)} = 1 - \frac{GH_0(p)}{1 + GH_0(p)} \quad (\text{éq. I -32})$$

où $H_0(p)$ est la fonction de transfert de la boucle ouverte, associée à la réponse impulsionnelle $h(t)$. La boucle comporte la détection synchrone et l'alimentation du laser placées en série. Le détecteur infrarouge et son amplificateur ont une constante de temps négligeable et ne sont pas pris en compte.

On considère que la détection synchrone et l'alimentation du laser se comportent comme deux filtres passe-bas, de fréquences de coupure respectives ν_1 et ν_2 . En écrivant que la fonction de transfert de deux filtres en cascade correspond au produit des fonctions de transfert (Gilles et col. 71), $H_0(p)$ s'écrit sous la forme :

$$H_0(p) = \frac{1}{\left(1 + \frac{p}{2\pi\nu_1}\right)\left(1 + \frac{p}{2\pi\nu_2}\right)} \quad (\text{éq. I -33})$$

En reportant cette expression dans l'équation I -32, la réponse impulsionnelle $h(t)$ associée au système en boucle fermée à partir de la transformation de Laplace inverse $L^{-1}[\]$ s'écrit:

$$h(t) = \delta(t) - 4\pi^2 G \nu_1 \nu_2 \exp(-(\nu_1 + \nu_2) \pi t) \times L^{-1} \left[\frac{1}{p^2 + 4\pi^2 (1+G) \nu_1 \nu_2 - 4\pi^2 \left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2} \right)^2} \right] \quad (\text{éq. I -34})$$

$h(t)$ contient une exponentielle décroissante qui ne présente pas d'oscillations. La transformée de Laplace inverse $L^{-1}[\]$ donnera les conditions de stabilité: il faut que la fonction originale $L^{-1}[\]$ soit non oscillante, c'est à dire que les racines du polynôme du dénominateur soient réelles, ce qui est obtenue pour (Gilles et col. 71):

$$(1+G) \nu_1 \nu_2 - \left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2} \right)^2 < 0 \quad (\text{éq. I -35})$$

Soit encore:

$$4G \nu_1 \nu_2 < (\nu_1 + \nu_2)^2 \quad (\text{éq. I -36})$$

La fréquence de coupure ν_1 de la détection synchrone étant faible devant celle de l'alimentation du laser ν_2 , il vient:

$$4Gv_1 < v_2 \quad (\text{éq. I-37})$$

La fonction de transfert de la boucle fermée s'écrit:

$$H(p) = 1 - \frac{G}{\left(1 + \frac{p}{2\pi v_1}\right)\left(1 + \frac{p}{2\pi v_2}\right) + G} \quad (\text{éq. I-38})$$

La fonction de transfert de la boucle fermée est celle d'un filtre passe-haut. Sa fréquence de coupure v_f est telle que $|H(p=i2\pi v_f)|^2 = \frac{1}{2}$. En introduisant $\alpha = \frac{Gv_1}{v_2}$ qui caractérise le réglage de la détection synchrone et le fréquence de coupure réduite $x = \frac{v_f}{v_2}$, on obtient une équation du second degré en x^2 dont la racine physiquement acceptable est:

$$x^2 = \frac{-(1+2\alpha) + \sqrt{(1+2\alpha)^2 + 4\alpha^2}}{2} \quad (\text{éq. I-39})$$

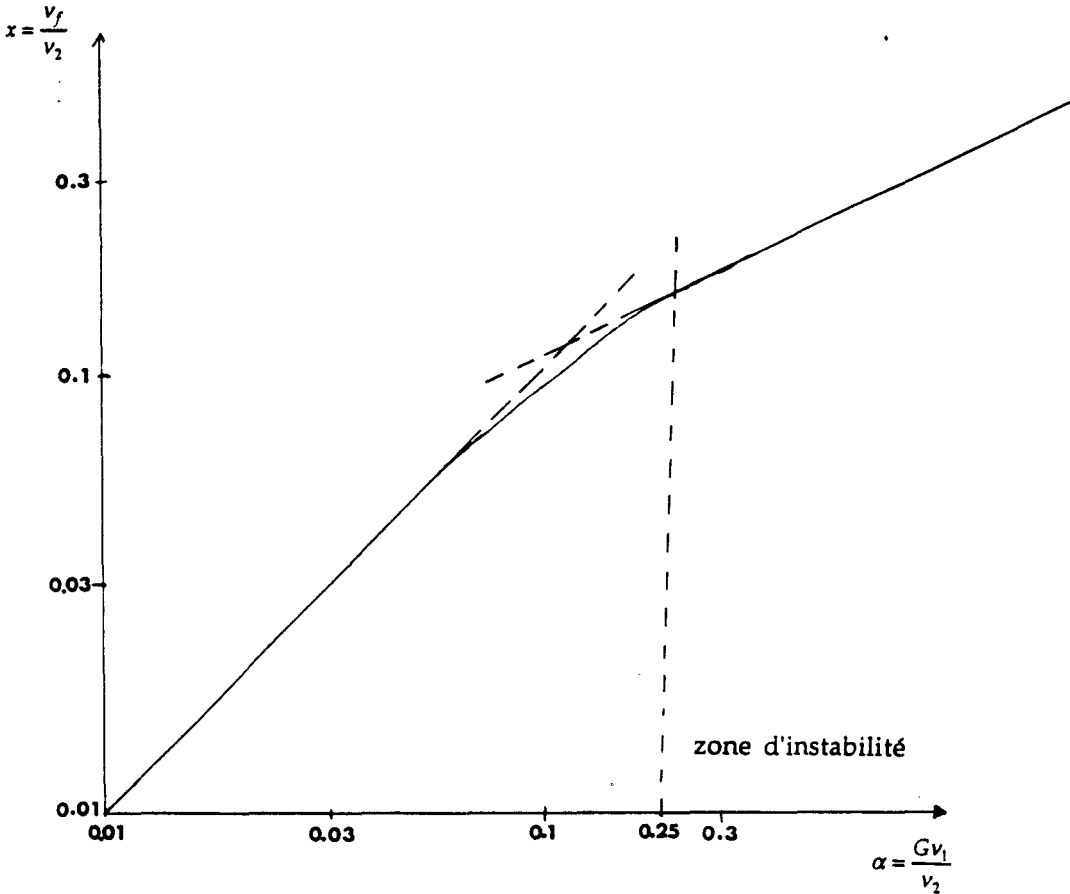


Figure I-18. Fréquence de coupure $x = \frac{v_f}{v_2}$ de la boucle fermée en fonction du paramètre

$$\alpha = \frac{Gv_1}{v_2}$$

Sur la figure I -18, x est représenté en fonction de α . D'après la condition $4Gv_1 < v_2$, α vérifie la condition $\alpha < 1/4$. Pour ces valeurs de α , la fréquence de coupure v_f est telle que:

$$v_f \approx Gv_1 \quad (\text{éq. I -40})$$

Dans les conditions expérimentales, G est de l'ordre de 20, v_1 vaut environ 50 Hz et v_2 est de l'ordre de 6 kHz. La boucle fermée agit donc comme un filtre passe-haut de fréquence de coupure v_f de l'ordre de 1 kHz. Les fluctuations rapides de fréquence du laser ne peuvent donc pas être corrigées: cette limitation provient essentiellement de la bande passante de modulation de l'alimentation laser qui n'est que de 6 kHz.

I -3-4 Modélisation des instabilités de fréquence

La description du bruit de fréquence des sources par des paramètres physiquement mesurables n'est pas un problème simple. Il faut définir avec précision un modèle mathématique que l'on utilisera pour représenter le champ de sortie de la source. Les trois modèles couramment employés dans ces études ont été passés en revue par Georges (80).

Dans un premier modèle, le champ de sortie d'une source peut être modélisé par un champ à diffusion de phase. Il est caractérisé par une amplitude supposée être une constante réelle, tandis que la phase fluctue à la manière d'un processus de diffusion.

Dans un autre modèle, le champ de sortie peut être représenté par un champ à amplitude aléatoire qui a une phase constante mais une amplitude réelle qui fluctue avec une distribution gaussienne. C'est approximativement le cas des lasers à impulsions.

Enfin un troisième modèle considère un champ pour lequel l'amplitude et la phase fluctuent indépendamment l'une de l'autre.

Les bruits de fréquence de l'émission de la diode ont été étudiés dans le cadre d'un modèle à diffusion de phase, en se plaçant dans le cas particulier d'un modèle à saut de fréquence. Ce modèle néglige les fluctuations d'amplitude, essentiellement liées dans notre cas aux vibrations du spectromètre et aux

réflexions du rayonnement sur la diode, mais décrit avec précision les fluctuations de fréquence qui semblent jouer un rôle prépondérant dans la pureté spectrale du laser à diode.

Le signal de sortie d'une source idéale peut être représentée par:

$$E(t) = E_0 \cos \bar{\omega}t \quad (\text{éq. I -41})$$

où E_0 et $\bar{\omega}$ sont respectivement l'amplitude et la fréquence angulaire du signal. En réalité, le signal est dégradé par des sources de bruit qu'il faut prendre en compte. Le champ de sortie d'une source réelle correspond alors à:

$$E(t) = [E_0 + e(t)] \cos [\bar{\omega}t + \phi(t)] \quad (\text{éq. I -42})$$

où $e(t)$ et $\phi(t)$ sont des fonctions aléatoires qui décrivent respectivement les fluctuations d'amplitude autour de E_0 et les fluctuations de phase autour de $\bar{\omega}t$. La fréquence instantanée $\omega(t)$ est la dérivée de la phase totale et s'écrit:

$$\omega(t) = \bar{\omega} + \dot{\phi}(t) \quad (\text{éq. I -43})$$

où $\dot{\phi}(t)$ représente les fluctuations de fréquence autour de $\bar{\omega}$.

Pour les sources de bonne qualité, la théorie de Rutman (72) et l'expérience montrent que les effets de fluctuations d'amplitude sont négligeables devant ceux des fluctuations de phase. On peut alors écrire le signal de sortie sous la forme:

$$E(t) = E_0 \cos \left[\int (\bar{\omega} + \dot{\phi}(t)) dt \right] \quad (\text{éq. I -44})$$

I -3-4-1 Modèle de diffusion de phase à sauts de fréquence

Le signal de sortie étant donné par l'équation I -44, il convient d'utiliser le modèle de bruit de fréquence à diffusion de phase. En effet, le processus aléatoire $\dot{\phi}(t)$ peut être considéré comme stationnaire du second ordre; l'excursion et le rythme des dérives de la fréquence de la source caractérisées par $\dot{\phi}(t)$ restent stationnaires puisque la source est stabilisée en fréquence, par contre la phase $\phi(t)$ est susceptible de diffuser.

Ce modèle possède une analogie avec le modèle du mouvement brownien d'une particule (Papoulis 88). Comme la vitesse de cette particule, $\dot{\phi}(t)$ est un processus aléatoire stationnaire satisfaisant à l'équation de Langevin (Avan et Cohen Tannoudji 77), alors que, comme la position de la particule, la phase $\phi(t)$ ne l'est pas. Cette équation s'écrit:

$$\ddot{\phi}(t) + q \dot{\phi}(t) = F(t) \quad (\text{éq. I -45})$$

dans laquelle, q est un coefficient d'amortissement. $F(t)$ est appelé "force fluctuante". C'est une variable aléatoire et stationnaire, qui est décrite par sa fonction d'autocorrélation $R_F(\tau)$ ou sa densité spectrale $S_F(\Omega)$.

Pour modéliser les fluctuations de la diode, nous allons utiliser le cas particulier du modèle de diffusion de phase à sauts de fréquence. Dans ce cas, $R_F(\tau)$ est proportionnelle à la fonction de Dirac $\delta(t)$, ce qui signifie que les sauts de fréquence sont instantanés et non corrélés entre eux conformément aux observations expérimentales. On note:

$$R_F(\tau) = 2\sigma_{\dot{\phi}} q \delta(\tau) \quad (\text{éq. I -46})$$

Nous verrons que q et $\sigma_{\dot{\phi}}^2$ représentent respectivement le taux de sauts de fréquence et la variance des sauts de fréquence.

I -3-4-2 Densité spectrale de la fréquence

Le processus aléatoire $\dot{\phi}(t)$ centré, de moyenne nulle et stationnaire du second ordre est complètement caractérisé par sa fonction d'autocorrélation indépendante du temps t (Papoulis 88):

$$R_{\dot{\phi}}(\tau) = \langle \dot{\phi}(t) \dot{\phi}(t + \tau) \rangle \quad (\text{éq. I -47})$$

Elle permet de déterminer la densité spectrale de puissance $S_{\dot{\phi}}(\Omega)$ de $\dot{\phi}(t)$ par transformation de Fourier:

$$S_{\dot{\phi}}(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{\dot{\phi}}(\tau) \exp(-i\Omega\tau) d\tau \quad (\text{éq. I -48})$$

En utilisant une technique de transformation de Laplace dans l'équation I -45, on montre que la densité spectrale de puissance $S_{\dot{\phi}}(\Omega)$ de la fréquence est une forme de Lorentz de mi-largeur à mi-hauteur q (Rutman 72):

$$S_{\dot{\phi}}(\Omega) = \frac{2q\sigma_{\dot{\phi}}^2}{q^2 + \Omega^2} \quad (\text{éq. I -49})$$

où q caractérise le taux de changement de fréquence. $1/q$ est le temps de corrélation et exprime le fait que les grandeurs $\dot{\phi}(t)$ et $\dot{\phi}(t+\tau)$ sont statistiquement indépendantes dès que $\tau \geq 1/q$. Il représente la durée moyenne entre deux sauts successifs.

La fonction d'autocorrélation de ce processus est alors:

$$R_{\dot{\phi}}(\tau) = \sigma_{\dot{\phi}}^2 \exp(-q|\tau|) \quad (\text{éq. I -50})$$

ce qui montre que $\sigma_{\dot{\phi}}$ est la valeur quadratique moyenne des écarts en fréquence telle que:

$$\sigma_{\dot{\phi}} = \left[\left\langle \dot{\phi}(t) \dot{\phi}(t) \right\rangle \right]^{1/2} = \left[R_{\dot{\phi}}(0) \right]^{1/2} \quad (\text{éq. I -51})$$

La figure I -19 représente $S_{\dot{\phi}}(\Omega)$ et $R_{\dot{\phi}}(\tau)$. Il est important de noter que $S_{\dot{\phi}}(\Omega)$ contient toutes les informations sur les fluctuations de fréquence par l'intermédiaire de q et $\sigma_{\dot{\phi}}$.

I -3-4-3 Spectre radiofréquence

Un autre moyen de caractériser la source est d'utiliser le spectre radiofréquence du champ électromagnétique $E(t)$ dont nous rappelons l'expression: $E(t) = E_0 \cos(\omega t + \phi(t))$.

La fonction d'autocorrélation qui s'écrit $R_E(\tau) = \langle E(t)E(t+\tau) \rangle$ est associée à la densité spectrale de puissance $S_E(\Omega)$ du champ électromagnétique par:

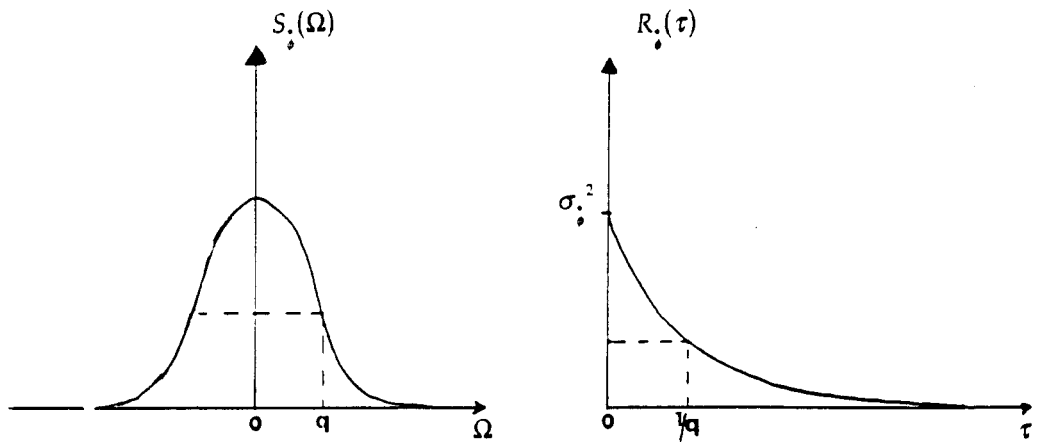


Figure I-19: Densité spectrale de puissance $S_\phi(\Omega)$ et fonction d'autocorrélation $R_\phi(\Omega)$ de la fréquence aléatoire $\phi(t)$.

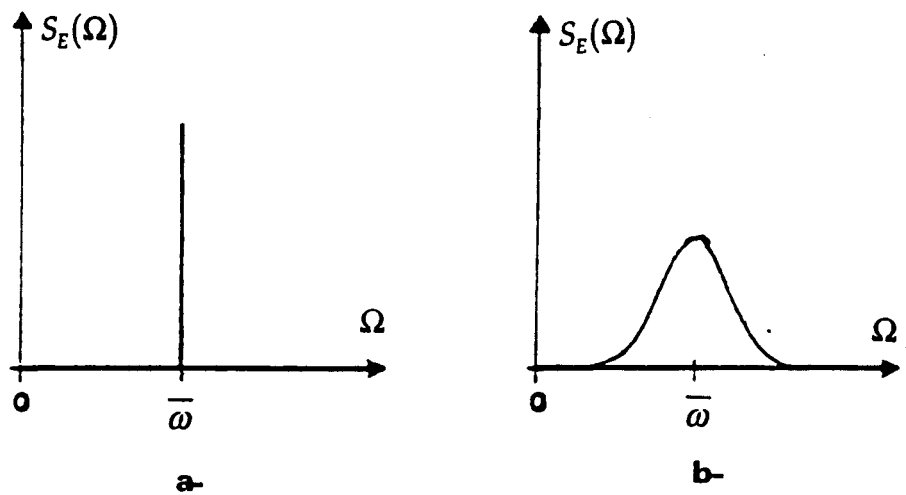


Figure I-20: Spectre radiofréquence $S_E(\Omega)$:

- a- Source idéale: toute la puissance est concentrée à la fréquence $\bar{\omega}$ de la porteuse
- b- Source réelle dont la phase $\phi(t)$ diffuse: $S_E(\Omega)$ est une courbe continue centrée sur $\bar{\omega}$.

$$S_E(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_E(\tau) \exp(-i\Omega\tau) d\tau \quad (\text{éq. I -52})$$

$S_E(\Omega)$ caractérise la répartition de puissance du signal $E(t)$ autour de la fréquence centrale $\bar{\omega}$: c'est la grandeur qui correspond à ce que donne un analyseur de spectre.

La figure I -20 représente deux représentations possibles de $S_E(\Omega)$. Dans le premier modèle, la source est idéale et le spectre correspond à un pic de Dirac centré sur $\bar{\omega}$ (Figure I -20a). Dans le cas d'une source réelle, la phase est diffusante: le spectre est alors une courbe continue centrée sur la fréquence porteuse $\bar{\omega}$ (Figure I -20b). Dans le cas très cas particulier de la phase stationnaire, le spectre comporterait également une composante discrète de Dirac centrée sur la fréquence $\bar{\omega}$, qui s'ajouterait à une contribution due aux fluctuations de phase (Rutman 72).

La fonction d'autocorrélation peut s'écrire (Rohart et col. 86):

$$R_E(\tau) = \frac{E_0^2}{2} \cos(\bar{\omega}\tau) \exp\left(-\frac{1}{2} \sigma_\phi^2(\tau)\right) \quad (\text{éq. I -53})$$

où $\sigma_\phi^2(\tau)$ est la variance de l'erreur de phase, définie par $\sigma_\phi^2(\tau) = \langle [\varphi(t+\tau) - \varphi(t)]^2 \rangle$. Suivant que la phase est stationnaire ou diffusante, $\sigma_\phi^2(\tau)$ tend vers limite finie ou infinie. D'autre part, elle s'écrit en fonction de $S_\phi(\Omega)$ (Papoulis 88):

$$\sigma_\phi^2(\tau) = \tau \int_{-\infty}^{+\infty} d\left(\frac{\Omega\tau}{2\pi}\right) \left[\text{sinc}\left(\frac{\Omega\tau}{2}\right) \right]^2 S_\phi(\Omega) \quad (\text{éq. I -54})$$

avec $\text{sinc}(x) = \frac{\sin x}{x}$. Cette équation est généralement non inversible; $S_\phi(\Omega)$ ne peut donc pas être calculé à partir de $\sigma_\phi^2(\tau)$ ou de $S_E(\Omega)$ ou de $R_E(\Omega)$. Plusieurs phénomènes à variances d'erreur de phase différentes peuvent être représentés par des spectres $S_E(\Omega)$ voisins.

A partir de $\sigma_\phi(\tau)$, il est possible de définir le temps de diffusion τ_D correspondant à une variance de phase de 1 radian: $\sigma_\phi(\tau_D) = 1$ rad. Le temps de diffusion est lié à la demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_E$ du spectre radiofréquence $S_E(\Omega)$ par $\Delta\omega_E = \frac{1}{\tau_D}$.

Nous pouvons conclure que la caractérisation d'une source par la mi largeur à mi-hauteur de son spectre de puissance $S_E(\Omega)$ n'est pas suffisante : une source doit être caractérisée par les deux paramètres σ_ϕ et q donnés par le spectre de bruit de fréquence $S_\phi(\Omega)$. Deux sources différentes peuvent avoir des demi-largeurs à mi-hauteur $\Delta\omega_E$ égales pour des valeurs du couple (σ_ϕ, q) différentes. Seul le spectre $S_\phi(\Omega)$ contient donc toutes les informations nécessaires pour caractériser complètement une source. Cependant, en spectroscopie linéaire, on montre (Rohart et col. 86) que la forme de la raie ne dépend que de $S_E(\Omega)$. La connaissance complète de $S_\phi(\Omega)$ n'est nécessaire qu'en cas de spectroscopie non linéaire (Rohart et Macke 81).

I -3-4-4 Comportements limites

La densité spectrale du champ électromagnétique $S_E(\Omega)$ est toutefois intéressante pour connaître la forme du profil d'émission de la diode laser. Elle peut être caractérisée par l'évolution de $\sigma_\phi(\tau)$ en fonction de τ . Cette étude de l'évolution conduit aux notions de comportements à court et à long terme de la diffusion de phase.

Deux cas limites peuvent se produire suivant les valeurs relatives de q qui caractérise le taux de changement de fréquence et de τq , qui représente le nombre de changements de fréquence pendant la durée τ .

i) Dans le comportement à court terme, lorsque $q\tau \ll 1$, il n'y a pas beaucoup de sauts de fréquence. Dans l'équation I -54, $\text{sinc}\left(\frac{\Omega\tau}{2}\right)$ peut être approximé à 1 et la phase diffuse comme :

$$\sigma_\phi^2(\tau) = \sigma_\phi^2 \tau^2 \quad (\text{éq. I -55})$$

Cette loi est caractéristique de la limite réversible qui intervient lorsque les sauts de fréquence sont importants mais peu nombreux ($\sigma_\phi \gg q$).

ii) Dans le comportement à long terme, lorsque $q\tau \gg 1$, il y a beaucoup de sauts de fréquences. Dans l'équation I -54, la fonction $\text{sinc}\left(\frac{\Omega\tau}{2}\right)$ peut être considéré comme un pic de Dirac centré sur $\Omega = 0$, la variance de la phase s'écrit (Rohart et col. 86):

$$\sigma_{\phi}^2(\tau) = \tau S_{\phi}(0) \approx \frac{\tau \sigma_{\phi}^2}{q} \quad (\text{éq. I-56})$$

Cette équation montre que la variance de l'erreur de phase accumulée sur une durée τ croît indéfiniment avec τ si la valeur de $S_{\phi}(0)$ est non nulle. Une fréquence instantanée à densité spectrale $S_{\phi}(0)$ non nulle à l'origine conduit donc nécessairement à un modèle de diffusion de phase. Ce comportement est caractéristique de la limite irréversible.

Les cas intermédiaires nécessitent la connaissance exacte de la densité spectrale $S_{\phi}(\Omega)$ de la fréquence.

A partir des comportements limites de $\sigma_{\phi}(\tau)$, nous allons caractériser les comportements de la densité spectrale $S_E(\Omega)$ du champ é.m. qui correspond à ce que donne un analyseur de spectre. La densité spectrale de puissance est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $R_E(\tau)$:

$$S_E(\Omega) = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\sigma_{\phi}^2(\tau)}{2}\right) \cos \Omega \tau d\tau \right] \otimes \frac{E_0^2}{4} [\delta(\Omega - \bar{\omega}) + \delta(\Omega + \bar{\omega})] \quad (\text{éq. I-57})$$

Cette expression peut être simplifiée en introduisant le rapport $\frac{\sigma_{\phi}^2}{q}$ qui est analogue à l'indice de modulation rencontré dans la théorie de modulation de fréquence (Angot 57). Les deux cas limite $\frac{\sigma_{\phi}^2}{q}$ grand ou petit devant 1 permettent d'obtenir des expressions simplifiées.

i) Pour les valeurs $\frac{\sigma_{\phi}^2}{q} \gg 1$, la phase diffuse notablement dès qu'il y a quelques changements de fréquence, c'est à dire à court terme ($q\tau \ll 1$). Compte tenu du résultat obtenu pour la variance $\sigma_{\phi}^2(\tau)$ de la phase (équation I-55), le spectre du champ s'écrit:

$$S_E(\Omega) = \left[\frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma_{\phi}} \exp\left(-\frac{\Omega^2}{2\sigma_{\phi}^2}\right) \right] \otimes \frac{E_0^2}{4} [\delta(\Omega - \bar{\omega}) + \delta(\Omega + \bar{\omega})] \quad (\text{éq. I-58})$$

Il s'agit d'une forme gaussienne dont la mi largeur à mi hauteur vaut $\Delta\omega_E = \sqrt{2\ln 2}\sigma_\omega$. La fréquence de la source prend une nouvelle valeur en suivant la loi de probabilité gaussienne caractérisée par écart type σ_ω .

ii) Pour les valeurs $\frac{\sigma_\omega}{q} \ll 1$, de nombreux changements de fréquence sont nécessaires pour que la phase diffuse; c'est le comportement à long terme ($q\tau \gg 1$) qu'il faut considérer (éq. I-56). L'expression de la densité spectrale du champ s'écrit alors:

$$S_E(\Omega) = \frac{2\Delta\omega_E}{\Omega^2 + \Delta\omega_E} \otimes \frac{E_0^2}{4} [\delta(\Omega - \bar{\omega}) + \delta(\Omega + \bar{\omega})] \quad (\text{éq. I-59})$$

Le spectre du champ de la source a une forme lorentzienne dont la mi-largeur à mi-hauteur vaut : $\Delta\omega_E = \frac{S_\omega(0)}{2} \approx \frac{\sigma_\omega^2}{2q}$

Pour des fluctuations de fréquence extrêmement rapides, la largeur du spectre $\Delta\omega_E$ diminue considérablement par rapport à l'écart type σ_ω des changements de fréquence. Ce phénomène d'affinement du spectre du champ électromagnétique de la source est à rapprocher du phénomène de rétrécissement par le mouvement étudié par Dicke (53). Nous en reparlerons dans la description des formes de raies moléculaires (§ III -1-5). On voit donc que lorsqu'on fait varier continûment le rapport $\frac{\sigma_\omega}{q}$, la forme du spectre $S_E(\Omega)$ du champ électromagnétique d'une source change continûment d'une gaussienne à une lorentzienne.

I -3-5 Conclusion: spectre de la diode laser

Des expériences ont été réalisées au laboratoire en collaboration avec F. Raynaud (Raynaud 92, Lemaire et col. 93) pour caractériser la stabilisation en fréquence de la diode laser. Deux types de techniques adaptées au domaine spectral ont été utilisés:

- la discrimination de fréquence pour l'obtention du spectre de bruit de fréquence $S_{\phi}(\Omega)$
- le battement avec une source de grande finesse pour déterminer le spectre radiofréquence $S_E(\Omega)$.

La première méthode a montré la réduction significative des fluctuations de fréquence à l'instant du choc du piston grâce à la stabilisation de fréquence du laser. La figure I -21 représente la transformée de Fourier du comportement temporel des fluctuations de la fréquence de la diode; cette analyse spectrale a été réalisée à partir d'un enregistrement de la fréquence du laser obtenu par discrimination de fréquence sur le flanc d'une raie de OCS. La figure I -21a correspond au cas où la fréquence du laser est libre. Elle montre l'importance des fluctuations basse fréquence.

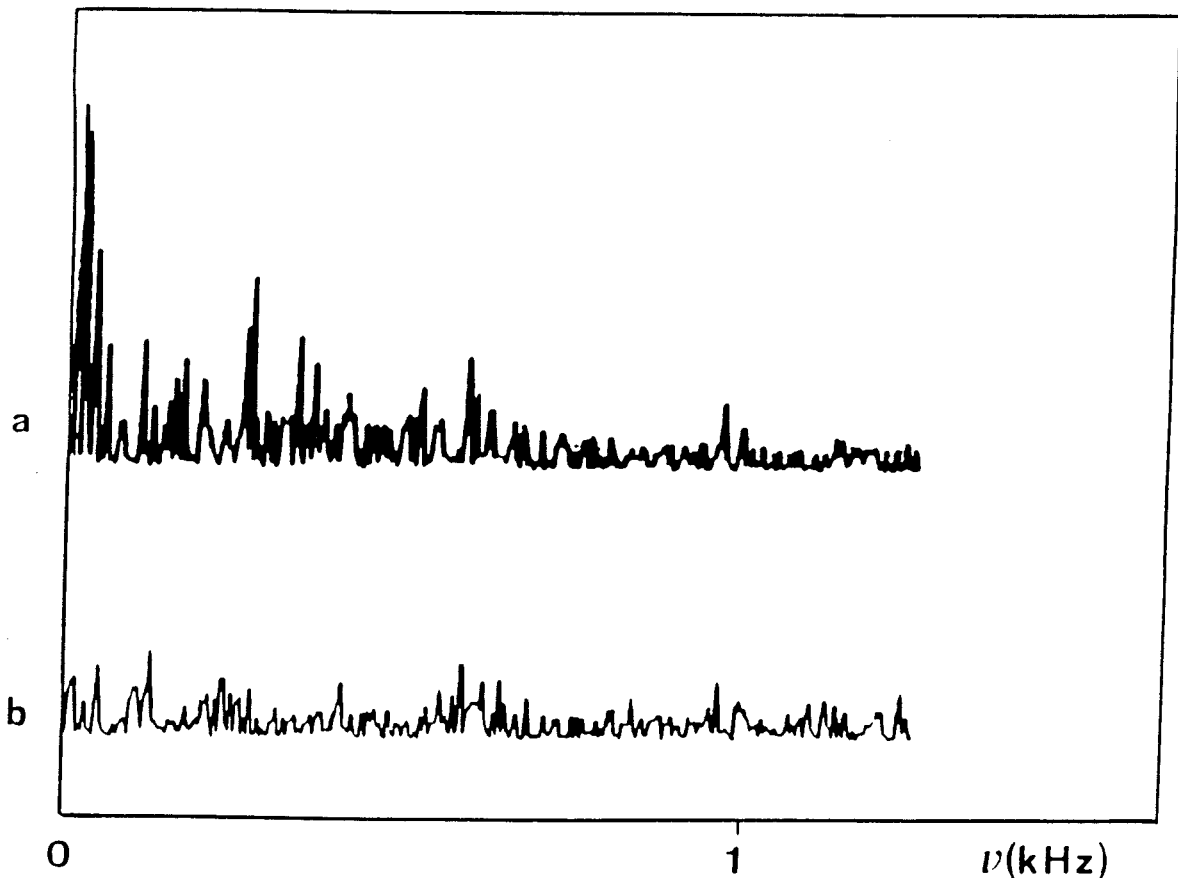


Figure I -21: Transformation de Fourier du comportement temporel de la fréquence de la diode obtenu par discrimination de fréquence (a) sans stabilisation de fréquence, (b) avec stabilisation de fréquence.

La trace I -21b permet de visualiser les corrections apportées par la stabilisation de fréquence sur les fluctuations lentes. Les conditions expérimentales sont telles que la constante de temps de la détection synchrone est de 3 ms, le gain en boucle ouverte est de l'ordre de 20. On vérifie que le système agit, vis à vis des fluctuations de fréquence, comme un filtre passe-haut dont la valeur de la fréquence de coupure est de l'ordre de 1 kHz. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de ν_f en boucle fermée, obtenue à partir des équations I -37 et I -40 :

$$\nu_f < \frac{\nu_2}{4} \approx 1,5 \text{ kHz où } \nu_2 = 6 \text{ MHz est la fréquence de coupure de l'alimentation du laser.}$$

La technique de battement hétérodyne a permis de mesurer une demi-largeur d'émission de 12 MHz pour la diode stabilisée, alors que les dérives de fréquence du laser non stabilisé ont été estimées à 30 MHz pendant les 20 secondes que dure l'enregistrement de l'analyseur de spectre. Cette valeur varie non seulement d'une diode à l'autre mais également d'un mode d'émission à l'autre. Elle donne cependant un ordre de grandeur de l'amélioration apportée par la stabilisation de la fréquence d'émission.

Nous avons décrit l'installation d'un spectromètre infrarouge à diode laser dont la fréquence est stabilisée sur un mode de résonance d'une cavité Pérot-Fabry de référence. Le signal d'erreur est obtenu par modulation de la longueur de cavité, ce qui évite la formation de bandes latérales dans l'émission. Son fonctionnement automatisé est adapté à l'étude des largeurs et des profils de raies. Nous avons caractérisé les instabilités de fréquence du laser puis essayé de les modéliser. La justification de l'utilisation d'un spectre gaussien comme forme de la fonction d'appareil a été réalisée, résultat important dans l'étude des profils de raies. En effet, pour décrire le spectre de la diode laser, nous pouvons considérer que les fluctuations de fréquence sont lentes (q inférieur à quelques kHz) avec des excursions importantes (σ_f de l'ordre de quelques MHz). Il est raisonnable de considérer le cas de la limite réversible (éq. I -56 et 59). Nous pouvons donc admettre que le profil d'émission du laser est gaussien avec une demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_E$ de l'ordre de l'écart type des fluctuations de fréquence σ_f .

Chapitre II :

LES PROFILS D'ABSORPTION

Si on néglige la largeur instrumentale des spectromètres, ce dont on discutera dans le paragraphe III -1-2, les causes de l'élargissement du profil d'absorption sont généralement regroupées en deux catégories.

Tout d'abord, la forme du profil spectral peut être liée à des processus d'élargissement *homogène*; c'est le cas lorsque la probabilité d'absorption d'un photon d'énergie proche de $h\nu_{if}$ est la même pour toutes les molécules optiquement actives (absorbantes) comme lors de l'élargissement induit par collisions.

D'autre part, le forme de la raie peut rendre compte de processus d'élargissement *inhomogène*; lorsque la probabilité d'absorption de la radiation varie d'une classe moléculaire à l'autre. C'est le cas du phénomène d'élargissement Doppler, pour lequel la probabilité d'absorption de la radiation dépend de la vitesse de la molécule.

Les différents profils de raie qui interviennent en spectroscopie moléculaire infrarouge seront présentés: ils caractérisent les élargissements naturel et collisionnel qui sont de type homogène, puis l'élargissement Doppler de type inhomogène puisqu'il dépend de la vitesse des molécules absorbantes. Enfin le profil de Voigt prend en compte ces deux processus simultanément. Nous décrirons ensuite brièvement les cas où le profil collisionnel est affecté par une réduction de l'effet Doppler liée aux changements de la vitesse induits par les collisions, ou par une dépendance de la section efficace de collision avec la vitesse des molécules actives, ou encore par un couplage entre les raies.

Notre spectromètre permet également la mesure des intensités de raies. Nous avons donc jugé intéressant d'en rappeler quelques expressions et définitions. Devant la diversité des notations utilisées, nous avons choisi de les présenter dans le système MKS avant de réécrire celles dont nous nous servons dans le système d'unité conventionnellement utilisé en infrarouge.

La détermination des largeurs de raies est utile pour la compréhension des processus d'interactions intermoléculaires. Mesurées avec une bonne précision, ces largeurs de raies constituent un moyen de valider les formalismes développés. Les molécules étudiées étant linéaires, deux formalismes semi-classiques ont été utilisés; il s'agit du formalisme d'Anderson, Tsao et Curnutte et de celui de Robert et Bonamy qui est actuellement le plus utilisé. Nous

présenterons les principales étapes de calcul des demi-largeurs et des déplacements de fréquence de transition induits par collision.

II -1 LES PROFILS DE RAIE

II -1-1 Loi de Beer Lambert

L'intensité lumineuse transmise $I_t(\nu)$ par une couche de gaz absorbant homogène d'épaisseur ℓ est donnée par la loi de Beer-Lambert:

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) \cdot \exp(-\ell \cdot k(\nu)) \quad (\text{éq. II -1})$$

où $I_0(\nu)$ est l'intensité incidente, ν est la fréquence (généralement, le nombre d'onde, exprimé en cm^{-1}), $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption, il a pour dimension l'inverse d'une longueur.

La transmission $T(\nu)$ est définie par:

$$T(\nu) = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-\ell \cdot k(\nu)) \quad (\text{éq. II -2})$$

Elle est liée à l'absorption $A(\nu)$ par la relation: $A(\nu) + T(\nu) = 1$

Le coefficient d'absorption $k(\nu)$ peut s'écrire sous la forme:

$$k(\nu) = S \cdot f(\nu - \nu_0) \quad (\text{éq. II -3})$$

où S est l'intensité intégrée de la raie, $f(\nu - \nu_0)$ le profil de raie, $\nu - \nu_0$ l'écart à la fréquence de résonance. Avec la condition de normalisation, $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu - \nu_0) \cdot d\nu = 1$,

$$\text{on obtient } S = \int_{-\infty}^{+\infty} k(\nu) \cdot d\nu$$

Selon les conditions expérimentales, le profil de la raie peut prendre plusieurs formes que nous allons présenter successivement.

II -1-2 Profil naturel

L'élargissement naturel d'une raie moléculaire est lié à la probabilité non nulle d'émission spontanée d'un niveau supérieur I vers un niveau inférieur F. Cet effet se produit également dans le cas où la molécule est complètement isolée de toute interaction avec une autre molécule ou avec un champ électromagnétique appliqué. Il se traduit par une durée de vie finie Δt du niveau supérieur. Le taux d'émission spontanée étant constant dans des intervalles de temps aléatoires indépendants, il suit un processus de Poisson. La raie spectrale peut donc se décrire comme une lorentzienne, qui normée à 1, s'écrit :

$$f_N(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi \cdot \Delta \nu_N} \cdot \frac{1}{\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta \nu_N^2} + 1} \quad (\text{éq. II- 4})$$

$\Delta \nu_N$ est la demi-largeur à mi-hauteur du profil relié à la durée de vie Δt du niveau supérieur par :

$$\Delta \nu_N = \frac{1}{2\pi \cdot \Delta t} \quad (\text{éq. II -5})$$

Δt est déterminé à partir du coefficient d'émission spontanée d'Einstein A_{IF} qui s'exprime dans le système d'unités MKS par (Gordy et Cook 70):

$$\Delta t = \frac{1}{A_{IF}} = \frac{hc^3 \epsilon_0}{16\pi^3 \nu_0^3 \left| \langle I | \mu_z | F \rangle \right|^2} \quad (\text{éq. II -6})$$

$\langle I|\mu_z|F \rangle^2$ est l'élément de matrice du moment dipolaire correspondant à la transition. h est la constante de Planck et c la vitesse de propagation de la lumière. La demi-largeur naturelle $\Delta\nu_N$ s'écrit dans le système MKS:

$$\Delta\nu_N \equiv 5,1 \cdot 10^{20} \nu_0^3 \langle I|\mu_z|F \rangle^2 \quad (\text{éq. II -7})$$

Dans le cas où la fréquence est donnée en cm^{-1} et le moment dipolaire en Debye ($1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$), elle s'écrit:

$$\Delta\nu_N \equiv 5,1 \cdot 10^{-18} \nu_0^3 \langle I|\mu_z|F \rangle^2 \quad (\text{éq. II -8})$$

Typiquement l'élément de matrice d'une transition rovibronique est de l'ordre de 0,1 D, la demi-largeur naturelle d'une transition autour de 1000 cm^{-1} est de l'ordre de 10^{-9} cm^{-1} , soit 30 Hz, ce qui est tout à fait négligeable devant les autres élargissements.

II -1-3 Profil Doppler

L'effet Doppler se produit lorsqu'une molécule se déplace parallèlement à la direction X de propagation de la radiation absorbée. Il résulte un décalage en fréquence de $\pm \nu_0 \left(\frac{v_x}{c} \right)$ où ν_0 est la fréquence d'absorption sans effet Doppler, v_x la vitesse d'une molécule dans une direction particulière X. Pour observer cet effet, il est nécessaire de se placer à basse pression pour que l'élargissement lié aux collisions soit faible.

Dans un échantillon en phase gazeuse en équilibre thermique à une température T donnée, la valeur de la vitesse v_x obéit à la loi de Maxwell-Boltzmann. La densité de probabilité qu'une molécule dans un mélange à la température T ait une vitesse v_x s'écrit:

$$\varphi(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \quad (\text{éq. II -9})$$

où k est la constante de Boltzmann, m la masse moléculaire en gramme et T la température absolue en Kelvin. Soit encore, en utilisant la vitesse la plus probable $v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$:

$$\varphi(v_x)dv_x = \frac{1}{v_0\sqrt{\pi}} e^{-v_x^2/v_0^2} dv_x \quad (\text{éq. II -10})$$

En considérant l'ensemble des molécules de l'échantillon, l'élargissement de la raie de transition est symétrique et suit une forme gaussienne qui, normée à 1, s'écrit:

$$f_D(v - v_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta v_{1/2}} \exp\left(-\left(\frac{v - v_0}{\Delta v_{1/2}}\right)^2\right) \quad (\text{éq. II -11})$$

$\Delta v_{1/2}$ est la demi-largeur à $1/e$ du profil et s'écrit:

$$\Delta v_{1/2} = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = v_0 \frac{v_0}{c} \quad (\text{éq. II -12})$$

Dans la littérature, l'expression de la forme du profil Doppler est plus couramment donnée en fonction de la demi-largeur à mi-hauteur Δv_D :

$$f_D(v - v_0) = \frac{1}{\Delta v_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\ln 2 \left(\frac{v - v_0}{\Delta v_D}\right)^2\right] \quad (\text{éq. II -13})$$

La demi-largeur à mi-hauteur Δv_D d'une transition de fréquence s'écrit :

$$\Delta v_D = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}} = 3,581 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} v_0 \quad (\text{éq. II -14})$$

où M est la masse molaire en gramme.

A 300 K, pour une molécule de masse moyenne ($M \approx 30$ g), l'élargissement Doppler observé autour de 1000 cm^{-1} est de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} , soit 30 MHz.

Pour des pressions faibles, l'élargissement Doppler peut être supérieur à l'élargissement lié aux collisions.

II -1-4 Profil collisionnel

L'élargissement induit par la pression dépend des collisions entre molécules. Son étude donne des informations sur les champs de forces intermoléculaires. Cet aspect sera repris dans le paragraphe § II -3. Le modèle le plus simple est celui de la théorie d'impact que l'on peut expliquer de la façon suivante (Birnbaum 67) : lors de chaque collision, le processus radiatif d'absorption est perturbé, voire interrompu. Il en résulte un élargissement de la raie et un déplacement de la fréquence d'absorption proportionnels à la fréquence moyenne des collisions. Dans le cadre de l'approximation d'impact, deux hypothèses sont faites sur les collisions:

Tout d'abord, elles sont binaires ce qui est toujours vérifié pour des pressions inférieures à 1 atm. D'autre part, elles sont de durée très courte par rapport au temps entre deux collisions.

Les collisions n'étant pas corrélées, elles suivent un processus de Poisson et la forme de raie est une lorentzienne qui s'écrit:

$$f_L(\nu - \nu_0 - \delta_{coll}) = \frac{1}{\pi \cdot \Delta \nu_{coll}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\nu - \nu_0 - \delta_{coll}}{\Delta \nu_{coll}} \right)^2 + 1} \quad (\text{éq. II -15})$$

où $\Delta \nu_{coll}$ et δ_{coll} sont respectivement la demi-largeur à mi-hauteur et le déplacement en fréquence du sommet de la raie induits par collision.

L'élargissement et le déplacement de fréquence sont proportionnels à la pression du gaz. Dans le cas de collisions au sein d'un gaz pur, on a:

$$\Delta \nu_{coll} = \gamma_0 \cdot P_0 \quad (\text{éq. II -16})$$

$$\delta_{coll} = \delta_0 \cdot P_0 \quad (\text{éq. II -17})$$

Chapitre II:

γ_0 et δ_0 sont respectivement les coefficients auto-élargissement et d'auto-déplacement de fréquence caractéristiques du gaz. Ils s'expriment en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ou en $\text{MHz} \cdot \text{Torr}^{-1}$ ($1 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \approx 39,6 \text{ MHz} \cdot \text{Torr}^{-1}$).

Dans le cas du mélange d'un gaz actif avec un gaz étranger (gaz tampon), l'élargissement et le déplacement sont des fonctions linéaires des pressions partielles des constituants. Les contributions s'ajoutent et $\Delta\nu_{coll}$ et δ_{coll} s'écrivent:

$$\Delta\nu_{coll} = \sum_i \gamma_i P_i + \gamma_0 P_0 \quad (\text{éq. II -18})$$

$$\delta_{coll} = \sum_i \delta_i P_i + \delta_0 P_0 \quad (\text{éq. II -19})$$

γ_i et δ_i sont les coefficients d'élargissement et de déplacement de fréquence induits par le gaz tampon i à la pression P_i .

II -1-5 Profil de Voigt

Comme nous venons de le rappeler, la forme de la raie dépend soit des collisions moléculaires lorsque la pression est suffisamment élevée, soit de l'effet Doppler à basse pression. Pour des pressions intermédiaires, à chaque classe de vitesse v_x correspond le profil de Lorentz défini par:

$$f_L(\nu - \nu_0 - \delta_{coll} | v_x) = \frac{1}{\pi \cdot \Delta\nu_{coll}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\nu - \nu_0 - \delta_{coll} - \frac{v_0 v_x}{c}}{\Delta\nu_{coll}} \right)^2 + 1} \quad (\text{éq. II -20})$$

Le profil d'absorption s'obtient donc en faisant la somme sur toutes les classes de vitesse, soit:

$$f_V(\nu - \nu_0 - \delta_{coll}) = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \cdot \varphi(v_x) \cdot f_L(\nu - \nu_0 - \delta_{coll} | v_x) \quad (\text{éq. II -21})$$

Si on introduit la variable $v' = v_0 \cdot \frac{v_x}{c}$, il vient:

$$f_V(v - v_0 - \delta_{coll}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_L(v - v_0 - \delta_{coll} - v') \cdot f_D(v') \cdot dv' \quad (\text{éq. II -22})$$

Le profil de Voigt ainsi obtenu est le produit de convolution du profil de Lorentz f_L lié aux collisions et du profil de Gauss f_D relatif à l'effet Doppler. Le profil de Voigt réduit s'obtient en utilisant pour l'échelle des fréquence la largeur Doppler. On pose (Armstrong 67):

$$\begin{aligned} x &= \frac{v - v_0 - \delta_{coll}}{\Delta v_{\gamma_e}} = \frac{v - v_0 - \delta_{coll}}{\Delta v_D} \sqrt{\ln 2} \\ y &= \frac{\Delta v_{coll}}{\Delta v_{\gamma_e}} = \frac{\Delta v_{coll}}{\Delta v_D} \sqrt{\ln 2} \end{aligned} \quad (\text{éq. II -23})$$

Il vient alors:

$$f_V(v - v_0 - \delta) = \frac{1}{\Delta v_{\gamma_e} \sqrt{\pi}} K \left[x = \frac{v - v_0 - \delta}{\Delta v_{\gamma_e}}, y = \frac{\Delta v_{coll}}{\Delta v_{\gamma_e}} \right] \quad (\text{éq. II -24})$$

où $K(x, y)$ est appelée fonction de Voigt. Elle est donnée par:

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x - t)^2} dt \quad (\text{éq. II -25})$$

La fonction de Voigt est la partie réelle de la fonction d'erreur donnée par (Faddeyeva et Terent'ev 61) :

$$w(z) = e^{-z^2} \left(1 + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{t^2} dt \right) \quad (\text{éq. II -26})$$

Dans tous les cas, les conditions de normalisation sont:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} f_V(v - v_0 - \delta_{coll}) \cdot dv &= 1 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} K(x, y) \cdot dx &= \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (\text{éq. II -27})$$

La détermination de la forme exacte du profil de Voigt est un problème numérique difficile qui nécessite un temps de calcul important. De nombreuses méthodes approchées ont été développées. On peut se référer à un article de revue (Schreier 92) qui compare leurs précisions et les temps de calculs correspondants. Deux types d'algorithmes sont particulièrement performants.

- Des programmes ont été développés pour calculer la fonction d'erreur complexe dont la partie réelle est le profil de Voigt. On peut citer les algorithmes de Hui et col. (78) et Humlicek (82) qui ont une précision relative de 10^{-6} .
- En se plaçant dans le domaine des temps, le profil de Voigt s'écrit comme le produit d'une gaussienne et d'une exponentielle caractérisant l'effet Doppler et l'élargissement collisionnel. Des techniques utilisant la transformation de Fourier ont été mises au point Karp (78): la précision du calcul n'est alors limitée que par le nombre de points utilisés.

Par ailleurs, des formes analytiques du profil de Voigt ont été obtenues par Puerta et Martin (81) qui l'approximent à partir de la somme de trois ou quatre lorentziennes avec une précision de 0,1% à 0,01%.

Pour nos expériences, nous avons utilisé un algorithme plus simple utilisant l'expression du coefficient d'absorption empirique de Whiting (68) amélioré par Olivero et Longbothum (77): il donne une précision de 0,01%. Cette précision est suffisante pour des raies mesurées avec un rapport signal sur bruit de 500. La demi-largeur à mi-hauteur du profil de Voigt s'écrit :

$$\Delta v_v \equiv \frac{1}{2} \left\{ 1,0692 \Delta v_{coll} + \sqrt{0,86639 \Delta v_{coll}^2 + 4 \Delta v_D^2} \right\} \quad (\text{éq. II -28})$$

Δv_{coll} et Δv_D sont les demi-largeurs collisionnelles et Doppler à mi-hauteur.

En posant $r = \frac{\Delta v_{coll}}{\Delta v_v}$

$$u = \frac{v - v_0 - \delta_{coll}}{2 \Delta v_{coll}}$$

$$a = 2 \Delta v_v [1,065 + 0,447r + 0,058r^2]$$

on obtient la forme du profil semi-empirique:

$$f_v(v - v_0 - \delta_{coll}) = \frac{1}{a} \left[(1-r) \exp(-2,772u^2) + r \frac{1}{1+4u^2} + 0,016(1-r)r \left\{ \exp(-0,4u^{2,25}) - \frac{10}{10+u} \right\} \right] \quad (\text{éq. II -29})$$

II -1-6 Autres profils

Le profil de Voigt s'est révélé bien adapté dans la majorité des études d'élargissement combinant élargissement homogène lié aux collisions et élargissement Doppler dans les régions micro-onde, infrarouge et optique. Cependant des écarts à cette forme de Voigt ont été observés.

II -1-6-1 Réduction de l'effet Doppler par les collisions changeant la vitesse

Lorsqu'une molécule subit de nombreuses collisions avant de parcourir une distance de l'ordre de la longueur d'onde et si l'on suppose que ces collisions ne détruisent pas complètement la cohérence, ses déplacements globaux sont réduits, par comparaison avec un cas de vol libre, on a alors un effet de diffusion. L'effet Doppler est donc réduit, ce qui provoque un rétrécissement de la raie (motional ou Dicke-narrowing), prédit par Dicke (53). Galatry (61) modélise le processus de la molécule absorbante subissant des collisions en supposant la non-corrélation entre les collisions qui changent la vitesse de la molécule absorbante, ce qui affecte l'effet Doppler, et les collisions qui perturbent la cohérence et qui sont liées à l'élargissement collisionnel. Cette dépendance statistique est apparue dans les travaux de Rautian et Sobel'man (67). On trouvera dans la référence (Varghese et Hanson 84a) une synthèse des profils décrivant les effets liés aux changements de la vitesse induits par collisions.

Le phénomène a été observé en infrarouge par Javan et ses collaborateurs sur H_2O à $5,35 \mu\text{m}$ (Eng et col. 72) et par Varghese et Hanson (84b) sur HCN élargi par N_2 et Ar à $3,3 \mu\text{m}$.

II -1-6-2 Dépendance en vitesse de la relaxation collisionnelle

Comme il a été vu dans le paragraphe II -1-4, le profil de Voigt est représenté par une superposition de formes de Lorentz semblables, chacune pondérée par la probabilité gaussienne résultant de la distribution de Maxwell des vitesses relatives. Lorsque le taux de relaxation dépend de la vitesse relative, chaque forme de Lorentz dépend de la vitesse, il résulte un écart à la forme de Voigt. La relaxation étant plus forte lorsque la vitesse est plus grande, cet effet conduit à un affinement de la raie (Berman 72, Pickett 80).

La dépendance en vitesse de la section efficace de relaxation a été mise en évidence en infrarouge par une méthode de double résonance par Javan et ses collaborateurs (Mattick et col. 76) en sondant différentes classes de vitesses du profil Doppler par une technique de Lamb dip. Des effets de dépendances en vitesse de la relaxation ont également été observés en infrarouge, à $13,5\text{ }\mu\text{m}$, dans l'étude de C_2H_2 en collision avec Kr (Bouanich et col. 91).

En spectroscopie résolue dans le temps, le signal temporel du retour à l'équilibre des cohérences de la molécule est étudié après une impulsion d'excitation intense. En l'absence de dépendance en vitesse de la relaxation, ce signal est le produit de deux exponentielles décroissantes; la première dépendant du carré du temps est fonction de l'effet Doppler, la seconde dépendant du temps décrit la relaxation. Le comportement des transitoires cohérents constitue donc un moyen sensible pour étudier la dépendance en vitesse (Coy 80, Haekel et Mäder 91, Rohart et col. 94).

Une étude plus systématique des causes d'écart au profil de Voigt a été réalisée par Looney (87). De plus, il fait remarquer que ces deux types d'effet, à savoir les changements de vitesse induits par collision et la dépendance en vitesse de la relaxation, se traduisent par des rétrécissements similaires du profil de Voigt; Looney montre également que ces effets sur la forme de raie peuvent se produire en même temps et sont donc indiscernables du strict point de vue de l'expérience.

Par ailleurs, pour compléter les causes d'écart au profil de Voigt, il faut citer les modifications de forme de raie qui interviennent à haute pression lorsque la durée des collisions ne peut plus être supposée comme négligeable

devant la durée entre deux collisions. De plus, dans le cas d'un spectre dense, tel que le spectre d'une branche Q, il peut se produire des interférences de raies induites par collisions. Des couplages de raie ont été observés sur la branche Q de la branche $\nu_1 + \nu_2$ de HCN à 2,5 μm par Pine (93). Ces couplages ne concernent pas nos mesures qui ont été faites à pression modérée (5-90 Torr) sur une branche R.

II -2 LE CALCUL DES INTENSITES

II -2-1 intensité intégrée d'une transition entre deux niveaux non dégénérés

Considérons une transition dans un système à deux niveaux d'énergie non dégénérés liée à une onde se propageant suivant l'axe X et polarisée suivant l'axe Z du référentiel fixe du laboratoire. Dans l'approximation d'impact, lorsque les collisions sont binaires, le profil de la raie est lorentzien et le coefficient d'absorption s'écrit (Allen et Eberly 75):

$$k_L(\nu - \nu_0 - \delta_{coll}) = \frac{(N_F - N_I)\nu_0\mu_Z^2}{\hbar c \epsilon_0 \Delta \nu_{coll}} \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0 - \delta_{coll}}{\Delta \nu_{coll}} \right)^2} \quad (\text{éq. II -30})$$

$k_L(\nu - \nu_0 - \delta_{coll})$ est alors le coefficient d'absorption en régime purement collisionnel. $\Delta \nu_{coll}$ et δ_{coll} sont respectivement la demi-largeur à mi-hauteur et le déplacement induits par pression. Tout deux sont proportionnels à la densité de molécules. $\nu_0 = \frac{(E_F - E_I)}{h}$ est la fréquence de la transition, $N_F - N_I$ la différence de population entre les niveaux inférieur F et supérieur I par unité de volume, μ_Z l'élément de matrice du moment dipolaire de la transition.

Chapitre II:

On montre à partir de l'équation II -15 que le paramètre d'intensité intégrée S_0 est relié au coefficient d'absorption au centre de la raie $k_L(0)$ et à la demi-largeur $\Delta\nu_{coll}$ par :

$$S_0 = \pi \cdot \frac{\Delta\nu_{coll}}{P} \cdot k_L(0) \quad (\text{éq. II -31})$$

Cette expression reste également valable dans le cas du profil de Voigt. S_0 s'exprime en (Hz.m⁻¹ et par unité de pression).

La différence de population est calculée à partir des facteurs de Boltzmann et des fonctions de partition de rotation et de vibration Q_{rot} et Q_{vib} par:

$$N_F - N_I = \frac{Nc_i}{Q_{rot}Q_{vib}} \left[\exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_I}{kT}\right) \right] \quad (\text{éq. II -32})$$

ou encore en fonction de la fréquence de transition:

$$N_F - N_I = \frac{Nc_i}{Q_{rot}Q_{vib}} \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right) \right] \quad (\text{éq. II -33})$$

où $N = N_L \frac{P}{P_s} \frac{T_s}{T}$ est la densité totale des molécules actives (par m⁻³) rapportée au nombre de Loschmidt ($N_L = 2,687.10^{25}$ molécules/m³) qui exprime la densité dans les conditions standard ($T_s = 273,15$ K, $P_s = 1$ atm = $1,013.10^5$ Pa). c_i est la concentration isotopique de l'échantillon.

II-2-2 Intensité intégrée d'une transition dégénérée

L'intensité intégrée d'une transition dégénérée en considérant les $(2J+1)$ valeurs de M est obtenue en sommant tous les systèmes à deux niveaux. Le carré du moment dipolaire doit alors être remplacé par la somme des carrés des moments dipolaires de toutes les transitions autorisées soit :

$$\mu_z^2 = \sum_{i,f} |\langle i|\mu|f \rangle|^2 \quad (\text{éq. II -34})$$

où i et f représentent les nombres quantiques des niveaux dégénérés I et F. Nous avons considéré une onde polarisée linéairement suivant Z, imposant la règle de sélection $\Delta M = 0$ pour M, soit encore :

$$\mu_z^2 = \sum_{J',M,\Delta M=0} |\langle v,J,M|\mu_z|v',J',M \rangle|^2 \quad (\text{éq. II -35})$$

A cause de l'isotropie de l'espace, les termes:

$$\begin{aligned} \mu_x^2 &= \sum_{J',M,\Delta M=\pm 1} |\langle v,J,M|\mu_x|v',J',M' \rangle|^2 \\ \mu_y^2 &= \sum_{J',M,\Delta M=\pm 1} |\langle v,J,M|\mu_y|v',J',M' \rangle|^2 \end{aligned} \quad (\text{éq. II -36})$$

pour lesquels $\Delta M = \pm 1$, sont tels que $\mu_x^2 = \mu_y^2 = \mu_z^2$ (Gordy et Cook 70). En tenant compte de cette isotropie, on introduit traditionnellement (Smith et col. 85):

$$\sum_{J',M,\Delta M=0} |\langle v,J,M|\mu_z|v',J',M' \rangle|^2 = \frac{1}{3} |\langle \mu_v \rangle|^2 \cdot S'_{IF} \cdot F(m) \quad (\text{éq. II -37})$$

où $|\langle \mu_v \rangle|^2$ est l'élément de matrice de vibration du moment dipolaire.

S'_{IF} appelé 'force de raie' par Herzberg (50) est une quantité sans dimension. Ce terme rotationnel fait intervenir les cosinus directeurs, il dépend de la nature de la bande, à savoir parallèle ($\Delta \ell$ paire) ou perpendiculaire ($\Delta \ell$ impaire), et de la branche considérée. Le tableau II -1 regroupe les valeurs de S'_{IF} pour une molécule linéaire et pour les deux types de transitions parallèle et perpendiculaire (Barchewitz 72).

$F(m)$ est le le facteur de Herman et Wallis (55). Il permet de prendre en compte d'éventuelles interactions de rotation-vibration. Il s'écrit sous la forme d'un développement du facteur de Höln-London m :

$$F(m) = 1 + A_1 m + A_2 m^2 + \dots \quad (\text{éq. II -38})$$

Les valeurs de m pour les trois types de branches sont regroupées dans le tableau II -1.

	branche P $J \rightarrow J-1$	branche Q $J \rightarrow J$	branche R $J \rightarrow J+1$
	$m = -J$	$m = J$	$m = J+1$
bande parallèle	J	0	J+1
bande perpendiculaire	$\frac{J-1}{2}$	$\frac{2J+1}{2}$	$\frac{J+2}{2}$

Tableau II -1: Contribution rotationnelle du carré de l'élément de matrice du moment dipolaire S'_{IF} pour les bandes parallèle et perpendiculaire pour les branches P, Q et R d'une molécule linéaire.

Le paramètre d'intensité intégrée d'une transition infrarouge S_0 s'écrit alors:

i) dans le système d'unités MKS sous la forme:

$$S_0 = \frac{\pi}{\hbar c \epsilon_0} \nu_0 \frac{(N/P)c_i}{Q_{rot} Q_{vib}} \exp\left(-\frac{hE_l}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right)\right) \frac{\langle \mu_v \rangle^2}{3} S'_{IF} F(m) \quad (\text{éq. II -39})$$

ii) dans le système d'unités conventionnellement utilisé en infrarouge, à savoir le système c.g.s. pour l'expression du moment dipolaire:

$$S_0 = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_0 \frac{(N/P)c_i}{Q_{rot} Q_{vib}} \exp\left(-\frac{hE_l}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right)\right) \langle \mu_v \rangle^2 S'_{IF} F(m) \quad (\text{éq. II -40})$$

S_0 s'exprime en (Hz.m⁻¹et par unité de pression) ou plus traditionnellement en (cm⁻².atm⁻¹)

Dans les débuts de la spectroscopie infrarouge, la résolution des spectromètres ne permettait pas la mesure du coefficient d'absorption des raies individuelles. L'intensité $S = \int k(\sigma) d\sigma$ n'était pas obtenue sur une raie mais sur toute la bande sans pouvoir parfois dissocier les concentrations isotopiques et la contribution des bandes chaudes. Ainsi a été définie l'intensité de bande vibrationnelle S_0^V (Smith et col. 85), qui s'écrit dans le système MKS :

$$S_0^V = \frac{\pi}{\hbar c \epsilon_0} \nu_{CB} \frac{(N/P)c_i \langle \mu_V \rangle^2}{Q_{vib} 3} \quad (\text{éq. II -41})$$

où ν_{CB} est la fréquence du centre de bande. L'intensité de bande vibrationnelle S_0^V peut s'interpréter comme étant approximativement l'intensité d'une transition unique de fréquence ν_{CB} ayant un moment dipolaire $\langle \mu_V \rangle^2$. L'intensité d'une transition $v', J' \rightarrow v, J$ s'obtient en fonction de l'intensité de bande par:

$$S_0 = S_0^V \frac{1}{Q_{rot}} \frac{\nu_0}{\nu_{CB}} \exp\left(-\frac{hE_i}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right)\right) S_{IF}' F(m) \quad (\text{éq. II -42})$$

S_0^V est généralement utilisée pour caractériser l'intensité d'une bande de vibration. Cependant, comme le suggère Toth (84), la caractérisation par $\langle \mu_V \rangle^2$ est préférable parce qu'il est indépendant de la température et de la concentration isotopique de l'échantillon.

Enfin, on définit également l'intensité intégrée de bande S_I^V obtenue en sommant toutes les intensités de la bande :

$$S_I^V = \sum_{rot} S_0 = \sum_{rot} S_0^V \frac{1}{Q_{rot}} \exp\left(-\frac{hE_i}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right)\right] S_{IF}' F(m) \quad (\text{éq. II -43})$$

Cette intensité intégrée de bande est égale à quelques % près à l'intensité de bande vibrationnelle S_0^V .

II -3 ETAPES DU CALCUL DES LARGEURS DE RAIE ET DES DEPLACEMENTS DE FREQUENCE INDUITS PAR COLLISION

Les interactions que subit un gaz moléculaire optiquement actif en présence d'un gaz moléculaire étranger (gaz tampon) optiquement inactif modifient son spectre d'absorption par un élargissement et un déplacement de fréquences des raies.

Au début du siècle, deux approches se sont développées pour traiter de l'élargissement des raies.

D'une part, dans la théorie statistique, on considère que les molécules perturbatrices qui entourent la molécule active sont statiques et provoquent une perturbation aléatoire de ses niveaux d'énergie; une moyenne est effectuée sur toutes les configurations possibles (Kuhn 34, Margenau 39).

D'autre part, dans la théorie d'impact, on considère que les collisions, supposées brèves, interrompent le processus d'absorption, ce qui entraîne des déphasages de la radiation observée responsables de l'élargissement spectral de la radiation observée (Lorentz 06, Weisskopf 33, Lenz 34).

Anderson (49) a généralisé la théorie d'impact en introduisant la dépendance rotationnelle de l'élargissement et en étendant le traitement aux domaines micro-onde et infrarouge. Ce formalisme, reformulé par Tsao et Curnutte (62), a été repris par Birnbaum (67) dans un article de revue.

Dans sa forme la plus générale, la théorie d'Anderson décrit la largeur de raie à partir du taux de changement de phase de la radiation moléculaire lié à l'interaction entre deux molécules. L'efficacité de la collision pour interrompre le processus d'absorption est caractérisée par la fonction dite d'interruption obtenue par un développement perturbatif de l'opérateur caractérisant la collision. Lorsque la durée de collision est très petite devant la durée entre deux collisions et dans l'hypothèse où les collisions sont indépendantes et binaires, la forme de la raie peut alors être décrite par un profil de Lorentz.

Cette théorie d'impact considère une approximation semi-classique : les degrés de liberté internes (vibration-rotation) sont calculés en mécanique quantique et les degrés de liberté externes (translation) sont traités par la mécanique classique. Cette approximation de la trajectoire classique est valable lorsqu'on décrit les molécules par des paquets d'onde localisés dont la dimension (longueur d'onde de De Broglie) est faible devant la distance d'interaction des forces intermoléculaires. Dans la théorie d'Anderson, Tsao et Curnutte, la trajectoire est rectiligne et parcourue à vitesse constante, ce qui exclut un traitement des collisions à courte approche.

De nombreux auteurs ont proposé des améliorations de certaines parties de ce formalisme. Citons en particulier le travail de Boulet (79) qui, proposant une étude du phénomène d'élargissement des raies à partir de l'opérateur de relaxation du système moléculaire, obtient des résultats équivalents à l'approche d'Anderson-Tsao-Curnutte. Des améliorations ont consisté en la prise en compte des collisions de courte approche, lorsque le diamètre optique de collision n'est plus grand devant le diamètre cinétique de collision et de la modification du modèle de trajectoire qu'entraînent ces collisions (Tipping et Herman 70). La forme actuellement la plus aboutie de ce formalisme semi-classique est celle proposée par Robert et Bonamy (79).

On peut enfin citer des approches purement quantiques telles les méthodes "close-coupling" (Green 75). Ces méthodes sont plus rigoureuses mais difficilement applicables à des systèmes moléculaires complexes, pour lesquels de nombreux états rotationnels doivent être considérés.

Dans ce paragraphe, nous allons donner les principales étapes du calcul des largeurs de raie et des déplacements de fréquence par les deux formalismes les plus utilisés, celui d'Anderson, Tsao et Curnutte (ATC) et celui de Robert et Bonamy (RB). Le lecteur trouvera une approche plus détaillée dans les thèses de Looney (87) et Lambot (93).

II -3-1 - Formalisme d'Anderson, Tsao et Curnutte (ATC)

La théorie d'Anderson (49) est la méthode la plus simple pour calculer les largeurs et les déplacements en fréquence de raies moléculaires isolées dans le cadre de l'approximation d'impact. Cette théorie est basée sur une analyse de Fourier de l'onde absorbée ou émise par une molécule optiquement active qui subit des collisions binaires avec les molécules d'un gaz tampon. La demi-largeur $\Delta\nu_{coll}$ et le déplacement de fréquence δ_{coll} de la raie s'expriment respectivement à partir des parties réelle et imaginaire de la section efficace de collision $\sigma(\nu)$:

$$\begin{aligned}\Delta v_{coll} &= \frac{n\bar{v}}{2\pi} \operatorname{Re}[\sigma(\bar{v})] \\ \delta_{coll} &= \frac{n\bar{v}}{2\pi} \operatorname{Im}[\sigma(\bar{v})]\end{aligned}\quad (\text{éq. II -44})$$

où n est le nombre de molécules partenaires de collision par unité de volume. Pour simplifier, on néglige la dépendance en vitesse de la relaxation et on suppose que toutes les collisions se font à la vitesse relative moyenne $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$ où μ est la masse réduite des partenaires de collisions.

Dans la formulation usuelle d'Anderson, la section efficace est définie à partir de la fonction d'interruption $S(b)$ qui est une grandeur complexe. $S(b)$ traduit l'efficacité des collisions à interrompre le processus radiatif pour un paramètre d'impact b et une vitesse relative v . La section efficace de collision $\sigma(v)$ s'obtient par:

$$\sigma(v) = \int_0^{+\infty} 2\pi b S(b) db \quad (\text{éq. II -45})$$

où b est le point de plus courte approche de la trajectoire rectiligne décrite à la vitesse constante v (figure II -1). Les collisions étant binaires et non corrélées dans le temps, le problème peut donc se ramener à l'étude de l'interaction d'une seule molécule active avec une seule molécule perturbatrice. Les états de la molécule perturbatrice sont alors pris en compte en effectuant une moyenne statistique sur tous les états possibles, soit:

$$S(b) = \sum_{J_2} \rho_{J_2} S(b, J_2) \quad (\text{éq. II -46})$$

où $S(b, J_2)$ est la fonction d'interruption associée au niveau J_2 de la molécule perturbatrice de densité ρ_{J_2} . On considère naturellement que la molécule perturbatrice est dans son état fondamental, les états excités de vibration n'étant pratiquement pas peuplés à température ambiante. $S(b, J_2)$ s'obtient par développement perturbatif du hamiltonien total du système décrivant l'effet d'une collision sur l'absorption moléculaire.

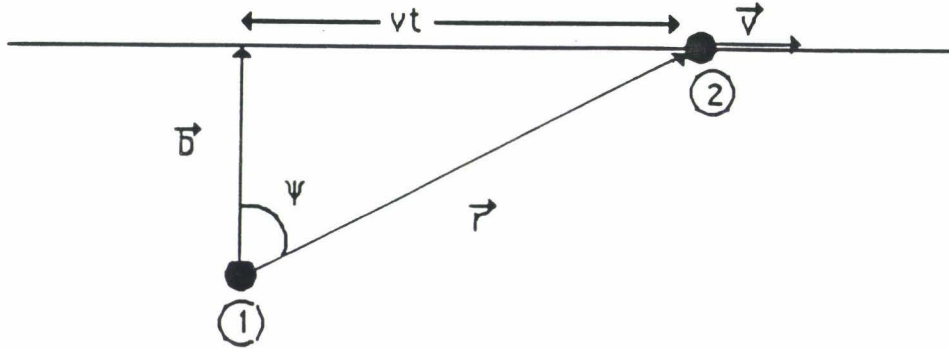


Figure II-1: Trajectoire de la molécule perturbatrice 2 par rapport à la molécule active 1 dans le formalisme d'Anderson, Tsao et Curnutte.

Après avoir rappelé les étapes du calcul de la fonction dite d'interruption, nous présenterons la procédure de coupure ("cut-off") utilisée pour éviter la divergence du développement au deuxième ordre de cette fonction pour les faibles valeurs du paramètre d'impact. Enfin, nous présenterons le potentiel intermoléculaire utilisé pour modéliser les interactions entre les deux molécules.

I -3-1-1 Calcul de la fonction d'interruption

En utilisant les notations d'Anderson, l'hamiltonien total est défini par:

$$H = H_0 + V(t) \quad (\text{éq. II -47})$$

où $H_0 = H_1 + H_2$ est le hamiltonien non perturbé. H_1 et H_2 se rapportent respectivement à la molécule active et à la molécule perturbatrice et $V(t)$ décrit le potentiel intermoléculaire. L'opérateur d'évolution U_0 associé à H_0 s'écrit:

$$U_0 = \exp\left[-\frac{1}{i\hbar} H_0 t\right] \quad (\text{éq. II -48})$$

Il permet d'écrire l'hamiltonien associé au potentiel intermoléculaire $V(t)$ comme $U_0^{-1}(t).V(t).U_0(t)$ et l'opérateur $U(t)$ associé à l'hamiltonien total H peut alors s'écrire:

$$U(t) = U_0 \cdot T(t, b) \quad (\text{éq. II -49})$$

ce qui permet d'introduire l'opérateur caractérisant les collisions $T(t, b)$:

$$T(t, b) = \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^t U_0^{-1}(t') \cdot V(t') \cdot U_0(t') dt' \right] \quad (\text{éq. II -50})$$

On montre que la fonction d'interruption $S(b, J_2)$ s'écrit en fonction de cet opérateur de collision sous la forme (Tsao et Curnutte 62):

$$S(b, J_2) = 1 - \sum_{\substack{M_i, M_i' \\ M_f, M_f' \\ M_2, M_2, M}} \sum_{J_2} \left[\frac{\langle J_f, 1, M_f, M | J_i, M_i \rangle \langle J_f, 1, M_f', M | J_i, M_i' \rangle}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} \right. \\ \left. \times \langle v_i, J_i, M_i', J_2, M_2' | T(b) | v_i, J_i, M_i, J_2, M_2 \rangle \right. \\ \left. \times \langle v_f, J_f, M_f, J_2, M_2 | T^{-1}(b) | v_f, J_f, M_f', J_2, M_2' \rangle \right] \quad (\text{éq. II -51})$$

Dans la sommation, M_i, M_f , correspondent à la dégénérescence des niveaux J_i et J_f de la transition étudiée, M_2 à la dégénérescence du niveau J_2 de la molécule perturbatrice, M_i', M_f' et J_2', M_2' aux niveaux couplés par le potentiel d'interaction avec les états i et f d'une part, avec l'état J_2 d'autre part. Enfin, la sommation sur M ($\Delta M = 0, \pm 1$) tient compte des orientations possibles du moment dipolaire sur l'axe de quantification. $\langle \dots | \dots \rangle$ sont des coefficients de Clebsch-Gordan, ils prennent en compte les orientations relatives des molécules.

Plusieurs méthodes existent pour évaluer $S(b, J_2)$. Looney (1987) présente une bonne synthèse de ces méthodes. La méthode classique ATC consiste à effectuer un développement de $T(b)$ au second ordre et en introduisant l'opérateur P défini par :

$$P = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} U_0^{-1}(t) \cdot V(t) \cdot U_0(t) dt \quad (\text{éq. II -52})$$

L'origine des temps étant prise lorsque les molécules en collision sont au point de plus courte approche, les bornes d'intégration peuvent donc être étendues à

$\pm\infty$, l'interaction devenant négligeable aux temps longs lorsque la distance séparant les deux molécules devient très grande.

Le développement au second ordre de l'équation II -50 permet d'obtenir les termes du premier et deuxième ordre de la fonction d'interruption.

Le terme d'ordre zéro est nul puisqu'à l'ordre zéro il n'y a pas d'interaction.

$$S_0(b, J_2) = 0 \quad (\text{éq. II -53})$$

Le terme d'ordre 1 est imaginaire pur et n'intervient que pour le calcul des déplacements de fréquence. Il se met sous la forme:

$$S_1(b, J_2) = i(S_1^{(i)} - S_1^{(f)}) \quad (\text{éq. II -54})$$

$$\text{où } S_1^{(i)}(b, J_2) = \sum_{M_i, M_2} \frac{\langle v_i, J_i, M_i, J_2, M_2 | P | v_i, J_i, M_i, J_2, M_2 \rangle}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)}$$

$S_1^{(f)}(b, J_2)$ est obtenu en remplaçant i par f . Ces deux termes ne dépendent respectivement que de l'état initial i et de l'état final f . Contrairement au cas des transitions micro-onde étudiées par Anderson, ce terme d'ordre 1 peut être non-nul pour les transitions infrarouges car il est fonction de la dépendance vibrationnelle des paramètres moléculaires.

Le terme d'ordre 2 est complexe: sa partie réelle considérée par Anderson, contribue au calcul des largeurs de raie. Herman (63) a émis l'hypothèse de l'existence d'une partie imaginaire provenant de la non commutativité de l'hamiltonien d'interaction $V(t)$ à deux instants différents. Le développement au deuxième ordre donne:

$$S_2(b, J_2) = S_{2,i}^{\text{outer}} + S_{2,f}^{\text{outer}} + S_2^{\text{middle}} \quad (\text{éq. II -55})$$

$$\text{avec } S_{2,i}^{\text{outer}}(b, J_2) = \frac{1}{2} \sum_{M_i, M_2} \frac{\langle v_i, J_i, M_i, J_2, M_2 | P^2 | v_i, J_i, M_i, J_2, M_2 \rangle}{(2J_2 + 1)(2J_i + 1)}$$

$S_{2,f}^{\text{outer}}(b, J_2)$ est obtenu en remplaçant i par f et S_2^{middle} s'écrit:

$$S_2^{middle} = - \sum_{\substack{J_2' \\ M_i, M_i' \\ M_f, M_f' \\ M_2, M_2'}} \left[\frac{\langle J_f, 1, M_f, M | J_i, M_i \rangle \langle J_f, 1, M_f', M | J_i, M_i' \rangle}{(2J_i + 1)(2J_2 + 1)} \right. \\ \left. \times \langle v_f, J_f, M_f, J_2, M_2 | P | v_f, J_f, M_f', J_2, M_2' \rangle \right. \\ \left. \times \langle v_i, J_i, M_i, J_2, M_2 | P | v_i, J_i, M_i', J_2, M_2' \rangle \right]$$

Boulet (79) a montré que les deux termes $S_{2,i}^{outer}(b, J_2)$ et $S_{2,f}^{outer}(b, J_2)$ sont complexes, alors que $S_2^{middle}(b, J_2)$ est réel. Les termes $S_{2,i}^{outer}(b, J_2)$ et $S_{2,f}^{outer}(b, J_2)$ sont associés à des collisions inélastiques, pour lesquelles l'énergie interne d'au moins une des molécules de collision change. Le terme S_2^{middle} caractérise les collisions adiabatiques pour lesquelles les énergies internes de la molécule active et de la molécule perturbatrice ne changent pas, seul le moment angulaire étant réorienté.

II -3-1-2 Procédure de coupure ("cut-off") d'Anderson

Pour les faibles valeurs du paramètre d'impact b , la partie répulsive du potentiel d'interaction peut devenir importante et les collisions associées à ces valeurs de b interrompent complètement le processus d'absorption. Le terme $S(b, J_2)$ qui traduit l'efficacité de la collision devient alors important et son développement au second ordre n'est plus valable. Pour éviter cette difficulté, Anderson a introduit une procédure de coupure ("cut-off") qui consiste à affecter la valeur 1 à $S_2(b, J_2)$ lorsque le paramètre d'impact est inférieur au paramètre d'impact critique b_0 défini par $S_2(b_0, J_2) = 1$. Dans l'approximation d'Anderson, $S_2(b, J_2)$ est réel. D'autres procédures de coupure ont été proposées en considérant le caractère complexe de la fonction d'interruption. Les calculs se sont révélés très sensibles à la procédure de coupure utilisée (Bouanich et Haeusler 72). Boulet (76) propose l'utilisation de la procédure de "cut-off" de Tipping et Herman (70) dans laquelle b_0 est défini par :

$$\text{Re}[S_2(b_0, J_2)] + \text{Im}[S_2(b_0, J_2)] = 1 \quad (\text{éq. II -56})$$

On pose alors:

$$S(b, J_2) = 1 \text{ si } b \leq b_0 \quad (\text{éq. II -57})$$

$$S(b, J_2) = S_1(b, J_2) + S_2(b, J_2) \text{ si } b \geq b_0 \quad (\text{éq. II -58})$$

Notons qu'à très faible paramètre d'impact critique, il faudrait s'assurer que b_0 est effectivement supérieur au diamètre cinétique de la molécule (Tipping et Herman 70), ce qui est vérifié pour les études que nous avons entreprises.

Les expressions donnant la demi-largeur à mi-hauteur et le déplacement en fréquence d'une raie d'absorption s'écrivent alors sous la forme:

$$\Delta\nu_{coll} = \frac{n\bar{\nu}}{2\pi} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \left\{ \pi b_0^2 + \int_{b_0}^{+\infty} 2\pi b db \operatorname{Re}[S_2(b, J_2)] \right\} \quad (\text{éq. II -59})$$

$$\delta_{coll} = \frac{n\bar{\nu}}{2\pi} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \left\{ \int_{b_0}^{+\infty} 2\pi b db \operatorname{Im}[S_1(b, J_2) + S_2(b, J_2)] \right\} \quad (\text{éq. II -60})$$

II -3-1-3 Expression de potentiel intermoléculaire

Une difficulté du calcul des largeurs et des déplacements de fréquence de raie réside également dans la modélisation des interactions moléculaires. La mesure des coefficients d'élargissement des raies d'absorption permet de tester les modèles d'interaction. Pour rendre compte des interactions entre deux molécules, le potentiel intermoléculaire peut être considéré comme la somme de deux contributions:

$$V(t) = V_{iso}(t) + V_{aniso}(t) \quad (\text{éq. II -61})$$

La partie isotrope $V_{iso}(t)$ ne dépend que de la distance séparant les centres de masse des molécules active et perturbatrice et correspond à la moyenne du potentiel total sur toutes les orientations possibles. La différence des parties isotropes dans les états de vibration initial et final $V_{iso}^{v_f} - V_{iso}^{v_i}$ conduit à des déphasages vibrationnels qui, en première approximation, ne contribuent qu'à la partie imaginaire de $S_1(b, J_2)$ (Leavitt 80).

La partie anisotrope $V_{aniso}(t)$ dépend de la distance intermoléculaire mais également des orientations relatives des molécules. Elle se décompose en une

somme de termes caractérisant les interactions électrostatiques multipolaires, d'induction et de dispersion:

$$V_{aniso}(t) = V_{elect} + V_{ind} + V_{disp} \quad (\text{éq. II -62})$$

Des études approfondies sur ces interactions à longue portée ont été l'objet de nombreux travaux (London 37, Margenau 39, Hirschfelder 67): on en trouvera une présentation générale dans le livre de Gray et Gubbins (84). Lorsque les deux molécules sont suffisamment éloignées, leurs interactions électrostatiques, d'induction et de dispersion sont assez faibles par rapport à l'hamiltonien des deux molécules isolées pour pouvoir effectuer un développement de l'énergie par la méthode de perturbation. Buckingham (67) a considéré les termes du potentiel intermoléculaire jusqu'à celui d'ordre r^{-7} .

i) L'interaction électrostatique est due au champ créé par l'une des molécules agissant sur l'autre, dans l'hypothèse où les molécules se trouvent à une distance suffisamment grande pour que le recouvrement de leurs nuages électroniques soit négligeable. Si μ_1, μ_2, Q_1, Q_2 représentent respectivement les moments dipolaires et quadripolaires des molécules 1 (active) et 2 (perturbatrice), on peut considérer les contributions électrostatiques: $V_{\mu_1\mu_2}, V_{\mu_1Q_2}, V_{Q_1\mu_2}, V_{Q_1Q_2}$. En omettant les dépendances angulaires qui sont détaillées dans l'article de Robert et col. (69), on a respectivement:

$$V_{\mu_1\mu_2} \cong \frac{\mu_1\mu_2}{r^3}, V_{\mu_1Q_2} = \frac{3}{2} \frac{\mu_1Q_2}{r^4}, V_{Q_1\mu_2} = \frac{3}{2} \frac{Q_1\mu_2}{r^4}, V_{Q_1Q_2} = \frac{3}{4} \frac{Q_1Q_2}{r^5}$$

ii) Le calcul des contributions électrostatiques suppose que la distribution des charges n'est pas affectée lors des collisions. En réalité, la distribution des charges d'une molécule va être modifiée en raison du champ créé par l'autre molécule. L'interaction d'induction caractérise la déformation du nuage électronique liée à la présence de l'autre molécule. On note $V_{\mu_1\alpha_2\mu_1}$ le potentiel d'interaction entre le dipôle de la molécule 1 et le dipôle induit sur la molécule 2 par le champ créé par le dipôle de la molécule 1, il s'écrit (Robert et col. 69) :

$$V_{\mu_1\alpha_2\mu_1} = -\frac{1}{2} \frac{\mu_1\alpha_2\mu_1}{r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta)$$

où α_2 est la polarisabilité de la molécule 2.

iii) L'interaction de dispersion rend compte de l'interaction des deux nuages électroniques entre eux.

Aux faibles distances, lorsque les nuages électroniques commencent à se superposer, il faut tenir compte d'une quatrième contribution qui est l'énergie de recouvrement, essentiellement répulsive (potentiel d'échange). Le paramètre d'impact peut alors devenir comparable à la longueur d'onde de De Broglie et l'approximation semi-classique n'est plus valable. Seules des théories purement quantiques permettent alors de rendre compte de ces interactions (Green 75).

Lorsque l'interaction électrostatique entre les deux molécules est prépondérante, on peut, comme le propose Bouanich (73), se limiter à considérer en plus de l'interaction électrostatique, le terme d'induction-dispersion de Tipping et Herman (70). A partir d'une étude des collisions de HCl avec des gaz rares, ces auteurs ont proposé une expression empirique du potentiel d'interaction dans l'hypothèse où les parties attractives et répulsives ont la même dépendance angulaire. En utilisant la base complète des polynômes de Legendre, le potentiel s'écrit sous la forme d'un développement limité à l'ordre 2:

$$V_{TH} = 4\epsilon \left\{ \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \left[R_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - A_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] P_1(\cos \theta) + \left[R_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) \right\} \quad (\text{éq. II -63})$$

La contribution des forces répulsives à courte distance et attractives à longue portée est représentée par un potentiel isotrope 12-6 de Lennard-Jones. r est la distance entre les molécules 1 et 2. ϵ et σ sont les paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour le couple de molécules en collision. En première approximation, on peut considérer ces deux paramètres comme indépendants de l'état de vibration. Ils sont définis par des règles de combinaison (Gray et Gubbins 84)

$$\epsilon = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$$

pour chacun des couple de molécules en collision. θ est l'angle entre l'axe de symétrie de la molécule 1 et de l'axe intermoléculaire. Le terme de symétrie $P_1(\cos \theta)$ fait intervenir la distance entre le centre de masse et le centre de charge qui ne pouvait être égale à zéro dans le cas de HCl (Herman 63): en posant

$$R_1 = 2A_1 = \frac{12d_{mc}}{\sigma},$$

Chapitre II:

ce terme est proportionnel à la dérivée d'un potentiel de Lennard-Jones 12-6, qui constitue la partie isotrope. Le terme de symétrie $P_2(\cos \theta)$ fait intervenir l'anisotropie de polarisabilité

$$\gamma_1 = \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}}$$

qui contribue aux forces de dispersion en posant:

$$R_2 = A_2 = \gamma_1.$$

$\alpha_{\perp}$ et $\alpha_{//}$ sont les composantes du tenseur de polarisabilité dans les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe de symétrie.

Smith et col. (76) ont proposé une nouvelle expression que nous avons limitée au deuxième ordre:

$$V_{SGC} = 4\epsilon \left\{ \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \left[R_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] P_1(\cos \theta) + \left[R_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) \right\}$$

et dans laquelle le terme répulsif en $P_1(\cos \theta)$ varie en r^{-12} au lieu de r^{-13} . R_1 , A_1 , R_2 , A_2 sont des paramètres que nous avons ajustés pour rendre compte de la dépendance en J des coefficients d'élargissement (cf III -4-1).

II -3-1-4 Calcul de $S(b, J_2)$ en fonction de $V(t)$

En utilisant les deux référentiels propres associés aux molécules active (1) et perturbatrice (2) (Figure II -2), on peut exprimer le potentiel d'interaction comme une somme de produits d'harmoniques sphériques relatives à chacune des deux molécules (Birnbaum 67, Robert et col. 69).

$$V(t) = \sum_p \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ \lambda_1, \lambda_2}} C_p(R, \psi) Y_{\lambda_1}^{k_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{\lambda_2}^{k_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (\text{éq. II -64})$$

L'indice p repère le type d'interaction considérée (i.e. dipôle1-dipôle2: $\mu_1\mu_2$, dipôle1-quadripôle2: $\mu_1Q_2, \dots$) et $Y_{\lambda_1}^{k_1}, Y_{\lambda_2}^{k_2}$ correspondent aux harmoniques sphériques dépendant uniquement des orientations des molécules; les ordres k_1 et k_2 dépendent de la nature de l'interaction considérée (i.e. $\mu_1\mu_2$: $k_1=k_2=1$, μ_1Q_2 : $k_1=1, k_2=2$ etc...). Le potentiel d'interaction dépend du temps uniquement par l'intermédiaire du terme C_p ; dans l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne décrite

à vitesse constante v , on exprime la distance R séparant les centres de masse des deux molécules et l'angle ψ par:

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

$$\cos \psi = \frac{b}{\sqrt{b^2 + v^2 t^2}} \quad (\text{éq. II -65})$$

Figure II-2: Référentiels galiléens associés aux molécules 1 et 2 dans l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne parcourue à vitesse constante v de la molécule 2.

La contribution à l'ordre zéro de la fonction d'interruption est nulle.

Dans le calcul du terme du premier ordre de $S(b, J_2)$, la partie anisotrope du potentiel n'intervient pas. En choisissant un potentiel de Lennard-Jones pour représenter la partie isotrope, on a alors (Boulet 76):

$$S_1(b, J_2) = \left[2 \cdot {}^{\infty}S_2(b, J_2)_{LJ} \right]^{1/2} \quad (\text{éq. II -66})$$

où ${}^{\infty}S_2(b, J_2)_{LJ}$ est donnée dans la référence (Giraud et col. 73).

Le terme du deuxième ordre de la fonction d'interruption s'écrit sous la forme:

$$S_2(b, J_2) = \sum_p \sum_{p', k_1, k_2}^{k_1, k_2} S_2(b, J_2)_p^p \quad (\text{éq. II -67})$$

où $\sum_{k_1, k_2}^{k_1, k_2} S_2(b, J_2)_p^p$ est la contribution à la fonction d'interruption de l'interaction de type p. La double sommation sur p et p' s'explique par la possibilité de termes croisés entre certains types de potentiel; ils correspondent aux termes du développement en harmoniques sphériques qui contiennent des produits d'harmoniques du même ordre ($Y_{\lambda_1}^{k_1} \cdot Y_{\lambda_2}^{k_2}$ avec $k_1 = k_2$) (Robert et col. 69). Ces contributions s'écrivent à partir des coefficients de Clebsh-Gordan et du paramètre $k = \frac{b}{v} \frac{\Delta E}{\hbar}$, proportionnel au produit de la variation d'énergie interne par la durée caractéristique de la collision b/v , qui détermine le caractère résonnant de la collision. Le calcul de la partie réelle de $S_2(b, J_2)$ fait intervenir des fonctions de résonance notées $f_p(k)$. La partie imaginaire de $S_2(b, J_2)$ liée aux contributions $S_{2,f}^{\text{outer}}(b, J_2)$ et $S_{2,i}^{\text{outer}}(b, J_2)$ est déduite de sa partie réelle en remplaçant les fonctions de résonance par des fonctions $If_p(k)$ définies par:

$$If_p(k) = \frac{1}{\pi} P.P. \int_{-\infty}^{+\infty} dk' \frac{f_p(k')}{k - k'} \quad (\text{éq. II -68})$$

où P.P. signifie la partie principale au sens de Cauchy.

Pour illustrer ces développements, nous présentons les résultats obtenus dans le cas d'une molécule linéaire, pour l'exemple de l'interaction dipôle-dipôle; la contribution réelle de la fonction d'interruption au deuxième ordre s'écrit (Tsao et Curnutte 62):

$${}^{1,1}S_2(b, J_2)_{\mu_1, \mu_2}^{\mu_1, \mu_2} = \frac{4}{9} \left[\frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^4} P_1(k) \quad (\text{éq. II -69})$$

$$\text{où } P_1(k) = \sum_{J_i, J_2} C_{J_i}^{(1)} C_{J_2}^{(1)} f_1(k) + \sum_{J_f, J_2} C_{J_f}^{(1)} C_{J_2}^{(1)} f_1(k)$$

La fonction de résonance $f_1(k)$ est développée en fonctions de Bessel $K_n(k)$ et $I_n(k)$, tabulées dans le livre d'Abramowitz et Stegun (64):

$$f_1(k) = \left(\frac{k^4}{4} \right) [K_2^2(k) + 4K_1^2(k) + 3K_0^2(k)]$$

$C_{j_i}^{(1)} = \langle J_i, 1, 0, 0 | J_i', 0 \rangle^2$ est le carré du coefficient de Clebsh-Gordan. La contribution imaginaire de $S_2(b, J_2)$ est obtenue en remplaçant $f_1(k)$ par $I f_1(k)$. Elle est donnée par Frost (76) :

$$I f_1(k) = \pi \left(\frac{k^4}{4} \right) [K_2(k) I_2(k) - 4 K_1(k) I_1(k) + 3 K_0(k) I_0(k)]$$

Il faut enfin remarquer que les fonctions de résonance sont telles que les intégrales des équation II -59 et II -60 ont également une solution analytique en terme de fonction de Bessel (Tsao et Curnutte 62).

II - 3-2 Formalisme de Robert et Bonamy (RB)

Le formalisme de Robert et Bonamy (79) est actuellement la forme la plus élaborée du modèle semi-classique d'impact. Il se distingue du formalisme ATC par trois grands points. Tout d'abord, l'utilisation de l'opérateur de relaxation du système a permis de calculer la fonction d'interruption de manière à éviter la procédure de coupure ("cut-off") peu explicable physiquement. Ensuite, ce formalisme rend mieux compte des interactions à courte approche. Enfin, la modélisation des trajectoires est plus réaliste; elles sont courbes, au lieu d'être rectilignes. Nous allons développer ces trois points afin de présenter le formalisme de RB

II -3-2-1 Développement de S (b)

Dans le formalisme ATC, la fonction d'interruption est obtenue à partir du développement de l'opérateur de collision à l'ordre deux. Pour les faibles valeurs du paramètre d'impact b , l'interruption de la radiation est importante et ne peut pas être décrite par un développement limité au second ordre. La procédure de coupure d'Anderson consiste alors à fixer $S(b)=1$ si $b < b_0$ le paramètre d'impact critique pour lequel $S_2(b_0, J_2) = 1$.

Chapitre II:

Afin d'éviter cette normalisation difficilement interprétable physiquement, Robert et Bonamy (79) ont obtenu l'expression suivante en resommant tous les ordres du potentiel d'interaction $V(t)$:

$$S(b, J_2) = 1 - (1 - S_{2,f_2 i_2}^{(L)}) \exp \left[- (S_{2,i_2} + S_{2,f_2} + S_{2,f_2 i_2}^{(C)}) - i (S_{1,f_2} - S_{1,i_2} + S_{2,f_2}' - S_{2,i_2}') \right] \quad (\text{eq. II -70})$$

S_{2,i_2} , S_{2,f_2} , $S_{2,f_2 i_2}^{(C)}$ et $S_{2,f_2 i_2}^{(L)}$ sont analogues aux parties réelles des termes du développement au second ordre de la théorie ATC, respectivement $S_{2,i}^{\text{souter}}$, $S_{2,f}^{\text{souter}}$, S_2^{middleND} , S_2^{middleD} (ND et D signifient respectivement les parties non diagonale et diagonale de S_2^{middle}). S_{1,i_2} et S_{1,f_2} d'une part et S_{2,f_2}' et S_{2,i_2}' d'autre part correspondent respectivement aux parties imaginaires des termes du développement au premier et deuxième ordre de la théorie ATC.

La faible contribution de $S_{2,f_2 i_2}^{(L)}$ permet d'écrire (Bonamy et col. 84):

$$S(b, J_2) = 1 - \exp \left[- (S_{2,i_2} + S_{2,f_2} + S_{2,f_2 i_2}) - i (S_{1,f_2} - S_{1,i_2} + S_{2,f_2}' - S_{2,i_2}') \right] \quad (\text{eq. II -71})$$

où le terme $S_{2,f_2 i_2} = S_{2,f_2 i_2}^{(C)} + S_{2,f_2 i_2}^{(L)}$ correspond maintenant au terme S_2^{middle} de la théorie ATC. L'exponentielle assure, dans ce cas, la non divergence de $S(b, J_2)$ pour les faibles valeurs de b . La figure II -3 montre les fonctions d'interruption pour les deux formalismes d'impact.

La demi-largeur à mi hauteur et le déplacement en fréquence d'une raie d'absorption s'écrivent:

$$\Delta v_{\text{coll}} = \frac{n\bar{v}}{2\pi} \sum_{l_2} \rho_{l_2} \int_0^{+\infty} 2\pi b db \left\{ 1 - \exp \left(- (S_{2,i_2} + S_{2,f_2} + S_{2,f_2 i_2}) \right) \times \cos \left[(S_{1,f_2} + S_{2,f_2}') - (S_{1,i_2} + S_{2,i_2}') \right] \right\} \quad (\text{eq. II -72})$$

$$\delta = \frac{n\bar{v}}{2\pi} \sum_{l_2} \rho_{l_2} \int_0^{+\infty} 2\pi b db \left\{ 1 - \exp \left(- (S_{2,i_2} + S_{2,f_2} + S_{2,f_2 i_2}) \right) \times \sin \left[(S_{1,f_2} + S_{2,f_2}') - (S_{1,i_2} + S_{2,i_2}') \right] \right\} \quad (\text{eq. II -73})$$

L'intégrale sur le paramètre d'impact n'est plus calculable analytiquement mais est évaluée numériquement.

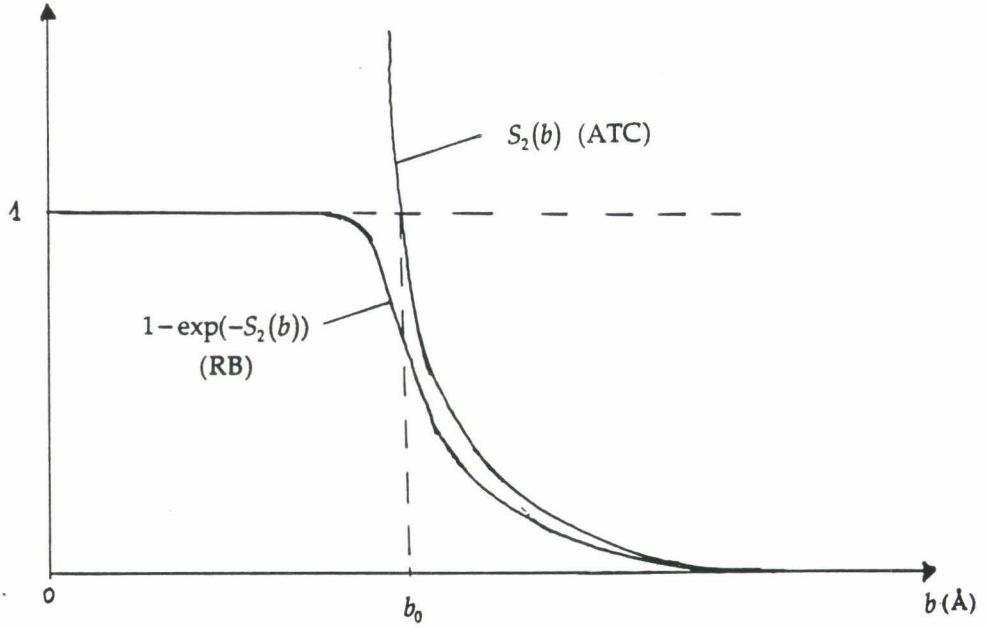


Figure II -3: Comparaison des fonctions d'interruption des formalismes d'Anderson, Tsao et Curnutte et de Robert et Bonamy.

II -3-2-2 Expression du potentiel d'interaction

Dans la cadre d'un travail sur l'élargissement des raies de CO, Bonamy et Robert (76) ont été amenés à prendre en compte une meilleure description de l'énergie d'interaction à courte distance. Ils ont proposé d'utiliser en plus de l'interaction électrostatique $V_{\text{élect}}$ à longue distance, associée aux dipôles et aux quadripôles permanents des molécules, un potentiel atome-atome de type Lennard-Jones pour chaque paire d'atomes constituant les deux molécules:

$$V_a = \sum_{i,j} \left(\frac{d_{ij}}{r_{1i,2j}^{12}} - \frac{e_{ij}}{r_{1i,2j}^6} \right) \quad (\text{éq. II -74})$$

Chapitre II:

où les indices i, j se rapportent au i ème atome de la molécule 1 et au j ème atome de la molécule 2. $r_{i,j}$ est la distance entre ces atomes. d_{ij} et e_{ij} sont les paramètres des paires atomiques définies par:

$$e_{ij} = \sigma_{ij}^6 \epsilon_{ij} \quad \text{et} \quad d_{ij} = \sigma_{ij}^6 e_{ij} = \sigma_{ij}^{12} \epsilon_{ij} \quad (\text{éq. II -75})$$

où σ_{ij} et ϵ_{ij} sont les paramètres de Lennard-Jones du couple atome i -atome j . Pour décrire l'interaction entre des atomes d'espèces différentes, nous utilisons les règles de combinaison usuelles (Gray et Gubbins 84):

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad \text{et} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad (\text{éq. II -76})$$

Dans le système d'axe fixe, représenté sur la figure II -2, on peut écrire la dépendance angulaire de V_a en développant les distances inter-atomiques $r_{i,j}$ en fonction de la distance intermoléculaire r et des harmoniques sphériques $Y_{l_1}^m(\theta_1, \varphi_1)$ et $Y_{l_2}^m(\theta_2, \varphi_2)$ associées à chacune des molécules. $\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2$ sont les angles polaires caractérisant l'orientation de l'axe de symétrie des molécules 1 et 2 par rapport aux axes fixes. On obtient l'expression du potentiel total $V(t)$ qui, dans le cas d'une molécule linéaire, peut se ramener à la forme (Robert et Bonamy 79):

$$V(t) = V_{\text{elect}} + V_a = 4\pi \sum_{l_1, l_2} \sum_{m=-\inf(l_1, l_2)}^{\inf(l_1, l_2)} U_{l_1, l_2, m}(r) Y_{l_1}^m(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2}^m(\theta_2, \varphi_2) \quad (\text{éq. II -77})$$

Ce potentiel, dit radialement tronqué, est souvent limité aux termes tels que $0 \leq l_1, l_2 \leq 4$. Cependant, dans l'étude de l'élargissement des raies de CO_2 , Rosenmann et col. (88) ont montré que ce développement tronqué, par rapport à la distance intermoléculaire du potentiel atome-atome n'est en général pas valable pour les faibles valeurs de r .

Le potentiel atome-atome comporte une partie isotrope $V_{\text{iso}} = U_{000}(r)$ qui est la moyenne du potentiel sur toutes les orientations mutuelles des deux molécules. $U_{000}(r)$ n'intervient pas directement dans le calcul de l'élargissement des raies, mais il est utilisé dans la modélisation des trajectoires et dans la détermination des déplacements de fréquence.

II -3-2-3 Modèle des trajectoires paraboliques

L'approximation de la trajectoire linéaire parcourue à vitesse constante du formalisme ATC n'est valable que pour les grands paramètres d'impact. Pour des paramètres d'impact faibles, la molécule perturbatrice sera fortement accélérée et déviée de sa trajectoire initiale. Il faut donc tenir compte de la courbure de la trajectoire et de la modification de la vitesse au voisinage du point de plus courte approche r_c . On suppose alors que la déviation à la trajectoire rectiligne provient essentiellement de la partie isotrope du potentiel intermoléculaire $V_{iso}(r)$ qui dans le cadre du formalisme RB est $U_{000}(r)$. Un développement à l'ordre 2 de $r(t)$ autour de r_c donne :

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_c + \vec{v}_c t + \frac{\vec{F}_c t^2}{2\mu} \quad (\text{éq. II -78})$$

où $\vec{v}_c$ est la vitesse relative de la molécule perturbatrice au point de plus courte approche, $\vec{F}_c = -\overline{\text{grad}} V_{iso}(r)|_{r_c}$ la force à laquelle elle est soumise à la distance de plus courte approche et μ la masse réduite des molécules 1 et 2. Ce modèle de trajectoire, appelé modèle à accélération constante, remplace la trajectoire réelle par une parabole, tangente à cette trajectoire au point de plus courte approche (Figure II -4). En introduisant la vitesse relative apparente (Bonamy et Col. (77)):

$$v_c'^2 = v_c^2 + \frac{\vec{F}_c \vec{r}_c}{\mu} \quad (\text{éq. II -79})$$

on obtient alors:

$$r(t) = \sqrt{r_c^2 + (v_c' t)^2} \quad \text{et} \quad \psi(t) = \arcsin \left(\frac{v_c t}{\sqrt{r_c^2 + (v_c' t)^2}} \right) \quad (\text{éq. II -80})$$

ce qui permet d'inclure l'influence de la force $\vec{F}_c$ dans l'angle $\psi(t)$ repérant l'orientation de l'axe intermoléculaire.

La partie isotrope du potentiel $V_{iso}(r)$ est approché à $U_{000}(r)$ grâce à un potentiel de Lennard-Jones n-6 (avec $n \geq 12$) qui s'écrit sous la forme :

$$V_{iso}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{éq. II -81})$$

où ε , σ et n sont ajustés de manière à mieux approcher $U_{000}(r)$ qu'avec potentiel Lennard-Jones 12-6 initialement utilisé par Robert et Bonamy (79). Les expressions donnant v_c et b sont alors obtenues en appliquant les lois de conservation de l'énergie et du moment cinétique, soit:

$$v_c = v \left\{ 1 + \frac{8\varepsilon}{\mu v^2} \left[\left(\frac{n}{2} - 1 \right) \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^n - 2 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{éq. II -82})$$

$$b = r_c \left\{ 1 - \frac{8\varepsilon}{\mu v^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{éq. II -83})$$

où b et v sont respectivement le paramètre d'impact et la vitesse moyenne avant le choc.

Cette dernière expression est intéressante. Elle permet de voir d'après la figure II -5 que pour les grandes valeurs de $\frac{b}{\sigma}$, on retrouve la limite des trajectoires ATC pour lesquelles $r_c = b$ et $v_c = v$. En effet, dans ce cas, les expressions donnant $r(t)$ et $\psi(t)$ sont égales dans les deux formalismes.

Robert et Bonamy (79) ont décrit les variations de $\frac{r_c}{\sigma}$ en fonction de $\frac{b}{\sigma}$ pour différentes valeurs du rapport de l'énergie réduite qui est le rapport de l'énergie cinétique de collision à l'énergie de Lennard-Jones $E^* = \frac{\mu v^2}{2\varepsilon}$. Pour les faibles valeurs de l'énergie réduite E^* , certaines valeurs de $\frac{b}{\sigma}$ conduisent à plusieurs solutions de $\frac{r_c}{\sigma}$: ceci peut être expliqué par l'existence de trajectoires fermées ou orbitantes pour lesquelles la molécule perturbatrice est satellisée autour de la molécule active. Les vitesses sont réparties suivant une distribution de Maxwell-Boltzmann. Cependant, à la température ambiante, l'énergie cinétique moyenne des molécules est grande devant la profondeur du puit de potentiel ε ; la proportion des collisions orbitantes est donc faible. Les calculs peuvent donc être réalisés avec la vitesse moyenne $\bar{v}$.

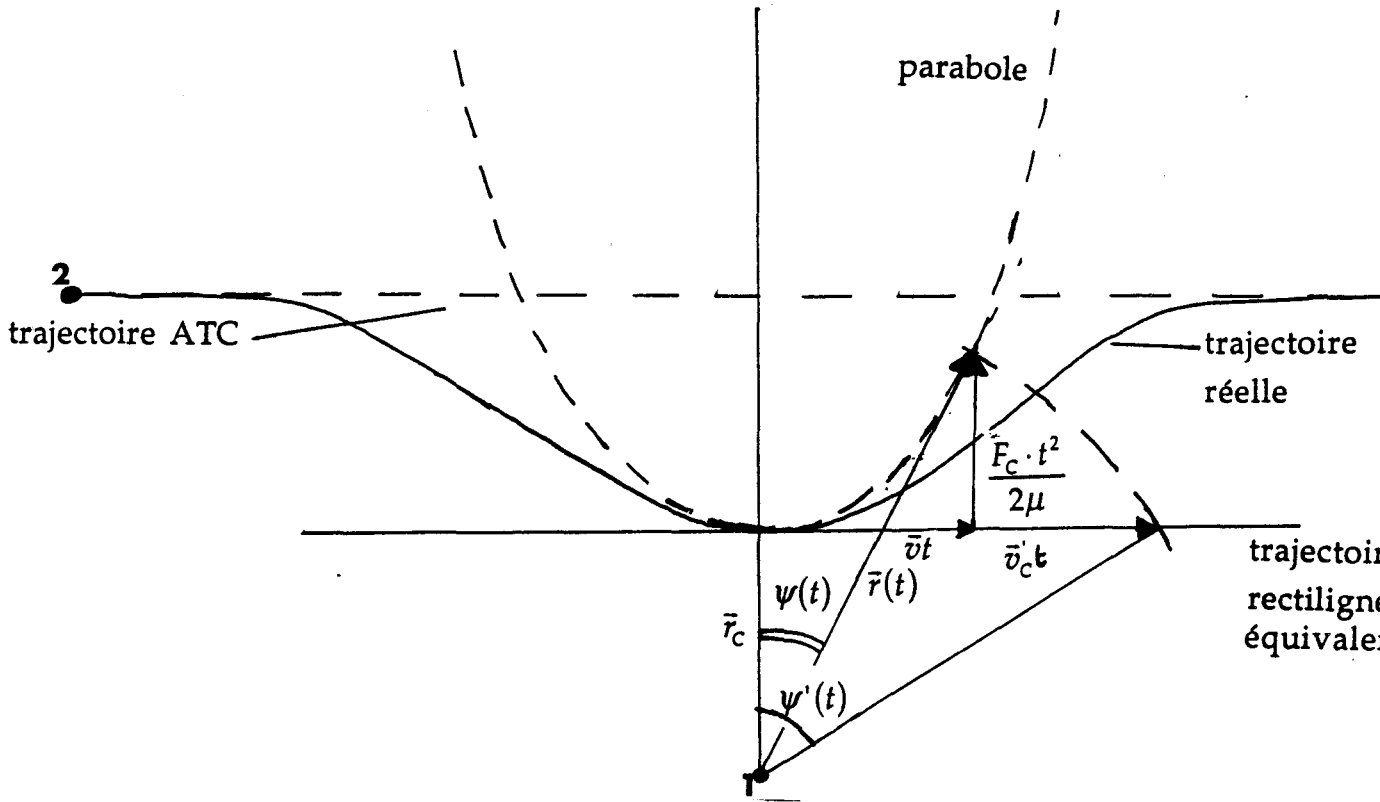


Figure II-4: Géométrie de la collision.

Dans le formalisme de Robert et Bonamy, la trajectoire est remplacée par une parabole. Dans cet exemple, les forces répulsives sont prédominantes (d'après Robert et Bonamy 79).

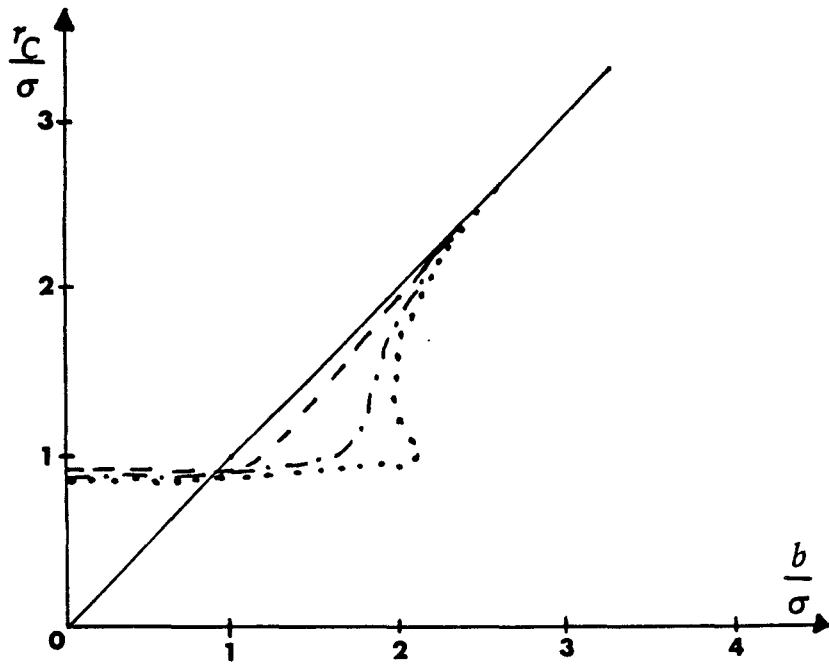


Figure II-5: Influence de l'énergie cinétique réduite $E^* = \frac{mv^2}{2\epsilon}$ sur la distance de plus courte approche $\frac{r_C}{\sigma}$ en fonction du paramètre d'impact $\frac{b}{\sigma}$

(potentiel de Lennard-Jones 12-6)

..... $E^* = 0,5$; - · - $E^* = 1$
 - - - $E^* = 4$; — $E^* = \infty$ (Modèle ATC)

II -3-2-4 Modèle des trajectoires apparentes

Ce modèle de trajectoires courbes nécessite la révision de toutes les fonctions de résonance du formalisme ATC, qui prennent une forme beaucoup plus compliquée. Ce modèle peut être simplifié, dans la limite où le paramètre d'impact b est grand devant la portée du potentiel de Lennard-Jones. Comme on peut le voir sur la figure II -5, lorsque $b > 2\sigma$, l'approximation des trajectoires ATC est justifiée (Robert et Bonamy 79). Dans ce cas, les calculs par le formalisme RB peuvent être réalisés en considérant des trajectoires rectilignes parcourues à vitesse constante. Si l'on ne considère l'influence de $\bar{F}_c$ que sur $r(t)$ et pas sur l'angle de collision $\psi(t)$, c'est à dire en écrivant (Bonamy et col. 77):

$$r(t) = \sqrt{r_c^2 + (\dot{v}_c t)^2} \quad (\text{éq. II -84})$$

$$\psi'(t) = \arcsin \frac{\dot{v}_c t}{\sqrt{r_c^2 + (\dot{v}_c t)^2}} \quad (\text{éq. II -85})$$

la trajectoire réelle est approchée par une trajectoire fictive rectiligne qui lui est tangente au point de plus courte approche et qui est parcourue à la vitesse constante $\dot{v}_c$. Cette trajectoire, nommée "trajectoire rectiligne équivalente", est représentée sur la figure II -4. Dans le cadre de ce modèle, les fonctions de résonance obtenues en tenant compte de la trajectoire rectiligne équivalente ont exactement la même expression analytique que celles du formalisme ATC; le paramètre k vaut alors $k = \frac{r_c \Delta E}{\dot{v}_c \hbar}$. Ainsi que le montre Bonamy et col. (77), ce modèle est plus réaliste que celui de Tipping et Herman (70), qui considère la vitesse v_c au point de plus courte approche.

C'est ce modèle des trajectoires rectilignes équivalentes, mis en oeuvre dans les programmes de calcul développés par J.P. Bouanich, qui a été utilisé pour l'interprétation des expériences que nous avons réalisées.

Chapitre III :

ETUDE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION THEORIQUE DE L'ELARGISSEMENT COLLISIONNEL

La séquence de mesure qui a été établie pour mesurer les coefficients d'élargissement et les intensités sera présentée. Elle a permis l'étude de la relaxation collisionnelle de OCS induite par CO_2 et de celle de HCN induite par divers partenaires de collision. Ces résultats ont été complétés par des mesures de déplacements de fréquence induits par pression. Enfin, les résultats expérimentaux ont été interprétés théoriquement en utilisant les deux formalismes semi-classiques dont nous venons de rappeler les principales étapes de calcul.

III -1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La séquence de mesure associée au spectromètre a nécessité quelques précautions sur les mélanges gazeux, concernant le choix de la pression de travail et les délais d'attente d'homogénéisation du mélange gazeux et d'adsorption du gaz sur les parois. Il a fallu tenir compte également de processus susceptibles de dégrader la précision des mesures. D'une part, il y a ceux liés à l'émission de la diode: c'est à dire le caractère multimode de l'émission et sa largeur spectrale. D'autre part, une autre cause d'imprécisions provient de la contribution importante en infrarouge du rayonnement thermique ambiant.

Le mode opératoire qui a été établi en suivant ces remarques sera présenté et l'informatisation associée au dépouillement des mesures sera décrite. La plupart des échantillons de gaz utilisés sont disponibles commercialement. HCN a été fabriqué au laboratoire. Afin de pouvoir envisager des études d'auto-élargissement et d'intensité, une analyse a été réalisée pour s'assurer de sa pureté.

III -1-1 Conditions expérimentales

III -1-1-1 Variation de l'intensité de la raie avec la pression

Les paramètres de la raie mesurés par notre dispositif: son intensité intégrée et sa largeur collisionnelle sont obtenus à partir de la transmission absolue. Cette dernière est calculée à partir de deux enregistrements: le premier mesure l'absorption en présence de gaz et le second mesure l'intensité transmise par la cellule vide. Décrite par la loi de Beer-Lambert, la transmission s'écrit sous la forme:

$$T(\nu - \nu_0) = \exp(-S_0 P L f_\nu(\nu - \nu_0)) \quad (\text{éq. III -1})$$

où S_0 est le paramètre d'intensité intégrée, P la pression et L la longueur de parcours du faisceau infrarouge dans le mélange gazeux étudié. $f_\nu(\nu - \nu_0)$ est la forme de Voigt rencontrée dans les conditions de pression usuelles; elle combine les élargissements Doppler et collisionnel.

L'intensité intégrée correspond à la surface de la raie, elle est directement proportionnelle à la pression de gaz actif. La transmission aura donc deux comportements distincts selon le type d'élargissement.

Dans l'étude de l'auto-élargissement, la cause de l'élargissement va évoluer, en fonction de la pression, continûment du régime Doppler vers un régime collisionnel, ce qui se traduit sur le comportement de la raie de la façon suivante: au fur et à mesure que la pression de gaz actif augmente, le coefficient d'absorption au centre $k_\nu(0)$ croît jusqu'à une valeur limite définie par l'équation II -31, c'est à dire $k_L(0) \cdot L = \frac{S_0 P}{\pi \Delta \nu_{coll}} \cdot L$. En même temps, la raie s'élargit et la contribution collisionnelle à la largeur de raie varie linéairement avec la pression de gaz actif, tout comme l'intensité intégrée.

Lors de l'étude de l'élargissement collisionnel induit par un gaz étranger, le coefficient d'absorption au centre varie avec la pression du gaz perturbateur de

manière à ce que l'aire de la raie reste constante, puisque la pression de gaz actif est fixe, par contre le profil s'élargit. La contribution collisionnelle à la largeur de la raie augmente donc linéairement avec la pression de gaz perturbateur.

Lorsque la raie est trop intense, la transmission au centre de la raie devient pratiquement nulle. Elle est alors mal déterminée par rapport au zéro de transmission. Cet effet est aggravé dans le cas où il reste un résidu de mode voisin non éliminé par le monochromateur. La précision de la mesure des paramètres spectraux est alors dégradée. Pour réduire ces problèmes, la longueur de la cellule et la pression du gaz actif doivent être choisies pour avoir un maximum d'absorption inférieure à 80%.

III -1-1-2 Diffusion gazeuse dans la cellule et adsorption sur les parois

Dans l'étude de la relaxation collisionnelle induite par une gaz étranger, la quantité de gaz actif est constante et on augmente progressivement la pression partielle du gaz perturbateur. Il est nécessaire d'obtenir une bonne homogénéisation du mélange après l'introduction du gaz tampon dans la cellule. La pression partielle du gaz perturbateur étant supérieure à celle du gaz actif, nous avons estimé la délai d'attente en considérant le temps de diffusion des molécules actives au sein des molécules perturbatrices sur la longueur L de la cellule.

Une première approche phénoménologique permet de calculer ce délai à partir des paramètres de relaxation, notamment le taux de collisions Γ et le libre parcours moyen ℓ_{tpm} . Pendant la durée t de N collisions avec les molécules perturbatrices, une molécule active se déplace d'une distance moyenne $d = \sqrt{N} \cdot \ell_{tpm}$, le facteur $\sqrt{N}$ étant caractéristique d'un processus de diffusion. D'autre part, le nombre de collisions N se produisant pendant l'intervalle de temps t est lié au taux de collisions Γ par $N = \Gamma \cdot t$. La distance parcourue pendant le temps t s'écrit donc :

$$d = \ell_{tpm} \sqrt{\Gamma \cdot t} \quad (\text{éq. III -2})$$

Chapitre III

Le libre parcourt moyen est décrit par $\ell_{tpm} = \bar{v} \cdot \tau$ où $\tau = \Gamma^{-1}$ est la durée entre deux collisions et $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$ est la vitesse relative moyenne des molécules où μ est la masse réduite du couple moléculaire considéré. Le taux de collision Γ est proportionnel à la pression P. Pour simplifier, il peut être assimilé au taux de relaxation collisionnelle et s'exprimer comme:

$$\Gamma = 2\pi\gamma_{coll}P \quad (\text{éq. III -3})$$

où γ_{coll} est le coefficient d'élargissement collisionnel. La distance d parcourue par diffusion d'une molécule active au sein du gaz tampon à la pression P, pendant un intervalle de temps t, peut alors être calculée par:

$$d = \bar{v} \sqrt{\frac{t}{2\pi\gamma_{coll}P}} = \sqrt{D_{dif}t} \quad (\text{éq. III -4})$$

en introduisant un coefficient de diffusion phénoménologique $D_{dif} = \frac{(\bar{v})^2}{2\pi\gamma_{coll}P}$. Le temps nécessaire à l'homogénéisation du mélange gazeux dans la cellule de longueur L sera donc de l'ordre de:

$$T_{dif} = \frac{L^2}{D_{dif}} \quad (\text{éq. III -5})$$

Une approche plus rigoureuse pourrait être obtenue à l'aide de la loi de Fick qui décrit les phénomènes de diffusion, à partir de l'expression du flux $\vec{j}$ du composé 1. Il est lié au gradient de concentration l'espèce 1 dans l'espèce 2 et du coefficient de diffusion D_{12} par:

$$\vec{j} = -D_{12}gradc \quad (\text{éq. III -6})$$

D_{12} est défini dans la théorie cinétique des gaz (Hirschfelder et col. 67):

$$D_{12} = 1,9972 \frac{\sqrt{T^3/2\mu}}{P \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*)} \quad (\text{éq. III -7})$$

où $P(\text{Torr})$ est la pression, $\mu(\text{g})$ est la masse réduite moléculaire, $\sigma_{12}(\text{\AA})$ le paramètre de collision de sphères dures du couple de molécules. $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T^*)$ sont des intégrales utilisées pour le calcul des coefficients de transport; de l'ordre de l'unité, elles sont tabulées (Hirschfelder 67, page 1157) pour les températures réduites $T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{12}}$ comparant la température $T(\text{K})$ et le minimum d'énergie ε_{12} du potentiel associé aux sphères dures.

La loi de conservation de la matière s'écrivant :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \quad (\text{éq. III -8})$$

la combinaison des équations III -6 et III -8 aboutit à l'équation de diffusion qui s'écrit, dans le cas où la diffusion se produit dans la seule direction x :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{12} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{éq. III -9})$$

Les méthodes de résolution de ce type d'équation aux dérivées partielles (équation de la chaleur) sont présentées par Butkov (73). Dans notre cas, on peut considérer un cylindre de longueur finie L dans lequel la substance se déplace suivant une direction x . La concentration dans la cellule étant initialement uniforme, on introduit à l'instant $t=0$ une quantité n de molécules de gaz actif à une extrémité du cylindre. Il s'agit donc de déterminer la durée nécessaire pour obtenir une concentration de nouveau uniforme dans la cellule. A notre connaissance, la résolution de cette équation est généralement réalisée dans le cas d'un cylindre de longueur infinie (Butkov 73). Rajapakse et Wise (68) proposent une résolution dans le cas d'un cylindre de dimension finie, avec des conditions aux limites différentes de celles rencontrées lors des expériences; ils supposent que les extrémités du cylindre absorbent le gaz diffusant. Cependant, les différentes solutions rencontrées font apparaître une dépendance temporelle de la concentration qui s'exprime à l'aide du paramètre sans dimension $\frac{\pi^2 D_{12} t}{4x^2}$, ce qui conduit à associer à une distance L un temps caractéristique $T = \frac{4L^2}{\pi^2 D_{12}}$ en accord avec le temps de diffusion T_{dif} de l'équation III -5.

Chapitre III

mélange gazeux	μ (g)	$\bar{v}^\dagger$ (10 ⁴ cm/s)	$\gamma_{coll}^{\dagger\dagger}$ (MHz/Torr)	$\frac{\epsilon_{Lj}}{k}(K)^{+++}$	$\sigma_{Lj}(\text{\AA})^{+++}$	coefficient de diffusion (Torr.cm ⁻² /s)		$\frac{T_{dif}(\text{sec})}{P(\text{Torr})}$
						$D_{dif}^\dagger$	$D_{12}^{\dagger\dagger}$	
HCN-HCN	13,51	6,79	10	81,31	3,92	73	139	6,47
HCN-N ₂	13,75	6,75	5	87,93	3,83	145	142	6,33
HCN-H ₂	1,29	22,8	6	30,24	3,3	1380	578	1,5
HCN-Ar	16,11	6,24	3	98,36	3,68	206	131	6,9
OCS-CO ₂	25,38	4,96	5	243,5	4,38	78	84	10,7

$^\dagger \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$ est la vitesse relative moyenne.

†† Les coefficients d'élargissement sont des moyennes pour les transitions observées.

$^{+++} \frac{\epsilon_{Lj}}{k}(K)$ et $\sigma_{Lj}(\text{\AA})$ sont les coefficients de Lennard-Jones obtenus par les règles de combinaison

$(\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \text{ et } \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j})$ des paramètres moléculaires regroupés dans le tableau III -12.

Tableau III -1: Calcul d'un ordre de grandeur du temps d'homogénéisation pour les mélanges gazeux étudiés pour une pression P=1 Torr et une longueur L 30 cm T=295 K.

Le temps d'homogénéisation est donc proportionnel au carré de la longueur de la cellule et augmente proportionnellement avec la pression P . Pour l'évaluer, le tableau III -1 regroupe les valeurs des coefficients de diffusion D_{diff} et D_{12} ainsi que celles des grandeurs qui ont permis de les calculer; les valeurs moyennes du coefficient d'élargissement pour les transitions considérées et les vitesses relatives moyennes. Les deux coefficients présentent des écarts dans le cas du couple HCN-HCN. Ils sont certainement liés à l'approximation du taux de collision par le taux de relaxation collisionnelle; on prend alors en compte des diamètres de collision plus grands. Le temps de diffusion a été calculé à partir du coefficient D_{12} physiquement plus réaliste d'après la formule III -5.

Le temps de diffusion dépend du mélange de gaz étudié. Pour le mélange HCN-HCN, le temps calculé n'est pas à prendre en compte. On conçoit que les mesures à des pressions importantes nécessitent des délais importants pour atteindre l'homogénéisation. Ces délais peuvent être trop longs pour garantir la stabilité du spectromètre. Lors des manipulations, pour des variations de pression du gaz perturbateur de l'ordre de 20 à 30 Torr, nous attendions au moins une minute pour l'hydrogène et cinq minutes pour l'argon ou l'azote.

Un second phénomène lié au mélange gazeux, aux conséquences plus importantes sur les mesures, a été observé. Il s'agit de l'adsorption du gaz sur les parois. Rencontré lors de l'étude de molécules polaires telles que l'eau (Grossmann et Browell 89) ou HCN (Kim et King 79), l'adsorption se traduit par une diminution régulière de la pression du gaz actif au cours du temps. Pour éviter les incertitudes introduites dans la mesure de pression, nous attendions que la pression de gaz actif se stabilise. Pour une pression de 10 Torr de HCN, nous avons constaté qu'il fallait attendre vingt minutes, avant que la mesure de pression ne se stabilise. Cette stabilité a été confirmée en vérifiant que la surface de la raie ne variait pas.

III -1-2 La séquence de mesure

La séquence de mesure que nous avons mise au point permet de déterminer à la fois l'intensité de la raie d'absorption étudiée et sa forme, en particulier sa largeur. Afin d'obtenir des résultats fiables, il est nécessaire de déterminer la transmission absolue du gaz contenu dans la cellule qui s'obtient à partir du rapport de l'enregistrement du signal d'absorption avec celui de référence transmis par la cellule vide. Dans l'établissement du mode opératoire, il a fallu tenir compte de processus susceptibles de dégrader les mesures: le caractère multimode de l'émission, sa largeur spectrale et la contribution non négligeable en infrarouge du fond thermique.

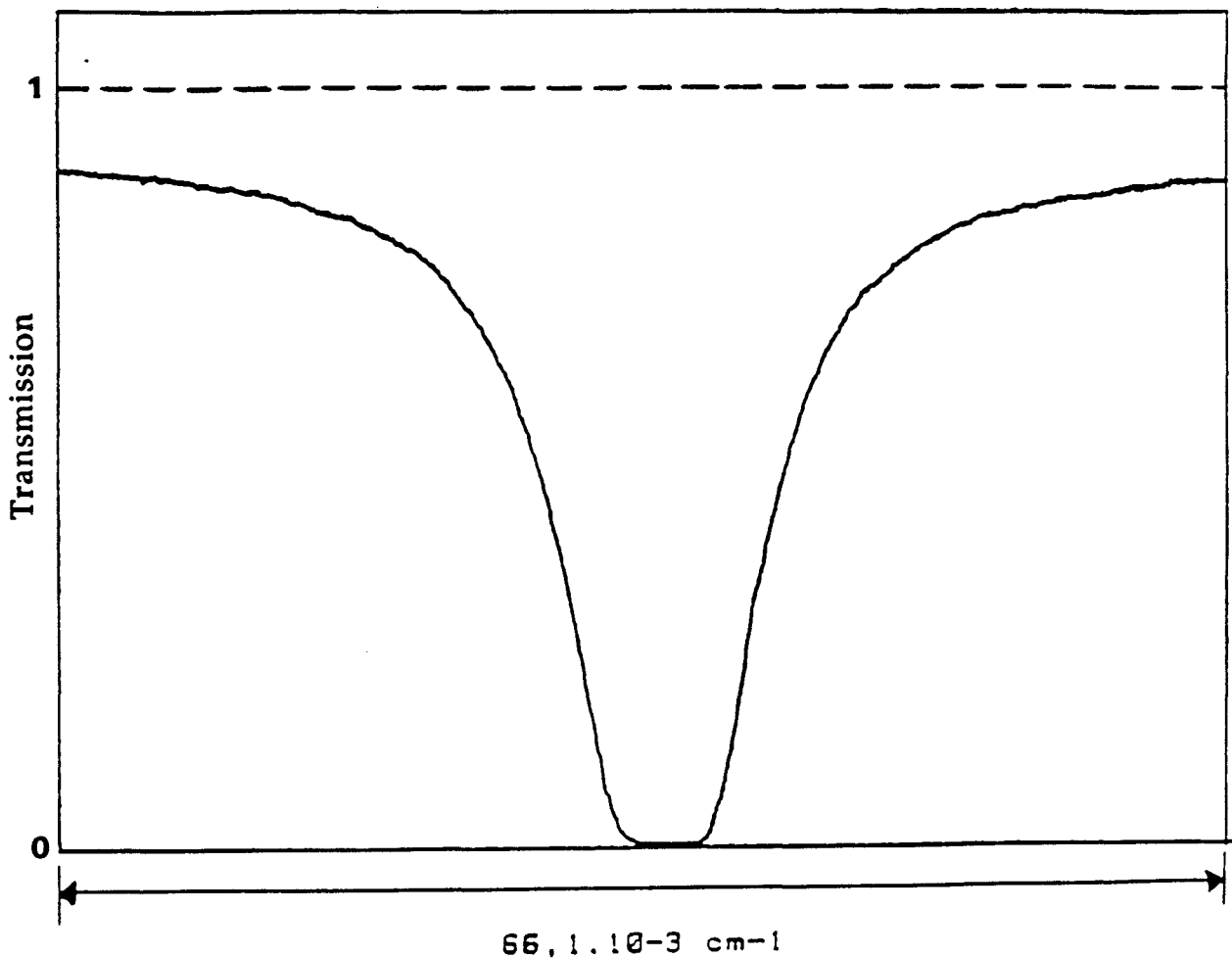


Figure III -1: Détermination du zéro de transmission du spectromètre.

Enregistrement de la raie R(23) de HCN à $782,652 \text{ cm}^{-1}$ à une Pression $P_{\text{HCN}}=3,34 \text{ Torr}$. La transmission au centre de la raie est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$, la longueur de la cellule étant de 30 cm.

Chapitre III

III -1-2-1 Pureté du mode spectral

L'émission de la diode est multimode. Malgré une résolution de $0,2 \text{ cm}^{-1}$, il peut arriver que le monochromateur n'élimine pas totalement un mode voisin. Pour s'assurer de la pureté du mode d'émission de la diode à la sortie du monochromateur, nous avons déterminé le zéro de transmission en enregistrant une raie intense à haute pression. La figure III -1 présente la raie R(23) de HCN observée à une pression de 3,34 Torr dans une cellule de 30 cm; l'épaisseur optique théorique est alors de 8,5, ce qui correspond à une transmission de l'ordre de $2.10^{-2}\%$. L'absorption est donc effectivement de 100%, ce qui montre l'absence de mode parasite. Ce type d'enregistrement a été réalisé pour plusieurs raies dont l'intensité était suffisante.

III -1-2-2 Prise en compte d'une fonction d'appareil

Une deuxième cause d'erreur dans l'étude des paramètres spectraux est la contribution de la largeur d'émission de la diode. Cet élargissement est essentiellement lié aux chocs du piston du système de refroidissement et varie non seulement d'une diode à l'autre mais également pour une même diode d'un mode d'émission à l'autre. Dans le chapitre I, nous avons proposé la représentation du profil d'émission par une gaussienne de demi-largeur à mi-hauteur Δv_{app} . Il peut être pris en compte en remplaçant le profil gaussien associé à l'effet Doppler de demi-largeur Δv_{Dop} par un profil également gaussien de demi-largeur effective:

$$\Delta v_{eff} = \sqrt{\Delta v_{app}^2 + \Delta v_{Dop}^2} \quad (\text{éq. III-10})$$

Cependant la fonction d'appareil n'est pas connue avec une grande précision. Des tests ont été effectués pour déterminer comment la non prise en compte de la fonction d'appareil intervient sur la précision des mesures. Plusieurs séries de mesures comportant quatre études à des pressions différentes de gaz perturbateur ont été dépouillées en prenant en compte la largeur effective. La valeur de la demi-largeur Δv_{app} pouvait atteindre jusqu'à une fois la demi-

Chapitre III

demi-largeur Doppler, c'est à dire 10^{-3} cm^{-1} . Cette valeur correspond au double des plus fortes largeurs d'émission que nous ayons observées (cf. § I -3-5). Nous donnons l'exemple de la série de mesure de la raie R(23) de HCN élargi par H_2 . La pression de gaz actif étant de 0,55 (2) Torrs, la pression partielle de H_2 a varié de 2 à 15 Torrs, ce qui correspond à des demi-largeurs collisionnelles comprises entre $0,299(6) \cdot 10^{-3}$ et $2,28(1) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Le coefficient d'élargissement γ_{coll} est obtenu à partir de l'ajustement linéaire des demi-largeurs collisionnelles $\Delta\nu_{coll}$ en fonction de la pression partielle de H_2 . L'intensité intégrée S de la raie est la moyenne des intensités intégrées mesurées pour chaque pression partielle de H_2 . Ces résultats sont regroupés dans le tableau III -2 pour chaque valeur imposée de la largeur d'émission $\Delta\nu_{app}$.

Les paramètres de coefficient d'élargissement et d'intensité ne montrent pas de variations significatives liées à la prise en compte d'une fonction d'appareil. En ce qui concerne l'intensité de la raie, ce résultat pouvait se prévoir à l'aide des propriétés de la forme de Voigt. Par contre, dans la détermination du coefficient d'élargissement collisionnel, on observe comme on s'y attendait des variations de l'ordonnée à l'origine. Ces résultats démontrent la fiabilité de la détermination du paramètre d'élargissement collisionnel γ_{coll} .

fonction d'appareil	relaxation collisionnelle		intensité
$\Delta\nu_{app}$ (10^{-3} cm^{-1})	pente γ_{coll} ($10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{Torr}$)	ordonnée à l'origine (10^{-3} cm^{-1})	S (10^{-3} cm^{-2})
0,0	0,132(3)	0,21(2)	0,275(10)
0,5	0,133(3)	0,14(2)	0,269(7)
1,0	0,134(7)	0,08(2)	0,265(9)

Tableau III -2 : Influence de la fonction d'appareil sur les déterminations du paramètre d'élargissement collisionnel γ_{coll} et d'intensité intégrée S.

III -1-2-3 Elimination de la contribution du rayonnement ambiant

Pour chaque mesure, nous avons pris en compte la contribution du rayonnement ambiant estimée entre 2 et 5 % du signal détecté. Dans ce but, une lame montée sur un scanner suivie d'un diaphragme (Figure III -2) a été introduite pour dévier le faisceau hors du diaphragme; seule la contribution du rayonnement ambiant est alors mesurée. Deux enregistrements sont donc nécessaires pour corriger les observations de cette contribution. Lors du premier, on détecte l'intensité du laser transmise par la cellule, à laquelle s'ajoute le rayonnement ambiant. Au cours du second enregistrement, seule la contribution de ce fond thermique est détectée. Après acquisition, le second signal est soustrait numériquement au premier. Cette procédure est réalisée pour chaque mesure de l'élargissement d'une raie induit par pression. L'efficacité de ce procédé est montrée par l'enregistrement de la figure III -1 pour lequel une transmission nulle est effectivement obtenue au centre de la raie dans le cas d'une transition optiquement épaisse.

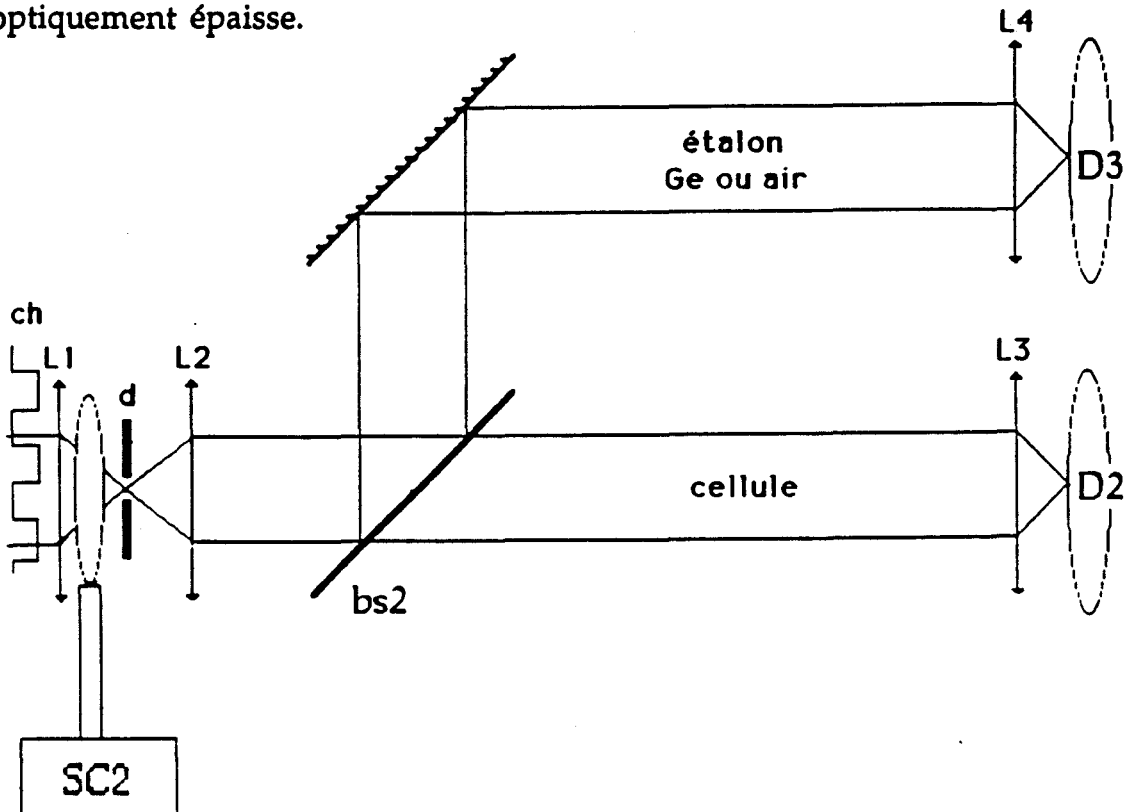


Figure III -2: Dispositif expérimental utilisé pour réduire la contribution du rayonnement ambiant.

L1, L2, L3 et L4 : lentilles de distance focale $f=25,4$ mm; ch : modulateur électromécanique à 2,5 kHz; bs2 : lame en ZnSe; SC2 scanner équipé d'une lame en ZnSe; d : diaphragme; D2, D3 : détecteurs HgCdTe.

Chapitre III

Deux types de lames ont été utilisées: une lame en KRS-5 (de diamètre 25,4 mm et d'épaisseur 5 mm) et une lame en ZnSe (d'épaisseur 25,4 mm et d'épaisseur 3 mm). L'inertie de la lame (pesant quelques grammes) provoque des oscillations du scanner. Cet inconvénient a été éliminé en imposant un délai d'attente (3 secondes) avant le début d'un enregistrement.

III -1-2-4 séquence de mesure retenue

Le système de stabilisation de fréquence du laser rend possible la répétition de la même excursion de fréquence pour chaque enregistrement d'une séquence de mesures. Chaque séquence comprend donc:

- une mesure de l'intensité de référence transmise par la cellule vide,
- quatre ou cinq mesures de l'intensité transmise pour une pression P de gaz actif fixée et diverses pressions P' du gaz tampon, s'il s'agit de la mesure de l'élargissement induit par un gaz étranger. Lors de l'étude de l'auto-élargissement, seule la pression P du gaz actif varie.

- Une dernière mesure de l'intensité de référence, identique à la première, permet de vérifier que l'intensité de référence n'a pas varié.

La transmission de la cellule vide obtenue par le rapport de la première et de la dernière mesure reste alors égale à 1 à mieux de 1% près (figure III -3). Cette condition est impérative pour assurer la fiabilité des mesures d'intensités. La durée de la séquence est typiquement de 30 à 45 minutes. Pendant ce temps, on estime que la puissance du laser ne varie pas de plus de 1%.

Le programme d'acquisition des spectres a été décrit dans le paragraphe I -2-5. Pour chaque mesure, les franges de calibration données par l'étalon de germanium sont enregistrées en même temps que le signal transmis par la cellule.

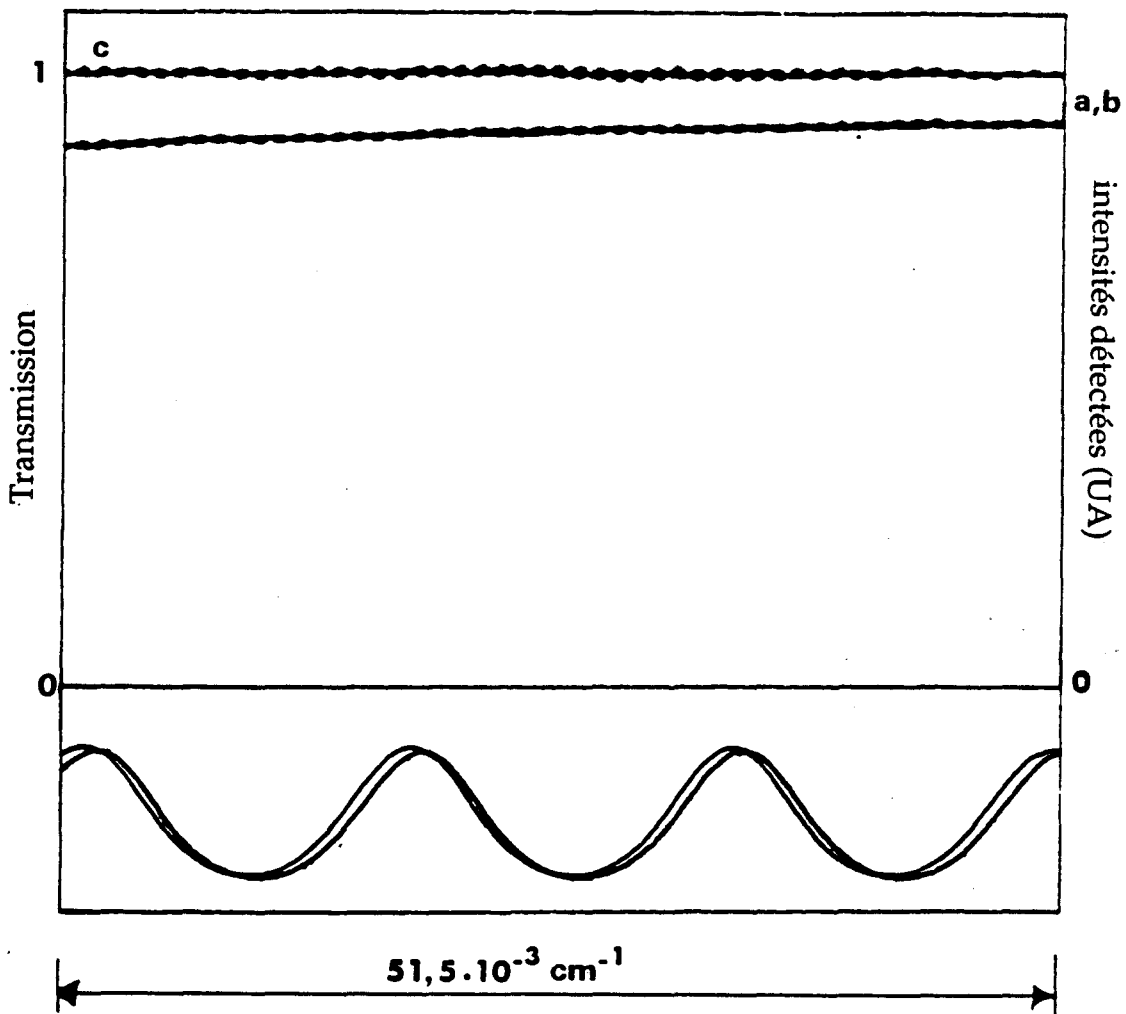


Figure III -3: Vérification de la stabilité de la transmission au cours de la série de mesures.

Pour l'étude de la transition R(02) de OCS , les intensités correspondant à la première (a) et à la dernière (b) mesures à pression nulle sont représentées. Leur rapport (c) reste égal à 1 à mieux que 1%. Nous vérifions ainsi que les fluctuations de la puissance émise par le laser ne dépassent pas 1%.

Les deux systèmes de franges sont associés aux deux enregistrements. Leur quasi superposition obtenue après un délai de 40 minutes démontre la bonne stabilité des étalons.

III -1-3 Informatisation du dépouillement

Les programmes utilisés pour obtenir les paramètres d'élargissement et d'intensité de la raie ont été développés en Basic sur un ordinateur HP 9000 à partir de ceux déjà existant pour HP 86 (Depannemaecker et Lemaire 88). L'augmentation de la puissance de traitement a permis d'améliorer l'algorithme

Chapitre III

de calcul utilisé et de réduire considérablement le temps de dépouillement d'une série de mesures.

A la fin de chaque séquence de mesure, les informations relatives à l'intensité normalisée de chaque mesure et aux franges de calibration sont stockées sur disque. Un second programme calcule la transmission par le rapport des intensités transmises par la cellule vide et avec gaz. La figure III -4 représente les deux courbes mesurées et la transmission obtenue pour la raie R(02) de OCS.

Les paramètres sont obtenus à partir de la transmission absolue. Le synoptique du programme de dépouillement est présenté sur la figure III -5.

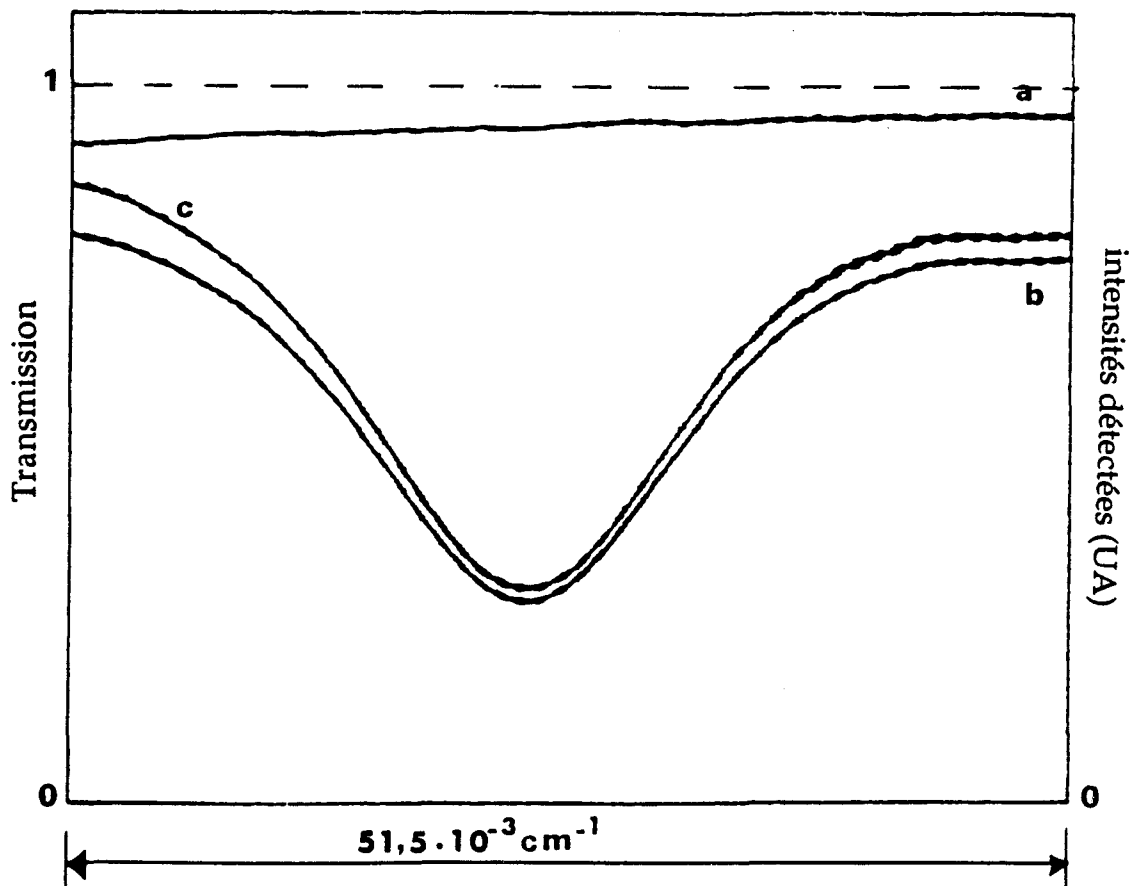


Figure III -4 : Etude de la transition R(02) de la bande $2\nu_2$ de OCS.

La transmission (c) est calculée à partir du rapport des intensités absorbée (b) et de référence (a) stockées successivement sur support informatique. $P_{\text{OCS}} = 23,5(2) \text{ Torr}$ et $P_{\text{CO}_2} = 21,0(3) \text{ Torr}$.

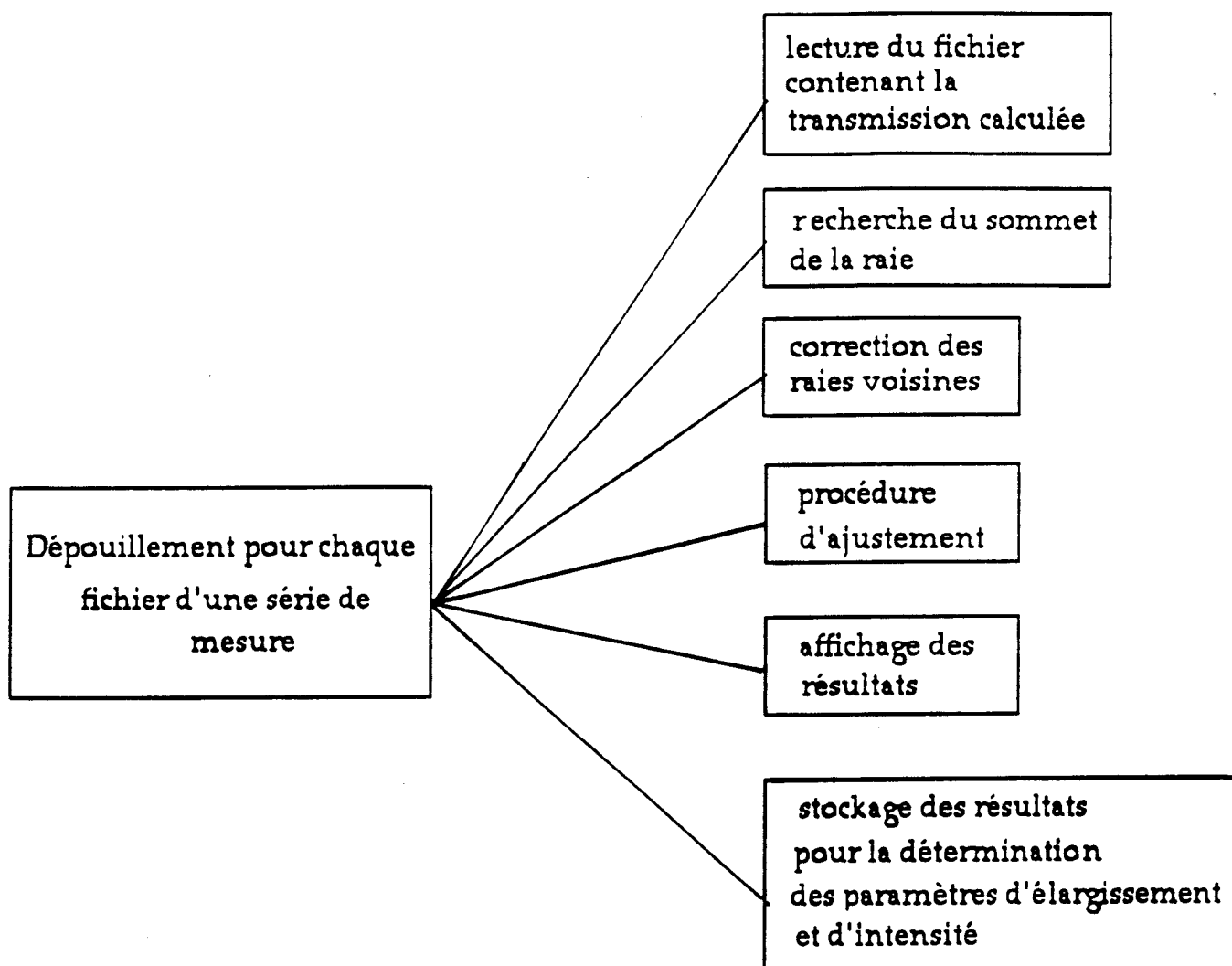


Figure III -5 : Synoptique du programme de dépouillement

III -2-1-1 Correction de la contribution des raies voisines

Les raies voisines peuvent déformer les ailes de la raie et fausser les mesures obtenues à partir d'un ajustement à un profil de Voigt. En négligeant les interférences collisionnelles entre les raies qui se produisent à plus haute pression (Bulanin et col. 84), la contribution à la transmission des raies voisines est obtenue en sommant leur coefficient d'absorption. La contribution des raies situées dans un intervalle de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ de part et d'autre de la raie a été calculée par la formule de Olivero et Longbothum (77) (Eq II -29). Cette procédure a été utilisée

Chapitre III

pour l'étude de OCS qui présente un spectre dense autour de $10\text{ }\mu\text{m}$ à cause de la présence de bandes chaudes. Le résultat et les performances de cette procédure seront discutés dans le paragraphe traitant de l'étude de l'élargissement de OCS induit par CO_2 (§ III -2-2).

III -2-1-2 Procédure d'ajustement à une forme de Voigt

La courbe de transmission est ajustée par une procédure de moindres carrés à la forme empirique de Whiting (68) (éq. II -29). La demi-largeur Doppler $\Delta\nu_{Dop}$ étant fixée à la valeur théorique calculée par l'expression II -14, les paramètres à ajuster sont la demi-largeur collisionnelle $\Delta\nu_{coll}$, l'intensité intégrée de la raie S , la position du centre de la raie et une constante multiplicative K prenant en compte le continuum d'absorption de la bande. Ce paramètre K peut également corriger d'éventuelles dérives de puissance du laser à condition qu'elles soient constantes dans la gamme spectrale explorée lors de l'enregistrement.

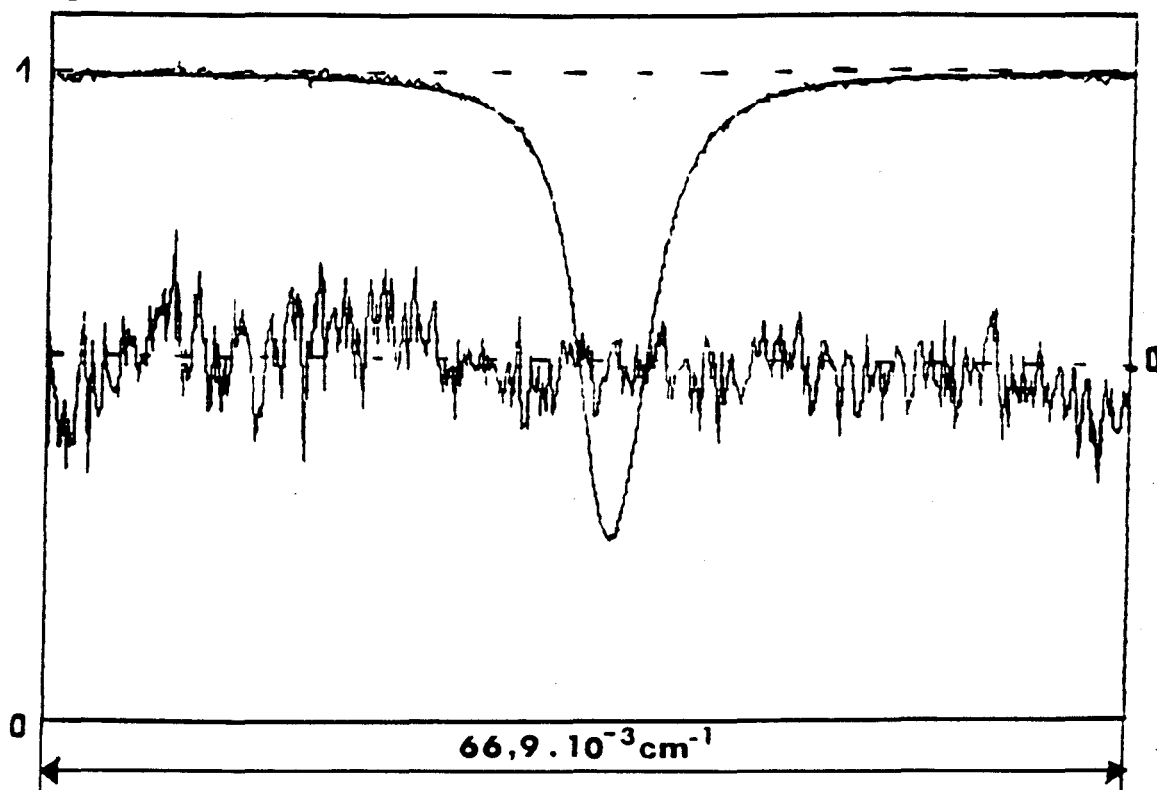


Figure III -6. Profil de la raie $R(24)$ à $785,57779\text{ cm}^{-1}$ de HCN élargi par H_2 . $P_{\text{HCN}}=0,56(1)\text{ Torr}$, $P_{\text{H}_2}=9,44(1)\text{ Torr}$. Les paramètres de cette raie sont : $S=0,2306(6)\cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-2}$, $\Delta\nu_{coll}=1,550(7)\cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$, $K=1,0126(3)$. L'amplitude des résidus est multipliée par 10. Leur écart type est de $5,6\cdot 10^{-3}$.

L'observation des résidus obtenus dans des études de l'élargissement de OCS induit par CO_2 ou de l'élargissement de HCN induit par lui-même et par H_2 confirme la validité du profil utilisé. Les résidus sont généralement inférieurs au pour-cent de la raie, comme le montre la figure III -6 dans l'exemple de la R(24) de HCN élargie par H_2 .

Par contre, des écarts à la forme de Voigt ont été observés, lors des études sur l'élargissement de HCN induit par N_2 et Ar. Nous en discuterons dans le paragraphe III -3-3-4.

III -1-4 Provenance des échantillons de gaz

La précision de mesure de l'auto-élargissement est directement liée à la pureté du gaz actif. Pour la mesure de l'élargissement induit par un gaz étranger, on examine l'évolution de la raie en fonction de la variation de pression du gaz étranger. Dans ce cas, la présence d'un faible pourcentage d'impuretés dans le gaz actif est moins critique.

La plupart des gaz utilisés sont disponibles commercialement et ont été utilisés sans purification ou distillation ultérieures. N_2 , H_2 , Ar fournis par l'Air Liquide et CO_2 par Prodair ont une pureté annoncée de 99,9%. Celle de OCS qui provient de chez Matheson est de 97,5%; CO_2 en est la principale impureté.

HCN est commercialisé dilué à 3% dans de l'argon ou de l'azote (Air Liquide, Alpha-Gaz, Matheson). Pour pouvoir envisager des mesures d'intensités ou d'auto-élargissement, HCN a été fabriqué au laboratoire selon la méthode décrite par Legon et col. (80). Le produit est obtenu par réaction de l'acide phosphorique H_3PO_4 sur le cyanure de potassium KCN en présence de pentaoxyde de phosphore P_2O_5 agissant comme desséchant; l'eau est en effet la principale impureté. La réaction chimique s'effectue dans un réacteur en verre préalablement vidé par pompage cryogénique. L'étanchéité est assurée par des joints toriques "Viton". L'acide phosphorique tombe goutte à goutte sur le cyanure de potassium. Le gaz qui se dégage circule à travers le desséchant pour être piégé dans un tube en inox refroidi à la température de l'azote liquide.

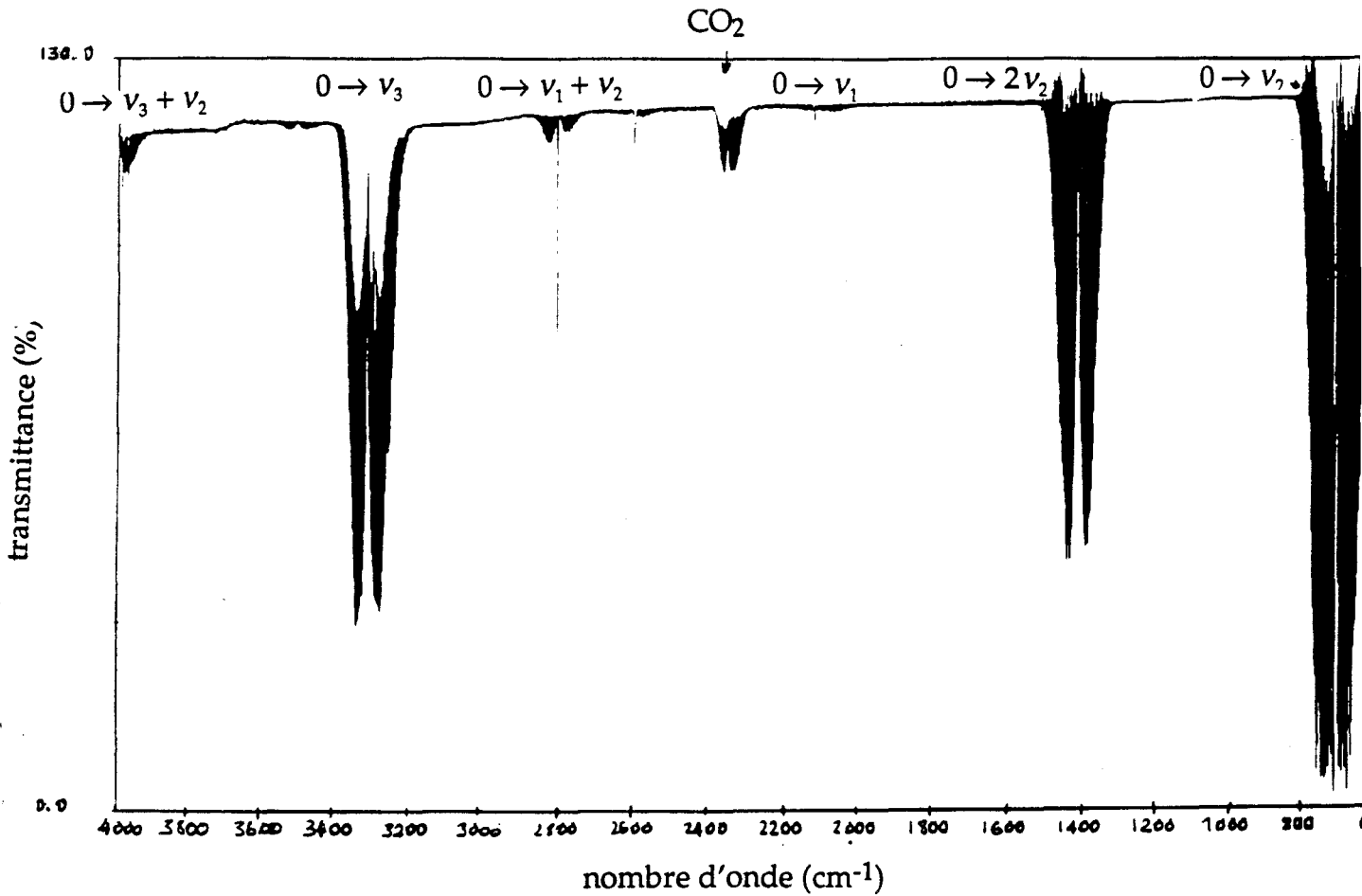


Figure III -7: Spectre obtenu par transformation de Fourier avec une résolution de $5.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ utilisé pour l'analyse de l'échantillon de HCN. La pression de HCN est de 50 Torr. La longueur de la cellule est de 20 cm.

L'acide cyanhydrique ainsi formé a été analysé par spectroscopie à transformée de Fourier avec une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre, présenté sur la figure III -7, a été obtenu en faisant le rapport de l'enregistrement du signal d'absorption par l'enregistrement de la transmission de la cellule vide. Cette méthode permet d'éliminer la contribution des gaz résiduels non évacués après un pompage primaire de l'ensemble du spectromètre.

Les bandes appartenant au spectre de HCN ont été identifiées. Leurs intensités sont reportées dans le tableau III -3, ainsi que celles des bandes les plus intenses de l'eau qui est attendue comme la principale impureté. Sur le spectre, on observe une bande centrée vers $2\,550\text{ cm}^{-1}$, qui n'appartient ni au spectre de HCN ni à celui de H_2O . Elle pourrait être attribuée au CO_2 . Compte tenu de sa forte intensité, on peut estimer à moins de 1% la contamination de l'échantillon par CO_2 . On peut également considérer que celle due à l'eau est inférieure à 1%.

Nous pouvons donc annoncer une pureté supérieure à 98%, ce qui rend possible l'étude des intensités et de l'auto-élargissement de HCN.

	Transition	centre de bande (cm^{-1})	intensité de la bande ($\text{cm}^{-2}/\text{atm}$)
HCN	$0 \rightarrow \nu_2$	712	234
	$0 \rightarrow 2\nu_2$	1411	34,5
	$0 \rightarrow \nu_1$	2097	0,1
	$0 \rightarrow 3\nu_2$	2113	0,2
	$\nu_2 \rightarrow \nu_3$	2599	0,54
	$0 \rightarrow \nu_1 + \nu_2$	2806	2,9
	$0 \rightarrow \nu_3$	3312	219
	$0 \rightarrow \nu_3 + \nu_2$	4004	2,6
	$0 \rightarrow \nu_1 + \nu_3$	5394	1,1
CO_2	$0 \rightarrow \nu_3$	2349	2230
	$0 \rightarrow \nu_1 + \nu_3$	3715	68
	$0 \rightarrow 2\nu_2 + \nu_3$	3613	
H_2O	$0 \rightarrow \nu_2$	1595	253,9
	$0 \rightarrow 2\nu_2$	3152	134
	$0 \rightarrow \nu_1$	3657	
	$0 \rightarrow \nu_3$	3756	

Tableau III -3: Bandes les plus intenses de HCN, CO_2 et H_2O et intensités correspondantes pour l'estimation de la pureté de l'échantillon de HCN analysé par transformation de Fourier (D'après Smith et col. 85).

III -2 ETUDES EXPERIMENTALES REALISEES SUR OCS

III -2-1 Présentation de la molécule OCS

Le sulfure de carbonyle (OCS) présente un intérêt astrophysique. Il a été détecté en millimétrique dans le milieu interstellaire (Rydbeck et col. 85). OCS est également présent dans le noyau des comètes. Ces dernières sont importantes pour l'étude de l'évolution des atmosphères planétaires. Grâce à leur séjour à basse température dans le nuage de Oort, elles rendent compte des compositions initiales des atmosphères des planètes du système solaire. OCS a été détecté sur les comètes de Halley dans les domaines infrarouge et radio par Combes et col. (88) mais recherché en vain sur la comète Austin (Grenier et col. 90).

OCS est un composant mineur de Io (Pearl et col. 79). Ce satellite de Jupiter est avec la terre le seul objet connu possédant une activité volcanique contemporaine. C'est d'ailleurs le volcanisme qui expliquerait la présence de OCS et celle d'autres composants soufrés sur ces deux objets. Dans l'atmosphère terrestre, OCS est le plus grand réservoir de soufre de la troposphère (Mankin et col. 79). Cruzten (76) a proposé que le flux de OCS de la troposphère (altitude de 0 jusqu'à environ 15 km) vers la stratosphère (altitude comprise entre 15 et 50 km) et sa photodissociation pouvaient être la principale source de la couche d'ions sulfates stratosphériques pendant les périodes de faible activité volcanique.

Plus récemment, OCS a été détecté par Bézard et col. (90) dans l'atmosphère profonde de Vénus dont le composant majoritaire est CO_2 . Ils ont observé OCS en absorption grâce à un continuum émis dans le proche infrarouge par la face obscure de la planète.

Le sulfure de carbonyle est une molécule linéaire. Il présente donc trois modes de vibration qui sont schématisés dans la figure III -8. Le spectre rotationnel de ses variétés isotopiques les plus abondantes ($^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$) est constitué de raies sans structure fine et régulièrement espacées d'environ 12 GHz. La simplicité de cette molécule en a fait un modèle intéressant pour valider

différentes formes de potentiels intermoléculaires. Pour ces raisons, OCS a été largement étudié dans les domaines micro-onde et infrarouge.

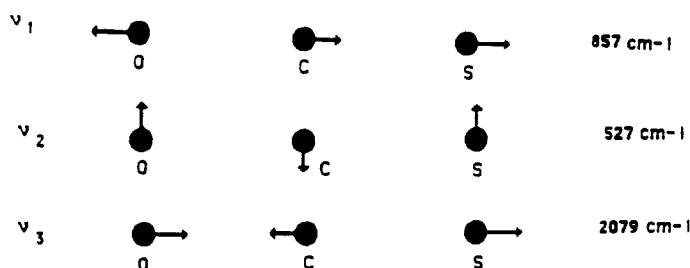


Figure III -8: Modes fondamentaux de vibration de OCS (Herzberg 68)

On trouvera dans le livre de Maki et Wells (91) une revue assez complète des études réalisées, jusqu'à ce jour, sur la position des raies spectrales de OCS dans les domaines micro-onde et infrarouge.

En infrarouge, la relaxation collisionnelle induite par divers gaz étrangers de la bande ν_1 vers 860 cm⁻¹ a été étudiée en détail par le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Namur en collaboration avec J.P. Bouanich (voir Blanquet et col. 90 et réf. citées). Les mesures d'élargissement par N₂, O₂, Ar, CO₂, He, Kr ont été comparées aux théories d'impact semi-classiques d'élargissement collisionnel (les formalismes d'Anderson, Tsao et Curnutte (ATC) et de Robert et Bonamy (RB)).

En ce qui concerne la bande ν_2 , Depannemaecker et Lemaire (88) ont déterminé les intensités et l'évolution des coefficients d'auto-élargissement avec le nombre quantique de rotation J pour les combinaisons de bandes $2\nu_2$ et $3\nu_2 - \nu_2$. Kagann (82) et Blanquet et col. (91) traitent également des intensités de la bande $2\nu_2$.

Sur la bande de vibration la plus intense ν_3 vers 2080 cm⁻¹, des effets de recouvrements de raies ont été étudiés expérimentalement et comparés aux calculs de Green dans l'approximation IOS (Broquier et col. 86).

L'élargissement de OCS induit par CO₂ présente un intérêt planétologique pour Vénus. Cet élargissement a été étudié en micro-onde sur les

transitions rotationnelles $J=2 \rightarrow 1$ et $3 \rightarrow 2$ (Murphy et Boggs 68, Srivastava et col. 73). Il a été mesuré et calculé dans le cas de la bande ν_1 de OCS (Bouanich et Blanquet 88). A la suite de ces travaux, il nous a paru intéressant d'étendre l'étude de l'élargissement de OCS induit par CO_2 aux bandes de vibration $2\nu_2$ et $3\nu_2-\nu_2$.

III -2-2 Elargissement collisionnel de OCS induit par CO_2

Nous avons mesuré l'élargissement collisionnel de OCS induit par CO_2 pour 13 transitions de la branche R des bandes $0110 \rightarrow 0310$ et $0000 \rightarrow 0200$ vers 1050 cm^{-1} .

A cause de la présence de bandes chaudes, la plupart des raies de vibration-rotation de $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ présentent des recouvrements augmentant avec la pression. Pour éviter que les ailes des raies voisines ne dégradent la précision des mesures de la largeur et de l'intensité de la raie étudiée, l'absorption mesurée a été corrigée de la contribution des raies voisines les plus proches modélisée par la forme de Voigt (approximation de Olivero et Longbothum (77) (eq. II -29)). Nous avons utilisé les coefficients d'auto-élargissement concernant la bande $2\nu_2$ de OCS (Depannemaecker et Lemaire 88) ainsi que les coefficients d'élargissement de OCS induit par CO_2 obtenus pour la bande ν_1 (Bouanich et col. 88). En ce qui concerne les intensités, nous avons utilisé les valeurs de Maki et Wells (91). La figure III -9-a présente la transmission de la raie R(02) qui possède une raie voisine. La courbe III -9-b visualise la contribution calculée des raies voisines. On remarque que cette contribution n'est pas négligeable. La courbe corrigée est représentée par la figure III -9-c. Après son ajustement sur la forme de Voigt, on obtient les résidus sur la courbe III -9-d qui présente une légère dérive qu'on peut réduire en ajustant les intensités des raies voisines dans une marge de 10%. Nous avons constaté que cela entraînait des variations du paramètre d'intensité inférieures à 2%.

Pour chaque raie, quatre à cinq mesures à pression partielle de CO_2 croissante ont été effectuées. La pression de gaz actif était choisie inférieure à 20 Torr et la pression de gaz perturbateur ajoutée variait de quelques Torr jusqu'à 50 Torr. Entre chaque mesure, nous attendions quelques minutes pour laisser le mélange s'homogénéiser.

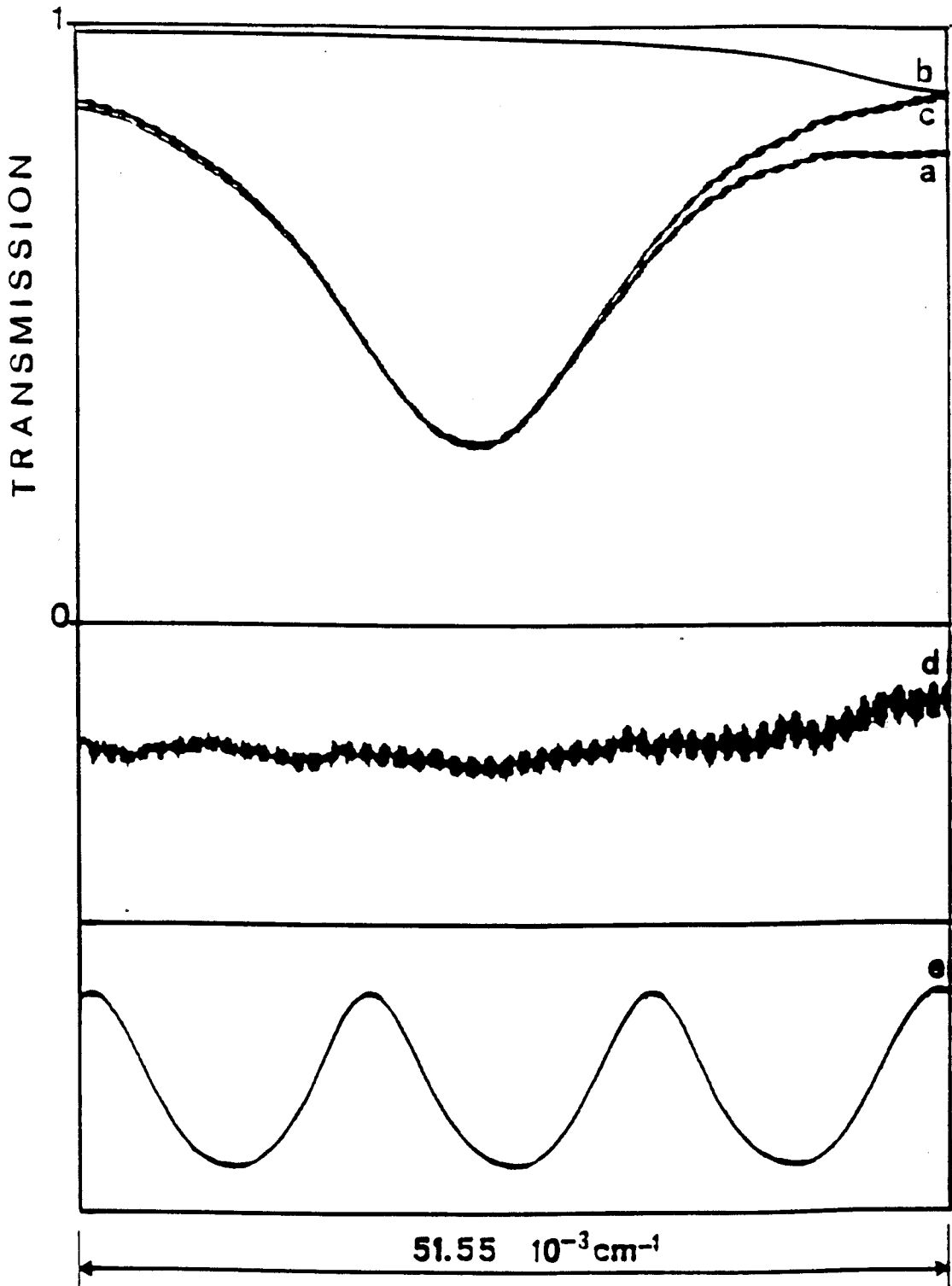


Figure III -9: *Étude de la transition R(02) de la bande $2\nu_2$ de OCS.*

$P_{\text{OCS}}=23,5(2)$ Torr, $P_{\text{CO}_2}=21,0(3)$ Torr

a-Transmission observée

b-Contribution des raies voisines

c-Transmission corrigée de cette contribution (a/b)

d-Résidus ($\times 10$)

e-Franges de calibration du spectre

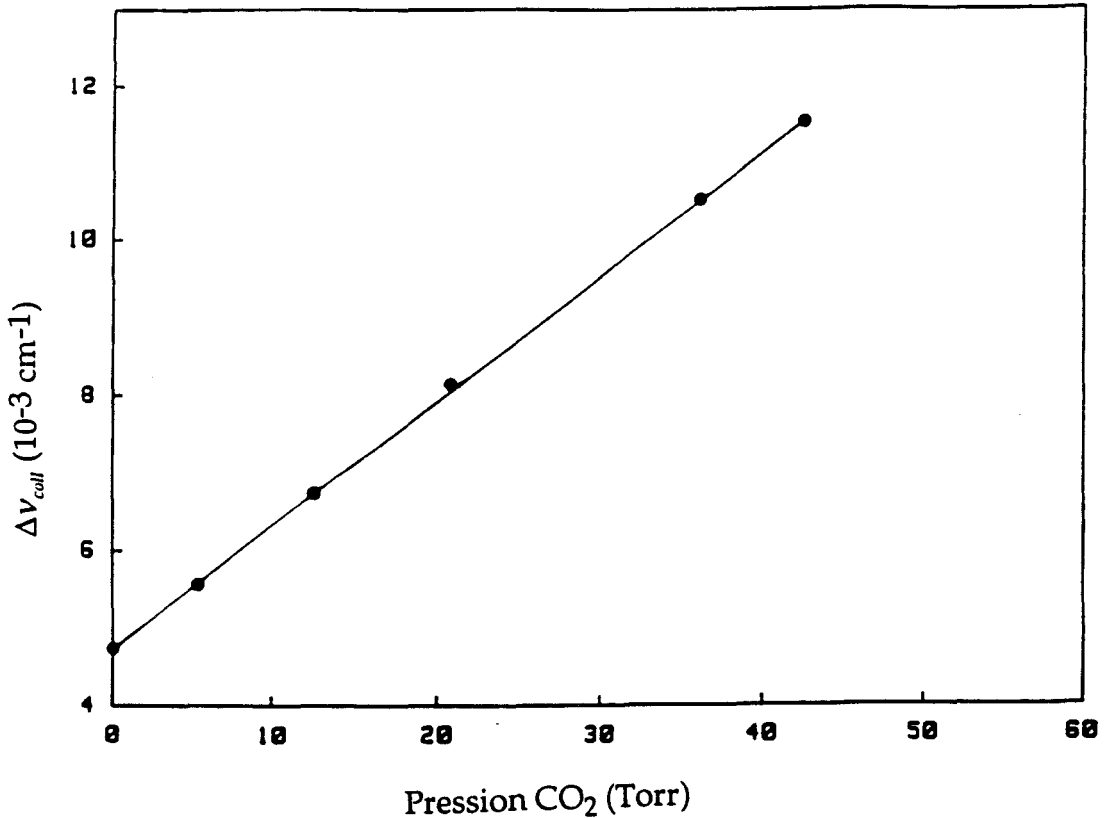


Figure III -10: *Etude expérimentale du coefficient d'élargissement induit par CO₂ pour la transition R(02) la bande 2ν₂ de OCS.*

Le paramètre γ_{OCS-CO₂} est obtenu par ajustement linéaire de la demi-largeur collisionnelle Δν_{coll} en fonction de la pression de CO₂: γ_{OCS-CO₂} = 2,09(1).10⁻⁴ cm⁻¹/Torr (=0,159(1).10⁻³ cm⁻¹/atm).

La figure III -10 représente les résultats des mesures des demi-largeurs collisionnelles de la raie R(02) de la bande 2ν₂ en fonction de la pression de CO₂. Le coefficient d'élargissement est obtenu par leur ajustement linéaire.

Les mesures des coefficients d'élargissement collisionnel des transitions R(J) sont représentées en fonction de m=J+1 sur la figure III -11. Les valeurs correspondantes sont reportées dans le tableau III -4. L'écart-type obtenu dans la procédure d'ajustement linéaire des demi-largeurs collisionnelles Δν_{coll} en fonction de la pression partielle de CO₂ correspond à 1% pour les raies les plus intenses. Toutefois, l'incertitude absolue sur les mesures peut être estimée comme étant de l'ordre de 5% si l'on se réfère à la dispersion des mesures observée sur la figure III -11. Nous avons également présenté les résultats

Chapitre III

obtenus par Murphy et Boggs (68) et Srivastava et col. (73) en micro-onde et par Bouanich et col. (88) pour la bande infrarouge $10^0 \rightarrow 00^0$. Nos mesures sont en bon accord avec ces résultats. Elles prennent en compte deux autres bandes vibrationnelles avec des valeurs de m beaucoup plus élevées (jusque $m=74$). On constate également que la dépendance vibrationnelle de l'élargissement de OCS induit par CO_2 est négligeable aux erreurs expérimentales près.

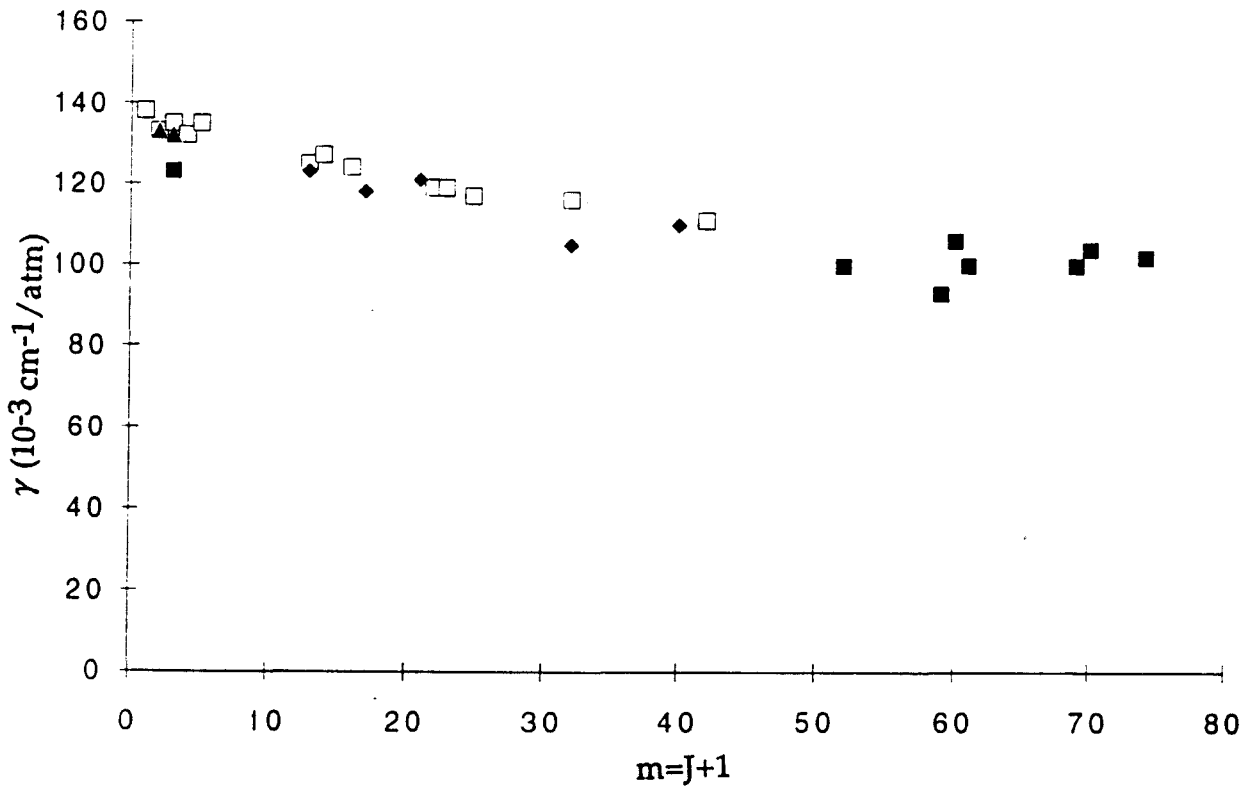


Figure III -11: Étude expérimentale de l'élargissement collisionnel de OCS induit par CO_2 . Le coefficient d'élargissement collisionnel de OCS induit par CO_2 $\gamma_{\text{OCS-CO}_2} (10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm})$ est reporté en fonction de m ($m=J+1$ pour une branche R, $m=-J$ pour une branche P).

$\blacksquare$: bande 02^0-00^0 (ce travail), $\blacklozenge$: bande 03^1-00^0 (ce travail), $\blacktriangle$: microonde (Murphy et Boggs 63, Srivastava et col. 73), $\square$: bande 10^0-00^0 (Bouanich et col. 88)

m	02 ⁰⁰ -00 ⁰⁰ (ce travail)	03 ¹⁰ -01 ¹⁰ (ce travail)	10 ⁰⁰ -00 ⁰⁰ (réf. a)	00 ⁰⁰
1	123,6(11)	123,2 (44)	138,2	133 (réf. b) 131,7 (réf. c)
2			133,6	
3			135,4	
4			132,2	
5			135,1	
13			125,5	
14			126,7	
16			124,2	
17			117,9 (15)	
21			120,9 (29)	
22	117,9 (15) 120,9 (29)	119,5		
23		119,7		
25		117,5		
32		115,8		
40		111,5		
42				
52		99,9(6)		
59		93,4(8)		
60		106,7(10)		
61		99,7(8)		
69	98,3(8)			
70	104,3(29)			
74	102,5(26)			

réf. a: Bouanich et col. 88, réf. b: Murphy et Boggs (68), réf. c: Srivastava et col. (73)

Tableau III -4: Comparaison du coefficient d'élargissement induit par CO₂ γ_{OCS-CO_2} (10⁻³ cm⁻¹/atm) de OCS à température ambiante.

III -3 ETUDES EXPERIMENTALES REALISEES SUR HCN

Le cyanure d'hydrogène ou acide cyanhydrique (HCN) est présent dans des milieux aussi divers que le milieu interstellaire, les comètes et quelques atmosphères planétaires. Après quelques rappels sur l'historique de ses détections, nous présenterons les mesures d'élargissement et d'intensités réalisées au laboratoire et nous les comparerons aux études déjà réalisées.

III -3-1 Présentation de la molécule HCN

HCN tient une place importante dans la spectroscopie du milieu interstellaire et des objets du système solaire. Il existe dans les enveloppes cométaires (Crovisier et Bockelee-Morvan 93). Cette molécule est impliquée dans la synthèse des molécules organiques. Cette caractéristique pourrait lui donner un rôle important dans l'évolution des atmosphères des planètes géantes, dont les composants majoritaires sont l'hélium et l'hydrogène. HCN est été détecté en infrarouge dans l'atmosphère de Jupiter (Tokunaga et col. 81) mais pas dans celle de Saturne. Pour sa détection dans l'atmosphère de Saturne, Lellouch et col. (84) proposent le domaine millimétrique comme domaine de prospection, HCN possédant quatre raies rotationnelles intenses entre 800 μm et 3 mm. Depuis la découverte de HCN, $(\text{CN})_2$, CHC_2N dans l'atmosphère de Titan par la mission Voyager (Hanel et col. 81), ce satellite de Saturne composé essentiellement de N_2 est devenu un objet très intéressant pour l'étude de l'apparition de la vie sur Terre (Yung et col. 84) et plus généralement pour l'exobiologie, c'est à dire l'étude d'une vie en dehors du système solaire (Raulin et col. 82). En effet, ces nitriles sont considérés comme des molécules clés dans la chimie prébiotique qui, sur Terre, a conduit aux premiers êtres vivants.

HCN est présent dans la stratosphère terrestre (Coffey et col. 81, Smith et col. 83). Dans la troposphère, sa détection est inhibée par la présence de l'eau. Les origines et le rôle de HCN dans la chimie atmosphérique sont encore mal

connus. HCN n'est pas très réactif étant donnée l'importance de son énergie de liaison et son temps de résidence dans l'atmosphère est mesuré en années.

Par ailleurs, HCN est une molécule très étudiée du point de vue de la spectroscopie. Dans un article de revue, Maki (74) regroupe les mesures, alors déjà nombreuses, des paramètres spectroscopiques de ses bandes chaudes, harmoniques et de combinaison. On trouvera les fréquences de transitions en millimétrique et en infrarouge dans les bandes de données Geisa (Husson et col. 86) et Hitran (Rothman et col. 87), ainsi que dans l'article de Hietanen et Kauppinen (88) pour la bande ν_2 .

HCN est une molécule linéaire dont les modes de vibration sont représentés sur la figure III -12. Elle a fait l'objet de nombreuses études tant à température ambiante qu'à basse température. Ces études regroupent notamment l'élargissement par l'azote intéressant pour l'étude des atmosphères de Titan et de la Terre, par l'hydrogène et l'hélium qui concernent les atmosphères de Jupiter et Saturne. L'élargissement par d'autres gaz rares est également étudié pour tester différents modèles théoriques.

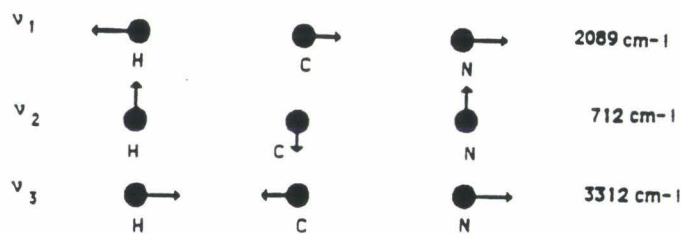


Figure III -12: Modes fondamentaux de vibration de HCN (d'après Herzberg 68)

La plupart des études de relaxation induite par collision ont porté sur les modes fondamentaux de vibration. Nous rappelons les études réalisées dans les différents domaines spectraux. Parmi les mesures concernant la bande ν_3 vers 3310 cm⁻¹, on peut citer les plus anciennes réalisées avec un spectromètre à réseau (Piggot et Rank 57, Thibault et col. 63). Malgré la faible résolution de l'appareil (0,01 cm⁻¹), les résultats restent tout à fait comparables aux mesures

plus récentes. Sur cette même bande, avec des diodes laser, Varghese et Hanson (84_b) ont observé pour la première fois sur HCN des effets de rétrécissement collisionnel dans l'étude de l'élargissement induit par N₂ et Ar. Cet effet n'avait pu être observé dans l'étude de Smith et col. (84) par transformée de Fourier avec une résolution de 0,06 cm⁻¹.

Plus récemment, l'étude de l'élargissement collisionnel de la bande ν_2 vers 714 cm⁻¹ de HCN induit par N₂ a été réalisée à température ambiante et à plus basse température (200 K) à l'aide de diodes laser (Schmidt et col. 92, 93).

Enfin, vers 4000 cm⁻¹, à l'aide d'un laser à différence de fréquence, Pine (93), Pine et Looney (92) ont observé des phénomènes d'interférences de raies sur la branche Q ainsi que du rétrécissement collisionnel induit par pression pour HCN-HCN, HCN-N₂, HCN-Ar sur la bande de combinaison $\nu_1 + \nu_2$.

Dans le domaine centimétrique, des largeurs de raie de transition de dédoublement ℓ ont été mesurées pour l'état 01¹0 par Cohen et Wilson (73) et avec des techniques de transitoires cohérents par Charron et col.(80) et Mehrotra et col.(85). Sur le même état, des mesures de déplacements de fréquence de transition ont été menées par modulation de fréquence par De Vreede et col. (81).

Sur le niveau fondamental, Nerf (75) a étudié l'élargissement de la transition $J=0 \rightarrow 1$ à 294 et 195 K. Plus récemment, l'élargissement induit par N₂ a été mesuré pour des valeurs de J du niveau fondamental allant jusque 25 par transformée de Fourier de résolution 0,06 cm⁻¹ par Sergent-Rozey et col. (90). L'élargissement de la $J=0 \rightarrow 1$ a également été étudié pour l'espèce isotopique HC¹⁵N par Colmont (85). Derozier (87) a étudié cette transition jusque 135 K, par une technique de transitoires cohérents, en utilisant divers gaz étrangers en vue d'application aux atmosphères des planètes géantes. Enfin, dans le cadre d'une étude de la dépendance en vitesse de la relaxation, Kaghat (95) a mesuré les largeurs et les déplacements de fréquence de cette transition induits par collision avec plusieurs partenaires, également par une technique de transitoires cohérents.

Pour terminer cette présentation, nous citons les travaux concernant l'auto-élargissement et les intensités de la bande 5 ν_3 réalisés par Smith et col. (86) dans le domaine visible à l'aide d'un laser à colorant.

Dans ce paragraphe, nous présentons les études concernant l'élargissement de HCN induit par lui-même, l'argon et l'hydrogène que nous

avons effectuées pour quelques transitions de la branche R de la bande ν_2 de HCN pour des valeurs de J comprises entre 19 et 31: à notre connaissance, aucune étude de la bande ν_2 de HCN concernant ces partenaires de collision n'a été publiée. Nous avons également effectué des mesures d'élargissement induit par l'azote que nous comparerons à celles obtenues par Schmidt et col. (91). Enfin, des mesures de déplacement de fréquence seront présentées, elles ont été réalisées avec la méthode originale développée par F. Raynaud et col. (94).

III -3-2 Auto-élargissement et intensité de HCN

La technique de mesure mise au point permet de déterminer la demi-largeur collisionnelle et l'intensité intégrée de la raie. Comme on peut le voir sur le tableau III -5, les intensités des transitions de la bande ν_2 varient considérablement avec le nombre quantique de rotation J. La longueur de la cellule étant fixe, il a fallu adapter la gamme de pression utilisée: elle a été choisie pour ne pas dépasser une absorption au centre de la raie de l'ordre de 85%. La gamme de pression utilisée dans l'étude de l'auto-élargissement est comprise entre 0,5 et 10 Torr. Nous avons mesuré les coefficients d'auto-élargissement et les intensités de six transitions de la branche R de la bande ν_2 correspondant à des valeurs de J comprises entre 23 et 31. Les mesures ont été réalisées à une température $T=294 \pm 3\text{K}$.

Avant de commencer chaque série de mesure, nous nous sommes assurés que la pression n'évolue plus à cause de l'adsorption sur les parois. Cette condition était atteinte au bout de 10 à 20 minutes selon la quantité de HCN introduite dans la cellule.

J	ν_0 (cm^{-1})	S ($\text{cm}^{-2}/\text{atm}$)
0	714,9357	1,7172
1	717,8913	2,5506
2	720,8464	3,3192
3	723,8009	3,9914
4	726,7547	4,5416
5	729,7078	4,9521
6	732,8601	5,2136
7	735,6116	5,3258
8	738,5620	5,2962
9	741,5115	5,1394
10	744,4598	4,8751
11	747,4070	4,5266
12	750,3529	4,1183
13	753,2975	3,6743
14	756,2406	3,2169
15	759,1823	2,7654
16	762,1224	2,3351
17	765,0609	1,9376
18	767,9977	1,5804
19	770,9327	1,2674
20	773,8658	0,9996
21	776,7969	0,7756
22	779,7260	0,5921
23	782,6530	0,4447
24	785,5777	0,3288
25	788,5002	0,2392
26	791,4203	0,1714
27	794,3380	0,1208
28	797,2531	0,08394
29	800,1655	0,05740
30	803,0755	0,03865
31	805,9825	0,02563
32	808,8866	0,01674
33	811,7878	0,01077
34	814,6859	0,006826
35	817,5809	0,004262

Tableau III -5: Fréquences et intensités de transition de la branche R de la bande ν_2 de HCN. Les fréquences et les intensités sont respectivement calculées d'après Hietanen et Kauppinen (88) et d'après l'équation II -42 pour $S_0^V = 78,7 \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$ (Kim et King 79).

III -3-2-1 Auto-élargissement de HCN

Le coefficient d'auto-élargissement est obtenu par ajustement linéaire en fonction de la pression de gaz actif de plusieurs mesures de largeurs collisionnelles (figure III -13). On constate que l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle ($1,92(52) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Certainement liée à une fonction d'appareil pas prise en compte, elle est faible devant la demi-largeur Doppler ($9,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Dans la discussion du paragraphe III 1-2-2, nous avons vérifié que la prise en compte de la fonction d'appareil n'était pas significative pour la détermination des coefficients d'élargissement.

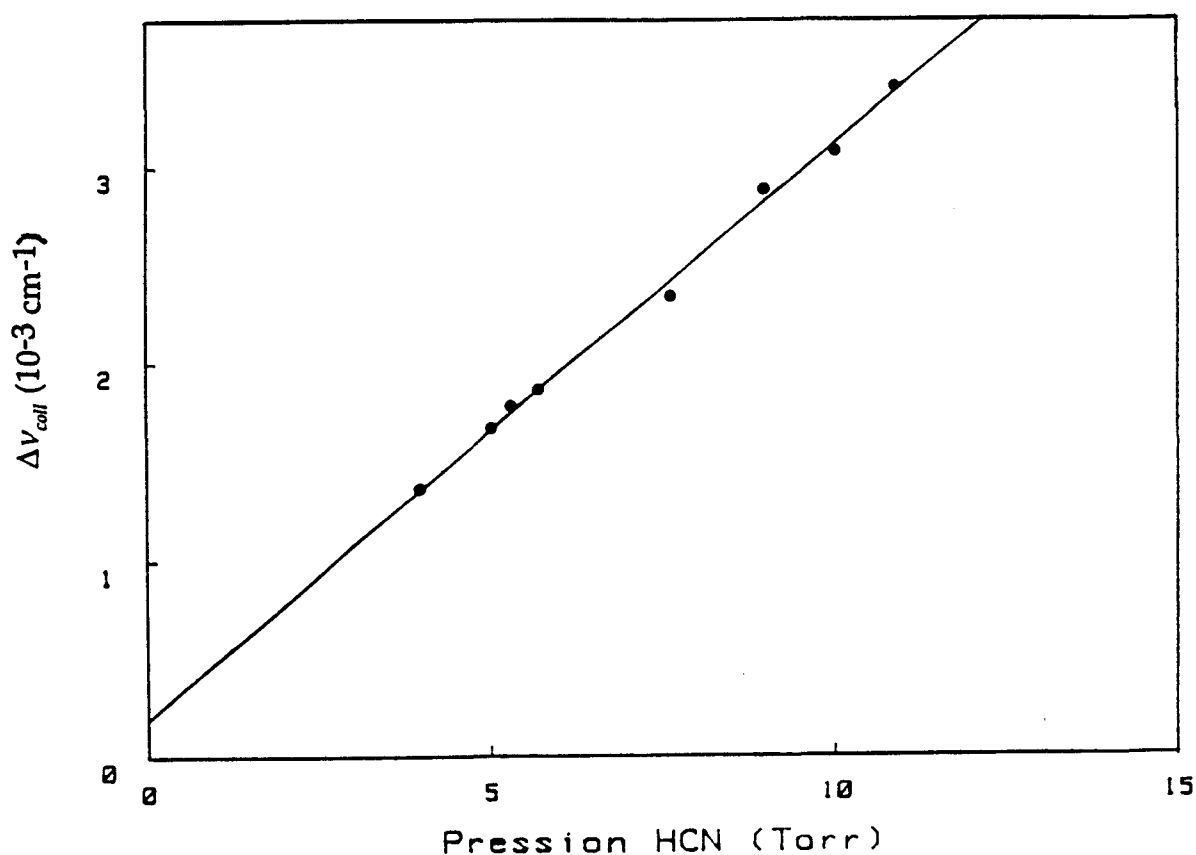


Figure III -13: Etude expérimentale de l'auto-élargissement de HCN.

Les demi-largeurs collisionnelles de la raie R(28) auto-élargie sont représentées en fonction de la pression P de HCN.

La valeur du coefficient d'auto-élargissement est $\gamma_{\text{HCN-HCN}} = 2,92(6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} / \text{Torr}$ ($= 0,221(4) \text{ cm}^{-1} / \text{atm}$). L'ordonnée à l'origine est de $1,92(52) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau III -6. L'incertitude reportée correspond à l'écart type de l'ajustement linéaire.

A notre connaissance, aucune étude n'avait été menée sur les coefficients d'auto-élargissement de HCN sur la bande ν_2 . Si on néglige la dépendance vibrationnelle, nos valeurs mesurées peuvent être comparées à celles obtenues pour d'autres bandes par les auteurs cités précédemment. La figure III -14 regroupe ces valeurs expérimentales en fonction de $m=J+1$. La forme de la courbe est caractéristique de l'auto-élargissement. Elle présente un maximum pour les valeurs de m situées autour de 10, pour lesquelles la relaxation est la plus efficace. Ces valeurs correspondent aux niveaux les plus peuplés dans la distribution de Maxwell-Boltzmann des populations.

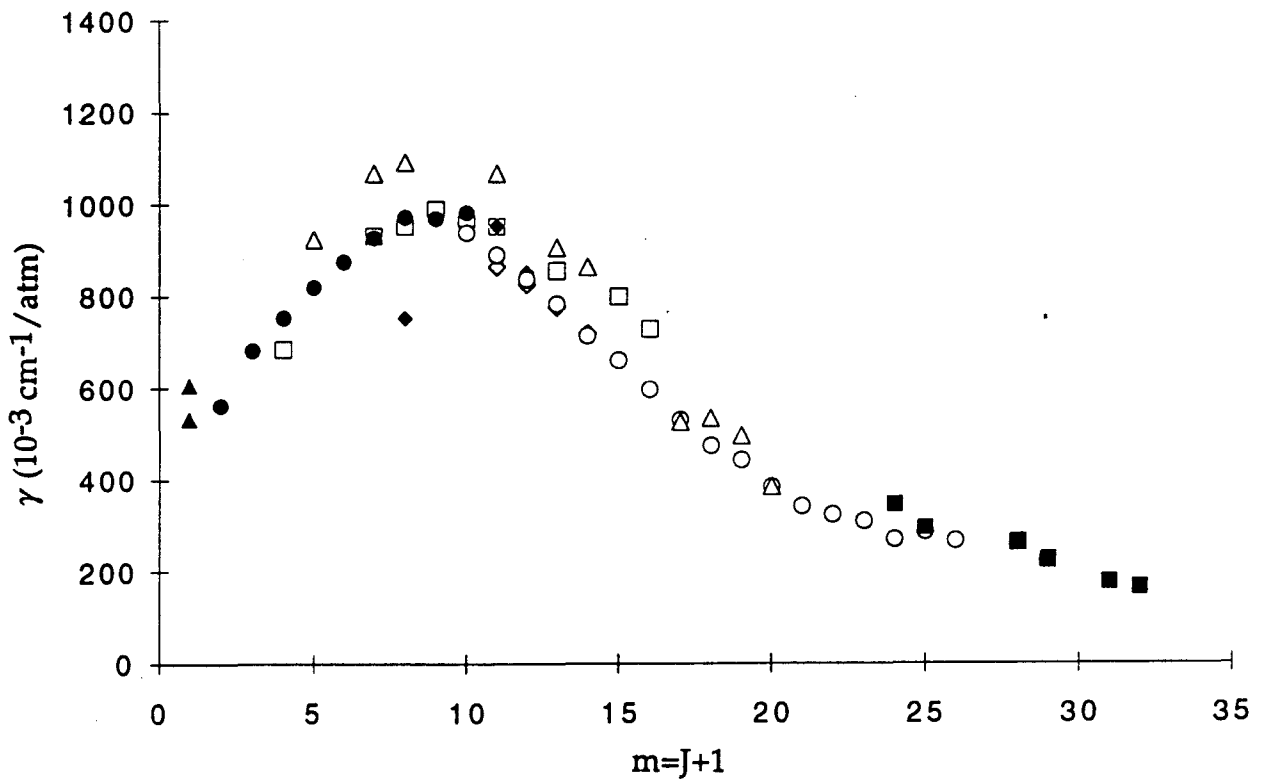


Figure III -14: Étude expérimentale de l'auto-élargissement de HCN

Le coefficient d'auto-élargissement collisionnel de HCN $\gamma_{\text{HCN-HCN}}$ ($10^{-3}\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) est reporté en fonction de m .

■ : bande 01^10-00^00 , branche R (ce travail), □ : bande 00^01-00^00 (Piggot et Rank 57),
 ◆ : état 01^10 (Charron et col. 80), ◇ : état 01^10 (Mehrotra et col. 85), ▲ : niveau 00^00 (Nerf 75, Kaghat 95), ● : bande 11^10-00^00 , branche R (Pine 93), ○ : bande 11^10-00^00 , branche Q (Pine 93), △ : bande 50^00-00^00 (Smith et col. 86).

Chapitre III

Nos valeurs mesurées sont en bon accord avec celles obtenues par Pine (93) sur la bande $\nu_1+\nu_2$ avec des valeurs de J suffisamment élevées pour permettre une comparaison directe: le léger écart observé pour $m=24$ et $m=25$ n'est pas significatif. On constate une dépendance vibrationnelle des valeurs mesurées, surtout celles de Smith et col. (86) dans le visible. Sur la courbe III -14, nous avons également reporté la mesure à la température ambiante concernant la transition $J=0\rightarrow 1$ du niveau fondamental de Nerf (75) ainsi que la mesure de Kaghat (95) sur la même transition pour l'espèce isotopique $H^{15}CN$.

m	ce travail 01 ¹ 0-00 ⁰ T=294±2K	réf. a 01 ¹ 0-00 ⁰ Temp amb	réf. b 01 ¹ 0-01 ¹ Temp amb	réf. c 01 ¹ 0-01 ¹ T=298±5K	réf. d 11 ¹ 0-00 ⁰ T=295 K	réf. e 11 ¹ 0-00 ⁰ T=295 K	réf. f 50 ⁰ 0-00 ⁰ Temp amb	réf. g 00 ⁰ T=294 K	réf. h 00 ⁰ T=300 K
1								608 (63)	534 (4)
2					561				
3					680				
4		684			751				
5					818		922		
6					873				
7		929			926		1066		
8		950	751 (9)		971		1090		
9		988			968				
10		967			980				
11		950	952 (32)	863 (5)		936			
12			851 (40)	825 (10)		889	1066		
13		854		775 (25)		836			
14				719 (10)		782	906		
15		798				713	863		
16		727				659			
17						596			
18						529	526		
19						473	534		
20						442	496		
21						384	385		
22						341			
23						324			
24	345 (20)					309			
25	293 (13)					269			
26						285			
27						266			
28	270 (10)								
29	222 (5)								
30									
31	175 (6)								
32	164 (4)								

réf. a : Piggot et Rank (57), réf. b: Charron et col. (80), réf. c: Mehrotra et col. (85), réf. d: (branche R) Pine (93), réf. e: (branche Q) Pine (93), réf. f : Smith et col. (91), réf g: Nerf (75), réf. h: Kaghat (95)

Tableau III -6: Comparaison des coefficients d'auto-élargissement expérimentaux de HCN (10⁻³ cm⁻¹/atm).

III -3-2-2 Intensités de HCN

Deux méthodes sont principalement utilisées pour déterminer les intensités intégrées. La première méthode détermine l'intensité de la raie à partir de la transmission au centre de la raie. Cette méthode nécessite la connaissance de la largeur collisionnelle et de la largeur gaussienne, ce qui implique la prise en compte de la fonction d'appareil (Restelli et Cappellani 85). Cependant, dans le cas d'un spectromètre à diode laser, ceci est difficile à réaliser de façon précise.

La seconde méthode mesure l'intensité de la raie à partir de sa surface, encore nommée largeur équivalente, mesurée sur le spectre en transmission; cette surface est en effet proportionnelle à la pression de gaz absorbant. Cette méthode nécessite la connaissance précise de la ligne de base, qui peut être faussée dans le cas de la présence de raies voisines. Pour éviter l'influence de l'absorption sur les ailes, cette méthode est utilisée en régime Doppler. Par ailleurs, elle a l'avantage d'être indépendante de la fonction d'appareil (Mandin 81).

Notre méthode de mesure d'intensité est basée sur l'ajustement de la transmission absolue observée à la forme de Voigt calculée par l'expression de Olivero et Longbothum (77) (éq. II -29). Cette méthode ne nécessite donc pas des mesures en régime Doppler. Le paramètre d'intensité est alors obtenu par ajustement linéaire des intensités intégrées mesurées en fonction de la pression de gaz actif. La courbe III -15 caractérise l'étude de l'intensité de la transition R(28). Le paramètre est déterminé à 1 ou 2% et l'ordonnée à l'origine est négligeable. En réalité, la précision sur les mesures d'intensité est estimée à 5%. Il faut tenir compte notamment de l'incertitude sur la mesure de pression (1% aux pressions utilisés), de l'incertitude sur la mesure de la longueur de la cellule qui est de l'ordre de 1% ou des conséquences d'un résidu de mode voisin. Ce dernier point est très important dans les mesures d'intensité. Précisons que quand il nous a été possible de le vérifier, nous n'avons pas observé de résidus de modes.

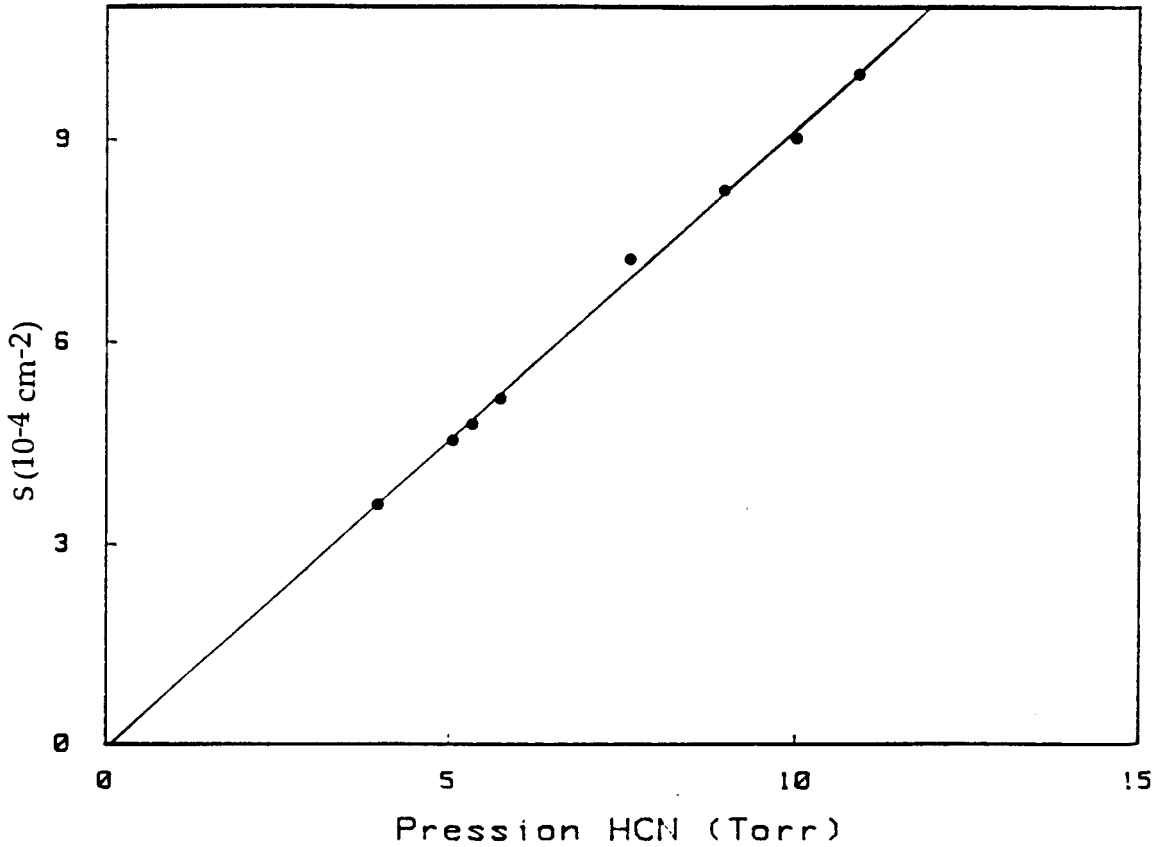


Figure III -15: *Étude expérimentale des intensités de HCN.*

Les intensités de la raie R(28) auto-élargie sont représentées en fonction de la pression P de HCN. La valeur de l'intensité est $S_{\text{HCN-HCN}} = 92,4 (18) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2}/\text{Torr}$ ($= 7,02 (14) 10^{-2} \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$). L'ordonnée à l'origine est de $-7,7(2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2}$.

Les résultats obtenus pour les transitions étudiées ont été ramenées à la température $T_0 = 295 \text{ K}$ en utilisant la relation (cf éq. II -40):

$$S(T_0) = S(T) \frac{Q(T)}{Q(T_0)} \frac{T}{T_0} \exp\left(-\frac{hc\nu_0}{kT} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

où T correspond à la température de mesure. $Q(T)$ est la fonction de partition correspondante et ν_0 la fréquence de transition.

Ces intensités sont regroupées dans le tableau III -7 ainsi que celles calculées à partir de l'intensité de bande vibrationnelle mesurée par Kim et King (79). Nous avons estimé l'écart entre nos mesures et celles de Kim et King en calculant le rapport des deux intensités pour chaque transition. Ce rapport est constant pour les hautes valeurs de J , par contre, il est plus faible pour les valeurs de $J = 19, 23, 24$. Notons que ces raies sont intenses et l'absorption s'étend loin dans

Chapitre III

les ailes. L'incertitude sur le continuum d'absorption introduit par les raies voisines augmente l'incertitude sur le calcul de l'intensité de la raie.

Nous avons également analysé les valeurs des intensités mesurées lors de l'étude de l'élargissement induit par des gaz étrangers. Les pressions de HCN restant modérées, l'épaisseur optique des transitions n'était plus trop importante. Dans ce cas, les variations des écarts avec les mesures de Kim et King ne sont pas significatives comme le montrent les calculs des rapports d'intensités qui sont constants à 5% près. Les valeurs obtenues sont alors caractéristiques de la distribution de Maxwell-Boltzmann des intensités à la température de 295 K.

Nos valeurs sont inférieures d'environ 5% aux valeurs de Kim et King (79), ce qui est de l'ordre de grandeur des précisions des mesures. Notons que nos résultats et ceux de Kim et King sont supérieurs de 25 à 30% aux mesures assez anciennes de Hyde et Horning (52).

J	ν_0 (cm ⁻¹)	Intensité (10 ⁻³ cm ⁻² /atm)		R1†	Intensité (10 ⁻³ cm ⁻² /atm)			S _{moy} ††	R2‡
		HCN-HCN ce travail	réf. a		HCN-N ₂	HCN-H ₂	HCN-Ar ce travail		
19	770,9327		1267		1210 (40)	1100 (2)	1090 (5)	1130	0,89
23	782,6530	365 (8)	444	0,82	425 (9)	380 (5)	424 (16)	409	0,92
24	785,5777	272 (1)	328	0,83	306 (6)	302 (5)	309 (6)	305	0,93
27	794,3380	94,6 (18)	121	0,78	103 (6)			103	0,86
28	797,2531	70,3 (14)	84	0,83	74 (2)			74	0,88
30	803,0755	36,3 (10)	38	0,95	36,2 (5)	37,5 (5)		36	0,94
31	805,9825	26,6 (2)	25	1,06					

réf. a: Kim et King (79)

† Pour chaque transition, R1 est le rapport entre notre mesure d'intensité et l'intensité de la référence a

†† Pour chaque transition, S_{moy} est la moyenne des intensités obtenues lors des études d'élargissement induit par les gaz perturbateurs

‡ Pour chaque transition, R2 est le rapport entre la moyenne des intensités des études d'élargissement induit par les gaz perturbateurs et l'intensité de la référence a.

Table III -7: Etude expérimentale des intensités de HCN.

Comparaison des intensités de la branche R de la bande ν_2 de HCN, mesurées pour HCN pur ou dans des mélanges (voir texte)

III -3-3 Elargissement collisionnel de HCN induit par N₂, Ar et H₂

L'élargissement collisionnel de HCN induit par N₂, H₂ et Ar a été étudié pour des transitions de la branche R de la bande ν_2 avec des valeurs de J allant jusqu'à 33.

Pour éliminer les effets d'adsorption sur les parois, nous nous sommes assurés, avant chaque série de mesure, que la pression de gaz actif était stabilisée avant d'introduire le gaz perturbateur. C'était le cas après un délai d'environ dix minutes. Une fois le gaz perturbateur introduit, nous n'avons pas observé de désorption; nous nous sommes assurés que la pression indiquée par la gauge ne variait pas et nous avons vérifié que l'intensité intégrée n'augmentait pas après l'introduction de gaz perturbateur. Dans le cas des deux partenaires les plus lourds: N₂ et Ar, nous avons imposé un délai plus long entre deux enregistrements à des pressions partielles différentes du gaz perturbateur. Ce délai était de l'ordre du temps de diffusion calculé dans le paragraphe III -1-1; soit environ une minute par Torr.

Le coefficient d'élargissement est obtenu par ajustement linéaire, en fonction de la pression totale du gaz contenu dans la cellule, de quatre à cinq demi-largeurs collisionnelles mesurées pour une pression fixée de gaz actif et des pressions partielles croissantes de gaz perturbateur.

III -3-3-1 Elargissement induit par N₂

N₂ est le composant majoritaire de l'atmosphère terrestre et de celle de Titan. Les coefficients d'élargissement collisionnel de HCN induit par N₂ de sept transitions de la branche R de la bande ν_2 ont été mesurés pour une température de $T=295\pm 2\text{K}$. Nos résultats sont regroupés dans le tableau III -8 et tracés en fonction de $m=J+1$ sur la courbe III -16. Ils sont en bon accord avec ceux obtenus pour les mêmes transitions par Schmidt et col. (91). En négligeant toute dépendance vibrationnelle, nous pouvons les comparer aux résultats obtenus pour d'autres bandes par Smith et col.(84) et par Varghese et Hanson (84b) pour la bande ν_1 , ainsi que par Derozier (87) et Kaghat (95) avec la transition $J=0\rightarrow 1$ du niveau fondamental en transitoires cohérents et enfin aux valeurs mesurées par

Chapitre III

spectrométrie à transformée de Fourier de Sergent-Rozey et col. (91). Nous avons également reporté les valeurs de Pine (93) pour les branche R et Q de la bande V_1+V_2 . Notons que ces dernières mesures sont ont été obtenues par ajustement à un profil de Rautian.

m=J+1	01 ¹ 0-00 ⁰ 0 ce travail T=295±2K	01 ¹ 0-00 ⁰ 0 réf. a T=297± 2K	10 ⁰ 0-00 ⁰ 0 réf. b T=299K	10 ⁰ 0-00 ⁰ 0 réf. c T=300K	00 ⁰ 0 réf. d T=300K	00 ⁰ 0 réf. e T=296K	00 ⁰ 0 réf. f T=300K	11 ¹ 0-00 ⁰ 0 réf. g T=297K	11 ¹ 0-00 ⁰ 0 réf. h T=297K
1			173 (3)	166 (5)	176(1)		150(1)	163	
2			169 (4)	158 (4)				155	
3		150,0	147 (6)	151 (4)				147	
4			142 (4)	144 (4)				141	
5			135 (3)	139 (4)				135	
6		127,7	130 (4)	133 (4)				129	
7			125 (4)	129 (4)		127 (4)		124	
8		118,9	122 (4)	125 (4)		122 (4)		120	117, 0(5)
9		116,7	119 (4)	122 (3)		114 (5)		118	117,0(5)
10		116,5	117 (5)	119 (3)		117 (4)		117	114,8(4)
11		115,0	117 (5)	117 (3)		111 (5)			113,3(4)
12			118 (4)	116 (3)		114 (4)			112,4(4)
13		110,2	116 (5)	115 (3)		113 (4)			111,3(4)
14			118 (5)	115 (3)		113 (3)			110,4(5)
15		111,3	115 (5)	116 (3)		108 (3)			110,7(5)
16		113,7	116 (4)			109 (4)			110,5(6)
17			117 (4)			107 (4)			110,2(7)
18			112 (4)			110 (3)			111(1)
19		109,3	113 (6)			107 (4)			114(1)
20	103 (2)	112,1	112 (3)			104 (5)			111(1)
21			114 (4)			109 (5)			110(2)
22		108,1	115 (5)			105 (4)			110(2)
23			115 (6)			101 (5)			108(3)
24	101 (3)	105,6	91 (3)			101 (5)			98(4)
25	101 (1)	106,6	116 (9)			100 (5)			93(5)
26			103 (12)			92 (5)			93(7)
27		99,6				90 (5)			
28						95 (4)			
29	93 (2)	97,8				96 (5)			
30		89,2				97 (5)			
31	88 (1)	94,6				90 (5)			
32	89 (1)	92,1				81 (5)			
33	90 (2)	89,0				76 (5)			

réf. a: Schmidt et col. (91), réf. b : Smith et col. (84), réf. c : Varghese et Hanson (84b) , réf. d: Derozier (87), réf. e : Sergent-Rozey et col. (90), réf. f: Kaghat (95), réf. g : branche R, Pine (93), réf. h: branche Q, Pine (93)

Tableau III -8 : Résultats expérimentaux de l'élargissement collisionnel $\gamma_{\text{HCN-N}_2}$ de HCN induit par N₂ ($10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$).

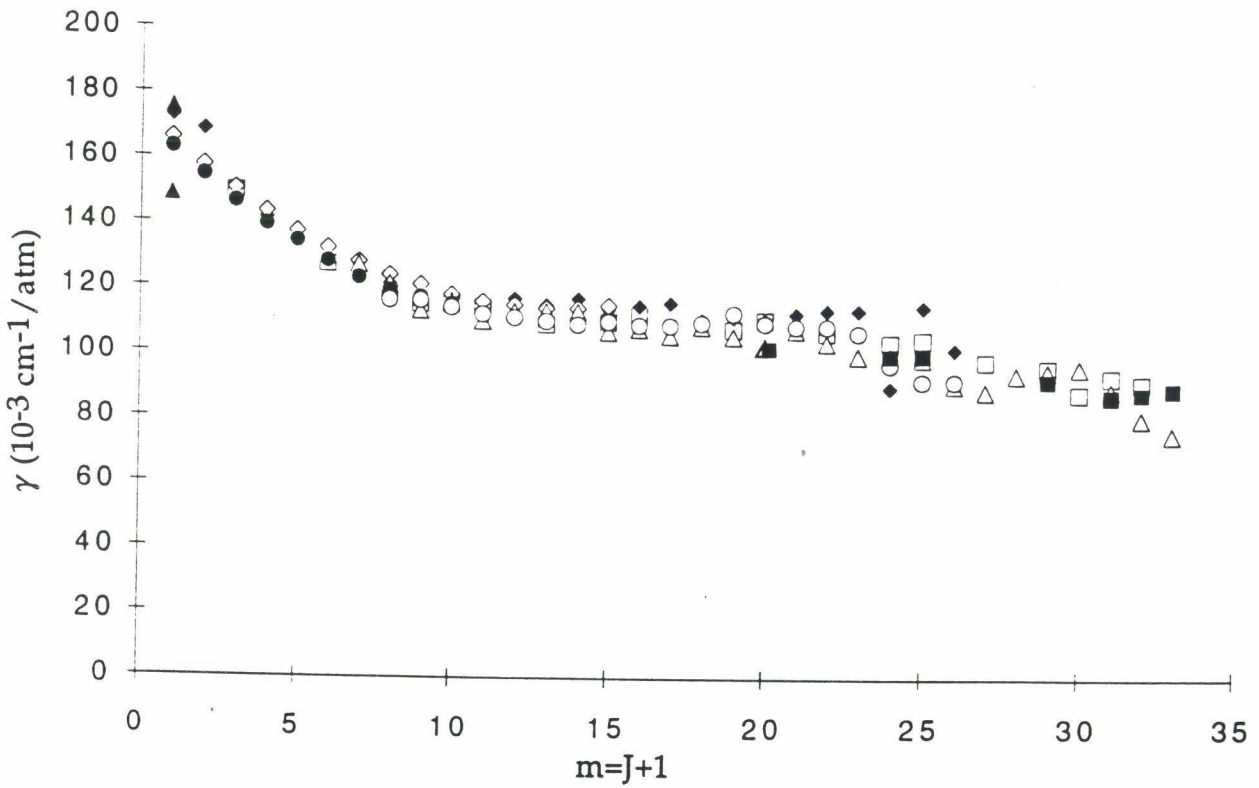


Figure III -16: Étude expérimentale de l'élargissement de HCN induit par N₂

Le coefficient d'élargissement collisionnel de HCN induit par N₂ $\gamma_{\text{HCN-N}_2}$ ($10^{-3}\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) est représenté en fonction de m .

■ : bande 01^10-00^00 , branche R (ce travail), □ : bande 01^10-00^00 , branche R (Schmidt et col. 91), ◆ : bande 00^01-00^00 (Smith et col. 84), ◇ : bande 00^01-00^00 (Varghese et Hanson 84b), ▲ : état 00^00 (Derozier 87, Kaghat 95), △ : état 00^00 (Sergent-Rozey et col. 90), ● : $:11^10-00^00$, branche R (Pine 93), ○ : $:11^10-00^00$, branche Q (Pine 93)

III -3-3-2 Elargissement induit par H₂

L'élargissement de HCN induit par l'hydrogène est utile dans la modélisation des atmosphères des planètes géantes. L'hydrogène est le composant majoritaire de Jupiter et de Saturne. Les coefficients d'élargissement collisionnel de HCN induit par H₂ de quatre transitions de la branche R de la bande ν_2 ont été mesurés à la température $T=293\pm 2\text{K}$.

Peu de résultats concernant le couple de collision HCN-H₂ ont été publiés. Dans la table III -9, nous reportons nos valeurs mesurées. Elles sont représentées sur la figure III -17, ainsi que celles relatives à l'état 01^10 obtenues

Chapitre III

par transitoires cohérents par Mehrotra et col. (85) pour l'isotope H^{15}CN , le résultat de Charron et col. (80) et celui de Nerf (75).

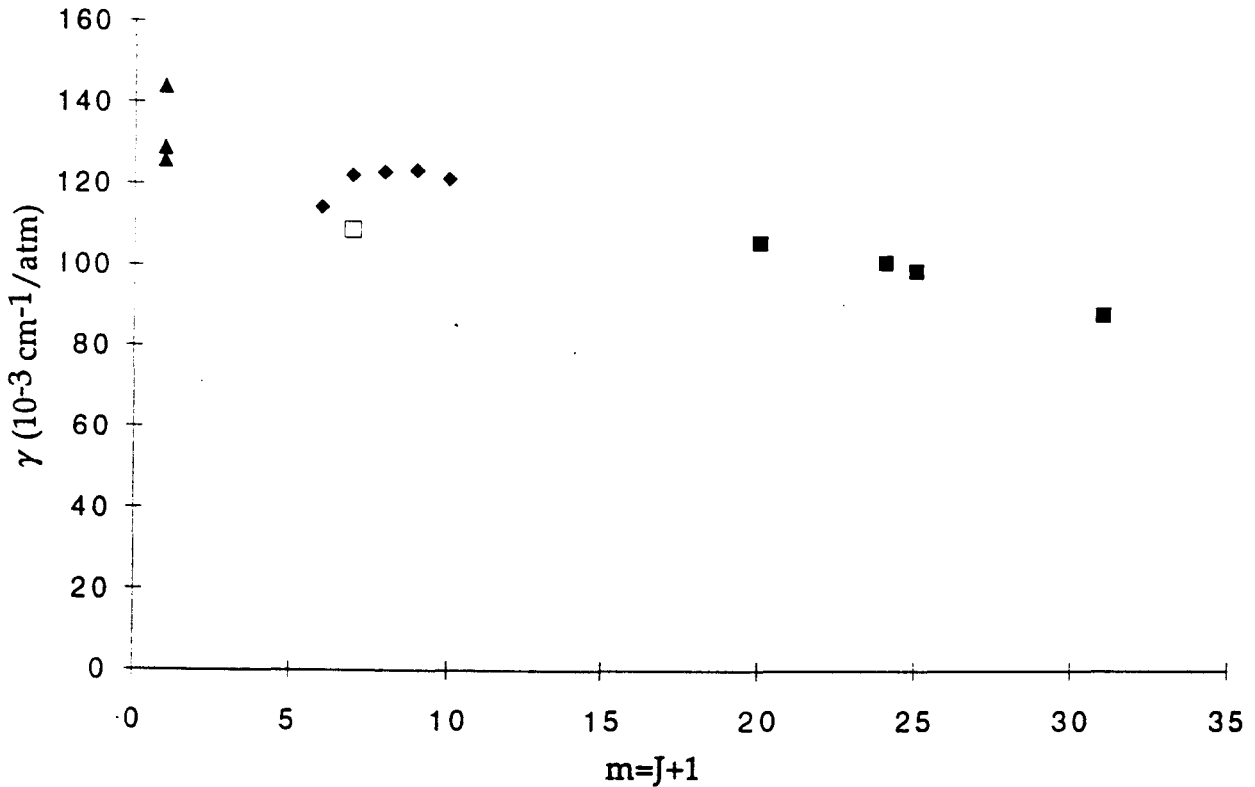


Figure III -17: Étude expérimentale de l'élargissement de HCN induit par H_2 .

Le coefficient d'élargissement collisionnel de HCN induit par H_2 $\gamma_{\text{HCN-H}_2}$ ($10^{-3}\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) est représenté en fonction de m.

■ : branche R de $01^{10}-00^{00}$ (ce travail), □ : niveau 11^{10} (Charron et col. 80), ◆ : niveau 11^{10} (Mehrotra et col. 85), ▲ : microonde (Nerf 75, Derozier 87, Kaghat 95)

Chapitre III

m	01 ¹ 0-00 ⁰ 0 ce travail T=293±2K	01 ¹ 0-01 ¹ 0 réf. a Temp. amb.	01 ¹ 0-01 ¹ 0 réf. b T=298±5 K	00 ⁰ 0 réf. c T=294 K	00 ⁰ 0 réf. d T=300 K	00 ⁰ 0 réf. e T=300 K
1				126 (12)	143 (1)	130 (1)
6			114,7 (56)			
7		109 (12)	122,6 (60)			
8			123,4 (46)			
9			123,9 (76)			
10			121,8 (86)			
20	106 (1)					
24	101 (2)					
25	99 (2)					
31	88 (2)					

réf. a: Charron et col. , réf. b : Mehrotra et col. (85), réf. c : Nerf (75), réf. d: Derozier (87), réf. e: Kaghat (95)

Tableau III -9 : Résultats expérimentaux de l'élargissement collisionnel $\gamma_{\text{HCN-H}_2}$ de HCN induit par H₂ (10⁻³ cm⁻¹.atm⁻¹).

III -3-3-3 Elargissement induit par Ar

L'élargissement induit par les gaz rares constitue un test intéressant pour la validation des modèles théoriques. Les coefficients d'élargissement collisionnel induit par l'argon de trois transitions ont été mesurés à une température T=295K±2K. Les valeurs expérimentales sont reportées dans la table III -10 avec celles concernant la bande ν_1 obtenues par Thibault et col. (63) et par Varghese et Hanson (84_b), la valeur obtenue pour le niveau fondamental par Derozier (87) et les mesures sur la bande $\nu_1+\nu_2$ de Pine (93). D'après la figure III -18, on peut noter que toutes les observations conduisent à la même dépendance en m du coefficient d'élargissement. Par contre, il semble qu'il y ait une certaine dépendance vibrationnelle (de l'ordre de 5 à 10%).

Chapitre III

m	01 ¹⁰ -00 ⁰⁰ ce travail T=295±2K	00 ⁰¹ -00 ⁰⁰ réf. a T=300K	00 ⁰¹ -00 ⁰⁰ réf. b Temp. amb.	11 ¹⁰ -00 ⁰⁰ réf. c T=296K	11 ¹⁰ -00 ⁰⁰ réf. d T=296K	00 ⁰⁰ réf. e T=300K	00 ⁰⁰ réf. f T=300K
1		76	80,7	86,0(1)		80,3(7)	72,9(7)
2		70	76,8	83,2(1)			
3			73,1	78,6(2)			
4			69,7	75,9(1)			
5			66,5	72,0(1)			
6		59	63,6	69,9(1)			
7		55	61,0	67,4(1)			
8			58,6	64,0(1)	62,7(1)		
9			56,5	62,6(1)	60,8(1)		
10			54,7	60,1(1)	59,1(1)		
11			53,2		57,5(1)		
12		47	51,9	48,1	56,2(1)		
13		46	50,8	48,1	55,2(1)		
14		46	50,1		53,9(2)		
15		45	49,6		52,3(2)		
16			49,3		50,3(2)		
17		44	49,4		49,5(2)		
18		43	49,7		48,8(3)		
19		42			48,0(3)		
20	44 (1)				46,0(4)		
21					46,4(5)		
22					46,4(7)		
23		41			46(1)		
24	38,0 (4)	39			46(1)		
25	38,8 (6)	39			43(1)		
26		39			43(2)		
27		39					
28							
29		35					
30		34					
31							
32		33					

réf. a : Thibault et col. (63), réf. b : Varghese et Hanson (84b), réf. c : (branche R) Pine (93), réf. d : (branche Q) Pine (93), réf. e : Derozier (87), réf. f : Kaghat (95)

Tableau III -10 : Résultats expérimentaux concernant l'élargissement collisionnel de HCN induit par Ar ($10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$).

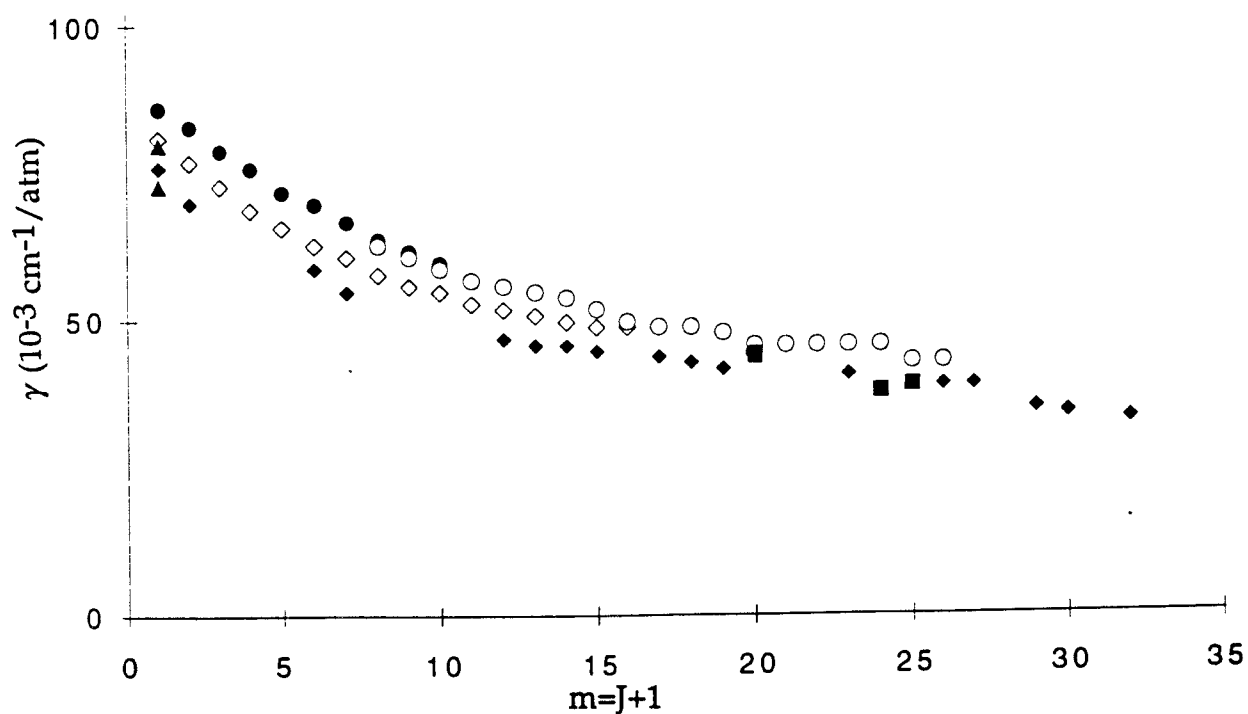


Figure III -18: Étude expérimentale de l'élargissement de HCN induit par Ar.

Le coefficient d'élargissement collisionnel de HCN induit par Ar $\gamma_{\text{HCN-Ar}}$ ($10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) est représenté en fonction de m .

- : bande 01^10-00^00 , branche R (ce travail), ◆ : bande 00^01-00^00 (Thibault et col. 63),
- ◇ : bande 00^01-00^00 (Varghese et Hanson 84b), ● : bande 11^10-00^00 , branche R (Pine 93),
- : bande 11^10-00^00 branche Q (Pine 93) ▲ : état 00^00 (Derozier 87, Kaghat 95)

III -3-3-4 Discussion sur la forme de raie utilisée

En ce qui concerne les gaz perturbateurs les plus lourds N₂ et Ar, comme nous l'avons déjà signalé, les résidus de l'ajustement au profil de Olivero ont présentés des écarts systématiques pour les raies R(19), R(23) et R(24). Ces écarts ont pu être réduits en diminuant la contribution gaussienne de la forme calculée par l'intermédiaire d'une largeur gaussienne effective: $\Delta\nu_{eff}$ inférieure à la largeur Doppler $\Delta\nu_{Dop}$.

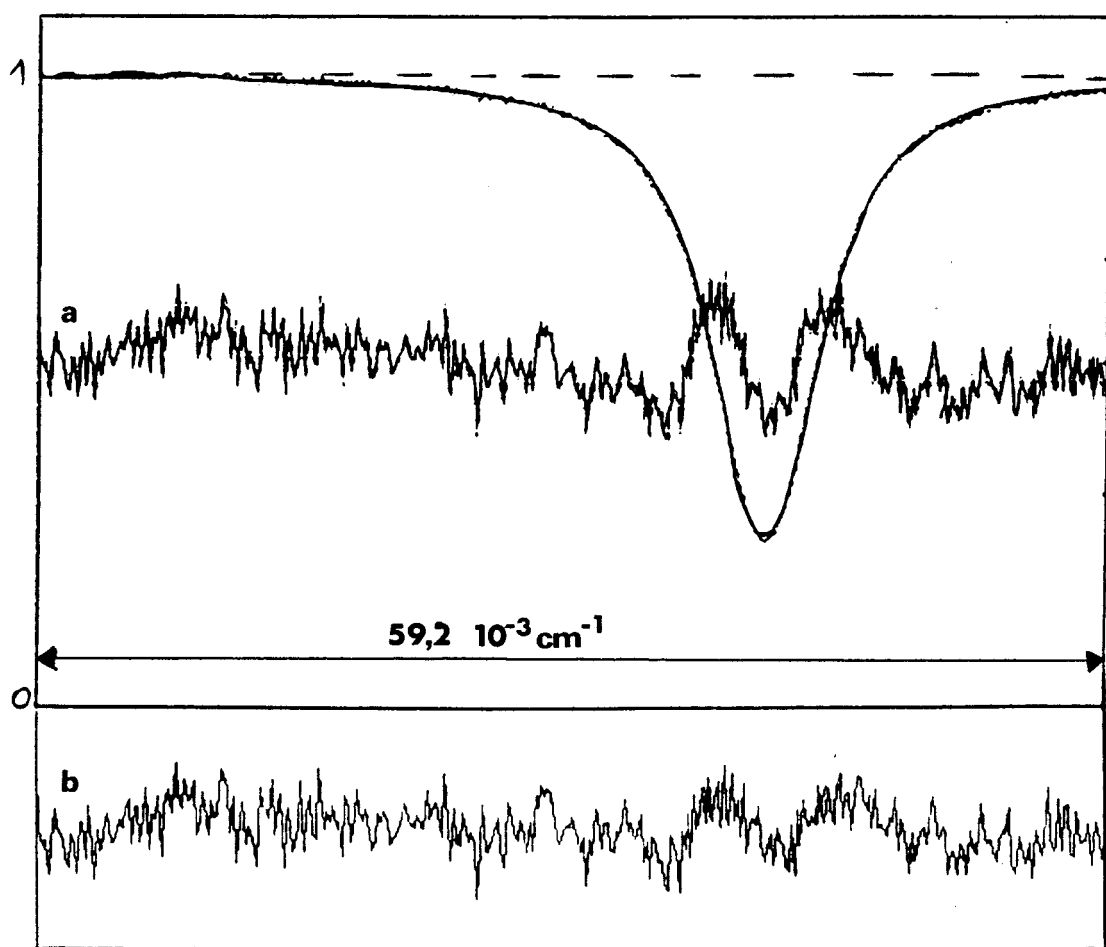


Figure III -19: Écarts au profil de Voigt observés lors de l'étude de l'élargissement de HCN élargie par N₂.

Les écarts ont été réduits en prenant en compte une demi-largeur gaussienne de $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (19,3 MHz) au lieu de la largeur doppler calculée de $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (27,8 MHz). $P_{\text{HCN}} = 0,812(1) \text{ Torr}$, $P_{\text{N}_2} = 9,01(1) \text{ Torr}$. a et b sont les traces des résidus $\times 10$.

(a) Les résultats de l'ajustement au profil de Voigt sont : $S = 3,304(6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$, $\Delta\nu_{coll} = 2,363(8) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $K = 1,0068(3)$. L'écart type est de $4,70 \cdot 10^{-3}$.

(b) Les résultats de l'ajustement au profil de Voigt sont : $S = 3,313(6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$, $\Delta\nu_{coll} = 2,386(7) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $K = 1,0072(3)$. L'écart type est de $4,36 \cdot 10^{-3}$.

La figure III -19 présente la réduction sensible des écarts observés pour la raie R(24) élargie par l'azote lors de la prise en compte d'une largeur effective gaussienne de 40 MHz au lieu de 60 MHz. On met ainsi en évidence un rétrécissement de la raie. Des effets de rétrécissement avaient été observés sur la bande ν_1 par Varghese et Hanson (84b). Ils avaient été interprétés comme du rétrécissement par le mouvement (Dicke narrowing). En ce qui nous concerne, nous n'avons pas approfondi le dépouillement. Cependant compte tenu de la discussion de Looney (87) et de Bouanich et col. (91), on ne peut pas distinguer les origines de ces écarts liés ou bien à des collisions qui changent la vitesse ou encore à une dépendance en vitesse de la relaxation.

Il faut toutefois préciser que la prise en compte d'une largeur gaussienne plus petite n'a pas modifié les valeurs des paramètres d'élargissement et d'intensité ajustés au profil de Voigt.

III -3-4 Déplacements de fréquence de transitions de HCN induits par pression

Les techniques développées pour la mesure des déplacements collisionnels de fréquence en infrarouge sont actuellement en plein essor. Elles restent cependant difficiles à mettre en oeuvre parce qu'elles nécessitent des références de fréquence stables et précises.

Dans les mesures par transformation de Fourier, la calibration en fréquence s'effectue soit en utilisant le spectre d'absorption du gaz étudié à faible pression (Thibault et col. 92), soit en utilisant le spectre d'un autre gaz de référence (Smith et col. 92, Hamdouni et col. 93). D'autres auteurs mesurent le déplacement de fréquence induit par pression par comparaison avec la fréquence du sommet de la raie en régime Doppler enregistrée simultanément en alignant une seconde cellule à faible pression (Malathy Devi et col. 92, Mandin et col. 94). Ces méthodes permettent de mesurer le déplacement de fréquence du sommet de la raie avec une précision de 10 kHz/Torr (soit $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$). Elles nécessitent toutefois de hautes pressions (jusque 1 ou 2 atm).

D'autres techniques ont été développées à partir de sources laser accordables. Dans la gamme des $13\,550\text{ cm}^{-1}$, à l'aide d'un laser à colorant, Grossmann et Browell (89) obtiennent la même précision avec des pressions de 40 Torr. Pine et Looney (93) utilisent un laser à différence de fréquence autour de $3\,500\text{ cm}^{-1}$ avec des pressions inférieures à 200 Torr.

En ce qui concerne les travaux réalisés avec des diodes lasers, Baldacchini et col. (82) ont mesuré des déplacements de fréquence de transitions de NH_3 de l'ordre de 2 MHz/Torr . Plus récemment, en utilisant une gamme de pression plus élevée (100-1 000 Torr), ils ont obtenu des valeurs de $0,5\text{ MHz/Torr}$ avec une précision de 10%. La précision des mesures restent cependant limitée, essentiellement par les instabilités de fréquence d'émission de la diode laser. Winnewisser et ses collaborateurs (Clar et col. 88, Anselm et col. 93) ont permis d'accroître la précision des mesures par l'utilisation de diodes laser stabilisées en fréquence. En effet, la stabilité de la fréquence du laser et la calibration en fréquence des spectres au moyen des franges d'interférence d'un laser He-Ne stabilisé ont permis de mesurer des déplacements de fréquence d'environ 100 kHz/Torr . Henry et col. (94) obtiennent une excellente reproductibilité des mesures avec des diodes laser dont la phase est stabilisée à l'aide d'un interféromètre de Michelson.

Une technique originale de mesure de déplacement de fréquence qui se caractérise par sa très grande sensibilité a été développée au laboratoire par F. Raynaud et col. (94). Son principe est de stabiliser la fréquence d'émission de la diode sur le sommet de la raie étudiée. Lorsque la pression augmente, le déplacement de fréquence induit par collision entraîne le déplacement de la fréquence du laser. Cette technique ne nécessite aucune référence de fréquence absolue et donne un signal directement proportionnel au déplacement induit par pression. Elle a permis de mesurer des déplacements de fréquence plus faibles que 10 kHz/Torr avec une précision de 2 kHz/Torr .

Nous avons utilisé cette méthode pour mesurer les déplacements de fréquence de quelques transitions de la branche R de la bande ν_2 de HCN induits par lui-même, par H_2 et par He. Après avoir décrit le dispositif expérimental et la procédure de calibration, nous présenterons les résultats obtenus pour une dizaine de transitions.

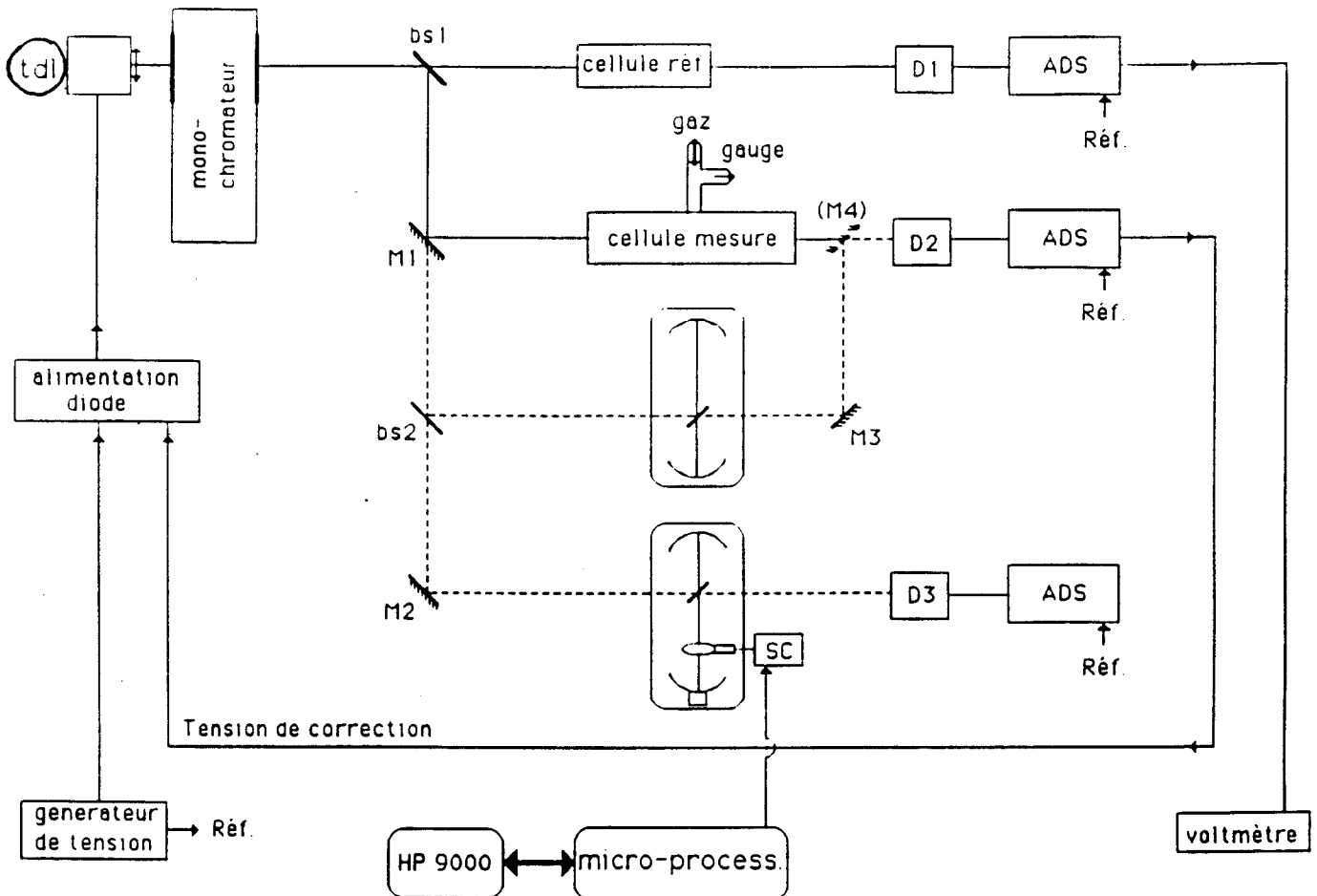


Figure III -20: Dispositif expérimental utilisé pour l'étude des déplacements de fréquence
 tdl : diode laser; bs1,bs2 : séparatrice en ZnSe, SC : scanner équipé d'une lame en ZnSe, M1, M2, M3, M4 : miroirs plans, ADS : Amplificateur à Détection Synchrone, D1,D2,D3 : détecteurs HgCdTe

III -3-4-1 Dispositif expérimental et principe de la mesure

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure III -20. La source laser a été décrite dans le paragraphe I -2-1. A la sortie du monochromateur, 50% du faisceau traverse la cellule de référence, d'une longueur de 20 cm, et équipée de fenêtres inclinées en ZnSe. Cette cellule contient une pression fixe de gaz actif. L'autre partie du faisceau traverse la cellule de mesure d'une longueur de 49 cm. L'émission de la diode laser est modulée à la fréquence de 20 kHz. Le signal qui correspond à la voie contenant la cellule de mesure est démodulé par détection synchrone et utilisé comme tension d'erreur dans la boucle de stabilisation de la fréquence d'émission. La fréquence moyenne du laser asservie à la fréquence de la raie déplacée par pression est déterminée à l'aide d'un voltmètre qui mesure le signal démodulé issu de la voie contenant la cellule de référence.

Les déplacements de fréquence induits par pression sont calibrés au moyen d'un enregistrement du signal transmis par la cellule de référence en fonction de la fréquence. La fréquence d'émission de la diode est cette fois stabilisée au sommet d'un mode de résonance de l'étalon P.F. et le défilement de la fréquence d'émission est réalisé en suivant la méthode déjà décrite dans le paragraphe I -3-1-3. Cet enregistrement est impérativement réalisé dans les mêmes conditions de modulation de fréquence.

La pression à l'intérieur de la cellule de référence était choisie pour que la raie ait une forme de Voigt de demi-largeur à mi-hauteur d'environ 40 MHz. Au voisinage du centre de la raie de calibration, le profil dérivée première est linéaire; F. Raynaud et col. ont montré que ce facteur de calibration est constant à 2% sur les 15 MHz de part et d'autre du centre de la raie.

III 3-4-2 Procédure expérimentale

L'étude du déplacement de fréquence induit par pression d'une transition est réalisée par la séquence suivante:

- le signal correspondant à la transmission de la cellule de référence est enregistré en fonction de la fréquence après un délai suffisant (environ 20 minutes) à cause de l'adsorption sur les parois.

- la cellule de mesure est remplie avec une pression suffisante de HCN pour avoir un signal d'absorption permettant la stabilisation de l'émission de la diode sur le sommet de la raie. Le signal relatif à la cellule de référence est considéré comme l'origine du déplacement de fréquence.

- 5 à 10 mesures du signal correspondant à la cellule de référence sont ensuite réalisées en diminuant, dans la cellule de mesure, la pression de gaz actif, s'il s'agit d'une étude d'auto-déplacement ou en augmentant la pression partielle de gaz tampon dans l'autre cas et en prenant soin de laisser le mélange s'homogénéiser. Par ailleurs, une attention particulière a été apportée pour maintenir à zéro la valeur moyenne du signal de correction de la boucle de stabilisation, afin d'éviter tout écart entre la fréquence du laser et la fréquence du sommet de la raie déplacée en fréquence.

- Enfin, pour s'assurer de la stabilité de la calibration, un second enregistrement du signal transmis en fonction de la fréquence par la cellule de référence est effectué.

La séquence de mesures dure environ une heure. Cependant, les déplacements de fréquence sont mesurés sur un délai de un quart d'heure.

III -3-4-3 Résultats et discussion sur la précision

La figure III -21 présente les déplacements de fréquence obtenus en fonction de la pression de HCN pour la transition R(21). Les variations du signal correspondant à la cellule de référence sont converties en déplacement de fréquence et tracées en fonction de la variation de pression. La mesure relative à la plus forte pression est utilisée comme origine des déplacements de fréquence. Durant la manipulation, plusieurs introductions de gaz ont été réalisées. La faible dispersion des points démontre la fiabilité de la méthode. La pente observée, déterminée par ajustement linéaire donne le paramètre d'auto-déplacement de fréquence $\delta_{\text{HCN-HCN}}$. La même transition a été mesurée à nouveau un autre jour et les écarts n'étaient pas significatifs. Les mesures d'auto-déplacement de fréquence sont représentées sur la courbe III -22. Pour une comparaison, nous avons reporté les valeurs de De Vreede et col. (81) concernant l'état 01¹0 et celle de Kaghat (95)

Chapitre III

relative à la transition $0 \rightarrow 1$. Nos mesures présentent quelques écarts avec celles de De Vreede et col. mais il s'agit de deux états différents.

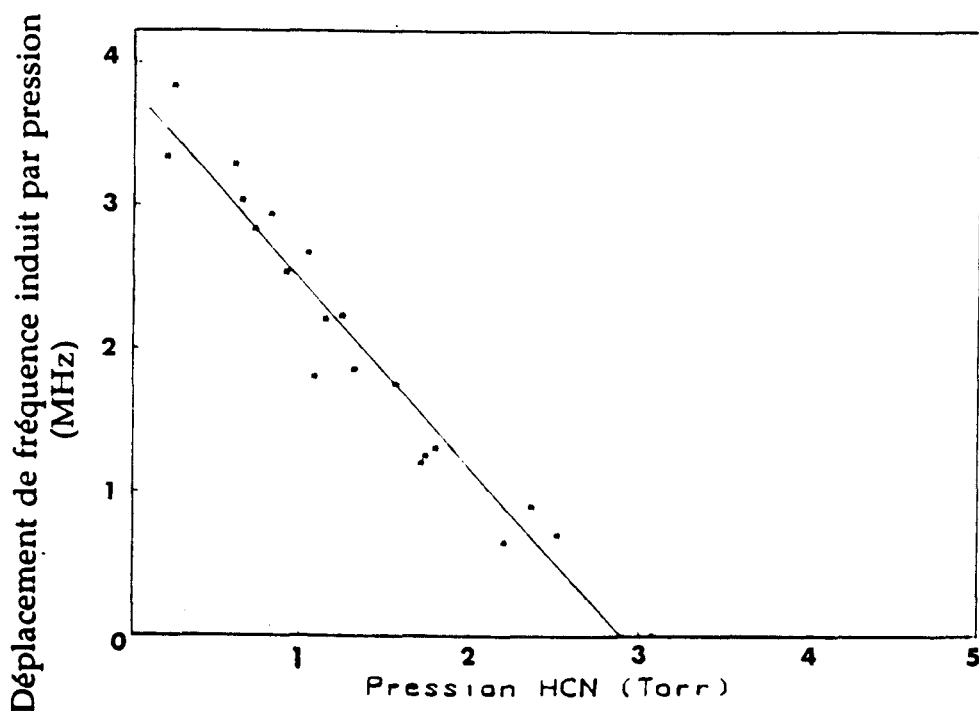


Figure III-21: Étude expérimentale du déplacement de fréquence de transition de la raie $R(21)$ de HCN induit par collision avec lui-même.

Le déplacement de fréquence induit par pression est représenté en fonction de la pression de HCN. La mesure de déplacement à la plus forte pression est prise comme origine des déplacements. Le coefficient de déplacement de fréquence est : $\delta_{\text{HCN-HCN}} = 4,36(26) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} / \text{Torr}$ ($= -33,2(20) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} / \text{atm}$).

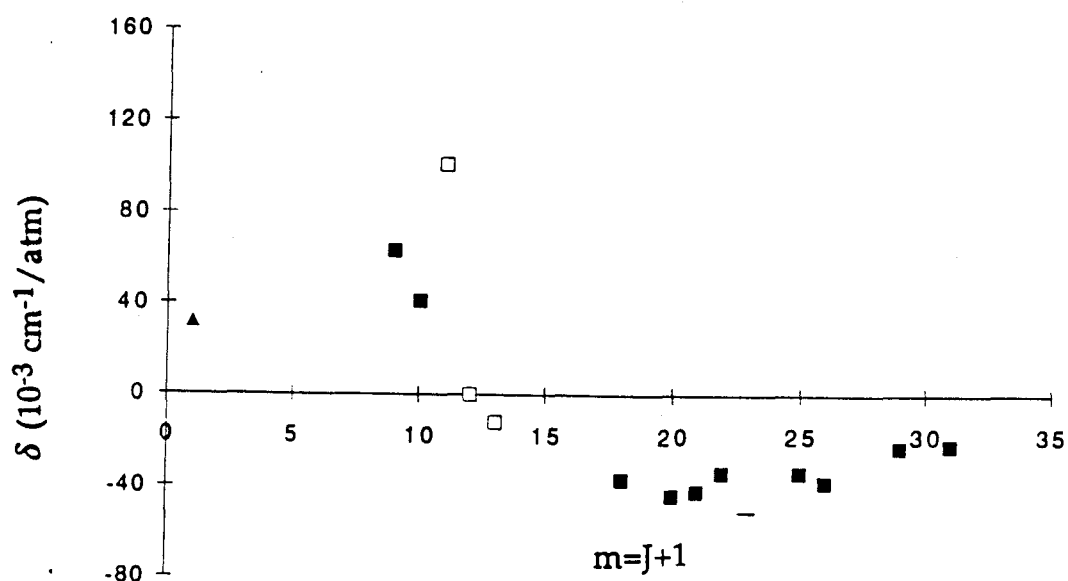


Figure III-22: Étude expérimentale du déplacement de fréquence de transition de HCN induit par collision avec lui-même.

Le déplacement de fréquence $\delta_{\text{HCN-HCN}}$ ($10^{-3} \text{ cm}^{-1} / \text{atm}$) est représenté en fonction de m : ■ : bande $01^1 0$ (ce travail), □ : niveau $01^1 0$ (De Vreede et col. 81), ▲ : microonde (Kaghat 95)

Les figures III -23 a et b représentent les études concernant la transition R(21) avec l'hydrogène et l'hélium. Les valeurs faibles des coefficients de déplacement mesurés montrent la grande sensibilité de la méthode.

Le détail des mesures est reporté dans le tableau III -11. Les incertitudes reportées nécessitent quelques commentaires. Elles prennent en compte la déviation standard estimée entre 1 et 3% de l'ajustement linéaire des déplacements de fréquence en fonction de la pression. Elles comptabilisent également les incertitudes liées au signal de calibration; en effet, le facteur de calibration obtenu à partir de la raie de référence variait de 3 à 5% pendant une heure, ainsi que les incertitudes liées à d'éventuelles fuites. Les déplacements de fréquence étant mesurés pendant une durée de 10 à 15 minutes, cette dernière contribution peut être négligée pour des pressions de travail supérieures à 1 Torr. Elle devait être plus importante pour les études des transitions R(08) et R(09), pour lesquelles les pressions de gaz actif étaient faibles (inférieures à 100 mTorr).

Cette méthode originale de mesure de déplacement de fréquence nous a permis d'obtenir une bonne précision des mesures.

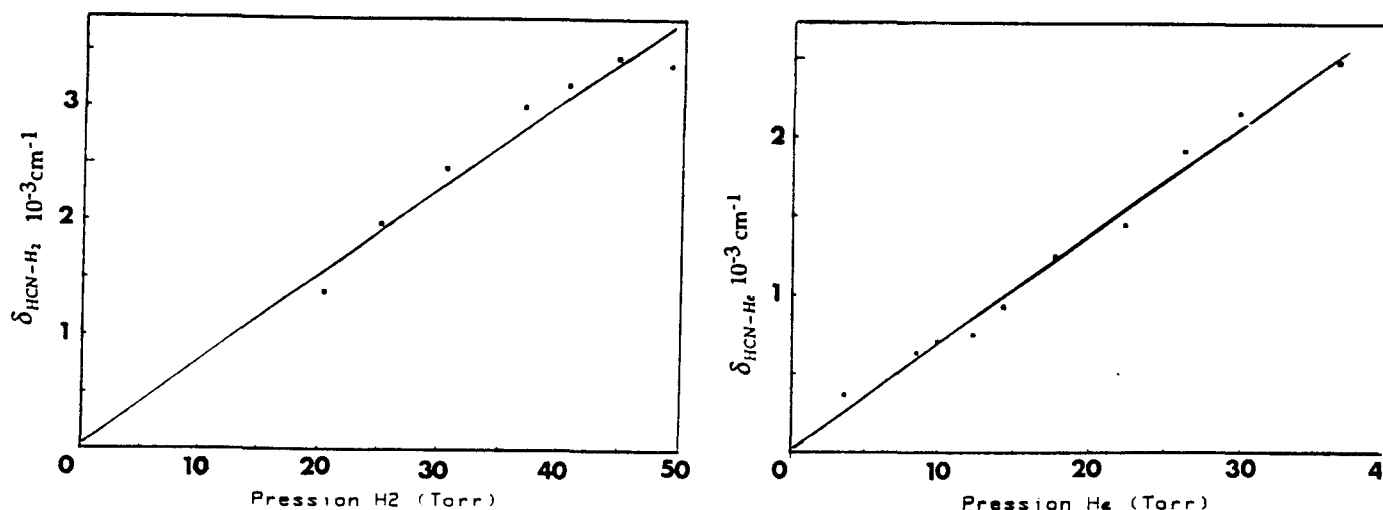


Figure III -23: Étude expérimentale du déplacement de fréquence de transition de la raie R(21) de HCN induit par collision avec H_2 et He.

Le déplacement de fréquence est représenté en fonction de la pression de gaz perturbateur. Dans les deux cas, la pression initiale de gaz actif d'environ 0,20 Torr et la mesure du déplacement de fréquence correspondant a été prise comme origine des déplacements. Les coefficients de déplacement de fréquence sont: $\delta_{\text{HCN-H}_2} = 3,1(1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} / \text{Torr}$ ($= 2,35(12) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} / \text{atm}$) et $\delta_{\text{HCN-He}} = 2,27(7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} / \text{Torr}$ ($= 1,73(5) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} / \text{atm}$)

m=J+1	δ (10^{-3} cm $^{-1}$ /atm)					
	HCN-HCN			HCN-H $_2$		HCN-He
	ce travail	réf. a	réf. b	ce travail	réf. b	ce travail
1			32 (2)		3,3 (2)	
9	63 (6)					
10	41 (8)					
11		101(101)				
12		0 (12)				
13		-12 (12)				
15				2,5 (3)		
18	-37 (3)					
19						
20	-44 (4)					
21	-42 (3)					
22	-34 (3)			2,2 (3)		1,6 (2)
25	-34 (3)			2,6 (3)		
26	-38 (3)					
29	-23 (2)					
31	-22 (2)			2,5 (5)		2,4 (6)

réf. a: De Vreede et col. (81), réf. b: Kaghat (95)

Tableau III -11: Etude expérimentale du déplacement de fréquence de transition δ (10^{-3} cm $^{-1}$ /atm) de HCN induit par collision avec lui-même, l'hydrogène et l'hélium.

III -4 INTERPRETATION THEORIQUE DE L'ELARGISSEMENT COLLISIONNEL ET DES DEPLACEMENTS DE FREQUENCE INDUITS PAR PRESSION

Les calculs des coefficients d'élargissement ont été effectués en collaboration avec J.P. Bouanich. Ces calculs permettent de confronter les modèles théoriques généralement utilisés à des valeurs expérimentales déterminées avec une bonne précision.

III -4-1 Interprétation théorique de l'élargissement et de l'auto-déplacement de fréquence induits par différents perturbateurs sur HCN

III -4-1-1 Auto-élargissement et auto-déplacement de fréquence de raies

Auto-élargissement

HCN possède un fort moment dipolaire (≈ 3 Debye). L'interaction électrostatique est donc prédominante et a un effet à longue distance. Le paramètre d'impact critique b_0 est de l'ordre de $10 \text{ \AA}$, il est bien supérieur au paramètre de collisions de sphères dures σ_L qui est de $3,92 \text{ \AA}$. Les molécules sont alors peu déviées au cours de la collision et l'hypothèse des trajectoires linéaires reste valable. Cette remarque valide l'utilisation du formalisme ATC dont les résultats ont été comparés à ceux obtenus par le formalisme RB.

Les largeurs des raies ont été calculées par les méthodes ATC et RB en considérant les interactions électrostatiques : $V_{\mu_1\mu_2}$, $V_{\mu_1Q_2}$, $V_{Q_1\mu_2}$, $V_{Q_1Q_2}$ où μ et Q sont les moments dipolaire et quadripolaire de HCN, ainsi que la partie attractive de l'interaction de dispersion, qui s'écrit:

$$V_{disp} = -4\epsilon\gamma_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 P_2(\cos \theta) \quad (\text{éq. III -11})$$

Chapitre III

et dont les paramètres sont définis dans l'équation II -63. Les valeurs des paramètres spectroscopiques de HCN sont reportées dans le tableau III -12.

La partie isotrope du potentiel a été modélisée par un potentiel de Lennard-Jones (6-12). Les paramètres utilisés ($\epsilon/k=81,31$ K, $\sigma=3,92$ Å) sont différents de ceux obtenus par Reid et Sherwood (66) et utilisés par Derozier (87) et Schmidt et col. (91) ($\epsilon/k=569,1$ K, $\sigma=3,63$ Å). Dans le cas présent, ils ont été calculés par Schmidt et col (93) à partir des coefficients expérimentaux du viriel B(T) (Dymond 80).

	M (g.mol ⁻¹)	B ₀₀₀ (cm ⁻¹)	B ₀₁₀ (cm ⁻¹)	D ₀₀₀ (cm ⁻¹)	μ_{000} (D)	μ_{010} (D)	Q (D.Å)	Ω (D.Å ²)	γ	ϵ/k (K)	σ (Å)
H ¹² C ¹⁴ N	27,030	1,4782196 ^a	1,4780254 ^a	2,9051.10 ^{-6a}	2,94 ^b	2,915 ^b	3,1 ^c	0,613 ^c	0,257 ^c	81,31 ^d	3,92 ^d
¹⁴ N ₂	28,0134	1,989622 ^e	-	5,763.10 ^{-6e}	-	-	-1,3 ^f	-	-	95,18	3,758
H ₂	2,01588	59,3345 ^h	-	0,045651 ^h	-	-	0,613 ⁱ	-	-	11,25 ^j	2,68 ^j
Ar	39,948	-	-	-	-	-	-	-	-	119 ^c	3,45 ^c

réf a: Hietanen et Kauppinen (88), réf b : Jorgensen et col. (85), réf c : Gray et Gubbins (84), réf d : Schmidt et col.(93), réf e: Reuter et col. (86), réf f: Harries (79), réf g : Brodbeck et col. (81), réf h : Bragg et col. (82), réf i : déterminé d'après Komasa et Thakkar(93), réf j : Bouarich (92)

Tableau III -12: Paramètres spectroscopiques utilisés pour le calcul de l'élargissement de HCN.

Pour le calcul de la contribution des différents niveaux J_2 de la molécule perturbatrice (éq. II -46), la sommation a été effectuée jusqu'à une valeur maximale $J_{2_max}=51$. Au delà de cette valeur, les niveaux moléculaires ne sont pratiquement plus peuplés et leur contribution peut être négligée. Les résultats ont été obtenus en considérant que toutes les collisions se font avec la vitesse relative moyenne. Les calculs ont été effectués pour une température de T=294 K.

Comme on pouvait s'y attendre, la prise en compte des termes de dispersion ne change rien; les interactions électrostatiques sont bien prédominantes. Les résultats donnés par le formalisme ATC sont reportés sur la figure III -24. On peut noter une bonne similitude entre les courbes théorique et expérimentale avec un coefficient d'élargissement maximum à m=10. Cette valeur de m=10 correspond au maximum de la répartition de Maxwell-Boltzmann des populations, c'est à dire à la valeur pour laquelle l'interaction

Chapitre III

dipôle-dipôle présente un maximum d'efficacité. Ce résultat correspond au critère de Giraud et col. (71):

$$J_i \approx \frac{B_2}{B_1} \cdot \frac{k_2}{k_1} \cdot J_{2\max} \quad (\text{éq. III -12})$$

Obtenue à partir de considérations sur les fonctions de résonance $f(k)$ et des propriétés des coefficients de Clebsh-Gordan intervenant dans le calcul de la fonction d'interruption $S(b)$, cette expression détermine la valeur de J_i pour laquelle l'interaction considérée présente un maximum d'efficacité en fonction du niveau le plus peuplé de la molécule perturbatrice $J_{2\max}$ à la température considérée, des ordres k_1 et k_2 des harmoniques sphériques $Y_{\lambda_1}^{k_1}$ et $Y_{\lambda_2}^{k_2}$ ($k_i = 1$ pour une contribution dipolaire et $k_i = 2$ pour une contribution quadripolaire) et des constantes de rotation des deux molécules.

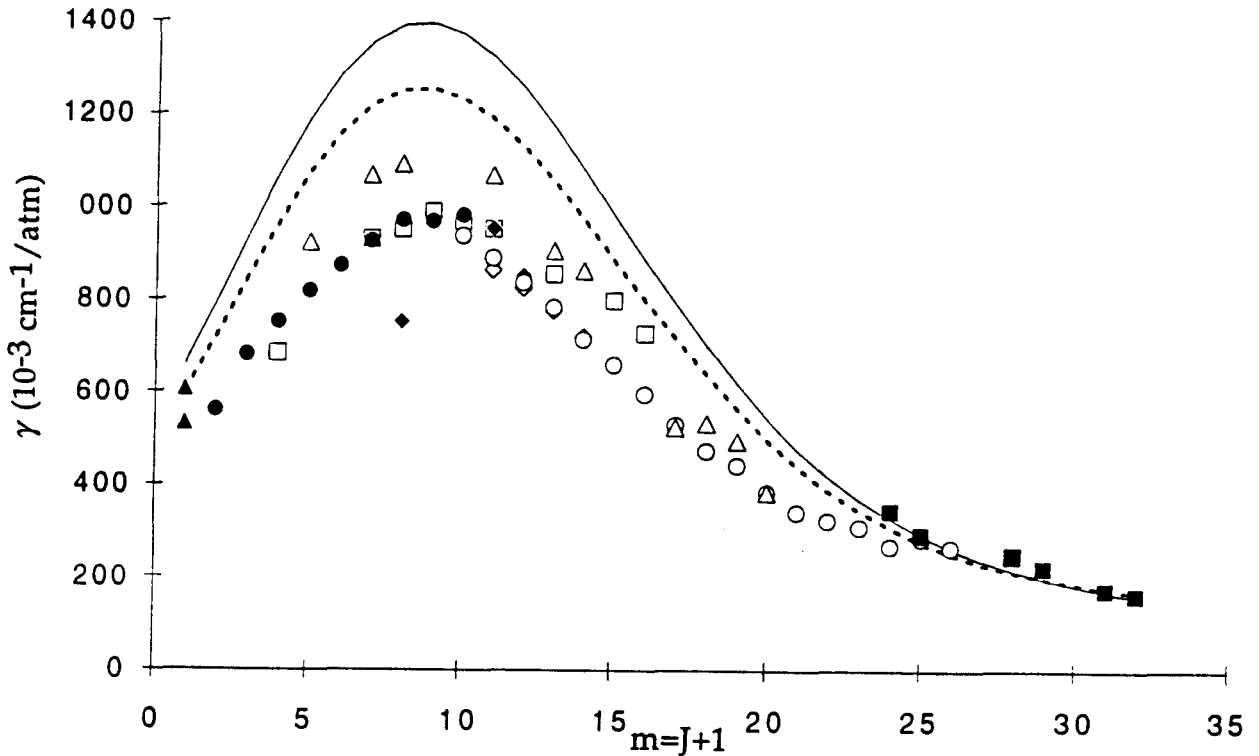


Figure III -24: *Etude théorique de l'auto-élargissement de HCN.*

Le coefficient d'auto-élargissement collisionnel de HCN $\gamma_{\text{HCN-HCN}}$ ($10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) est reporté en fonction de m .

■ : bande 01^10-00^00 , branche R (ce travail), □ : bande 00^01-00^00 (Piggot et Rank 57),
 ◆ : état 01^10 (Charron et col. 80), ◇ : état 01^10 (Mehrotra et col. 85), ▲ : niveau 00^00 (Nerf 75, Kaghat 95), ● : bande 11^10-00^00 , branche R (Pine 93), ○ : bande 11^10-00^00 , branche Q (Pine 93), △ : bande 50^00-00^00 (Smith et col. 86).

dans les formalismes ATC(—) et RB (---), on n'a considéré que les interactions électrostatiques

Les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Mehrotra et col. (85) avec le formalisme ATC pour quelques transitions de l'état 01^1_0 . Cependant les valeurs calculées des coefficients d'auto-élargissement $\gamma_{HCN-HCN}$ sont très supérieures aux valeurs mesurées. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de molécules polaires telles que OCS en collision avec lui-même (Bouanich et Blanquet 88).

Les coefficients d'auto-élargissement ont donc également été calculés par le formalisme RB en considérant les mêmes interactions électrostatiques, ils sont représentés sur la figure III -24. Le calcul se révèle plus proche des mesures. La réduction des valeurs calculées doit être liée à une meilleure estimation de la fonction d'interruption et à une meilleure modélisation des trajectoires. En effet, dans le formalisme ATC, les trajectoires sont rectilignes; elles ne sont pas déviées au point de plus courte approche. Dans le formalisme RB, le potentiel isotrope est utilisé pour modéliser la trajectoire aux courtes approches, ce qui nous a permis d'utiliser l'approximation de la "trajectoire rectiligne équivalente".

Auto-déplacement de fréquence

Le calcul des coefficients de déplacement de fréquence a été effectué en utilisant le formalisme RB et en considérant les mêmes interactions que pour le calcul des coefficients d'élargissement. On rappelle qu'ils sont calculés à partir de $S_1(b)$ et de $\text{Im}S_2(b)$ qui sont les contributions imaginaires à la fonction d'interruption. Le terme du premier ordre inclut la dépendance vibrationnelle de la partie isotrope du potentiel et celui du second ordre tient compte de la partie anisotrope.

En ce qui concerne les contributions au premier ordre et compte tenu de la propriété d'additivité: $S_1(b) = \delta_i^1 - \delta_f^1$, il est possible d'analyser le déplacement des niveaux et ensuite d'en déduire le déplacement de fréquence de la transition (Boulet et col. 76). Compte tenu de la longue portée du potentiel, δ_i^1 et δ_f^1 sont toujours négatifs aux grandes valeurs de m , la partie attractive en r^{-6} est donc prédominante. En modélisant le potentiel isotrope V_{iso} par un potentiel de Lennard-Jones dont la partie attractive est $-\frac{C_6}{r^6} = -\frac{4\epsilon\sigma_0^6}{r^6}$, Friedmann et Kimel (65) ont évalué sa dépendance vibrationnelle en fonction de la dépendance

vibrationnelle de la polarisabilité. Pour une transition $v'-0$, la dépendance vibrationnelle du coefficient C_6 du potentiel de Lennard-Jones est proportionnelle à v' et s'écrit:

$$\frac{\Delta C_6}{C_6} \cong \delta \cdot v' = \frac{(\alpha_1)_{v'} - (\alpha_1)_0}{(\alpha_1)_0}$$

où $(\alpha_1)_{v'}$ et $(\alpha_1)_0$ sont les polarisabilités respectives des niveaux v' et 0.

En ce qui concerne la contribution au second ordre, elle correspond à la partie imaginaire du terme complexe dont la partie réelle est utilisée dans le calcul des coefficients d'élargissement. Cette contribution a été déterminée en ne considérant que les interactions électrostatiques.

Pour le calcul de la contribution au premier ordre, à notre connaissance, la dépendance vibrationnelle de la polarisabilité n'est pas disponible dans la littérature. Dans l'interprétation théorique des déplacements de fréquence de CO induits par N_2 , Bouanich (83) considère une valeur $\delta=0,007$. Nous avons donc réalisé plusieurs calculs en prenant différentes valeurs de δ : 0,000; 0,005; 0,008. Cette dernière valeur correspond à une dépendance vibrationnelle relativement importante. Cependant, la variation des résultats obtenus n'était pas significative.

Les résultats sont représentés en fonction de m sur la figure III -25 pour la valeur $\delta=0,005$. On peut noter le très bon accord pour les valeurs de J élevées. Par contre, pour les basses valeurs de J , les écarts avec les mesures sont assez importants. Dans ce calcul, le terme du premier ordre $S_1(b)$ a une faible contribution; en effet, le déphasage introduit par la dépendance vibrationnelle de la polarisabilité est faible. Ces écarts peuvent cependant s'expliquer par le fait que les termes d'ordre supérieur de la fonction d'interruption ne sont pas pris en compte dans le calcul présenté.

Le changement de signe des déplacements de fréquence pour une valeur $m \approx J_{2\max}$ a été interprété par Boulet et col. (76). Le déplacement des raies a été analysé à partir du déplacement de la fréquence des niveaux.

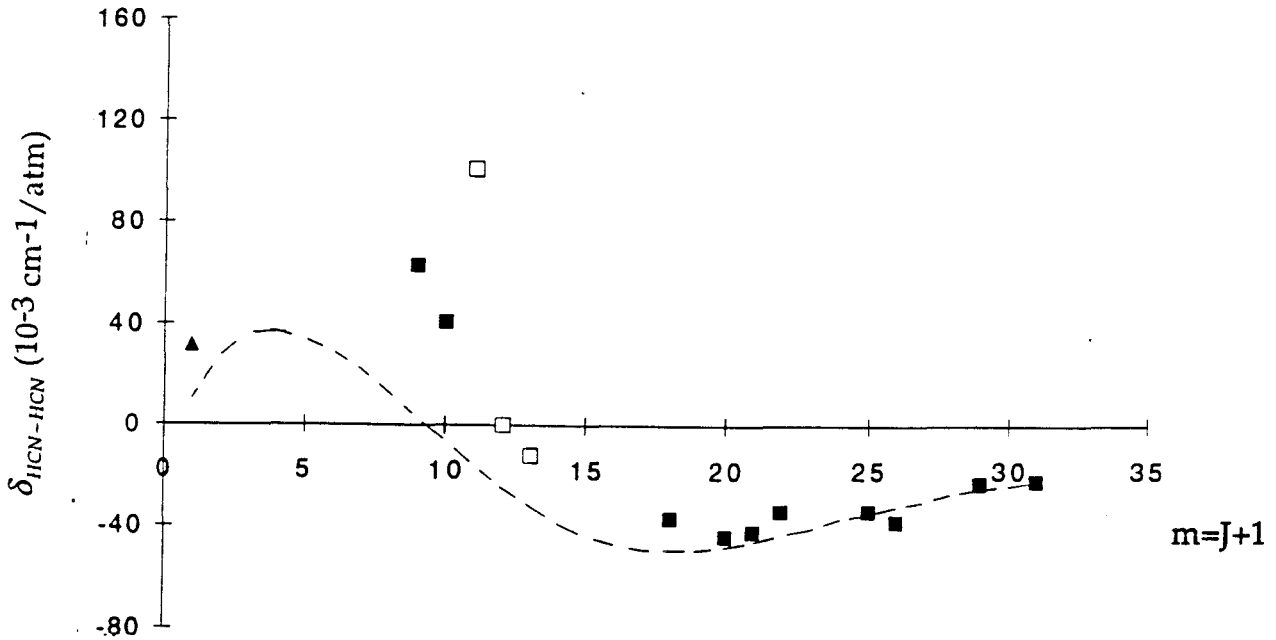


Figure III -25: Étude théorique du déplacement de fréquence de transition de HCN.

Le déplacement de fréquence $\delta_{\text{HCN-HCN}}$ ($10^{-3}\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) est représenté en fonction de m : ■ : bande 01^1_0 (ce travail), □ : niveau 01^1_0 (De Vreede et col. 81), ▲ : microonde (Kaghat 95)
 — — — — : Calcul par le formalisme RB en ne considérant que les interactions électrostatiques.

III -4-1-2 Elargissement par collision induit par d'autres gaz

Elargissement induit par N_2

Dans le cas du couple HCN- N_2 , le paramètre d'impact critique est plus faible (environ 6 Å) que pour HCN-HCN, si bien que l'hypothèse des trajectoires rectilignes peut ne plus être valable. Le calcul des coefficients d'élargissement de HCN induit par N_2 a été effectué, sous le formalisme RB, en ne considérant pour la partie anisotrope du potentiel que la contribution électrostatique $V_{\mu_1 Q_2}$, $V_{Q_1 Q_2}$. La partie isotrope est représentée par un potentiel de Lennard-Jones (6-12) pour lequel les paramètres sont définis à partir de ceux de chaque molécule par les règles de combinaison usuelles (éq. II -76). Le tableau III -12 regroupe les paramètres moléculaires de la molécule N_2 .

Les calculs ont été réalisés pour une température $T=295$ K. Les molécules d'azote sont considérées dans leur niveau fondamental de vibration avec des

valeurs de J_2 allant jusque 44 en utilisant le facteur de spin nucléaire: $((-1)^{J_2} + 3)/2$ associé à la molécule N_2 .

Les résultats sont représentés sur la figure III -26. On remarque un assez bon accord entre les valeurs expérimentales et le calcul théorique, avec toutefois un léger écart pour les faibles valeurs de m ($m < 5$), qui correspond au maximum d'efficacité de l'interaction dipôle-quadrupôle et un écart plus important pour les grandes valeurs de m ($m > 20$).

Nous avons essayé de réduire ces écarts en prenant en compte l'induction et la dispersion, avec notamment une partie répulsive pour les distances de courte approche, par l'intermédiaire du potentiel de Tipping-Herman (70) donné par l'équation (II -63). Cependant, la modification des résultats n'est pas significative.

Nous avons également considéré le rôle éventuel du moment octopolaire de HCN. Dans l'étude de l'élargissement de CO et CO₂, Bouanich et Brodbeck (74) avaient en effet montré que sa contribution augmentait l'élargissement pour les valeurs de J élevées. Dans le cas présent, le moment octopolaire est mal connu mais les effets liés à sa valeur plausible sont tout à fait négligeables.

Le calcul des coefficients d'élargissement de HCN induit par N_2 à température ambiante a déjà fait l'objet de deux publications:

Le niveau fondamental 00⁰0 a été étudié par Sergent-Rozey et col. (90). Ils ont montré que la contribution d'un potentiel atome-atome dans le formalisme RB reste négligeable devant l'interaction électrostatique.

La bande 01¹0 a été étudiée par Schmidt et col. (91, 93). Les calculs concernant le mode de vibration 01¹0 ont également été effectués avec le formalisme RB en tenant compte également d'une contribution anisotrope de la dispersion. Les auteurs obtiennent des résultats comparables à notre calcul qui ne prend en compte que les interactions électrostatiques.

Les interactions électrostatiques sont donc prédominantes et la prise en compte des termes d'induction et de dispersion ne change pas les coefficients d'élargissement calculés.

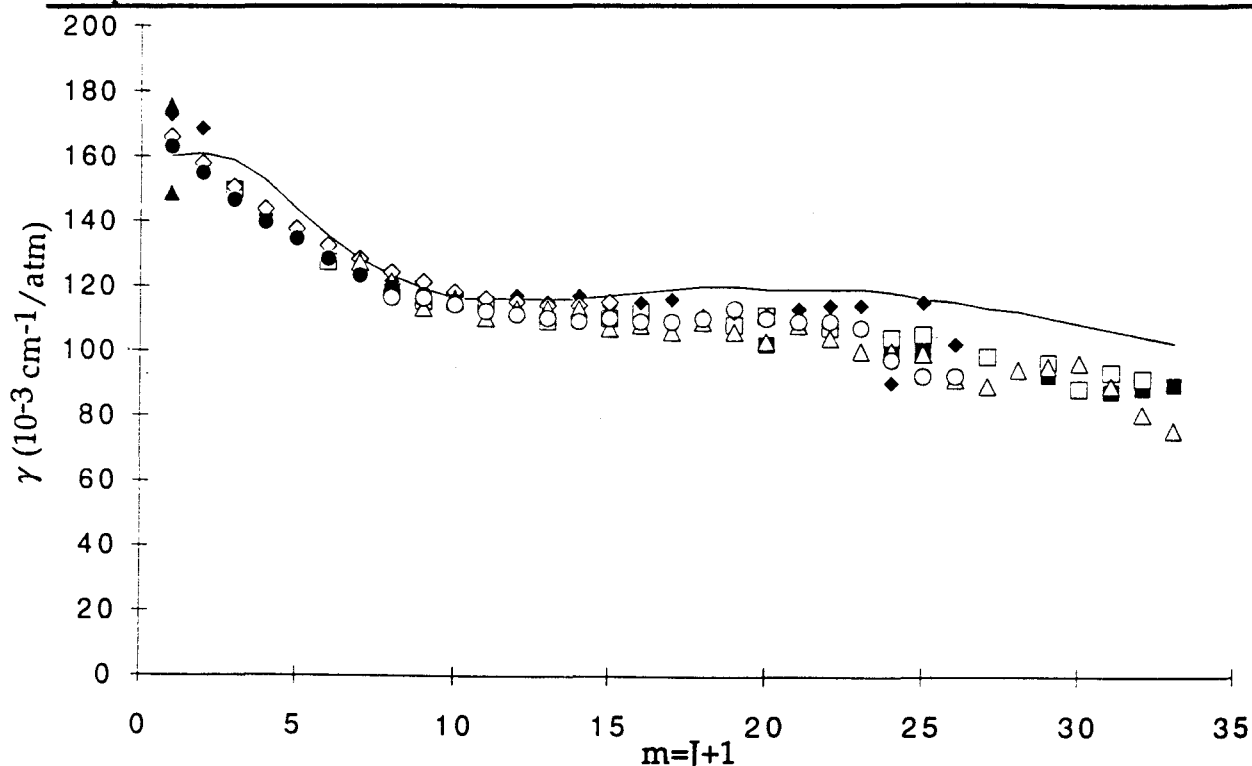


Figure III -26: Etude théorique de l'élargissement de HCN induit par N_2 .

Le coefficient d'élargissement collisionnel de HCN induit par N_2 γ_{HCN-N_2} ($10^{-3} \text{cm}^{-1}/\text{atm}$) est représenté en fonction de m .

■ : bande 01^10-00^00 , branche R (ce travail), □ : bande 01^10-00^00 , branche R (Schmidt et col. 91), ◆ : bande 00^01-00^00 (Smith et col. 84), ◇ : bande 00^01-00^00 (Varghese et Hanson 84b), ▲ : état 00^00 (Derozier 87, Kaghat 95), △ : état 00^00 (Sergent-Rozey et col. 90), ● : 11^10-00^00 , branche R (Pine 93), ○ : 11^10-00^00 , branche Q (Pine 93)

—— : Formalisme RB en ne considérant que les interactions électrostatiques

Elargissement collisionnel de HCN induit par H_2

Dans le cas des processus collisionnels des couples HCN-HCN et HCN- N_2 étudiés précédemment, l'interaction électrostatique qui se produit à longue distance était prépondérante. Dans le cas de l'élargissement de HCN induit par H_2 , la prise en compte des interactions à courte approche se révèle nécessaire; en effet, la distance de courte approche des trajectoires ($3,07 \text{ \AA}$) est comparable au paramètre de collision de sphères dures ($3,3 \text{ \AA}$). De plus, la molécule H_2 est très légère et la longueur d'onde de De Broglie associée au mouvement relatif des molécules ($1,5 \text{ \AA}$) n'est plus négligeable devant ce même paramètre de collisions de sphères dures. On se trouve alors à la limite de validité de la théorie dite "semi-classique" et il faudrait alors utiliser des théories quantiques (Green 75).

Nous avons tout de même calculé les coefficients d'élargissement de HCN induit par H₂ en utilisant le formalisme de Robert et Bonamy (79), qui prend en compte, en plus des interactions électrostatiques ($V_{\mu_1 Q_2}$, $V_{Q_1 Q_2}$), un potentiel atome-atome pour l'interaction de courte approche V_a dont les paramètres sont regroupés dans le tableau III -13. Les paramètres électrostatiques se trouvent dans le tableau III -12. La valeur du moment quadripolaire de la molécule H₂ a été déterminée par Komasa et Thakkar (93).

Pour décrire le potentiel d'interaction, nous avons utilisé le potentiel atome-atome qui représente la somme des interactions atome-atome, de type Lennard Jones, entre chaque atome des deux molécules et qui s'écrit:

$$V_a = \sum_{i,j} \left[\frac{d_{ij}}{r_{1i,2j}^{12}} - \frac{e_{ij}}{r_{1i,2j}^6} \right] \quad (\text{éq. III -13})$$

où les $r_{1i,2j}$ sont les distances interatomiques entre l'atome i de la molécule 1 avec l'atome j de la molécule 2. Les e_{ij} et d_{ij} sont déterminés par les règles usuelles (Gray et Gubbins 84):

$$\begin{aligned} e_{ij} &= 4 \cdot \sigma_{ij}^6 \cdot \varepsilon_{ij} \\ d_{ij} &= e_{ij} \cdot \sigma_{ij}^6 \end{aligned} \quad (\text{éq. III -14})$$

$$\text{où } \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \text{ et } \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}$$

Les paramètres du potentiel atome-atome ($\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}$) ne sont pas disponibles pour le couple de molécules HCN-H₂. Pour les calculer, les couples de paramètres ($\sigma_{ii}, \varepsilon_{ii}$) utilisés, donnés dans le tableau III -13-a, sont ceux déterminés par Bouanich (92) à partir des coefficients du viriel calculés pour un potentiel intermoléculaire incluant une contribution électrostatique et un potentiel LJ exact : les paramètres ($\sigma_{H-H}, \varepsilon_{H-H}$) et ($\sigma_{N-N}, \varepsilon_{N-N}$) ont été respectivement déterminés par ajustement aux valeurs expérimentales de Dymond (80) des coefficients des molécules H₂ et N₂, alors que le couple ($\sigma_{C-C}, \varepsilon_{C-C}$) a été déterminé pour la molécule CO. Les paramètres utilisés pour le calcul du potentiel atome-atome sont regroupés dans le tableau III -13. Pour la description des trajectoires, la partie isotrope du potentiel atome-atome $U_{000}^{tr}(r)$ est approchée

par un potentiel de Lennard-Jones 6-n (avec $n>12$) dont les valeurs de σ , ϵ et n ajustées se trouvent dans le tableau III -13-d.

couple	$\epsilon(K)^a$	$\sigma(\text{\AA})^a$
H-H	11,254	2,683
C-C	30,317	3,545
N-N	37,207	3,291

réf. a: Bouanich (92)

$r_{1i}(\text{\AA})^a$	$r_{2j}(\text{\AA})^b$
$ r_{1H} =1,624$	$ r_{2H} =0,375$
$ r_{1C} =0,558$	
$ r_{1N} =0,595$	

réf. a: Schmidt et col. (91), réf. b: Lambot et col. (91)

a-potentiel atome-atome

b.distance atome-centre de masse

couple	$e_{ij}(\text{erg}.\text{\AA}^6)$	$d_{ij}(\text{erg}.\text{\AA}^{12})$
H-H	$0,231.10^{-11}$	$0,863.10^{-9}$
C-H	$0,931.10^{-11}$	$0,848.10^{-8}$
N-H	$0,800.10^{-11}$	$0,567.10^{-8}$

c-Les paramètres sont calculés par $e_{ij} = 4\sigma_{ij}^6\epsilon_{ij}$ et $d_{ij} = e_{ij}.\sigma_{ij}^6$.

$\sigma =$	$\epsilon =$	$n =$
3,50	27,8	15,2

d- potentiel isotrope

Tableau III -13: Paramètres utilisés pour le potentiel atome-atome pour HCN-H₂.

Les coefficients d'élargissement ont été calculés pour une température $T=293$ K. Les molécules perturbatrices ont été considérées dans leur état fondamental de vibration pour des nombres quantiques de rotation J_2 inférieurs ou égaux à 7, en tenant compte du facteur de Boltzmann et du facteur de spin nucléaire: $((-1)^{J_2+1} + 2)$.

Chapitre III

Les valeurs théoriques obtenues par le formalisme RB en considérant le potentiel atome-atome sont représentées sur la figure III -27. On constate une bonne similitude entre les courbes théorique et expérimentale. Cette même figure présente la courbe obtenue en considérant uniquement les interactions électrostatiques et montre la nécessité de tenir compte de la contribution du potentiel atome-atome.

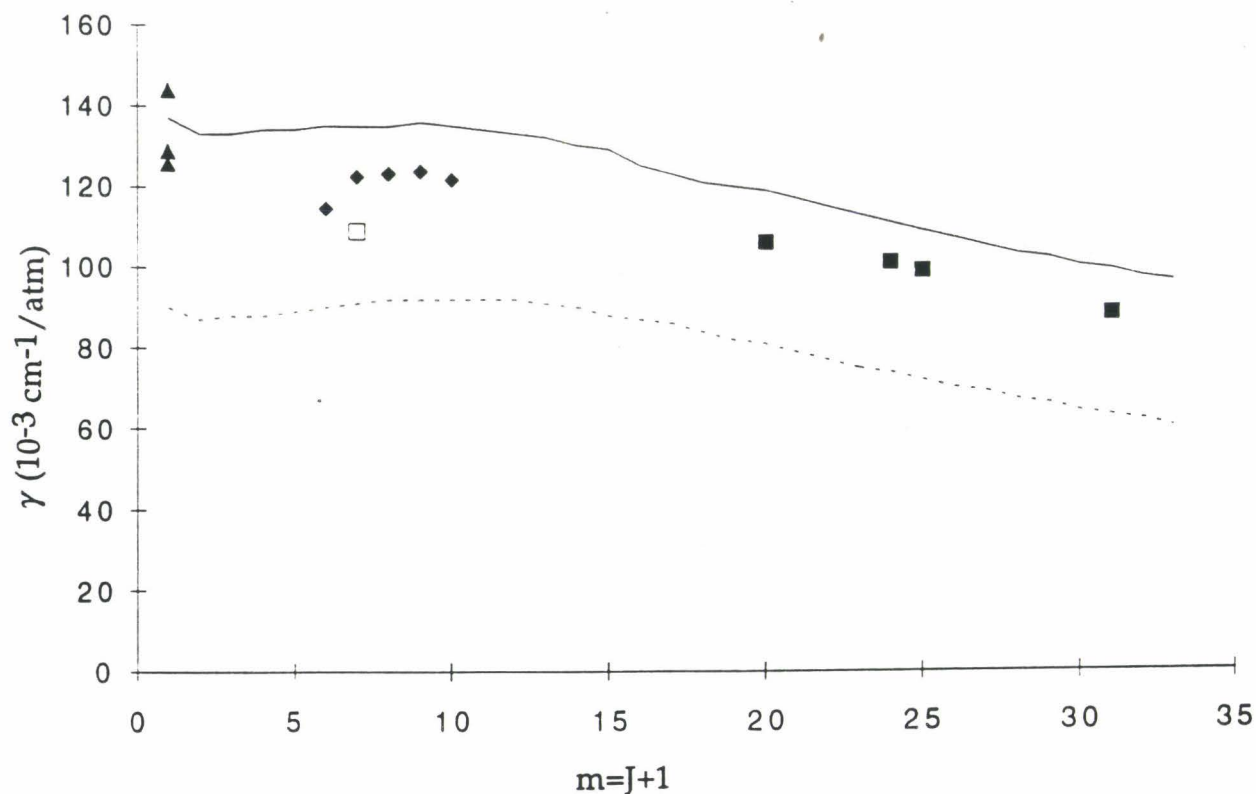


Figure III -27: Etude théorique de l'élargissement de HCN induit par H_2 .

Le coefficient d'élargissement collisionnel de HCN induit par H_2 , $\gamma_{\text{HCN-H}_2}$ ($10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) est représenté en fonction de m et comparé aux mesures.

■ : branche R de 01^10-00^00 (ce travail), □ : niveau 11^10 (Charron et col. 80), ◆ : niveau 11^10 (Mehrotra et col. 85), ▲ : état 00^00 (Nerf 75, Derozier 87, Kaghat 95)

--- formalisme RB : potentiel électrostatique seul, —: formalisme RB : potentiel électrostatique + potentiel d'interaction atome-atome.

Elargissement collisionnel induit par Ar

L'interprétation théorique de l'élargissement collisionnel de HCN induit par l'argon a été réalisée en utilisant le formalisme de Robert et Bonamy. Bouanich et col. (89) avaient montré que le formalisme RB était en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que le formalisme ATC. Puisqu'il n'y a pas d'interaction électrostatique, seules les interactions d'induction et de dispersion sont à considérer. Elles sont cependant mal connues. Deux calculs ont donc été effectués.

Le premier calcul modélise le potentiel d'interaction par un potentiel de dispersion (éq. III -11), auquel s'ajoute un potentiel atome-atome. Il a été réalisé en utilisant un potentiel atome-atome dont les paramètres sont regroupés dans le tableau III -14. σ , ϵ et n sont les paramètres du potentiel de Lennard-Jones (6-n avec $n>12$) ajusté à la partie isotrope du potentiel. Les résultats des calculs correspondants sont présentés sur la figure III -28. Ils sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales, mais restent légèrement supérieures.

couple	$\epsilon(K)$	$\sigma(\text{\AA})$
Ar-Ar	119 ^a	3,45 ^a
H-H	11,254 ^b	2,683 ^b
C-C	30,317 ^b	3,545 ^b
N-N	37,207 ^b	3,291 ^b

réf. a: Gray et Gubbins (84), réf. b: Bouanich (92)

a-potentiel atome-atome

couple	$e_{ij}(\text{erg}.\text{\AA}^6)$	$d_{ij}(\text{erg}.\text{\AA}^{12})$
H-Ar	0,167.10 ⁻¹⁰	0,138.10 ⁻⁷
C-Ar	0,604.10 ⁻¹⁰	0,110.10 ⁻⁶
N-Ar	0,538.10 ⁻¹⁰	0,788.10 ⁻⁷

$\sigma =$	$\epsilon =$	$n =$
3,75	92,1	14,4

b- Les paramètres sont calculés par $e_{ij} = 4\sigma_{ij}^6\epsilon_{ij}$ et $d_{ij} = e_{ij} \cdot \sigma_{ij}^6$.

c-Paramètre potentiel isotrope

Tableau III -14: Paramètres utilisés pour le potentiel atome-atome pour HCN-Ar.

Chapitre III

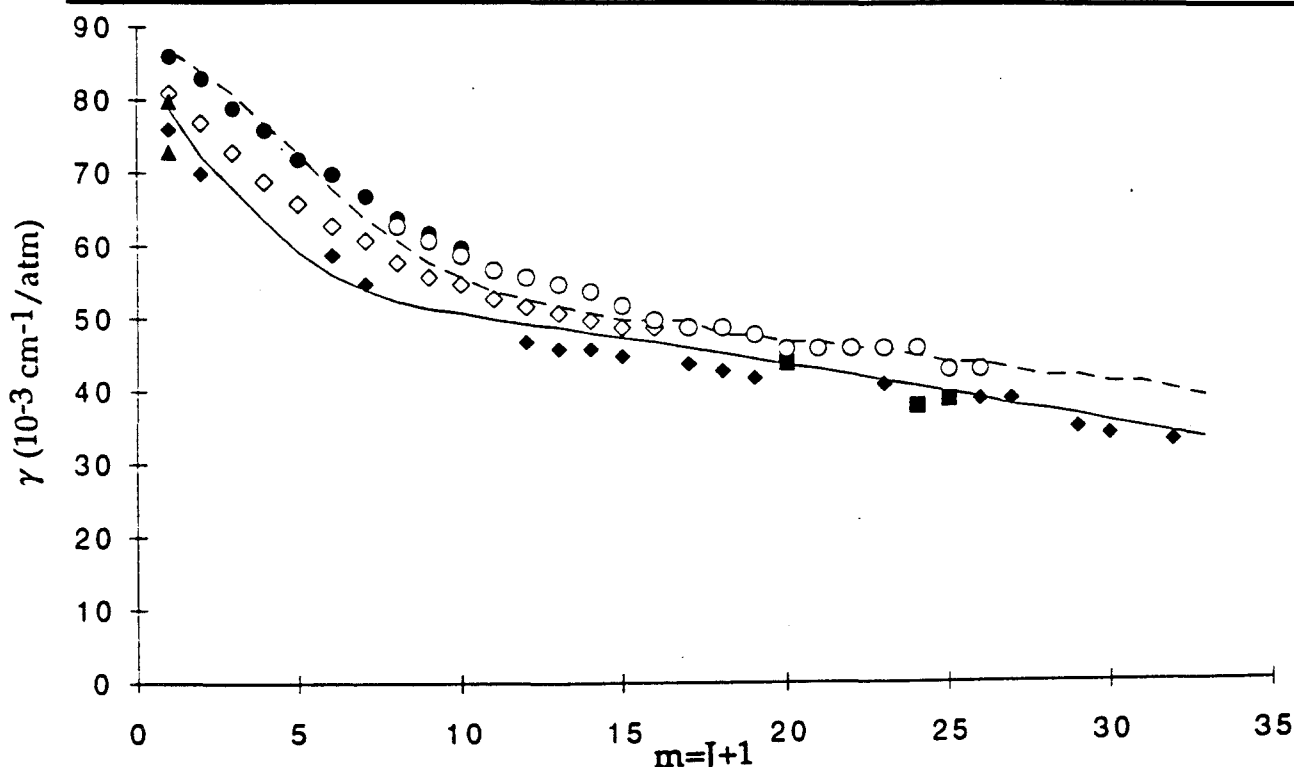


Figure III-28: Étude théorique de l'élargissement de HCN induit par Ar.

Le coefficient d'élargissement collisionnel de HCN induit par Ar $\gamma_{\text{HCN-Ar}}$ ($10^{-3}\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) est représenté en fonction de m et comparé aux mesures.

- : bande 01^10-00^00 branche R (ce travail), ▲ : microonde (Derozier 87, Kaghat 95),
- ◆ : bande 00^01-00^00 (Thibault et col. 63), ◇ : bande 00^01-00^00 (Varghese et Hanson 84b),
- : bande 11^10-00^00 branche R (Pine 93), ○ : bande 11^10-00^00 branche Q (Pine 93)

— — — formalisme RB : potentiel atome-atome,

———— formalisme RB : potentiel SGC pour lequel les paramètres A_1, R_1, A_2, R_2 ont été ajustés aux mesures.

Le second calcul consiste en la même démarche que celle utilisée pour le calcul de l'élargissement de OCS induit par Ar (Bouanich et col. 89); les paramètres du potentiel SGC de Smith et col. (76) ont été ajustés pour approcher les valeurs expérimentales. Le potentiel intermoléculaire de SGC s'écrit sous la forme:

$$V(r, \theta) = 4\epsilon \left\{ \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \left[R_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] P_1(\cos \theta) + \left[R_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) \right\}$$

Il diffère de celui de Tipping-Herman par la dépendance en r^{-12} des termes répulsifs au lieu de r^{-13} .

Les calculs ont été effectués en incrémentant A_1, R_1, A_2, R_2 . Nous avons fait varier A_1 et A_2 entre 0,1 et 0,5 avec un incrément de 0,05, R_1 entre 0,1 et 0,5 avec un incrément de 0,1 et R_2 a été fixé à 0,2. En effet, il s'est avéré que les résultats étaient moins sensibles aux variations de R_1 et R_2 qu'à celles de A_1 et A_2 . Seules les valeurs, pour lesquelles les calculs de coefficients d'élargissement étaient en accord dans la limite des 5% avec les mesures, ont été considérées.

La figure III -28 présente les mesures et les valeurs calculées pour les valeurs $A_1=0,1$, $R_1=0,5$, $A_2=0,4$ et $R_2=0,2$. Les résultats sont également en bon accord avec les valeurs mesurées mais ils restent plus artificiels car les paramètres du potentiel SGC n'ont pas vraiment de signification physique.

III -4-2 Interprétation théorique de l'élargissement de OCS induit par CO₂

L'élargissement des bandes $2\nu_2$ et $3\nu_2-\nu_2$ de OCS induit par CO₂ a été calculé par le formalisme RB.

Le potentiel anisotrope a été modélisé en considérant les termes électrostatiques relatifs aux interactions dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle, ainsi qu'un terme de dispersion (eq. III -11) dans lequel l'anisotropie de polarisabilité vaut $\gamma = 0,200$ (Bouanich et col. 88). Les paramètres spectroscopiques utilisés sont regroupés dans le tableau III -15. La partie anisotrope du potentiel s'écrit donc sous la forme:

$$V = V_{\mu_1 Q_2} + V_{Q_1 Q_2} + V_{disp}$$

Le potentiel isotrope a été modélisé de deux façons. Dans un premier calcul, il a été représenté par un potentiel de Lennard-Jones (6-12) dans lequel le paramètre de collision de sphères dures vaut 4,38 Å et le minimum d'énergie vaut 244 K. Ces paramètres sont obtenus par les règles de combinaison usuelles (eq. II -76). Les résultats sont présentés sur la figure III -29, ils sont légèrement supérieurs aux valeurs mesurées, surtout aux valeurs de J élevées.

Chapitre III

	M (g.mol ⁻¹)	B ₀₀₀ (cm ⁻¹)	B ₀₁₀ (cm ⁻¹)	B ₀₂₀ (cm ⁻¹)	B ₀₃₀ (cm ⁻¹)	D ₀₀₀ (cm ⁻¹)	μ ₀₀₀ (D)	μ ₀₁₀ (D)	μ ₀₂₀ (D)	Q (D.Å)	ε/k (K)
O ¹² C ³² S	59,967	0,2028567 ^a	0,2037627 ^b	0,2035594 ^b	0,20390555 ^b	0,43411 ^{-7a}	0,715 ^c	0,704 ^c	0,693 ^c	-0,786 ^b	335 ^d
CO ₂	44,01	0,390219 ^e	-	-	-	1,3335 ^e	0	-	-	-3,70 ^f	1778

réf a: Wells et col. (83), réf b : Tolonen et col. (90), réf c : Tanaka et col. (85), réf d : Hirschfelder et col. (6)
réf e: Bailly et col. (81), réf f: Bouanich et Brodbeck (74), réf g: calculé à partir de Dymond(80)

Tableau III -13: Paramètres spectroscopiques utilisés pour le calcul de l'élargissement de OCS induit par CO₂.

L'élargissement collisionnel a donc été recalculé en ne considérant que la contribution de l'interaction électrostatique. Les résultats représentés sur cette même courbe confirment l'influence du terme de dispersion aux basses valeurs de J.

Dans un deuxième calcul, la partie isotrope a été modélisée en considérant un potentiel atome-atome dont les paramètres sont regroupés dans le tableau III -16. Les paramètres obtenus lors de l'ajustement à un potentiel de Lennard-Jones 6-n avec n>12 se trouvent dans ce même tableau.

couple	ε(K) ^a	σ(Å) ^a
O-O	51,804 ^a	3,00 ^a
C-C	71,79 ^a	3,11 ^a
S-S	158 ^b	3,70 ^b

réf. a: Bouanich (92), réf. b: Gray et Gubbins (84)

r _{1i} (Å) ^a	r _{2i} (Å) ^a
1,682	1,162
0,522	0
1,034	

réf. a: Bouanich et col. (88)

distances atome-centre de masse

couple	e _{ij} (erg.Å ⁶)	d _{ij} (erg.Å ¹²)
O-O	0,208.10 ⁻¹⁰	0,153.10 ⁻⁸
C-C	0,358.10 ⁻¹⁰	0,324.10 ⁻⁸
O-C	0,274.10 ⁻¹⁰	2,23.10 ⁻⁸
S-C	0,916.10 ⁻¹⁰	1,43.10 ⁻⁷
S-O	0,706.10 ⁻¹⁰	1,008.10 ⁻⁷

σ =	ε =	n
4,11	212,8	14,4

Les paramètres sont calculés par $e_{ij} = 4\sigma_{ij}^6\epsilon_{ij}$ et $d_{ij} = e_{ij} \cdot \sigma_{ij}^6$.

Tableau III -16: Paramètres utilisés pour le potentiel atome-atome pour OCS-CO₂.

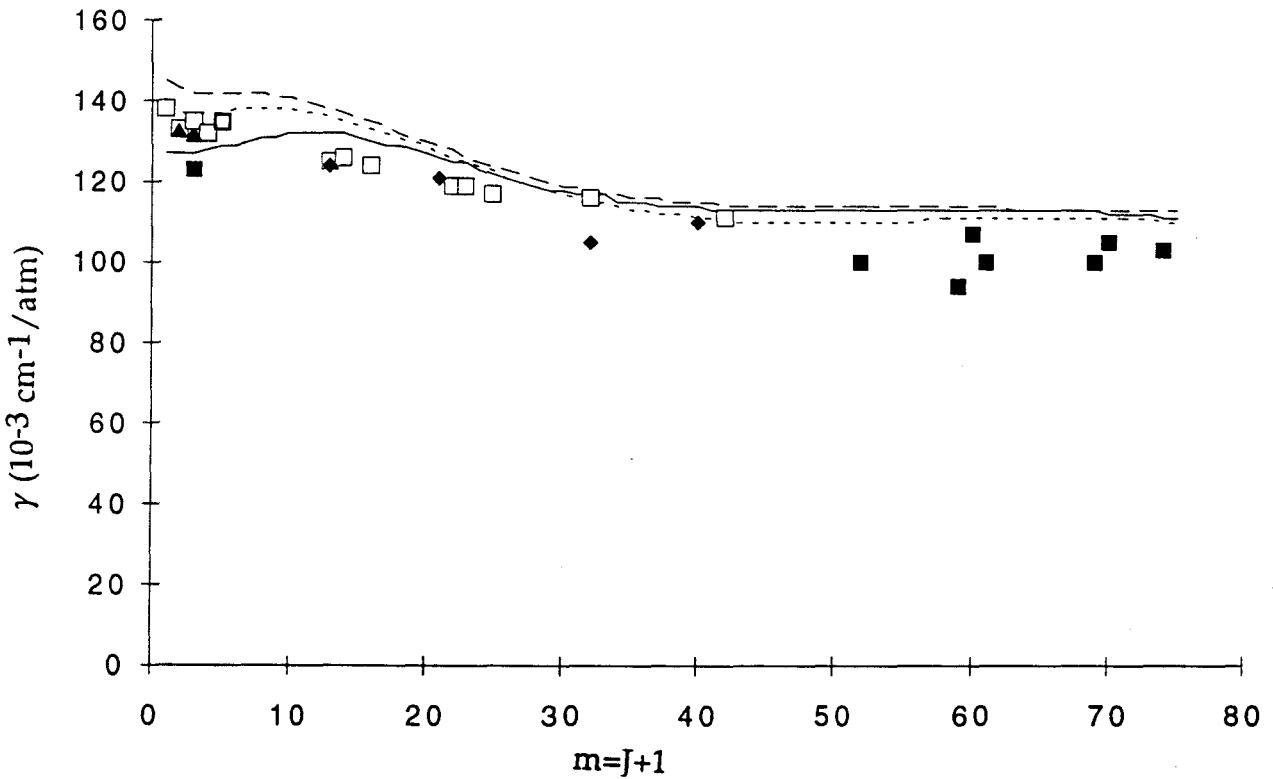


Figure III -29: Étude théorique de l'élargissement collisionnel de OCS induit par CO₂.

Le coefficient d'autoélargissement collisionnel de OCS induit par CO₂ $\gamma_{\text{OCS-CO}_2}$ ($10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) calculé est reporté en fonction de m ($m=J+1$ pour une branche R, $m=J$ pour une branche P) et comparé aux mesures.

■ : bande 02⁰⁰-00⁰⁰ (ce travail), ◆ bande 03¹⁰-00⁰⁰ (ce travail), ▲ microonde (Murphy et col. 63, Srivastava et col. 73), □ : bande 10⁰⁰-00⁰⁰ (Bouanich et col. 88)

— formalisme RB avec interactions électrostatiques,

- - - formalisme RB avec interactions électrostatiques + termes de dispersion,

- . - . - formalisme RB avec interactions électrostatiques + potentiel atome-atome,

Par comparaison avec le calcul précédent, les résultats sont représentés sur la courbe III -29 et montrent des valeurs légèrement meilleures pour les valeurs de m faibles (~ 0 à 10).

On peut donc considérer que les deux modèles de potentiel isotrope sont équivalents: ils conduisent tous les deux à des élargissements calculés dont l'allure en fonction de m correspond aux observations expérimentales mais dont les valeurs restent un peu trop fortes.

CONCLUSION

Un spectromètre à diode laser a été installé pour mesurer des largeurs et des intensités de raies. Son originalité réside dans le fait que la fréquence d'émission de la diode est stabilisée sur un mode de résonance d'une cavité Fabry-Pérot. Ses performances spectrales ont été analysées et nous avons justifié une représentation gaussienne pour le profil d'émission de la diode laser.

Nous avons décrit la séquence de mesure mise au point pour la détermination des paramètres de relaxation collisionnelle. Cette procédure expérimentale tient compte de phénomènes liés au mélange gazeux tels que des délais d'homogénéisation, des conditions de pression pour éviter une absorption trop importante, ainsi que des processus liés au caractère multimode et à la largeur spectrale de la diode laser. Pour ce dernier point, nous avons montré que la prise en compte d'une fonction d'appareil gaussienne n'entraînait pas de variations significatives des résultats.

Des mesures d'élargissement de la bande ν_2 de HCN induit par lui-même, par l'azote, l'hydrogène et l'argon et de OCS induit par CO_2 ont été présentés. A notre connaissance, des études concernant l'élargissement de HCN induit par lui-même, H_2 et l'argon n'ont jamais été publiées pour cette bande: les valeurs mesurées sont en bon accord avec les résultats existant pour d'autres bandes, elles montrent une légère dépendance vibrationnelle pour les partenaires HCN et l'argon. Nous avons également mesuré les intensités de quelques transitions. Elles sont en bon accord avec les résultats antérieurs. Par ailleurs, cette étude de la relaxation collisionnelle a été complétée par une étude de déplacements de fréquence induits par collisions.

L'interprétation théorique des résultats a été réalisée grâce aux deux formalismes "semi-classiques" d'Anderson, Tsao et Curnutte et principalement de Robert et Bonamy. Le potentiel d'interaction a été adapté pour chaque partenaire de collision grâce aux paramètres disponibles dans la littérature. Il a ainsi été possible de prédire la dépendance des paramètres de relaxation avec le nombre quantique de rotation.

Cette étude doit être complétée par les mesures concernant les transitions de plus faibles valeurs de J . On attachera plus d'importance aux études de déplacements de fréquence et de formes de raie, qui restent des domaines encore peu explorés. Concernant les formes de raies, il serait intéressant d'approfondir la possibilité d'une corrélation entre les collisions qui changent la vitesse et la dépendance en vitesse de la relaxation.

Bibliographie

- [1] Abramowitz M., Stegun I.A., "Handbook of Mathematical Functions", Dover Publications, New-York (1964)
- [2] Allen L., Eberly J.H., "Optical Resonance and Two Level Atoms", New York-Wiley (1975)
- [3] Anderson P.W., Phys. Rev. 76, 647 (1949)
- [4] Angot A., "Compléments de Mathématiques" Paris (1957)
- [5] Anselm N., Yamada K.M.T., Schieder R., Winnewisser G., J.Mol.Spectrosc. 161, 84 (1993)
- [6] Armstrong B.H., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. 7, 61 (1967)
- [7] Avan P., Cohen-Tannoudji C., J. Phys. B(Atom. Mol. Phys.) 10, 155 (1977)
- [8] Avetisov V.G., Nadezhdinskii A.I., Khusnutdinov A.N., Zyrianov M.V., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 49, 417 (1993)
- [9] Babay A., "Diplôme d'Etudes Approfondies", Lille (1993)
- [10] Bailly D., Farrenq R., Guelachvili G., Rosetti C., J. Mol. Spectrosc. 90, 74 (1981)
- [11] Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici V., Buffa G., Tarrini O., J. Chem. Phys. 76, 5271 (1982)
- [12] Bantegnie J.G., Thèse de Doctorat, Lille (1980)
- [13] Barchewitz P., "Spectroscopie atomique et moléculaire", Tome II, Masson (1972)
- [14] Ben Reuven, Phys. Rev. 145, 7 (1966)
- [15] Berman P.R., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. 12, 1331 (1972)
- [16] Besson J.M., Butler J.F., Calawa A.R., Paul W., Rediker R.H., Appl. Phys. Lett. 7, 206 (1965)
- [17] Bézard B., De Bergh C., Crisp D., Maillard J.P., Nature 345, 508 (1990)
- [18] Birnbaum G., Adv. Chem. Phys. 12, 487 (1967)
- [19] Blanquet G., Coupe P., Derie F., Walrand J., J. Mol. Spectrosc. 147, 543 (1991)
- [20] Blanquet G., Walrand J., Bouanich J.P., Appl. Opt. 29, 5366 (1990)
- [21] Bomse D.S., Stanton A.C., Silver J.A., Appl. Opt. 31, 718 (1992) et références citées

- [22] Bonamy J, Bonamy L., Robert D., J. Chem. Phys. **67**, 4441 (1977)
- [23] Bonamy J., Robert D., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **16**, 185 (1976)
- [24] Bonamy J., Robert D., Boulet C., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **31**, 23 (1984)
- [25] Bouanich J.P., Thèse de Doctorat, Université de Paris VI (1973)
- [26] Bouanich J.P., Can. J. Phys. **61**, 919 (1983)
- [27] Bouanich J.P., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **47**, 243 (1992)
- [28] Bouanich J.P., Blanquet G., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **40**, 205 (1988)
- [29] Bouanich J.P., Blanquet G., Walrand J. , J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **41**, 43 (1989)
- [30] Bouanich J.P., Boulet C., Blanquet G., Walrand J., Lambot D., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **46**, 317 (1991)
- [31] Bouanich J.P., Brodbeck C., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **14**, 141 (1974)
- [32] Bouanich J.P., Campers C., Blanquet G., Walrand J., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **39**, 353 (1988)
- [33] Bouanich J.P., Haeusler C., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **12**, 695 (1972)
- [34] Boulet C., Thèse de Doctorat, Université de Paris Sud-Orsay (1979)
- [35] Boulet C., Robert D., Galatry L., J. Chem. Phys. **65**, 5302 (1976)
- [36] Bragg S.L., Brault J.W., Smith W.H., Astrophys. J. **263**, 999 (1982)
- [37] Brodbeck C., Bouanich J.P., Jean-Louis A., Canad. J. Phys. **59**, 1434 (1981)
- [38] Broquier M., Picard-Bersellini A., Whitaker B.J., Green S., J.Chem.Phys. **84**, 2104 (1986)
- [39] Buckingham A.D., Adv. Chem. Phys. **12**, 107 (1967)
- [40] Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **31**, 521 (1984)
- [41] Butkov E., "Mathematical Physics", Addison-Wesley, New-York (1973)
- [42] Butler J.F., Calawa A.R., Harman T.C., Appl. Phys. Lett. **43**, 996 (1966a)

- [43] Butler J.F., Calawa A.R. "Physics of quantum electronics" Mac Graw Hill New York (1966b)
- [44] Charron M., Anderson T.G., Steinfeld J.I., J. Chem. Phys. **73**, 1494 (1980)
- [45] Chrétien H., "Calcul des combinaisons optiques", Librairie du Bac, Paris VII (1959)
- [46] Clar H.J., Schieder R., Winnewisser G., Yamada K.M.T., J.Mol.Struct. **190**, 447 (1988)
- [47] Coffey M.T., Mankin W.G., Cicerone R.J., Science **214**, 333 (1981)
- [48] Cohen J.B., Wilson E.B., J. Chem. Phys. **58**, 442 (1973)
- [49] Colmont J.M., J. Mol. Spectrosc. **114**, 298 (1985)
- [50] Combes M., Moroz V.I., Crovisier J., Encrenaz T., Bibring J.P., Grigoriev A.V., Sanko N.F., Coron N., Crifo J.F., Gispert R., Bockelee-Morvan D., Nikolsky Yu. V., Krasnopolsky V.A., Owen T., Emerich C., Lamarre J.M., Rocard F., Icarus **76**, 404 (1988)
- [51] Connes P., J. Physique **19**, 262 (1958)
- [52] Coulombe M.J., Pine A.S., Appl. Opt. **18**, 1505 (1979)
- [53] Coy S.L., J. Chem. Phys. **73**, 5531 (1980)
- [54] Crovisier J., Bockelee-Morvan D., "50th Meeting of Physical Chemistry", Mont Saint Odile, France (6-10 Septembre 1993)
- [55] Crutzen P.J., Geophys. Res. Lett. **3**, 73 (1976)
- [56] Davies P.B., Hamilton P.A., Johnson S.A., J. Opt. Soc. Am. **B2**, 794 (1985)
- [57] De Leeuw F.H., Dymanus A., Chem. Phys. Lett. **7**, 288 (1970)
- [58] Depannemaecker J.C., Lemaire J., J. Mol. Spectrosc. **128**, 350 (1988)
- [59] Derozier D., Thèse de Doctorat, Lille (1987), voir également Rohart et col. (87)
- [60] Despois D., Crovisier J., Bockelee-Morvan D., Schraml J., Forveille T., Gerard E., Astron. Astrophys. **160**, L11 (1986)
- [61] Dève H., Thèse de Doctorat, Lille (1983)
- [62] De Vreede J.P.M., Mehrotra S.C., Tal A., Dijkerman H.A., "7th Colloquium on high resolution spectroscopy", Reading U.K. (1981)
- [63] Dicke R.H., Phys. Rev. **89**, 472 (1953)

- [64] Drever R.W.P., Hall J.L., Kowalski F.V., Hough J., Ford G.M., Munley A.J., Ward H., Appl. Phys. B **31**, 97 (1983)
- [65] Dubs M., Günthard H.H., Appl. Opt. **17**, 3593 (1978)
- [66] Dymond J.H., Smith E.B., "The virial coefficients of pure gases and mixtures: a critical compilation", Clarendon Press, Oxford (1980)
- [67] Edwin R.P., Dudermel M.T., Lamare M., Appl. Opt. **17**, 1066 (1978)
- [68] Eng R.S., Calawa A.R., Harman T.C., Kelley P.L., Javan A., Appl. Phys. Lett. **21**, 303 (1972)
- [69] Eng R.S., Simpson C., Mantz A.W., Venkatesh C.G., Appl. Opt. **19**, 1973 (1980)
- [70] Fabry C., Perot A. J., Chem. Phys. **16**, 139 (1899)
- [71] Faddeyeva V.N., Terent'ev N.M. "Tables of the Probability Integral for Complex Argument", Pergamon Press Oxford (1961)
- [72] Fehér M., Rohrbacher A., Maier J.P., J. Chem. Phys. **98**, 316 (1993)
- [73] Flygare W.H., Benson R.C., Mol. Phys. **20**, 225 (1971)
- [74] Friedmann H., Kimel S., J. Chem. Phys. **43**, 3925 (1965)
- [75] Frost B.S., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **9**, 1001 (1976)
- [76] Galatry L., Phys. Rev. **122**, 1218 (1961)
- [77] Gautier D., Proc. Int. Workshop, Alpach, Austria, 16-19 September 1985, ESA SP-241 (December 85)
- [78] Georges A.T., Phys. Rev. **A21**, 2034 (1980)
- [79] Gilles J.C., Decaulne P., Pelegrin M., "Théorie et calcul des asservissements linéaires" Dunod, Paris (1971)
- [80] Giraud M., Robert D., Galatry L., C. R. Acad. Sc. Paris **272**, 1252 (1971)
- [81] Giraud M., Robert D., Galatry L., J. Chem. Phys. **59**, 2204 (1973)
- [82] Gordy W., Cook R.L., "Microwave Molecular Spectra Vol IX Part II: Chemical Applications of Spectroscopy", Interscience Publishers (1970)
- [83] Gray C.G., Gubbins K.E. "Theory of Molecular Fluids Vol.I: Fundamentals", Clarendon Press, Oxford (1984)
- [84] Green S., J. Chem. Phys. **62**, 2271 (1975)

- [85] Grossmann B.E., Browell E.V., J.Mol.Spectrosc. **136**, 264 (1989)
- [86] Haekel J., Mäder H., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **46**, 21 (1991)
- [87] Hall R.N., Fenner G.E., Kingsley J.D., Soltys T.J., Carlson R.O., Phys. Rev. Lett. **9**, 366 (1962)
- [88] Hamdouni A., Barbe A., Plateaux J.J., Langlois V., Dana V., Mandin J.Y., Badaoui M., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **50**, 247 (1993)
- [89] Hanel R., Conrath B., Flasar F.M., Kunde V., Maguire W., Pearl J., Pirraglia J., Samuelson R., Herath L., Allison M., Cruikshank D., Gautier D., Gierash P., Horn L., Koppany R., Ponnampalnam C., Science **212**, 192 (1981)
- [90] Hanst P.L., Spiller L.L., Watts D.M., Spence J.W., Miller M.F., JAPCA **25**, 1220 (1975)
- [91] Harries J.E., J. Opt. Soc. Am. **69**, 386 (1979)
- [92] Hastie D.R., Mackey G.I., Iguchi T., Ridley B.A., Schiff H.I.: Environ. Sci. Technol. **17**, 352A (1983)
- [93] Henry A., Valentin A., Margottin-Maclou M., Rachet F., J. Mol. Spectrosc. **166**, 41 (1994)
- [94] Herman R., Phys. Rev. **132**, 262 (1963)
- [95] Herman R., Wallis R.F., J. Chem. Phys. **23**, 637 (1955)
- [96] Herzberg G., "Molecular Spectra and Molecular Structure : Spectra of Diatomic Molecules", 2nd edition Van-Nostrand-Reinhold, Princeton New-Jersey (1950)
- [97] Hewitt P.L., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **16**, 499 (1976)
- [98] Hietanen J., Jolma K., Hornemann V.M., J. Mol. Spectrosc. **127**, 272 (1988)
- [99] Hietanen J., Kauppinen J., J. Mol. Phys. **42**, 411 (1988)
- [100] Hinkley E.D., Freed C., Phys. Rev. Lett. **23**, 277 (1969)
- [101] Hirota E., "High Resolution Spectroscopy of Transient Molecules", Springer-Verlag, Berlin (1985)
- [102] Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley, New York (1967)
- [103] Hui A.K., Armstrong B.H., Wray A.A., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **19**, 509 (1978)

- [104] Humlicek J., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **27**, 437 (1982)
- [105] Husson N., Chedin A., Scott N.A., Bailly D., Graner G., Lacombe N., Levy A. Rossetti C., Tarrago G., Camy-Peyret C., Flaud J.M., Bauer A., Colmont J.M. Monnanteuil N., Hilico J.C., Pierre G., Loete M., Champion J.P., Rothman L.S., Brown L.R., Orton G., Varanasi P., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Goldman A., Ann. Geophys **4**, 185 (1986)
- [106] Hyde G.E., Horning D.F., J. Chem. Phys. **20**, 647 (1952)
- [107] Jennings D.E., Appl. Opt. **19**, 2695 (1980)
- [108] Jennings D.E., Appl. Opt. **23**, 1300 (1984)
- [109] Jennings D.E., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **40**, 221 (1988)
- [110] Jennings D.E., Hillman J.J, Rev. Sci. Instrum. **48**, 1568 (1977)
- [111] Jorgensen V.G., Almlöf J., Gustafsson B., Larsson M., Siegbahn P., J. Chem. Phys **83**, 3034 (1985)
- [112] Kagann R.H., J. Mol. Spectrosc. **94**, 192 (1982)
- [113] Kaghat F., Thèse de Doctorat en préparation, université de Lille (1995)
- [114] Karp A.H., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **20**, 379 (1978)
- [115] Kielkopf J.F., J. Opt. Soc. Am. **63**, 987 (1973)
- [116] Kim K., King W.T., J. Chem. Phys. **71**, 1967 (1979)
- [117] Komasa J., Thakkar A.J., Mol. Phys. **78**, 1039 (1993)
- [118] Kuhn H., Phil. Mag. **18**, 987 (1934)
- [119] Lambot D., Thèse de Doctorat, Facultés univers. N.D. de la paix, Namur (1993)
- [120] Lambot D., Blanquet G., Walrand J., Bouanich J.P., J. Mol. Spectrosc. **150**, 164 (1991)
- [121] Leavitt R.P., J. Chem. Phys. **73**, 5432 (1980)
- [122] Legon A.C., Millen D.J., Rogers S.C., Proc. R. Soc. Lond. **A370**, 213 (1980)
- [123] Lellouch E., Encrenaz T., Combes F., Drossart P., Astron. Astrophys. **135**, 365 (1984)
- [124] Lemaire V., Diplôme d'Etudes Approfondies, Lille (1991)
- [125] Lemaire V., Lemoine B., Rohart F., J. Mol. Spectrosc. **161**, 253 (1993)

- [126] Lenz W., Z. Physik 80, 423 (1934)
- [127] London F., Trans. Far. Soc. 33, 8 (1937)
- [128] Looney J.P., Thèse de Doctorat, The Pennsylvania State University (1987)
- [129] Lorentz H.A., Proc. Amsterdam Acad. 8, 591 (1906)
- [130] Maki A.G., J. Phys. Chem. Ref. Data 3, 221 (1974)
- [131] Maki A.G., Wells J.S. "Wavenumber Calibration Tables from Heterodyne Frequency Measurements" NIST Special Publication 821 (1991)
- [132] Malathy Devi V., Benner D.C., Rinsland C.P., Smith M.A.H., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 48, 581 (1992)
- [133] Malathy Devi V., Das P.P., Bano A., Narahari Rao K., J. Mol. Spectrosc. 87, 578 (1981)
- [134] Mandin J.Y., Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris (1981)
- [135] Mandin J.Y., Dana V., Badaoui M., Barbe A., Hamdouni A., Plateaux J.J., J. Mol. Spectrosc. 164, 328 (1994)
- [136] Mankin W.G., Coffey M.T., Griffith D.W.T., Drayson S.R., Geophys. Res. Lett. 6, 853 (1979)"
- [137] Margenau H., Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939)
- [138] Maroulis P.J., Torres A.L., Brandy A.R., Geophys. Res. Lett. 4, 510 (1977)
- [139] Marten A., Gautier D., Owen T., Sanders D.B., Matthews H.E., Atreya S.K., Tilami R.P.J., Deane J.R., Astrophys. J. 406, 285 (1993)
- [140] Mattick A.T., Kurnit N.A., Javan A., Chem. Phys. Lett. 38, 176 (1976)
- [141] Mehrotra S.C., Mäder H., De Vreede J.P.M., Dijkerman H.A., Chem. Phys. 93, 115 (1985)
- [142] Murphy J.S., Boggs J.E., J. Chem. Phys. 49, 3333 (1968)
- [143] Nathan M.I., Dumcke W., Burns G., Dill F.H., Lasher G., Appl. Phys. Lett. 1, 62 (1962)
- [144] Nerf R.B., J. Mol. Spectrosc. 58, 479 (1975)
- [145] Nicolaisen H.W., Mäder H., Mol. Phys. 73, 349 (1991)
- [146] Nicolas C., Mantz A.W., Appl. Opt. 28, 4525 (1989)

- [147] Olivero J.J., Longbothum R.L., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **17**, 233 (1977)
- [148] Papoulis A., "Signal Analysis" Mac Graw Hill-New York (1988)
- [149] Partin D.L., Appl. Phys. Lett. **43**, 996 (1983)
- [150] Paubert G., Marten A., Rosolen C., Gautier D., Courtin R., 18th Annual Meeting of the Division for Planetary Sciences of the AAS, Paris (Nov 1986)
- [151] Pearl J., Hanel R., Kunde V., Maguire W., Fox K., Gupta S., Ponnampereuma C., Raulin F., Nature **280**, 755 (1979)
- [152] Petitprez D., Thèse de Doctorat, Lille (1991)
- [153] Physik instrumente, Guide Piezo Catalogue PZ36F (1990)
- [154] Pickett H.M., J. Chem. Phys. **73**, 6090 (1980)
- [155] Piggot M.T., Rank D.H., J. Chem. Phys. **26**, 384 (1957)
- [156] Pine A.S., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **50**, 149 (1993)
- [157] Pine A.S., Looney J.P., J.Chem. Phys. **96**, 1704 (1992)
- [158] Poulter K.F., Rodgers M.J., Nash P.J., Thompson Y.J., Perkin M.P., Vacuum **33**, 311 (1982)
- [159] Puerta J., Martin P., Appl. Opt. **20**, 3923 (1981)
- [160] Rajapakse Y., Wise H., J. Chem. Phys. **48**, 3361 (1968)
- [161] Raulin F., Mourey D., Toupance G., Origins Life **12**, 267 (1982)
- [162] Rautian S.G., Sobel'man I.I., Sov. Phys. Usp. **9**, 701 (1967)
- [163] Raynaud F., Diplôme d'Etudes Approfondies, Lille (1992)
- [164] Raynaud F., Lemoine B., Rohart F., J. Mol. Spectrosc. **168**, 584 (1994)
- [165] Reddy S.P., Ivancic W., Malathy Devi V., Baldacci A., Narahari Rao K., Mantz A.W., Eng R.S., Appl. Opt. **18**, 1350 (1979)
- [166] Reich M., Schieder R., Clar H.J., Winnewisser G., Appl. Opt. **26**, 130 (1986)
- [167] Reid J., Cassidy D.T., Menzies R.T., Appl. Opt. **21**, 3961 (1982)
- [168] Reid R.C., Sherwood T.K., "The properties of gases and liquids", Mac Graw-Hill, New-York (1966)

- [169] Restelli G., Cappellani F., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **33**, 459 (1985)
- [170] Reuter D., Jennings D.E., Brault J.W., J. Mol. Spectrosc. **115**, 294 (1986)
- [171] Rinsland C.P., Smith M.A.H., Rinsland P.L., Goldman A., Brault J.W., Stokes G.M., J. Geophys. Res. **87**, 11119 (1982)
- [172] Robert D., Bonamy J., J. Physique **10**, 923 (1979)
- [173] Robert D., Giraud M., Galatry L., J. Chem. Phys. **51**, 2192 (1969)
- [174] Rohart F., Derozier D., Legrand J., J. Chem. Phys. **87**, 5794 (1987)
- [175] Rohart F., Dève H., Macke B., Appl. Phys. **B39**, 19 (1986)
- [176] Rohart F., Macke B., Appl. Phys. **B26**, 23 (1981)
- [177] Rohart F., Mäder H., Nicolaisen H.W., J. Chem. Phys. **101**, 6475 (1994)
- [178] Rosenmann L., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Taine J., J. Chem. Phys. **88**, 2999 (1988)
- [179] Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A., Brown L.R., Toth R.A., Pickett H.M., Poynter R.L., Flaud J.M., Camy Peyret C., Barbe A., Husson N., Rinsland C.P., Smith M. A. H., Appl. Opt. **26**, 4058 (1987)
- [180] Rutman J., Thèse de Doctorat d'état, Paris VI (1972)
- [181] Rydbeck O.E.H., Hjalmarson in "Molecular Astrophysics State of the art and future directions" Diercksen G.H.F., Huerbner W.F., Langhoff P.W. Ed. , p.45 D. Reidel Publishing Company (1985)
- [182] Sams R.L., Fried A, Appl. Opt. **17**, 3552 (1987)
- [183] Samuelson R.E., Hanel R.A., Kunde V.G., Maguire W.C., Nature **292**, 688 (1981)
- [184] Schmidt C., Lambot D., Walrand J., Blanquet G., Bouanich J.P., J. Mol. Spectrosc. **151**, 292 (1992)
- [185] Schmidt C., Populaire J.C., Walrand J., Blanquet G., Bouanich J.P., J. Mol. Spectrosc. **158**, 423 (1993)
- [186] Schreier F., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **48**, 743 (1992)
- [187] Schurman M.J., Mantz W.A., SPIE High-Resolution Molecular Spectroscopy **2205**, 495 (1993)

- [188] Sergent-Rozey M., Nguyen-Van-Thanh, Rossi I., Bouanich J.P., J. Mol. Spectrosc. **142**, 182 (1990)
- [187] Smith A.M., Lehmann K.K., Klemperer W., J. Chem. Phys. **85**, 4958 (1986)
- [188] Smith M.A.H., Rinsland C.P., Fridovich B., Narahari Rao K., "Molecular Spectroscopy: modern Research Vol. III", Edité par K. Narahari Rao, Academic Press Inc (1985)
- [189] Smith M.A.H., Rinsland C.P., Malathy Devi V., Benner D.C., Spectrochimica Acta **48A**, 1257 (1992)
- [190] Smith M.A.H., Harvey G.A., Pellett G.L., J. Mol. Spectrosc. **105**, 105 (1984)
- [191] Smith M.A.H., Rinsland C.P., Russell J.M., EOS Trans. Amer. Geophys. Union **64**, 198 (1983)
- [192] Smith E.W., Giraud M., Cooper J., J. Chem. Phys. **65**, 1256 (1976)
- [193] Smith W.V., Sorokin P.P., "The laser" Mac Graw Hill-New York (1966)
- [194] Snyder L.E. in "(Sub)millimeter Astronomy", Shaver P.A., Kjær K. Ed., p.119, ESCO Conference and Workshop Proceedings **22** (1985)
- [195] Srivastava G.P., Gautam M.O., Kumar A., J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **6**, 743 (1973)
- [196] Steinberg G.N., Rev. Sci. Instrum. **50**, 1622 (1979)
- [197] Svelto O. "Principles of lasers" Plenum Press- New York and London (1989)
- [198] Tanaka K., Tanaka T., Suzuki I., J. Chem. Phys. **82**, 2835 (1985)
- [199] Thibault F., Boisssoles J., Le Doucen R., Bouanich J.P., Arcas Ph., Boulet C., J. Chem. Phys. **96**, 4945 (1992)
- [200] Thibault R.J., Maki A.G., Plyler E.K., J. Opt. Soc. Am. **53**, 1255 (1963)
- [201] Tipping R.H., Herman R.M., J. Quant. Radiat. Spectrosc. Trans. **10**, 881 (1970)
- [202] Tokunaga A.T., Knacke R.F., Ridgway S.T., Icarus **44**, 93 (1981)
- [203] Tolonen A.M., Horneman V.M., Alanko S., J. Mol. Spectrosc. **144**, 18 (1990)
- [204] Toth R.A., Appl. Opt. **23**, 1825 (1984)
- [205] Tsao C.J., Curnutte B., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. **2**, 41 (1962)
- [206] Valentin A., Nicolas C., Henry L., Mantz A.W., Appl. Opt. **26**, 41 (1987)

- [207] Vanek M.D., Wells J.S., Maki A.G., J. Mol. Spectrosc. 147, 398 (1991)
- [208] Varghese P.L., Hanson R.K., Appl. Opt. 23, 2376 (1984a)
- [209] Varghese P.L., Hanson R.K., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. 31, 545 (1984b)
- [210] Weisskopf V., Z. Physik 34, 1(1933)
- [211] Wells J.S., Petersen F.R., Maki A.G., J. Mol. Spectrosc. 98, 404 (1983)
- [212] Werle P., Slemr F., Gehrtz M., Bräuchle C., Appl. Opt. 28, 1638 (1989)
- [213] Whiting E.E., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans. 8, 1379 (1968)
- [214] Yung Y.L., Allen M., Pinto J.P., Astrophys. J. Suppl. Ser. 55, 465 (1984)

