

N° d'ordre : 1586

gen 203 04 055

THÈSE

présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Discipline : Lasers, Molécules et Rayonnement Atmosphérique

par

Fahd KAGHAT



**PROFILS DES TRANSITIONS MILLIMÉTRIQUES:
ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RÉVOLUE EN TEMPS
DU RÉTRÉCISSEMENT ET DE L'ASYMÉTRIE
LIÉS A LA DISTRIBUTION DES VITESSES MOLÉCULAIRES**

Soutenue le 2 Octobre 1995 devant la Commission d'Examen

Président	: M. P. GLORIEUX	Professeur, Université de Lille I
Rapporteurs	: M. C. BOULET	Professeur, Université de Paris-Sud
	: M. H. MÄDER	Professeur, Université de Kiel (Allemagne)
Examineur	: M. J. P. AMOUREUX	Professeur, Université de Lille I
Directeur de thèse	: M. F. ROHART	Professeur, Université de Lille I



A mes parents

A ma soeur

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'U.F.R. de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne. Je suis très reconnaissant envers Messieurs les Professeurs B. Macke et P. Glorieux, directeurs successifs, pour m'y avoir accueilli.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur le Professeur P. Glorieux de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et de présider le jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur C. Boulet, directeur du Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications de l'Université de Paris-Sud, et Monsieur le Professeur H. Mäder de l'Université de Kiel en Allemagne, qui ont accepté de rapporter sur ce travail. Je remercie également Monsieur le Professeur J-P. Amoureux de l'Université de Lille pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés sous la direction de Monsieur le Professeur F. Rohart. Je le remercie vivement de m'avoir fait bénéficier de sa compétence scientifique et de ses nombreux conseils. Je le remercie également pour sa patience et sa disponibilité à tous les instants.

Je remercie Monsieur J-M. Lapauw et les membres de son équipe pour l'aide efficace qu'ils ont apportée à la solution de nombreux problèmes électroniques.

Je tiens à remercier J. Zemmouri qui m'a été d'un grand soutien à plusieurs moments, M. Bouazaoui, N-E. Fettouhi, J-Y Gadat, M. Ibrahimi, S. Khrifi, V. Lechoeuche, E-M. Oumghar, S. Randoux, F. Raynaud, mes amis du bureau 333, M. Benatsou, G. Boulant, C. Sz waj, A. Zellagui et toute l'équipe du 3^{ème} étage pour leur sympathie et leur bonne humeur.

Je suis enfin très reconnaissant envers le personnel technique de l'U.F.R. qui a permis la réalisation pratique de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

<u>Introduction</u>	1
---------------------------	---

Chapitre premier

<p>Analyse de forme de raie: théorie de la dépendance en vitesse de la relaxation complexe</p>

Introduction.....	9
I- Analyse de forme de raie: historique et état des connaissances.....	10
I-1 Premières expériences réalisées.....	10
I-2 Autres travaux expérimentaux réalisés.....	11
I-2-1 Par Laser infrarouge à différence de fréquence.....	11
I-2-2 Par spectroscopie infrarouge à diode Laser.....	13
I-2-3 Par fluorescence optique induite par Laser.....	13
I-2-4 Par spectroscopie Raman.....	14
I-2-5 Par des techniques de transitoires cohérents.....	15
I-2-6 Liste des publications.....	16
II- Choix d'une technique expérimentale.....	18
III- Modélisation théorique de la forme de raie.....	20
III-1 Amortissement temporel du signal de précession optique.....	20
III-1-1 Les équations de Bloch-Maxwell pour une classe moléculaire de vitesse v_a	20
III-1-2 Moyenne des polarisations complexes sur toutes les vitesses.....	24
III-2 Modèles théoriques pour les taux de relaxation complexe $\tilde{\Gamma}(v_r)$ et $\tilde{\Gamma}(v_a)$	28
III-2-1 Dépendance du processus collisionnel par rapport à la vitesse relative des molécules partenaires.....	28
a/ Dépendance en vitesse relative de $\gamma(v_r)$ et $\eta(v_r)$	28
b/ Influence de la température.....	30
c/ Moyenne des taux complexes sur les vitesses relatives.....	31
III-2-2 Modèle de Berman-Pickett (BP).....	33
III-2-3 Modèle de dépendance linéaire en v_r et en v_a	38
III-2-4 Modèle quadratique.....	39
III-3 Interprétation.....	41
III-3-1 Absence de dépendance en vitesse.....	41
III-3-2 Dépendance en vitesse de la relaxation seule.....	42
III-3-3 Dépendance en vitesse des taux de déplacement de fréquence de raie.....	43
IV- Rétrécissement et asymétrie du profil: rôle de la masse relative des molécules partenaires et du type d'interaction.....	46
IV-1 Approche qualitative.....	46
IV-2 Approche numérique.....	47

Chapitre second

Technique de mesure et aspects expérimentaux

Introduction.....	53
I- Technique de mesure: précession optique induite par commutation Stark.....	54
I-1 Principe de la technique.....	54
I-2 Observation de la précession optique.....	56
II- Modélisation des conditions de l'expérience.....	58
II-1 Introduction.....	58
II-2 Equations de Bloch dans le formalisme de Feynman, Vernon et Hellwarth.....	59
II-2-1 Equation d'évolution de la matrice densité.....	59
II-2-2 Introduction du vecteur $r(t, v_z)$	61
II-2-3 Transformation des axes tournants.....	63
II-3 Approche matricielle de Jaynes.....	67
II-3-1 Présentation.....	67
II-3-2 Résolution de l'équation d'évolution de $R(t, v_z)$	68
II-4 Application à notre expérience.....	71
II-4-1 Mise en oeuvre.....	71
II-4-2 Etude numérique.....	75
II-4-3 Résultats.....	76
II-4-4 Conclusion.....	81
II-5 De la validité des approximations utilisées.....	82
II-5-1 Approximation de l'onde plane.....	83
II-5-2 Collisions moléculaires sur les parois.....	84
II-5-3 Approximation du milieu optiquement fin.....	86
III- Description du spectromètre millimétrique à transformée de Fourier.....	89
III-1 Cellule d'absorption.....	90
III-2 Introduction de gaz, pompage et mesure de pression.....	92
III-3 Influence de la transpiration thermique sur les mesures de pression.....	94
III-3-1 Présentation du phénomène.....	94
III-3-2 Modélisation théorique du phénomène.....	95
III-4 Refroidissement, stabilisation et mesure de la température.....	101
III-5 Génération, détection et traitement du signal.....	102
III-5-1 Sources hyperfréquences.....	102
a/ Asservissement en phase du klystron utilisé dans les expériences sur CH_3F	102
b/ Synchronisation de la diode Gunn utilisée dans les expériences sur $HC^{15}N$	104

c/ Analyse de la pureté spectrale de l'oscillateur Gunn utilisé.....	104
i/ Caractérisation des fluctuations de fréquence d'une source.....	106
ii/ Influence du bruit de fréquence sur la précession optique.....	111
iii/ Estimation expérimentale du bruit de fréquence de la diode Gunn.....	112
III-5-2 Modulation et détection.....	116
a/ Générateur d'impulsion Stark.....	116
b/ Détection et amplification du signal de sortie.....	116
III-5-3 Acquisition et traitement des données.....	117
a/ Traitement électronique.....	117
b/ Traitement informatique.....	118

Chapitre troisième

Présentation et discussion des résultats expérimentaux

Introduction.....	123
I- Présentation et généralités.....	123
I-1 Motivations du choix de HC^{15}N comme molécule absorbante.....	123
I-2 Synthèse chimique de HC^{15}N	124
I-3 Choix des perturbateurs.....	125
I-4 Quelques propriétés physiques et spectroscopiques des molécules étudiées.....	126
II- Etude du processus collisionnel dans le modèle de Voigt.....	128
II-1 Méthode de mesure des coefficients d'élargissement et de déplacement de fréquence.....	128
II-2 Les paramètres moyens de relaxation et de déplacement de fréquence.....	134
II-2-1 Présentation des résultats.....	134
II-2-2 Comparaison avec des travaux expérimentaux publiés.....	141
II-3 Discussion des résultats.....	146
II-3-1 Relaxation.....	146
II-3-2 Déplacement de fréquence.....	147
II-4 Conclusion.....	148
III Mise en évidence expérimentale d'une dépendance des processus collisionnels avec les vitesses moléculaires.....	149
III-1 Cas des taux de relaxation.....	149
III-1-1 Analyse des spectres des résidus.....	149
III-1-2 Analyse du taux moyen de relaxation relatif à la partie du signal postérieure à un délai t_d	154
III-2 Cas des taux de déplacement de fréquence.....	158

IV- Analyse du phénomène de dépendance des processus collisionnels avec les vitesses moléculaires dans le cadre du modèle quadratique.....	161
IV-1 Effet de la distribution des vitesses sur les taux de relaxation.....	161
IV-1-1 Résultats.....	161
IV-1-2 Discussion.....	168
IV-2 Effet de la distribution des vitesses sur les taux de déplacement de fréquence..	169
IV-2-1 Procédure de traitement.....	170
IV-2-2 Exemple d'application.....	173
IV-2-3 Résultats sur l'acide cyanhydrique.....	174
IV-2-4 Commentaire sur la précision.....	177
V- Etudes réalisées sur le fluorure de méthyle.....	178
VI- La dépendance en vitesse contribue-t-elle seule au rétrécissement observé?.....	181

Chapitre quatrième

<p><i>Approche théorique du caractère non Lorentzien des raies élargies par pression</i></p>
--

Introduction.....	189
I- Formulation théorique de l'élargissement et du déplacement de fréquence induit par pression.....	190
I-1 Principe de la méthode d'Anderson Tsao et Curnutte (ATC).....	190
I-2 Calcul perturbatif de la fonction d'interruption.....	194
I-3 Procédure de "cut-off".....	198
II- Calcul pour diverses forces intermoléculaires.....	199
II-1 Expression du potentiel intermoléculaire.....	199
II-2 Calcul explicite de $\text{Re}\{S_2(b, j_2, v_r)\}$	201
II-3 Calcul explicite de $\text{Im}\{S_2(b, j_2, v_r)\}$	206
II-4 Calcul explicite de la section efficace de collision.....	208
III- Mise en oeuvre de la théorie d'Anderson, Tsao, Curnutte et Frost.....	210
III-1 Programme de calcul numérique.....	210
III-2 Paramètres moléculaires.....	212
IV- Interprétation théorique dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse.....	215
IV-1 Cas classique $v_r = \bar{v}_r$	215
IV-2 Confrontation des résultats théoriques et expérimentaux.....	216
IV-2-1 Elargissement collisionnel de l'acide cyanhydrique.....	216
a/ Elargissement de HC^{15}N induit par les gaz rares.....	218
b/ Elargissement de HC^{15}N induit par les gaz diatomiques.....	223
i/ Couples $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{N}_2$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{O}_2$	224

ii/ Couples HC ¹⁵ N/H ₂ et HC ¹⁵ N/D ₂	225
c/ Elargissement de HC ¹⁵ N induit par les gaz polaires HC ¹⁴ N, CH ₃ F et CH ₃ Br.....	226
d/ Influence du “cut-off”	228
e/ Conclusion.....	229
IV-2-2 Déplacement de fréquence de raie de l’acide cyanhydrique perturbé par les gaz diatomiques et les gaz polaires.....	229
IV-2-3 Calcul théorique des taux d’élargissement et de déplacement de fréquence de fluorure de méthyle.....	234
V- Modélisation théorique de l’effet de la distribution des vitesses moléculaires sur la relaxation complexe.....	238
V-1 Dépendance des taux de relaxation avec les vitesses relatives des deux partenaires.....	238
V-1-1 Gaz rares.....	238
V-1-2 Gaz polaires.....	241
V-2 Dépendance des taux de relaxation avec les vitesses absolues des molécules actives.....	243
Présentation et discussion des résultats.....	243
V-3 Dépendance des taux de déplacement avec les vitesses relatives.....	252
V-4 Dépendance des taux de déplacement avec les vitesses absolues.....	254
VI- Mécanismes de rétrécissement couplés à la dépendance en vitesse.....	261
VI-1 Modélisation du rétrécissement par le mouvement de Dicke.....	262
VI-2 Indiscernabilité des processus de rétrécissement.....	264
VI-3 Mise en évidence d’un rétrécissement par le mouvement à partir d’un calcul de diffusion moléculaire.....	266
 <u>Conclusion</u>	 273
 <u>Bibliographie</u>	 279
 <u>Annexe</u>	
Résultats expérimentaux relatifs à la transition J=0→1 de HC ¹⁵ N en présence de différents perturbateurs.....	287

Introduction

Les apports de la spectroscopie sont nécessaires pour l'interprétation des spectres d'absorption ou d'émission atmosphériques enregistrés à l'aide de spectromètres embarqués sur sondes spatiales ou obtenus à partir du sol. En plus des mesures fines des fréquences de transitions moléculaires et des intensités des raies d'absorption, le dépouillement des observations nécessite une étude précise en laboratoire des profils de raies caractérisés par leurs formes, leurs largeurs collisionnelles et leurs déplacements de fréquence induits par pression. Ces paramètres relatifs aux raies d'absorption sont également un outil précieux pour la compréhension des processus d'interactions intermoléculaires.

Les différents types de profils de raies couramment rencontrés en spectroscopie moléculaire sont liés aux processus d'élargissement affectant les spectres d'absorption observés. Un premier effet est l'élargissement collisionnel qui, dans le cadre de l'approximation d'impact, se traduit par une forme de raie de Lorentz dont la largeur à mi-hauteur varie linéairement avec la pression du gaz. Celle-ci dépend également de la température, de la nature de la molécule et de la transition considérée. Un autre mécanisme d'élargissement des raies est lié à l'effet Doppler qui conduit à un profil Gaussien dont la largeur dépend de la température, de la masse de la molécule et de la fréquence de transition. Le profil de Voigt résulte de l'effet combiné de ces deux processus; il s'exprime par le produit de convolution de la Lorentzienne liée aux collisions et de la Gaussienne relative à l'effet Doppler.

Une analyse plus précise des formes de raies montre que les collisions moléculaires peuvent se traduire également par un changement de la forme de raie dû au rétrécissement par le mouvement prédit par Dicke {1953}. Ce processus est lié aux collisions faibles avec changement de vitesse et est plus marqué en présence d'un effet Doppler important. Le profil de Galatry {1961} est habituellement utilisé pour modéliser les formes de raies affectées par ce type de rétrécissement.

Par ailleurs, la forme de Lorentz s'explique en considérant un taux de relaxation moléculaire moyen, c'est à dire un même processus de relaxation pour toutes les molécules

actives. Ceci revient à négliger le rôle de la distribution des vitesses moléculaires sur les taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par pression {Anderson 1949}. En réalité, même dans un modèle de collisions fortes, ces taux dépendent de la vitesse relative des molécules partenaires {Berman 1972}, et donc de la vitesse absolue des molécules actives. Le processus de relaxation induit par collision n'est alors pas équiprobable pour chacune des classes de vitesse. Le profil de raie global résulte d'une superposition de formes de raies Lorentziennes dont chacune correspond à une classe de vitesse donnée; il peut alors présenter un écart par rapport au profil de Lorentz. En présence d'effet Doppler, on est alors conduit à un "profil de Voigt dépendant des vitesses".

Avec le développement de spectromètres à très haute résolution, la compréhension des mécanismes physiques qui induisent des distorsions de formes de raies par rapport aux profils usuels fait actuellement l'objet d'un intérêt croissant. L'étude expérimentale et la modélisation théorique des profils de raies sont devenues des sujets privilégiés de la spectroscopie moléculaire. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude sur le rétrécissement et l'asymétrie des profils de raies causés par l'influence de la distribution des vitesses moléculaires sur l'efficacité des collisions.

Pour étudier ces processus, nous utilisons une méthode de transitoires cohérents induits par commutation Stark. La technique de précession optique offre de nombreux avantages par comparaison avec les observations usuelles en fonction de la fréquence. Outre sa très grande sensibilité, atout déterminant pour des expériences à très basses températures, cette méthode conduit à une interprétation naturelle des processus de relaxation en permettant de suivre l'évolution temporelle de la polarisation induite à la suite d'une impulsion électromagnétique quasi-résonante.

Nous avons ainsi réalisé une étude très complète en utilisant une grande variété de partenaires de collision. L'asymétrie du profil de raie induite par l'effet de la distribution des vitesses sur les taux de déplacement est mise en évidence pour la première fois par

spectroscopie en temps résolu. De plus, nous sommes arrivé à une très bonne modélisation des signaux observés; leur interprétation nous a cependant conduit à montrer que ces processus de dépendance en vitesse peuvent apparaître simultanément avec l'effet Dicke.

Le plan que nous avons adopté pour présenter ce travail est le suivant.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré, en grande partie, à la modélisation théorique des effets de la distribution des vitesses sur les profils de raies. Après avoir présenté un aperçu sur les études antérieures relatives à ces effets, nous justifions les motivations du choix de la technique expérimentale utilisée. Nous présentons ensuite le modèle phénoménologique qui a été établi pour décrire la dépendance des taux de collision avec les vitesses absolues des molécules actives. Enfin, nous analysons le rôle important du rapport des masses des molécules partenaires et des types d'interactions moléculaires, ce qui permet un choix judicieux des partenaires de collision (légers, lourds, non polaires, polaires).

Les aspects expérimentaux de cette étude sont détaillés dans le second chapitre. Celui-ci débute par la description de la technique de mesure retenue dont la robustesse est établie à partir d'une modélisation numérique des conditions de l'expérience: nous analysons, plus spécifiquement, l'influence de la saturation de la transition, de la durée d'impulsion et de l'effet Stark sur la forme des signaux transitoires. Nous présentons ensuite les principales caractéristiques du spectromètre millimétrique à transformée de Fourier qui nous a permis de mesurer avec précision les différents coefficients d'élargissement et de déplacement de fréquence de raie et leur dépendance en température.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux relatifs à la relaxation collisionnelle de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N à 86 GHz en présence de divers partenaires de collision (atomes de gaz rares, molécules diatomiques non polaires, molécules polaires) dans l'intervalle de température [130-300] Kelvin. Les mesures des coefficients moyens d'élargissement et de déplacement de fréquence, obtenus dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse, sont présentées et, le cas échéant, comparées aux valeurs publiées

dans la littérature. Le phénomène de dépendance en vitesse des processus collisionnels est ensuite mis en évidence et analysé dans le cadre du modèle phénoménologique que nous avons adopté: en particulier, nous rapportons les premières mises en évidence, dans le domaine temporel, de la dépendance des taux de déplacement de fréquence de raie avec les vitesses moléculaires.

L'analyse de la cohérence entre les effets de dépendance en vitesse observés et l'évolution des taux de collision avec la température nous amène à effectuer une étude théorique plus approfondie. Il s'agit principalement de préciser théoriquement comment évoluent les taux de relaxation et de déplacement de fréquence avec les vitesses relatives des partenaires de collision et les vitesses absolues des molécules actives. Cette partie est développée dans le dernier chapitre de ce mémoire. Nous commençons par décrire le formalisme d'Anderson, Tsao, Curnutte et Frost utilisé pour la mise en oeuvre du programme de calcul numérique. Les résultats numériques sont ensuite détaillés et confrontés aux résultats expérimentaux. Enfin, cette analyse combinée à un calcul de diffusion moléculaire, nous permet de spécifier les conditions dans lesquelles le mécanisme de dépendance en vitesse se trouve couplé au rétrécissement par le mouvement de Dicke.

Chapitre premier

*Analyse de forme de raie:
théorie de la dépendance en vitesse de la relaxation
complexe*

Introduction

En spectroscopie résolue dans le temps, les techniques des transitoires cohérents, qui utilisent des méthodes d'absorption pulsée, permettent l'observation de signaux transitoires pour des systèmes atomiques ou moléculaires en phase gazeuse. Dans l'approche la plus simple, où la distribution Maxwellienne des vitesses moléculaires est négligée, l'amortissement de ces signaux transitoires induit par collisions se présente sous une forme purement exponentielle dont la constante de temps est liée au taux moyen de la relaxation collisionnelle des cohérences ou des populations. Dans le cas d'une précession optique en onde plane progressive, le taux γ qui décrit phénoménologiquement la décroissance de la polarisation induite est tel que $\gamma = 1/T_2 = 2\pi \Delta\nu_{1/2}$ où T_2 est le temps de relaxation des cohérences et $\Delta\nu_{1/2}$ l'élargissement induit par pression (HWHM). Cet élargissement homogène se traduit, dans un modèle de collisions fortes, par une forme de Lorentz et nécessite que les taux de collision soient indépendants de la vitesse. L'effet Doppler conduit à un amortissement supplémentaire du signal transitoire qui, en absence de collisions, entraîne une forme Gaussienne de la raie moléculaire. Quand ces deux mécanismes d'élargissement: élargissement par pression (homogène) et élargissement Doppler (inhomogène) contribuent significativement à la largeur de raie, la forme de raie est décrite par la convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne, ce qui donne un profil de Voigt.

Plusieurs analyses de forme de raie ont été menées en se référant au profil de Voigt qui néglige les corrélations entre la distribution des vitesses moléculaires et l'efficacité de collision, mais de nombreuses études ont mis en évidence des formes de raies qui s'écartent de ce modèle. Deux mécanismes permettent d'expliquer ces écarts:

i/ les collisions avec changement de vitesse sans perte de cohérence: elles peuvent entraîner un effet de rétrécissement de la forme de raie (Dicke narrowing).

ii/ la dépendance des taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par collision avec la vitesse absolue des molécules actives {Mizushima 1967; Coy 1980; Pickett 1980}.

Ceci est une conséquence du fait que les taux de relaxation (déplacement de fréquence)

dépendent généralement de la vitesse relative des molécules partenaires. Cet effet conduit également à un rétrécissement, voir à une asymétrie du profil. Il est fortement corrélé avec le rapport des masses des partenaires de collision et dépend du type d'interaction collisionnelle.

Dans ce chapitre, Nous commençons par une présentation bibliographique assez exhaustive pour situer le travail présenté ici par rapport aux autres travaux qui lui sont plus au moins liés. Nous nous restreindrons aux études expérimentales relatives à l'analyse de la dépendance en vitesse de la relaxation complexe* par différentes techniques et dans différents domaines spectraux. En seconde partie, nous présentons un traitement théorique et physique de ce phénomène en rappelant brièvement les aspects généraux utilisés pour la description de l'émission transitoire d'un système moléculaire excité de façon cohérente. Nous mettons d'abord en relief les grandes lignes des théories antérieures. Nous présentons ensuite un profil de raie qui suppose une dépendance quadratique de la relaxation et du déplacement de fréquence induits par collision par rapport à la vitesse absolue des molécules actives {Rohart et al. 1994}. Ce modèle nous a permis l'interprétation des signaux temporels observés par une simple fonction analytique qui représente la transformée de Fourier du profil de raie correspondant. Enfin, l'accent sera mis sur la corrélation de ces effets de dépendance en vitesse avec les masses des molécules partenaires et le type d'interaction collisionnelle.

I- Analyse de forme de raie: historique et état des connaissances

I-1 Premières expériences réalisées

A notre connaissance, la première étude expérimentale publiée sur les effets de dépendance en vitesse de la section efficace d'élargissement est celle effectuée par l'équipe de Javan {Mattick et al. 1973} à l'aide d'un laser N_2O sur la transition infrarouge ν_2 de NH_3 auto-perturbé et NH_3 en collision avec le xénon. Les auteurs ont utilisé une méthode de

* La partie réelle du taux de relaxation complexe est liée à l'élargissement et la partie imaginaire au déplacement de fréquence induit par collision.

double irradiation pour sonder les différentes classes de vitesse du profil Doppler par une technique de lamb dip.

D'un autre côté, Grossman et al. {1977} ont observé des effets de dépendance en vitesse des processus collisionnels relatifs à certaines transitions infrarouges de $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ (vers $9.66 \mu\text{m}$) en excitant sélectivement les différents groupes de vitesse à partir d'une technique d'écho de photons.

En spectroscopie micro-onde, les premières études expérimentales se sont axées principalement sur la molécule OCS. Luijendijk {1977} a analysé l'écart au profil Lorentzien, lié à la dépendance en vitesse de la relaxation, pour la raie d'absorption de la transition $J=1 \rightarrow 2$ de OCS élargie par collision. Par ailleurs, à partir d'expériences réalisées en régime transitoire, Coy {1980} dont le travail est de pionnier fut le premier à étudier la dépendance en vitesse de la relaxation à partir d'une analyse du comportement non exponentiel de la décroissance collisionnelle des signaux d'émission. Il rapporta les résultats expérimentaux relatifs aux transitions $J=0 \rightarrow 1$ et $J=1 \rightarrow 2$ de OCS.

Ces premières mises en évidence expérimentale ont suscité un engouement particulier dans le domaine de la spectroscopie moléculaire et atomique et depuis, nombre d'études ont vu le jour par différentes techniques.

1-2 Autres travaux expérimentaux réalisés

1-2-1 Par Laser infrarouge à différence de fréquence

En utilisant un spectromètre Laser à différence de fréquence, Pine {1980} avait étudié les effets de rétrécissement collisionnel de raie sur la bande fondamentale ($v=K=0$) de HF perturbé par le néon et l'argon. Il a observé de faibles asymétries liées à la corrélation statistique entre les collisions avec changement de vitesse et les collisions avec changement

d'état interne des molécules. Le rétrécissement sur HF était plus évident pour le néon, alors que les asymétries étaient plus prononcées pour l'argon pour lequel les déplacements de fréquence induits par pression sont plus importants. Ces asymétries ont été modélisées par le profil de Galatry {1961} associé aux collisions douces ainsi que le profil de Rautian et Sobel'man {1967} décrivant les collisions dures.

L'étude de l'élargissement collisionnel de la bande fondamentale ($v=1 \leftarrow 0$) de HF et HCl induit par l'azote et l'air {Pine et Looney 1987} avait montré les mêmes effets d'asymétrie particulièrement pour les grandes valeurs de J lorsque les déplacements de fréquence induits par pression sont comparables ou même plus grands que les largeurs de raie.

Dans une étude sur le couple HF ($v=1 \leftarrow 0$)/Ar, publiée récemment par Pine {1994}, les asymétries observées sur les formes de raie ont été modélisées par les profils "corrélés" de Galatry ou "partiellement corrélés" de Rautian et Sobel'man. Ces modèles incluent l'effet de corrélation statistique entre les collisions avec changement de vitesse et les collisions qui perturbent la structure interne des molécules.

Peu après cette publication, Domenech et al. {1995} rapportent des résultats expérimentaux sur les formes de raie pour quelques transitions de la même bande fondamentale de HF en présence de l'hélium et du krypton comme gaz tampons. Dans ce travail, les auteurs ont analysé les raies mesurées en utilisant des profils de rétrécissement collisionnel (collisions douces ou collisions dures) aussi bien que le profil de Voigt généralisé qui prend en compte la dépendance des taux de collision avec les vitesses moléculaires. Pour le couple HF/He (perturbateur très léger), les raies observées sont symétriques et les déplacements de fréquence induits par pression sont quasi-nuls. Les formes de raie ont été bien modélisée par le profil "non corrélé" de Galatry pour lequel on considère que les collisions avec changement de vitesse sont statistiquement indépendantes des collisions avec changement d'état. Pour la paire HF/Ar (perturbateur lourd), les raies sont

fortement déplacées et les asymétries observées ont été attribuées aux corrélations entre les collisions avec changement de vitesse et celles avec changement d'état.

1-2-2 Par spectroscopie infrarouge à diode Laser

Des effets de rétrécissement par le mouvement ont été observés par Varghese et Hanson {1984} sur la bande fondamentale ν_1 de HCN élargie par N_2 et Ar. Des mesures de paramètres de rétrécissement collisionnel, déduites du profil de Galatry, sont reportées pour la première fois pour un ensemble de raies d'absorption de HCN. Elles mettent en évidence une quasi-absence des effets de corrélation entre les collisions qui perturbent l'état de translation de la molécule et celles qui perturbent sa structure quantique interne. Les valeurs moyennes des coefficients de rétrécissement collisionnel de HCN en présence de N_2 et Ar à 300 K étaient 2.6 ± 0.35 MHz/Torr et 1.2 ± 0.3 MHz/Torr respectivement.

A l'aide d'un spectromètre à diode Laser accordable, Bouanich et al. {1991} avait effectué une analyse de forme de raie sur la bande ν_5 de C_2H_2 en présence de l'hélium et du krypton. Ils avaient montré que des écarts au profil de Voigt proviennent principalement pour C_2H_2/He d'une réduction de la distribution Doppler associée aux collisions avec changement de vitesse, alors que les déviations observées pour le couple C_2H_2/Kr ont été expliquées par l'effet de dépendance des taux de relaxation collisionnelle avec les vitesses moléculaires.

1-2-3 Par fluorescence optique induite par Laser

Par une technique de fluorescence Laser, les spectres d'émission atomique du calcium (vers 422.7 nm) perturbé par les gaz rares à basse densité ont révélés un mécanisme d'élargissement collisionnel dépendant de la vitesse {Shannon et al. 1986}. Deux composantes indépendantes d'asymétrie ont été identifiées: une asymétrie au centre de la raie liée aux corrélations entre les vitesses des atomes émissifs et les taux d'élargissement collisionnel et une asymétrie aux ailes due à l'invalidité de l'approximation d'impact.

Chan et Gelwachs {1992} se sont intéressés aux asymétries des profils d'émission de Sr induites par les corrélations entre les vitesses atomiques et l'interaction collisionnelle. Ils ont montré que de telles asymétries tendent à croître linéairement avec les pressions des gaz rares (Ar, Kr, Xe) dans l'intervalle 0-600 Torr, alors que pour l'hélium et le néon comme gaz perturbateurs, les raies restent symétriques sur tout l'intervalle de pression étudié.

1-2-4 Par spectroscopie Raman

Farrow et al. {1989} ont réalisé des expériences de spectroscopie Raman à haute résolution sur les transitions de la branche Q de H₂ dilué dans un perturbateur lourd (Ar). Ils ont observé des caractères non-Lorentziens asymétriques en régime d'impact lorsque l'élargissement Doppler est négligeable comparé à l'élargissement collisionnel. Cette étude avait également montré pour la première fois un écart à la loi linéaire usuelle de variation de la largeur de raie par rapport à la concentration du gaz perturbateur. Ces effets ont été interprétés dans le cadre d'un modèle de profil inhomogène prenant en compte la dépendance des déplacements de fréquence de raie par rapport à la vitesse absolue des molécules actives H₂ ainsi que l'effet de rétrécissement induit par les collisions avec changement de vitesse.

Robert et al. {1993} ont réanalysé l'ensemble de ces caractères (asymétrie, non linéarité) en proposant une approche plus générale incluant le rôle de trois types de collisions: les collisions avec changement de vitesse, les collisions avec changement de phase et les collisions avec changement simultané de vitesse et de phase.

Des expériences réalisées par Berger et al. {1994} sur la transition Q(1) de H₂ auto-perturbé et H₂ perturbé par le néon, l'argon et le xénon ont mis en évidence un comportement non linéaire des déplacements de fréquence de raie induits par collision par rapport à la concentration du gaz étranger. Cette déviation a été interprétée en terme d'asymétrie de profil de raie liée à la dépendance en vitesse des taux de déplacement.

Duggan et al. {1995} ont analysé les formes de raies infrarouge de CO perturbé par l'hélium, le xénon et l'azote à partir d'un modèle basé sur la théorie de Robert et al. {1993}. Ils ont mis en évidence une forte sensibilité du système CO/Xe à la dépendance en vitesse de la relaxation. Un modèle de potentiel intermoléculaire en r^{-6} est apparu le plus approprié pour interpréter correctement les données expérimentales obtenues.

1-2-5 Par des techniques de transitoires cohérents

A l'aide d'un spectromètre micro-onde à transformée de Fourier, Haekel et Mäder {1991} ont repris systématiquement le travail de Coy {1980} et ont étudié l'effet de la distribution des vitesses sur la relaxation des cohérences de la transition $J=1 \rightarrow 2$ de OCS. Dans ce même travail, les auteurs ont étudié également la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HCCF et le doublet $l=1$ de la transition $J=9$ de $HC^{15}N$. Dans un article postérieur, Nicolaisen et Mäder {1991} ont rapporté des résultats expérimentaux sur la dépendance en vitesse de la relaxation collisionnelle de la transition rotationnelle $J=0 \rightarrow 1$ de N_2O .

Signalons enfin le travail récent de Rohart et al. {1994} réalisé sur la transition rotationnelle $J=1 \rightarrow 2$, $K=1$ de CH_3F avec divers partenaires de collision. Utilisant une technique de régime transitoire induit par commutation Stark, ils ont observé des écarts au profil de Voigt liés à la fois à la dépendance en vitesse des taux de relaxation et à des collisions avec changement de vitesse. Ce résultat confirme les prévisions théoriques de Looney {1987} qui avait montré que 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 et qui, en première approximation, sont indiscernables à partir d'une simple analyse expérimentale de la forme de raie ou du signal transitoire.

I-2-6 Liste des publications

<i>Auteurs</i>	<i>Année de publication</i>	<i>Technique expérimentale</i>	<i>Gaz actif</i>	<i>Gaz tampons</i>
Mattick et al.	1973	Double résonance, domaine infrarouge	NH ₃	Xe, NH ₃
Luijendijk	1977	mesure de forme de raie, domaine mw	OCS	OCS
Grossman et al.	1977	échos de photons domaine infrarouge	CH ₃ F	CH ₃ F
Coy	1980	émission transitoire, commutation Stark, domaine mw	OCS	OCS
Burns et Coy	1984	émission transitoire, commutation Stark, domaine mw	OCS	He, Ar
Varghese et Hanson	1984	mesure de forme de raie, domaine infrarouge	HCN	Ar, N ₂
Harris et al.	1984	fluorescence induite par Laser	Ca	Kr
Fraser et Coy	1985	émission transitoire, commutation Stark, domaine mw	¹⁵ N ₂ O	¹⁵ N ₂ O
Shannon et al.	1986	fluorescence induite par Laser	Ca	Kr
Pine et Looney	1987	mesure de forme de raie, domaine infrarouge	HF	He, Kr
Farrow et al.	1989	spectroscopie Raman	H ₂	Ar
Bouanich et al.	1991	mesure de forme de raie, domaine infrarouge	C ₂ H ₂	He, Kr
Nicolaisen et Mäder	1991	émission transitoire, commutation de puissance, domaine mw	¹⁵ N ₂ O	He, Ne, Ar, Kr, Xe, N ₂ , O ₂ , ¹⁵ N ₂ O, air

Tableau (1-1)

<i>Auteurs</i>	<i>Année de publication</i>	<i>Technique expérimentale</i>	<i>Gaz actif</i>	<i>Gaz tampons</i>
Haekel et Mäder	1991	émission transitoire, commutation de puissance, domaine mw	OCS HCCF	OCS HCCF
Chan et Gelbwachs	1992	fluorescence induite par Laser	Sr	He, Ne, Ar, Kr, Xe
Berger et al.	1994	Spectroscopie Raman	H ₂	H ₂ , Ne, Ar, Xe
Pine	1994	mesure de forme de raie, domaine infrarouge	HF	Ar
Rohart et al.	1994	émission transitoire, commutation Stark, domaine mm	CH ₃ F	He, Ar, Xe, H ₂ , D ₂ , N ₂ , O ₂
Duggan et al.	1995	mesure de forme de raie, domaine infrarouge	CO	He, Xe, N ₂
Domenech et al.	1995	mesure de forme de raie, domaine infrarouge	HF	He, Kr
Buffa et al.	1995	mesure de forme de raie, domaine mm	CH ₃ I	CH ₃ I
Vasilenko et al.	1995	échos de photons, domaine infrarouge	SF ₆	He, Xe

Tableau (1-1) {suite}

Principales études expérimentales (publiées) liées à l'analyse de forme de raie: effet de dépendance en vitesse des taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par collision éventuellement corrélé avec le processus de rétrécissement par le mouvement.

II- Choix d'une technique expérimentale

Pour étudier le rôle de la distribution des vitesses moléculaires sur les taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par collision et donc sur la forme des raies d'absorption, nous utilisons une technique de spectroscopie résolue dans le temps (la précession optique) qui apparaît bien adaptée à ce type d'étude. Dans cette méthode, une forte polarisation est préparée dans le gaz en mettant transitoirement la transition étudiée en résonance avec un champ électromagnétique très fortement saturant (impulsion $\pi/2$), la cohérence induite est ensuite responsable d'une émission libre à la fréquence de la raie. La figure (1-1) montre un exemple expérimentale de signal de précession optique* obtenu sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N en collision avec le xénon à une température de 137 Kelvin.

L'observation des phénomènes par cette technique de régime transitoire permet une interprétation naturelle des processus. Le signal de précession optique étant proportionnel à la fonction d'auto-corrélation de la polarisation induite à la suite de l'impulsion $\pi/2$, il sera possible de suivre l'évolution temporelle de la cohérence du gaz. Si les effets d'élargissement par pression et d'élargissement Doppler sont considérés comme statistiquement décorrélés, la fonction de corrélation est simplement le produit des deux fonctions de corrélation relatives à chacun des processus séparément. En l'absence de dépendance en vitesse, la fonction de corrélation représentant la relaxation est une pure exponentielle décroissante dans le temps. En revanche, lorsque les collisions qui détruisent la cohérence induite dans le gaz sont caractérisées par des taux dépendants des vitesses moléculaires, le comportement du signal est un moyen sensible qui permet de suivre "l'histoire" de cette cohérence. En fait, les taux de relaxation et de déplacement de fréquence sont, respectivement, des fonctions croissante et décroissante de la vitesse relative des partenaires de collision de sorte que les molécules les plus lentes émettent un champ pendant une durée plus longue et à une fréquence différente

* L'amplitude initiale du signal, correspondant au maximum de nutation à l'issue de l'impulsion $\pi/2$, n'est pas donnée par l'enveloppe du signal de précession optique. Cette amplitude est importante par rapport à celle de la première oscillation (fin de la première période). Cet effet est dû à une perte d'efficacité liée à l'échantillonnage: La fréquence d'échantillonnage n'est que de 100 MHz, alors que la fréquence du signal de précession optique est de ≈ 10.5 MHz.

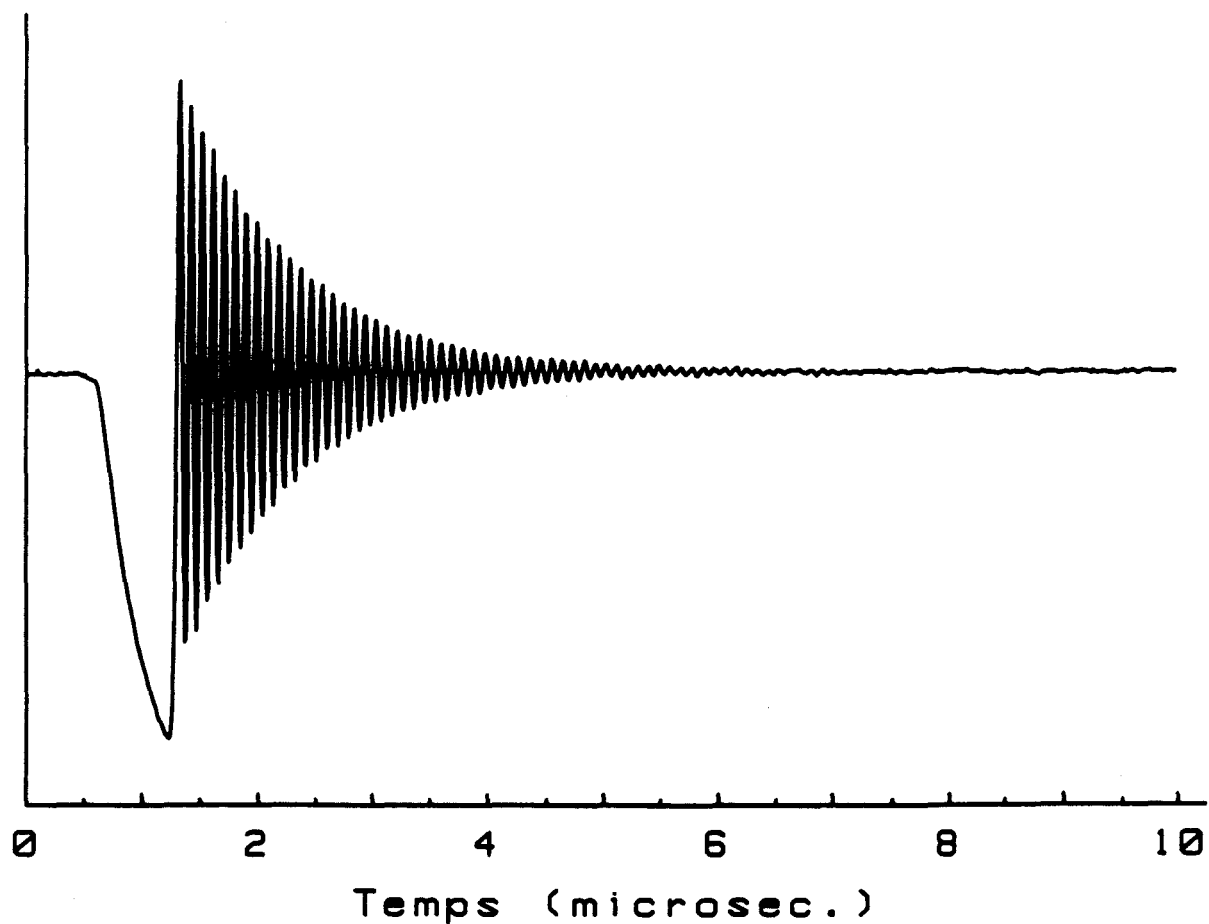


Figure (1-1): Signal de précession optique obtenu à 137 Kelvin sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N (pression partielle ≈ 0.05 à 0.1 mTorr) en présence du xénon comme perturbateur (pression partielle ≈ 12.91 mTorr). La fréquence moyenne de précession ≈ 10.575 MHz. Le temps T_2 caractéristique de la relaxation de la cohérence (dans un modèle indépendant de la vitesse) ≈ 1.906 μs . Le temps caractéristique de l'effet Doppler $\tau_{\text{Dopp}} \approx 3.894$ μs .

par rapport aux molécules rapides. Ceci entraîne un ralentissement de la décroissance temporelle liée à la relaxation et une dérive de la fréquence d'émission au cours du temps.

D'autre part, en comparaison avec les techniques expérimentales de régime stationnaire, la sensibilité des régimes transitoires cohérents est beaucoup plus grande {Schwendeman 1978}, elle permet d'obtenir de très bons rapports signal/bruit à de faibles pressions de gaz actif, ce qui est un avantage pour des expériences à basse température. De plus, l'allure sinusoïdale amortie du signal de précession optique limite les problèmes habituels liés à la définition de la ligne de base et qui sont rencontrés dans les expériences en régime stationnaire. Signalons enfin que la séquence de précession optique induite par commutation Stark est la mieux adaptée à l'étude que nous avons entreprise: la séquence de nutation retardée {Rohart et al. 1987} ne permet d'accéder qu'à un taux moyen de relaxation, alors que les méthodes d'échos de photons ne sont pas très sélectives en fréquence.

Dans la section suivante, nous présentons les bases théoriques du calcul de l'émission transitoire d'un milieu interagissant avec un champ cohérent, en considérant les corrélations entre le processus de relaxation collisionnelle et la distribution des vitesses moléculaires.

III- Modélisation théorique de la forme de raie

III-1 Amortissement temporel du signal de précession optique

III-1-1 Les équations de Bloch-Maxwell pour une classe moléculaire de vitesse v_a

L'interaction d'une radiation électromagnétique cohérente avec un système quantique (atome ou molécule) peut être décrite par les équations de Bloch-Maxwell {Allen et Eberly 1975, Shoemaker 1978}. Nous commençons par calculer les moments dipolaires induits dans le milieu. La polarisation correspondante agit comme un terme source dans les équations de Maxwell et contribue à créer un champ électromagnétique. Ce formalisme déduit des

équations de la matrice densité permet le calcul de la polarisation complexe moyenne $\tilde{p}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a, t)$ pour un ensemble de molécules à l'instant t , occupant la position \mathbf{r} et se mouvant avec la vitesse \mathbf{v}_a . La polarisation totale $\tilde{p}(t)$ de l'échantillon est alors obtenue en effectuant la moyenne de $\tilde{p}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_a, t)$ sur toutes les classes moléculaires. Ces équations ont permis l'étude d'une large variété de situations expérimentales: processus de relaxation collisionnelle {Shoemaker 1978}, effet de temps de transit {Mäder 1984} et de vol libre {Rohart et Macke 1981, Le Gouët et Berman 1979}, influence de la valeur finie de la largeur spectrale du champ électromagnétique {Rohart 1986}, collisions avec changement de vitesse {Berman et al. 1975}, propagation non linéaire dans des milieux optiquement épais {Allen et Eberly 1975}.

Considérons un système quantique possédant deux niveaux d'énergie non dégénérés 1 et 2, d'élément de matrice de moment dipolaire électrique μ et de fréquence propre de transition ω_0 . On note ω la fréquence associée au champ électromagnétique et L la longueur de la cellule. On se place dans le cadre de l'approximation de l'onde plane polarisée linéairement et se propageant selon oz . A l'aide de la transformation des axes tournants, on réécrit le champ $E(z,t)$ et la polarisation $p(z,t)$ en introduisant leurs amplitudes complexes $\tilde{E}(z,t)$ et $\tilde{p}(z,t)$:

$$E(z,t) = \text{Re} \left\{ \tilde{E}(z,t) \exp(i\omega(t-z/c)) \right\} \quad (1-1-a)$$

$$p(z,t) = \text{Re} \left\{ \tilde{p}(z,t) \exp(i\omega(t-z/c)) \right\} \quad (1-1-b)$$

$\tilde{E}(z,t)$ et $\tilde{p}(z,t)$ sont des fonctions complexes de z et t , supposées lentement variables à l'échelle de la longueur d'onde et de la période. Avec cette approximation et en faisant celle du milieu optiquement fin qui suppose qu'on peut négliger l'interaction entre l'échantillon et le champ émis par le système moléculaire, les équations de Bloch-Maxwell pour une classe

de vitesse $\mathbf{v}_a = (v_{ax}, v_{ay}, v_{az})$ s'écrivent dans le modèle d'onde plane choisi:

$$\frac{\partial n(\mathbf{v}_a, t)}{\partial t} = -i(E_0/2\hbar) \left\{ \tilde{p}(\mathbf{v}_a, t) - \tilde{p}^*(\mathbf{v}_a, t) \right\} - \gamma(\mathbf{v}_a) (n(\mathbf{v}_a, t) - n_0(\mathbf{v}_a, t)) \quad (1-2-a)$$

$$\frac{\partial \tilde{p}(\mathbf{v}_a, t)}{\partial t} = -i(\mu^2 E_0/\hbar) n(\mathbf{v}_a, t) + \left\{ i[\omega_0(\mathbf{v}_a) - \omega] - \gamma(\mathbf{v}_a) \right\} \tilde{p}(\mathbf{v}_a, t) \quad (1-2-b)$$

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} = -\frac{i\omega}{2\epsilon_0 c} \tilde{p}(t) \quad (1-2-c)$$

où la polarisation complexe macroscopique $\tilde{p}(t)$ résulte d'une moyenne statistique sur toutes les classes de vitesse \mathbf{v}_a :

$$\tilde{p}(t) = \langle \tilde{p}(\mathbf{v}_a, t) \rangle_{\text{vitesse}} \quad (1-3)$$

Les différents termes qui apparaissent dans les équations (1-2-a) et (1-2-b) sont définis comme suit:

$$\omega_0(\mathbf{v}_a) = \omega_0 + kv_{az} + \eta(\mathbf{v}_a) \quad (1-4)$$

est la fréquence de transition pour la classe de vitesse \mathbf{v}_a ; kv_{az} représente la contribution de l'effet Doppler, v_{az} est la composante de la vitesse selon la direction de propagation z du champ irradiant le système et $k = \omega/c \approx \omega_0/c$ est le nombre d'onde. $\gamma(\mathbf{v}_a)$ est le taux caractéristique de relaxation supposé égal pour les populations et les cohérences {Schwendeman 1978, Berman et al. 1975} et $\eta(\mathbf{v}_a)$ est le taux de déplacement de fréquence induit par collision sur la classe de vitesse \mathbf{v}_a . E_0 est l'amplitude du champ e.m, $n(\mathbf{v}_a, t)$ est la différence de population par unité de volume pour la classe de vitesse considérée, $n_0(\mathbf{v}_a, t)$ sa valeur à l'équilibre thermodynamique, $\tilde{p}(\mathbf{v}_a, t)$ est la polarisation complexe induite sur la classe de vitesse \mathbf{v}_a .

Dans la suite de ce traitement, on considère une expérience idéale de précession optique. Cette technique permet de suivre l'histoire de la cohérence préparée dans le système. Dans cette méthode, le gaz est initialement à l'équilibre thermodynamique. En appliquant une brève impulsion résonante et fortement saturante (impulsion $\pi/2$), la polarisation initiale (c'est à dire à l'issue du pulse $\pi/2$) induite sur toutes les classes de vitesse est la même. Cette condition est facilement accomplie dans le domaine micro-onde où l'élargissement par saturation lié à la fréquence de Rabi $\omega_1=(\mu E_0/\hbar)$ est beaucoup plus grand que l'élargissement Doppler.

Nous allons maintenant discuter une situation simple et illustrative correspondant au cas où la distribution des vitesses moléculaires peut être négligée. Soit $\tilde{p}(0)$ la polarisation induite dans le gaz à l'aide d'une impulsion électromagnétique résonante et intense. Le champ est ensuite commuté à l'instant $t=0$ de façon à mettre le système moléculaire hors résonance ($E_0=0$ si $t > 0$). La polarisation macroscopique évolue alors comme suit:

$$\tilde{p}(t) = \tilde{p}(0) \exp(-\gamma t) \exp(i(\omega_0 - \omega + \eta)t) \quad (1-5)$$

Cette polarisation est la source d'un champ électromagnétique à la fréquence propre ω_0 du système à deux niveaux d'énergie. γ et η sont, respectivement, le taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par pression, qui sont dans ce cas indépendants de la vitesse moléculaire.

Dans le cadre de l'approximation du milieu optiquement fin, et si le temps de transit de l'onde L/c dans la cellule de longueur L est court à l'échelle de temps des variations de $\tilde{p}(t)$, l'amplitude du champ électrique réémis au bout de la cellule est donnée par intégration de l'équation (1-2-c), soit:

$$\tilde{E}(t, L) = -\frac{i\omega L}{2\epsilon_0 c} \tilde{p}(t) + E_0 \quad (1-6-a)$$

La puissance reçue sur le détecteur est proportionnelle au carré du champ, soit:

$$S(t) \propto \left| \tilde{E}(t, L) \right|^2 = E_0^2 + \frac{\omega L}{\epsilon_0 c} E_0 \left(\frac{\tilde{p}(t) - \tilde{p}^*(t)}{2i} \right) \quad (1-6-b)$$

Le signal observé est donc lié à la partie imaginaire de la polarisation totale $\tilde{p}(t)$ du système. Le champ émis par l'échantillon montre une décroissance exponentielle amortie et la partie réelle de sa transformée de Fourier donne le profil Lorentzien habituel dans le domaine fréquentiel:

$$I(\omega) \propto \frac{1}{\gamma^2 + (\omega_0 - \omega + \eta)^2} \quad (1-7)$$

Ce résultat se comprend facilement: en effet, dans le cas d'une interaction linéaire, la forme de raie représente le gain du système c'est à dire la transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle du gaz. Dans la limite où le milieu est considéré comme un ensemble de systèmes quantiques à deux niveaux d'énergie et dans la mesure où les effets de collisions avec changement de vitesse sont négligés, on montre facilement dans le cadre de l'approximation du milieu optiquement fin et à partir de l'équation de Bloch relative à la polarisation que le signal de précession optique est la réponse impulsionnelle de l'échantillon moléculaire.

On notera enfin que le terme $\exp(-\gamma t)$ dans l'expression de la polarisation (éq.1-5) signifie que les collisions sont décrites par un processus de Poisson avec un taux constant γ .

III-1-2 Moyenne des polarisations complexes sur toutes les vitesses

On a mis l'accent sur le fait que si la distribution des vitesses moléculaires est négligée, le signal théorique de précession optique se présente sous forme d'une exponentielle amortie caractérisée par un taux moyen de relaxation collisionnelle. Il faut noter que, même

dans un modèle de collisions fortes, les taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par pression dépendent de la vitesse relative des partenaires de collision. Chaque classe moléculaire évolue différemment par rapport aux autres classes. Si on considère le cas spécifique d'une expérience idéale de précession optique, le champ E_0 est nul et on pourra écrire l'équation (1-2-b) sous la forme:

$$\frac{\partial \tilde{p}(\mathbf{v}_a, t)}{\partial t} = \left\{ i(\omega_0 - \omega + kv_{az}) - \tilde{\Gamma}^*(\mathbf{v}_a) \right\} \tilde{p}(\mathbf{v}_a, t) \quad (1-8)$$

où:

$$\tilde{\Gamma}(\mathbf{v}_a) = \gamma(\mathbf{v}_a) + i\eta(\mathbf{v}_a) \quad (1-9)$$

est un taux de relaxation complexe incluant les taux de relaxation des cohérences et de déplacement de fréquence induits par pression. L'évolution de la polarisation $\tilde{p}(\mathbf{v}_a, t)$ des molécules de vitesse \mathbf{v}_a est donnée par:

$$\tilde{p}(\mathbf{v}_a, t) = \tilde{p}(0) \exp \left\{ -\tilde{\Gamma}^*(\mathbf{v}_a) t \right\} \exp \left(i(\omega_0 - \omega + kv_{az}) t \right) \quad (1-10)$$

En introduisant la distribution Maxwellienne des vitesses moléculaires $f(\mathbf{v}_a)$, la polarisation complexe totale s'obtient en additionnant les polarisations complexes induites sur chaque classe de vitesse \mathbf{v}_a , soit:

$$\tilde{p}(t) = \int \int \int d^3 \mathbf{v}_a f(\mathbf{v}_a) \tilde{p}(\mathbf{v}_a, t) \quad (1-11)$$

où:

$$f(\mathbf{v}_a) d^3 \mathbf{v}_a = \frac{1}{\pi^{3/2} v_{a0}^3} \exp \left(-\frac{v_a^2}{v_{a0}^2} \right) d^3 \mathbf{v}_a \quad (1-12)$$

est la probabilité de trouver une molécule dont l'extrémité du vecteur vitesse \mathbf{v}_a est dans le volume $d^3 \mathbf{v}_a$. $v_{a0} = \left(\frac{2k_B T}{m_a} \right)^{1/2}$ représente la vitesse la plus probable des molécules actives de masse m_a .

Si le milieu est isotrope, les taux de relaxation $\gamma(v_a)$ et de déplacement de fréquence $\eta(v_a)$ dépendent uniquement du module de la vitesse moléculaire, c'est à dire de la vitesse absolue $v_a = |\mathbf{v}_a|$ des molécules actives dans le référentiel du laboratoire:

$$\gamma(\mathbf{v}_a) = \gamma(v_a) \ ; \ \eta(\mathbf{v}_a) = \eta(v_a) \ \text{soit} \ \tilde{\Gamma}(\mathbf{v}_a) = \tilde{\Gamma}(v_a) \quad (1-13)$$

Introduisons les coordonnées sphériques de la figure (1-2):

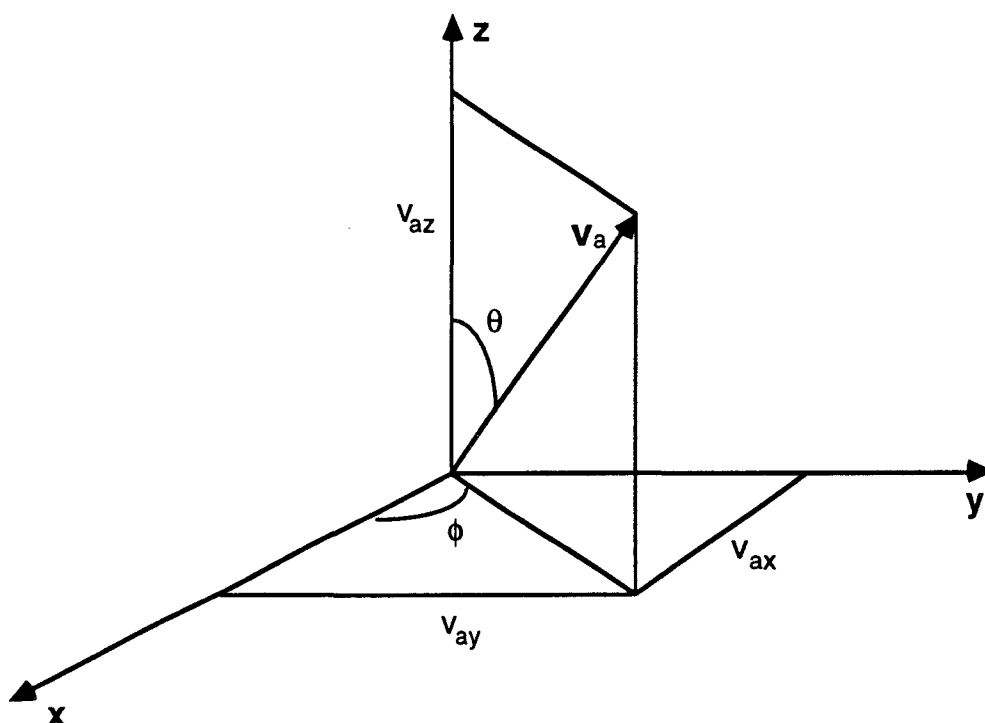


Figure (1-2): Coordonnées spatiales v_a , ϕ et θ du mouvement moléculaire dans le système de

référence sphérique

$$v_a = (v_{ax}^2 + v_{ay}^2 + v_{az}^2)^{1/2} \ ; \ \phi = \text{arctg} \frac{v_{ay}}{v_{ax}} \ ; \ \theta = \text{arctg} \frac{(v_{ax}^2 + v_{ay}^2)^{1/2}}{v_{az}}$$

Le Jacobien de la transformation est:

$$J = \left| \frac{\partial(v_{ax}, v_{ay}, v_{az})}{\partial(v_a, \theta, \phi)} \right| = v_a^2 \sin\theta$$

et on obtient alors:

$$\begin{aligned} \tilde{p}(t) = \tilde{p}(0) \exp [i(\omega_0 - \omega) t] \int_0^\infty dv_a \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta v_a^2 \times \\ \frac{1}{\pi^{3/2} v_{a0}^3} \exp \left(- \frac{v_a^2}{v_{a0}^2} \right) \cos(kv_a t \cos\theta) \exp \left(-\tilde{\Gamma}^*(v_a) t \right) \end{aligned} \quad (1-14)$$

En intégrant par rapport à θ et ϕ , il vient:

$$\tilde{p}(t) = \tilde{p}(0) \exp [i(\omega_0 - \omega) t] \int_0^\infty dv_a f(v_a) \text{sinc}(kv_a t) \exp \left(-\tilde{\Gamma}^*(v_a) t \right) \quad (1-15)$$

avec $\text{sinc } x = \frac{\sin x}{x}$

et

$$f(v_a) dv_a = \frac{4}{\pi^{1/2}} \frac{v_a^2}{v_{a0}^3} \exp \left(- \frac{v_a^2}{v_{a0}^2} \right) dv_a \quad (1-16)$$

est la probabilité de trouver une molécule de vitesse absolue comprise entre v_a et $v_a + dv_a$.

Cette distribution de Maxwell des vitesses est celle qui existe à la fin d'un pulse $\pi/2$ idéal.

L'expression (1-15) comprend la contribution de l'effet Doppler via le terme $\text{sinc}(kv_a t)$, alors que la dépendance en vitesse de la relaxation complexe est décrite par le terme $\tilde{\Gamma}(v_a)$.

III -2 Modèles théoriques pour les taux de relaxation complexes $\tilde{\Gamma}(v_r)$ et $\tilde{\Gamma}(v_a)$

III-2-1 Dépendance du processus collisionnel par rapport à la vitesse relative des molécules partenaires

Dans un traitement théorique, c'est la vitesse relative des partenaires de collision plutôt que la vitesse absolue des molécules actives, qui permet le calcul des taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par collision. Pour une certaine classe de vitesse relative v_r , le taux de relaxation complexe correspondant $\tilde{\Gamma}(v_r)$ est donné par:

$$\tilde{\Gamma}(v_r) = \gamma(v_r) + i \eta(v_r) = n_b v_r \tilde{\sigma}(v_r) \quad (1-17)$$

où n_b est la densité des molécules perturbatrices. $\tilde{\sigma}(v_r) = \sigma_r(v_r) + i \sigma_i(v_r)$ est la section efficace de collision, qui est complexe et s'exprime à l'aide de la fonction d'efficacité de la collision.

a/ Dépendance en vitesse relative de $\gamma(v_r)$ et $\eta(v_r)$

Dans le cas général d'une énergie d'interaction en r^{-p} (r étant la distance intermoléculaire), on démontre {Tsao et Curnutte 1962, Boulet et al. 1976} que les parties réelle et imaginaire de cette fonction d'efficacité, notée S_2 , sont proportionnelles à:

$$\frac{1}{b^s} v_r^{-2} \quad \text{où } s = 2(p-1) \quad (1-18)$$

Ce résultat peut être facilement retrouvé à l'aide d'un raisonnement très simple. En effet, la probabilité d'interruption lors d'une collision décrite par le hamiltonien $H(t)$ est approximativement donnée par:

$$S_2 \propto \left| H(t) \Delta t \right|^2$$

où $\Delta t \propto b/v_r$ est la durée de collision associée au paramètre d'impact b . Pour un potentiel multipolaire donné, $H(t) \propto 1/b^p$, on obtient:

$$S_2 \propto v_r^{-2} b^{-2(p-1)}$$

A partir du comportement de la fonction d'interruption S_2 par rapport au paramètre d'impact b et la vitesse relative v_r des molécules partenaires (voir éq.(1-18)), il est très facile de trouver la loi d'évolution du paramètre d'impact de coupure b_0 par rapport à la vitesse relative v_r . Soulignons que dans la procédure de "cut-off" d'Anderson (voir § I-3 du 4^{ème} chapitre), le paramètre d'impact critique b_0 est celui pour lequel la probabilité de transition atteint une amplitude égale à l'unité, soit:

$$S_2 \propto v_r^{-2} b_0^{-2(p-1)} = 1$$

ce qui donne:

$$b_0 \propto v_r^{-1/(p-1)} \quad (1-19)$$

En supposant que les collisions se font sans changement d'état interne de la molécule perturbatrice et que la durée de collision b/v_r caractérisant la collision est petite ou comparable à la période $1/\omega$ associée au changement de phase de l'onde moléculaire, Birnbaum {1967} et Pickett {1980} ont montré que les taux de relaxation γ et de déplacement de fréquence de raie η dépendent de la vitesse relative selon les lois approchées données par:

$$\gamma(v_r) \propto v_r^{\frac{s-4}{s}} = v_r^{\frac{p-3}{p-1}} = v_r^n \quad (1-20)$$

$$\eta(v_r) \propto v_r^{\frac{-3}{p-1}} = v_r^m \quad (1-21)$$

Les coefficients de dépendance en vitesse relative des taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par divers types d'interaction sont reportés dans le tableau (1-2).

Type d'interaction	Potentiel $\propto r^{-p}$	$S_2 \propto b^{-s}$	$\gamma(v_r) \propto v_r^n$	$\eta(v_r) \propto v_r^m$
	p	s	n	m
$\mu \mu$	3	4	0	-3/2
$\mu \theta$	4	6	1/3	-1
$\theta \theta$	5	8	1/2	-3/4
$\mu \mu_{\text{induit}}$	6	10	3/5	-3/5
sphère dure	∞	∞	1	0

Tableau (1-2)

Les coefficients de dépendance en vitesse relative n et m relatifs, respectivement, aux taux d'élargissement collisionnel et de déplacement de fréquence de raie induits par pression

b/ Influence de la température

Par ailleurs, si on suppose que la densité n_b des molécules perturbatrices est liée à la température T du système gazeux par la loi des gaz parfaits: $n_b = P/(k_B T)$, où P est la pression partielle du gaz tampon, et que la partie réelle de la section efficace de collision σ_r est approximativement donnée par:

$$\sigma_r \approx \pi b_0^2$$

on montre alors facilement, en introduisant la dépendance en température de la vitesse relative v_r , que l'évolution en température des taux de relaxation induits par collision s'exprime de la façon suivante:

$$\gamma = n_b v_r \sigma_r \propto T^{-\left(\frac{p+1}{2(p-1)}\right)} = T^{-\alpha} \quad (1-22)$$

De même, Pickett { 1980 } montre que l'évolution en température des taux de déplacement de fréquence est donnée par:

$$\eta = n_b v_r \sigma_i \propto T^{-\left(\frac{2p+1}{2(p-1)}\right)} = T^{-\beta} \quad (1-23)$$

Dans le tableau (1-3) sont reportés les exposants de dépendance en température α et β associés aux différentes énergies intermoléculaires.

Type d'interaction	Potentiel $\propto r^{-p}$	$\gamma \propto T^{-\alpha}$	$\eta \propto T^{-\beta}$
	p	α	β
$\mu \mu$	3	1	7/4
$\mu \theta$	4	5/6	3/2
$\theta \theta$	5	3/4	11/8
$\mu \mu_{\text{induit}}$	6	7/10	13/10
sphère dure	∞	1/2	1

Tableau (1-3)

Les coefficients de dépendance en température α et β relatifs, respectivement, à l'élargissement collisionnel et au déplacement de fréquence de raie induits par pression

c/ Moyenne des taux complexes sur les vitesses relatives

Le taux de relaxation complexe $\tilde{\Gamma}(v_a)$ pour une classe de vitesse absolue v_a des molécules actives résulte de la moyenne statistique sur toutes les vitesses relatives {Coy 1980, Haekel et Mäder 1991 }:

$$\tilde{\Gamma}(v_a) = \int_0^{\infty} dv_r f(v_r|v_a) \tilde{\Gamma}(v_r) \quad (1-24)$$

où $f(v_r|v_a)$ est la fonction de distribution conditionnelle des vitesses relatives v_r pour un

module donné des vitesses absolues v_a des molécules actives {Coy 1980, Pickett 1980}:

$$f(v_r|v_a) dv_r = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{v_r}{v_a v_{b0}} \sinh\left(\frac{2 v_r v_a}{v_{b0}^2}\right) \exp\left(-\frac{v_r^2 + v_a^2}{v_{b0}^2}\right) dv_r \quad (1-25)$$

où v_{b0} est la vitesse la plus probable des molécules perturbatrices.

L'importance des corrélations entre les vitesses moléculaires et les taux de relaxation induits par collision dépend, d'une part, de la forme fonctionnelle du taux $\tilde{\Gamma}(v_r)$ (éq.1-17) et, d'autre part, des masses m_a et m_b des molécules absorbante et perturbatrice par l'intermédiaire de la fonction de distribution $f(v_r|v_a)$ qui dépend fortement du rapport m_a/m_b . D'un autre côté, la nature des forces intermoléculaires affecte aussi les effets liés à la dépendance en vitesse des taux de relaxation complexe. Pour un modèle de collision de sphère dure, par exemple, la partie réelle de la section efficace de collision, liée à la relaxation, est une constante et le taux de relaxation $\gamma(v_r)$ est une fonction linéaire de v_r :

$$\gamma(v_r) \propto v_r \quad (1-26)$$

Pour un modèle de potentiel d'interaction plus réaliste, la section efficace de collision décroît avec les vitesses relatives v mais en tout cas le taux correspondant est une fonction croissante de v_r .

Afin d'analyser les profils de raie (ou les signaux transitoires) marqués par des effets de dépendance en vitesse de la relaxation, plusieurs modèles plus ou moins phénoménologiques ont été développés dans la littérature. Le lecteur en trouvera une synthèse dans les paragraphes (III-2-2), (III-2-3) et (III-2-4). Il est évident que sur un plan aussi bien qualitatif que quantitatif, une meilleure description de ces effets de dépendance en vitesse passe nécessairement, d'une part, par une modélisation réaliste des interactions moléculaires et, d'autre part, par la prise en compte du rôle prédominant de la masse relative

des molécules partenaires. Un calcul de collisions moléculaires mené sur la base du formalisme d'Anderson {1949}, Tsao et Curnutte {1962} et Frost {1976} devrait constituer une approche bien adaptée des phénomènes, ce qui sera présenté et discuté dans le 4^{ième} chapitre.

III-2-2 Modèle de Berman et Pickett (BP)

Un traitement théorique très important incluant la dépendance en vitesse des taux de relaxation complexe a été proposé par Berman {1972} et Pickett {1980}. Ces deux auteurs modélisent l'évolution en vitesse relative des taux de relaxation complexe par une loi en puissance de la forme:

$$\tilde{\Gamma}(v_r) = \gamma(v_{r0}) \left(\frac{v_r}{v_{r0}} \right)^n + i \eta(v_{r0}) \left(\frac{v_r}{v_{r0}} \right)^m \quad (1-27)$$

où $v_{r0} = \left(\frac{2k_B T}{\mu} \right)^{1/2}$ est la vitesse relative la plus probable et μ la masse réduite des partenaires de collision. $\gamma(v_{r0})$ et $\eta(v_{r0})$ sont, respectivement, les taux de relaxation et de déplacement de fréquence associés à la classe de vitesse relative la plus probable. Les exposants n et m dépendent du potentiel d'interaction considéré. Ce modèle apparaît réaliste dans la mesure où il considère la nature des forces intermoléculaires et l'influence des masses des deux partenaires à travers la fonction de distribution conditionnelle.

On rappelle que, pour une dépendance du potentiel d'interaction moléculaire en r^{-p} (r étant la distance intermoléculaire), les paramètres n et m sont données par {Birnbbaum 1967, Pickett 1980}:

$$n = \frac{p-3}{p-1} \text{ et } m = -\frac{3}{p-1} \quad (1-28)$$

n varie à partir de 0 pour une interaction dipôle-dipôle jusqu'à 1 pour un modèle de sphère dure, alors que m varie entre -1.5 et 0 pour une même progression du potentiel (voir tableau (1-2)).

Le taux de relaxation complexe $\tilde{\Gamma}(v_a)$ pour une classe moléculaire de vitesse absolue v_a est obtenu en effectuant la moyenne des taux $\tilde{\Gamma}(v_r)$ sur toutes les vitesses relatives (voir éq.1-24):

$$\begin{aligned}\tilde{\Gamma}(v_a) &= \gamma(v_a) + i \eta(v_a) \\ &= \gamma(v_{r0}) \int_0^{\infty} \left(\frac{v_r}{v_{r0}}\right)^n f(v_r|v_a) dv_r \\ &\quad + i \eta(v_{r0}) \int_0^{\infty} \left(\frac{v_r}{v_{r0}}\right)^m f(v_r|v_a) dv_r\end{aligned}\tag{1-29}$$

$f(v_r|v_a)$ est la fonction de distribution conditionnelle donnée par l'équation (1-25).

En introduisant les variables réduites $x=v_r/v_{b0}$ et $y=v_a/v_{b0}$, on obtient:

$$\begin{aligned}\tilde{\Gamma}(v_a=y v_{b0}) &= \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{\exp(-y^2)}{y} \left\{ \right. \\ &\quad \gamma(v_{r0}) \left(\frac{1}{1+\lambda}\right)^{n/2} \int_0^{\infty} dx x^{n+1} \sinh(2xy) \exp(-x^2) \\ &\quad \left. + i \eta(v_{r0}) \left(\frac{1}{1+\lambda}\right)^{m/2} \int_0^{\infty} dx x^{m+1} \sinh(2xy) \exp(-x^2) \right\}\end{aligned}\tag{1-30}$$

où $\lambda=m_b/m_a$ est le rapport des masses m_b de la molécule perturbatrice et m_a de la molécule active.

L'intégrale: $\int_0^{\infty} dx x^{n+1} \sinh(2xy) \exp(-x^2)$ peut s'écrire sous la forme {Gradshteyn et Ryzhik 1965):

$$\int_0^{\infty} dx x^{n+1} \sinh(2xy) \exp(-x^2) = \frac{y \pi^{1/2}}{2^{n+1}} \frac{\Gamma(n+2)}{\Gamma(1+n/2)} M\left(\frac{n+3}{2}, 3/2, y^2\right)$$

où Γ est la fonction gamma et $M(a,b,z)$ la fonction hypergéométrique confluyente définie par {Abramowitz et Stegun 1970):

$$M(a,b,z) = 1 + \frac{a z}{b} + \frac{a(a+1) z^2}{b(b+1) 2!} + \frac{a(a+1)(a+2) z^3}{b(b+1)(b+2) 3!} + \dots \quad (1-31)$$

et en tenant compte des relations:

$$M(a,b,-z^2) = \exp(-z^2) M(b-a,b,z^2)$$

et

$$\Gamma(2z) = (2\pi)^{-1/2} 2^{2z-1/2} \Gamma(z) \Gamma(z+1/2)$$

on peut alors écrire:

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}(v_a=y, v_{b0}) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left\{ \gamma(v_{r0}) \left(\frac{1}{1+\lambda}\right)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) M\left(\frac{-n}{2}, 3/2, -y^2\right) \right. \\ \left. + i \eta(v_{r0}) \left(\frac{1}{1+\lambda}\right)^{m/2} \Gamma\left(\frac{m+3}{2}\right) M\left(\frac{-m}{2}, 3/2, -y^2\right) \right\} \end{aligned} \quad (1-32)$$

où $\gamma(v_{r0})$ et $\eta(v_{r0})$ sont, rappelons le de nouveau, les taux correspondant à la classe de vitesse relative la plus probable.

On peut finalement réécrire l'équation (1-32) sous la forme:

$$\tilde{\Gamma}(v_a=y v_{b0}) \equiv \tilde{\Gamma}_{hyp}(v_a) = \gamma_{0h}(\lambda,n) M\left(\frac{-n}{2}, 3/2, -y^2\right) + i \eta_{0h}(\lambda,m) M\left(\frac{-m}{2}, 3/2, -y^2\right) \quad (1-33)$$

où $\gamma_{0h}(\lambda,n)$ et $\eta_{0h}(\lambda,m)$ sont, respectivement, le taux de relaxation et le taux de déplacement de fréquence pour la classe de vitesse absolue nulle. Ils dépendent du rapport des masses λ et des paramètres d'interaction n et m . Dès lors que les exposants n et m n'évoluent pas en fonction de la température, l'expression (1-33) comporte la dépendance en température uniquement à travers les termes $\gamma_{0h}(\lambda,n)$ et $\eta_{0h}(\lambda,m)$ qui sont liés aux taux moyens $\gamma(v_{r0})$ et $\eta(v_{r0})$ associés à la vitesse relative la plus probable.

Les taux de relaxation $\gamma(v_a)$ et de déplacement de fréquence $\eta(v_a)$ dans ce modèle de BP ont été évalués pour différentes énergies d'interaction en utilisant un algorithme numérique que nous avons mis au point. La figure (1-3) montre une famille de courbes représentant le taux de relaxation normalisé $\gamma(v_a)/\gamma(v_{a0})$ et le taux de déplacement de fréquence normalisé $\eta(v_a)/\eta(v_{a0})$ en fonction de la vitesse réduite v_a/v_{b0} . Ce sont des courbes universelles qui ont été représentées de différentes façons par plusieurs auteurs {Ward et al. 1974, Pickett 1980, Coy 1980, Shannon et al. 1986}. Soulignons le fait que ces courbes sont indépendantes de la température.

Il apparaît clairement, à partir de cette étude, que les effets de dépendance en vitesse sont fortement corrélés avec la masse relative des partenaires de collision et le type d'interaction moléculaire. A partir des courbes de la figure (1-3), on s'aperçoit que la corrélation entre efficacité de collision et distribution de vitesses devient significative quand le rapport des masses λ ($=m_b/m_a=(v_a/v_{b0})^2$) approche l'unité et que l'effet est plus considérable lorsque λ augmente.

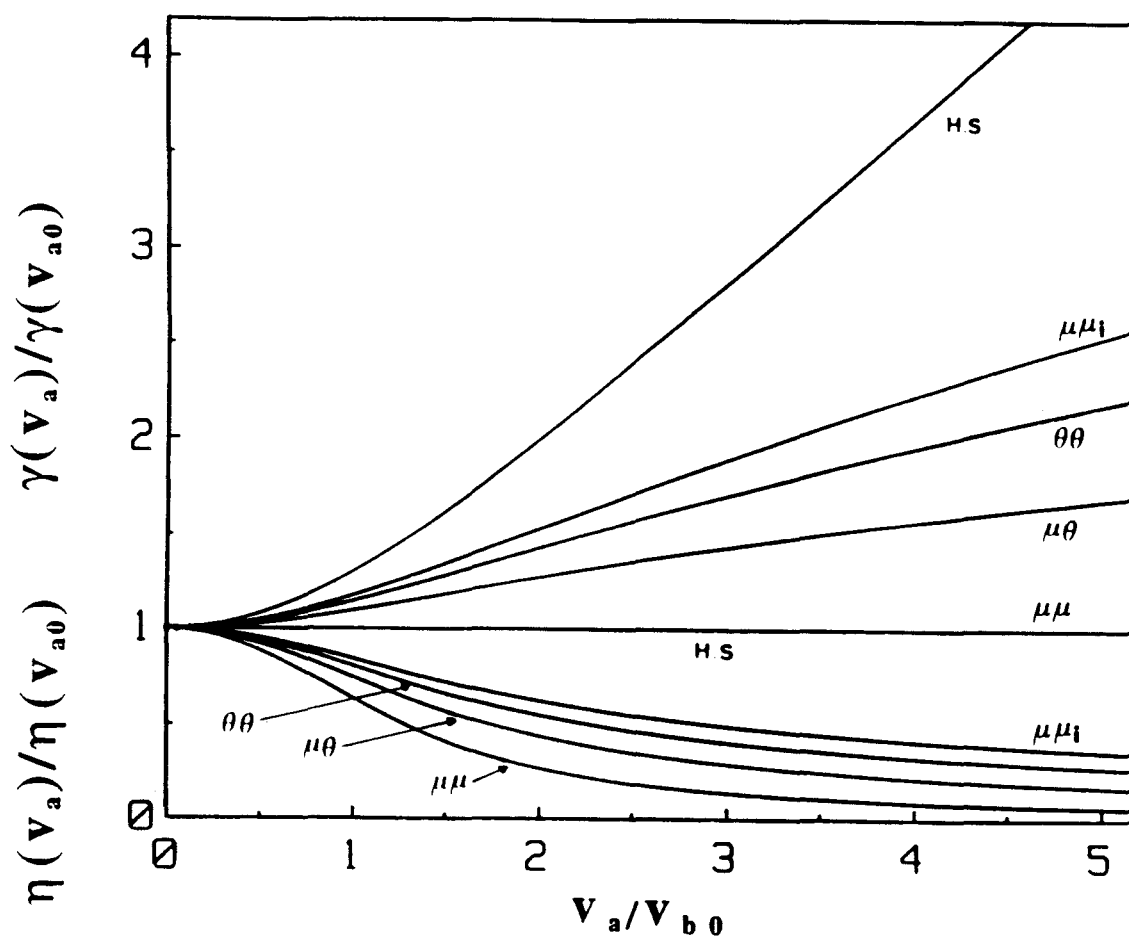


Figure (1-3): Dépendance des taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par collision avec la vitesse absolue v_a des molécules actives. On a tracé les taux en fonction de la vitesse absolue pour différentes valeurs des paramètres n et m liés à la dépendance en vitesse relative de ces mêmes taux (modèle de Berman-Pickett). Les taux sont normalisés aux taux associés à la classe de vitesse nulle et les vitesses absolues sont exprimées en unités de la vitesse la plus probable v_{b0} du perturbateur.

Par ailleurs, étant donné que $\gamma(v_a)$ et $\eta(v_a)$ sont corrélés de manière qu'une dépendance en vitesse des déplacements de fréquence n'est observée qu'en présence d'une dépendance en vitesse de la relaxation, il découle des courbes de la figure (1-3) que l'influence de la distribution des vitesses sur les déplacements de fréquence sera plus sensible pour des partenaires de collision de masses comparables.

Concernant l'influence de la nature du potentiel intermoléculaire, les courbes de la figure (1-3) montrent que les vitesses moléculaires sont en forte corrélation avec le processus de relaxation collisionnelle dans un modèle de sphère dure, alors que cette corrélation est nulle pour une interaction dipôle-dipôle. Il s'ensuit également que l'effet de la distribution des vitesses moléculaires sur les taux de déplacement de fréquence devrait être sensible dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle et négligeable dans un modèle de sphère dure.

L'expression du taux de relaxation complexe donnée par l'équation (1-33) conduit à des calculs relativement compliqués pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Des modèles phénoménologiques approximatifs ont été développés pour analyser de façon simple les différentes conséquences de la dépendance en vitesse.

III-2-3 Modèles de dépendance linéaire en v_r et en v_a

i/ Coy {1980}, Fraser et Coy {1985}, Nicolaisen et Mäder {1991} considèrent une dépendance linéaire de la relaxation par rapport à la vitesse absolue:

$$\gamma(v_a) = \gamma_0 + \gamma_1 \frac{v_a - \bar{v}_a}{\bar{v}_a} \quad (1-34)$$

où $\bar{v}_a = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_a} \right)^{1/2}$ est la vitesse absolue moyenne, γ_0 et γ_1 sont des paramètres phénoménologiques. Dans ce modèle, il est assez difficile d'expliciter de façon analytique

l'expression de la polarisation complexe totale. De plus, les taux ainsi modélisés présentent aux faibles vitesses des écarts importants à la forme théorique exacte de $\gamma(v_a)$ {Rohart et al. 1994}.

ii/ De la même façon, Haekel et Mäder { 1991 } utilisent une dépendance linéaire en vitesse relative du taux de relaxation:

$$\gamma(v_r) = \gamma_{0r} + \gamma_{1r} \frac{v_r - \bar{v}_r}{\bar{v}_r} \quad (1-35)$$

où $\bar{v}_r = \bar{v}_a (1 + m_a/m_b)^{1/2}$ est la vitesse relative moyenne, γ_{0r} et γ_{1r} sont des paramètres phénoménologiques. $\gamma(v_a)$ se déduit par intégration numérique de l'équation (1-24). Ce modèle conduit à un bon accord avec la forme exacte de $\gamma(v_a)$ qui a un profil quadratique aux faibles vitesses, mais nécessite des calculs numériques importants.

III-2-4 Modèle quadratique

iii/ Dans le cadre de la modélisation théorique de BP, les taux de relaxation complexe présentent un caractère parabolique qui se révèle comme un développement asymptotique de la fonction hypergéométrique confluyente. En s'inspirant de ce résultat, Rohart et al. {1994} proposent un modèle phénoménologique simple qui consiste à introduire une forme quadratique pour $\gamma(v_a)$:

$$\gamma(v_a) = \gamma_{0q} + \gamma_{1q} \frac{v_a^2 - v_{a0}^2}{v_{a0}^2} \quad (1-36)$$

Cette approche montre aux faibles vitesses v_a un meilleur accord avec la forme réelle de $\gamma(v_a)$ que celui donné par l'équation (1-34). γ_{0q} est le taux de relaxation pour la classe de vitesse la plus probable v_{a0} et γ_{1q} est un paramètre positif qui décrit l'augmentation de la relaxation avec la vitesse v_a des molécules actives.

Ce modèle a été étendu aux déplacements de fréquence induits par pression:

$$\eta(v_a) = \eta_{0q} + \eta_{1q} \frac{v_a^2 - v_{a0}^2}{v_{a0}^2} \quad (1-37)$$

De façon équivalente, η_{0q} est le taux de déplacement de fréquence pour la classe moléculaire de vitesse la plus probable v_{a0} et η_{1q} , qui est de signe contraire à celui de η_{0q} , décrit la dépendance du déplacement de fréquence avec la vitesse absolue des molécules absorbantes.

Sous forme compacte, la relaxation complexe s'écrit alors:

$$\tilde{\Gamma}(v_a) = \tilde{\Gamma}_{0q} + \tilde{\Gamma}_{1q} \frac{v_a^2 - v_{a0}^2}{v_{a0}^2} \quad (1-38)$$

$$\text{avec } \tilde{\Gamma}_{0q} = \gamma_{0q} + i\eta_{0q} \quad \text{et} \quad \tilde{\Gamma}_{1q} = \gamma_{1q} + i\eta_{1q} \quad (1-39)$$

En introduisant l'équation (1-38) dans l'expression de la polarisation complexe totale donnée par l'équation (1-15), on obtient:

$$\begin{aligned} \tilde{p}(t) = \tilde{p}(0) \exp(i(\omega_0 - \omega)t) \exp(-(\tilde{\Gamma}_{0q}^* - \tilde{\Gamma}_{1q}^*)t) \times \\ \int_0^\infty dv_a f(v_a) \text{sinc}(kv_a t) \exp\left(-\frac{v_a^2 \tilde{\Gamma}_{1q}^* t}{v_{a0}^2}\right) \end{aligned} \quad (1-40)$$

En utilisant la distributions des normes des vitesses (éq.1-16) et en intégrant par parties, il vient:

$$\tilde{p}(t) = \tilde{p}(0) \exp(i(\omega_0 - \omega)t) \frac{\exp\left\{-\left(\tilde{\Gamma}_{0q}^* - \tilde{\Gamma}_{1q}^*\right)t\right\}}{\left(1 + \tilde{\Gamma}_{1q}^* t\right)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{(kv_{a0}t)^2}{4(1 + \tilde{\Gamma}_{1q}^* t)}\right\} \quad (1-41)$$

Ce résultat est une généralisation du profil de raie proposé par Rohart et al. {1994} lorsque les taux de déplacement de fréquence sont dépendants des vitesses moléculaires. Il est particulièrement important et réclame certains commentaires du moment qu'il permet une modélisation tout à fait simple du signal d'émission transitoire (ou du profil spectral obtenu par transformée de Fourier) lorsqu'il est marqué d'effets liés à la distribution des vitesses. Grâce au modèle quadratique adopté pour décrire la dépendance des taux de collision avec la vitesse absolue des molécules actives (éq.1-38), nous avons obtenu une généralisation du profil de Voigt qui, dans le domaine des temps, se présente sous forme analytique exacte. Outre l'avantage d'interpréter de façon naturelle le processus de relaxation induit par collision, le résultat obtenu dans le cadre du modèle empirique utilisé devrait permettre de comprendre les écarts observés expérimentalement au profil de Voigt et de quantifier l'affinement et l'asymétrie de raie liés à la dépendance en vitesse.

III-3 Interprétation

Le résultat analytique général (éq.1-41) acquis dans le paragraphe précédent permet une interprétation simple des effets engendrés par la dépendance en vitesse. Aussi allons nous au cours de ce paragraphe entreprendre une discussion sur les modifications de formes de raie (ou de signaux transitoires) qui interviennent lorsque les taux sont corrélés aux vitesses moléculaires. Nous retrouvons d'abord le profil temporel de Voigt en l'absence de telles corrélations. Nous présentons ensuite le cas où le profil collisionnel est affecté par une décroissance ralentie liée à la dépendance en vitesse des taux de relaxation. Enfin, nous décrirons le cas où le signal de précession optique présente des dérives de fréquence d'émission, constatées lorsque les taux de déplacement sont dépendants des vitesses.

III-3-1 Absence de dépendance en vitesse

Si la dépendance en vitesse de la relaxation est négligée, les paramètres γ_{1q} et η_{1q} sont

nuls, l'équation (1-41) se réduit au résultat habituel:

$$\tilde{p}(t) = \tilde{p}(0) \exp(i(\omega_0 - \omega + \eta)t) \exp(-\gamma t) \exp\left(-\frac{(kv_{a0}t)^2}{4}\right) \quad (1-42)$$

où γ et η sont des taux de relaxation et de déplacement de fréquence indépendants de la vitesse. Le signal temporel est une pure exponentielle amortie dont la partie réelle de la transformée de Fourier est simplement le profil de Lorentz qui se combine à l'élargissement Doppler pour donner le profil de Voigt. Dans ce cas, le facteur

$$\exp\left(-\frac{(kv_{a0}t)^2}{4}\right) \quad (1-43)$$

décrit l'amortissement du signal lié à l'effet Doppler.

III-3-2 Dépendance en vitesse de la relaxation seule

Quand les taux de relaxation dépendent de la vitesse des molécules actives mais non les déplacements de fréquence, la polarisation macroscopique du système moléculaire s'écrit:

$$\tilde{p}(t) = \tilde{p}(0) \frac{\exp(i(\omega_0 - \omega + \eta)t)}{(1 + \gamma_{1q}t)^{3/2}} \exp(-(\gamma_{0q} - \gamma_{1q})t) \exp\left(-\frac{(kv_{a0}t)^2}{4(1 + \gamma_{1q}t)}\right) \quad (1-44)$$

Une image illustrative des conséquences de cette dépendance en vitesse est donnée par le terme

$$\exp\left(-\frac{(kv_{a0}t)^2}{4(1 + \gamma_{1q}t)}\right) \quad (1-45)$$

qui représente l'amortissement de la polarisation totale dû à l'effet Doppler. Le terme $(1 + \gamma_{1q}t)$ introduit une diminution de la vitesse la plus probable des molécules polarisées au cours du

temps, ce qui entraîne une réduction de l'effet Doppler avec l'accroissement du temps. En effet, puisque chacune des classes de vitesse relaxe différemment avec un taux caractéristique qui est une fonction croissante de la vitesse relative des partenaires de collision, les molécules dont les vitesses sont élevées relaxent rapidement, alors que les molécules lentes relaxent moins vite et contribuent plus longtemps au signal observé. Il y a modification de la distribution des vitesses des molécules polarisées qui devient de plus en plus rétrécie dans le temps de sorte que son maximum se déplace vers les vitesses faibles (fig.1-4).

En notant qu'à l'instant initial $t=0$ la décroissance temporelle du signal est caractérisée par la moyenne du taux $\gamma(v_a)$ pondéré par la distribution des vitesses moléculaires:

$$\langle \gamma(v_a) \rangle = \int_0^{\infty} \gamma(v_a) f(v_a) dv_a = \gamma_{0q} + \frac{\gamma_{1q}}{2} \quad (1-46)$$

et qu'aux instants ultérieurs, cette décroissance est ralentie puisque les molécules lentes restent plus longtemps polarisées, le signal d'émission transitoire montre un caractère non exponentiel de la relaxation collisionnelle. La forme de la raie $I(\omega)$ donnée par la transformée de Fourier du signal ne peut pas être une forme de Voigt. Le signal de précession montre une décroissance plus lente que celle donnée par une simple loi exponentielle, cet effet se traduit par un affinement de la forme de raie.

III-3-3 Dépendance en vitesse de taux de déplacement de fréquence de raie

L'équation (1-41) est le résultat général qui décrit l'évolution temporelle de la polarisation complexe totale, qui a été préparée dans le système, quand on tient compte des corrélations entre la distribution des vitesses moléculaires et les taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par pression.

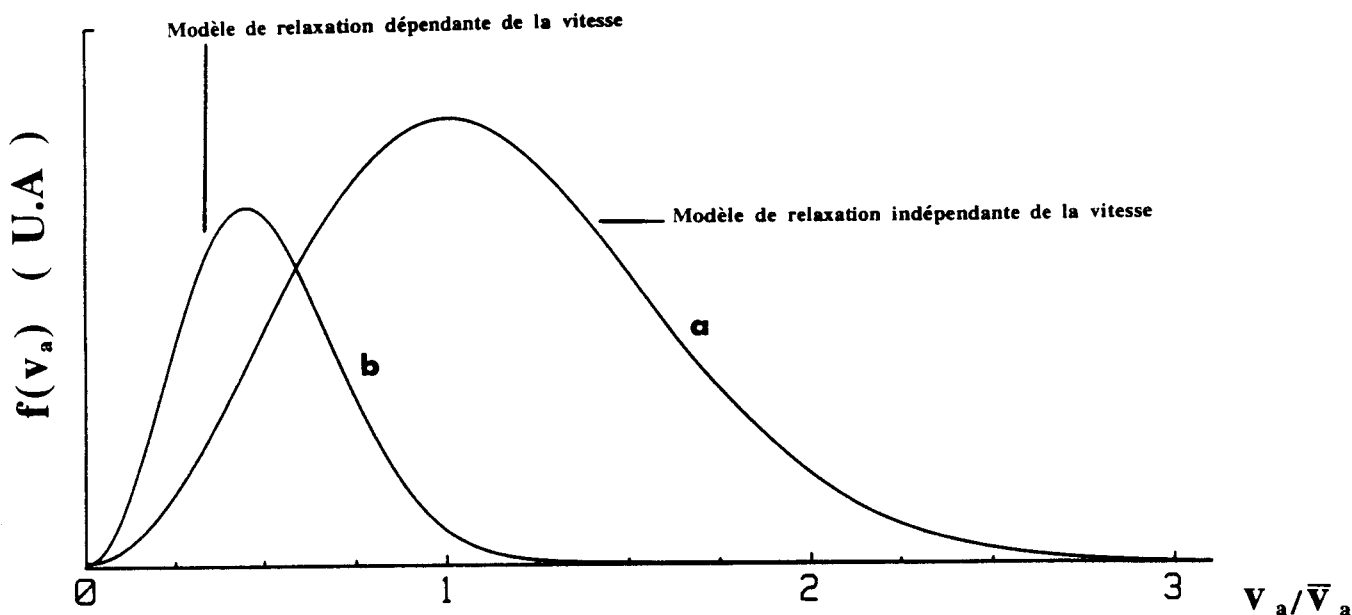


Figure (1-4): Comportement de la distribution des vitesses moléculaires au cours du temps: (a) A l'instant $t=0$, c'est à dire à la fin de l'impulsion d'excitation, la distribution des vitesses est Maxwellienne. (b) Après un délai t positif, les effets de dépendance en vitesse entraînent un rétrécissement et un déplacement vers les faibles vitesses du profil Maxwellien. Ces tendances deviennent de plus en plus importantes au cours du temps. Les courbes (a) et (b) ne sont pas présentées à la même échelle en ordonnées ((b) est beaucoup plus petit que (a)).

Les déplacements de fréquence de la raie d'absorption peuvent s'expliquer par un changement de la phase du signal de précession optique induit par collision. Il est maintenant intéressant de réécrire l'équation (1-41) en faisant apparaître le terme de phase du signal. Du fait que:

$$1 + \tilde{\Gamma}_{1q}^* t = \left| 1 + \tilde{\Gamma}_{1q} t \right| \exp \left(-i \operatorname{arctg} \left(\frac{\eta_{1q} t}{1 + \gamma_{1q} t} \right) \right)$$

L'équation (1-41) peut encore s'écrire:

$$\begin{aligned} \tilde{p}(t) = \tilde{p}(0) & \frac{\exp(i(\omega_0 - \omega) t)}{\left| 1 + \tilde{\Gamma}_{1q} t \right|^{3/2}} \exp(-(\gamma_{0q} - \gamma_{1q}) t) \exp(i(\eta_{0q} - \eta_{1q}) t) \\ & \times \exp \left\{ -\frac{(kv_{a0} t)^2}{4 \left| 1 + \tilde{\Gamma}_{1q} t \right|^2} \left(1 + \gamma_{1q} t + i\eta_{1q} t \right) + \frac{3i}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{\eta_{1q} t}{1 + \gamma_{1q} t} \right) \right\} \end{aligned} \quad (1-47)$$

Dans le cas où l'approximation $|\eta_{1q}| \ll \gamma_{1q}$ est justifiée, la polarisation complexe totale induite dans le gaz moléculaire s'écrit alors:

$$\begin{aligned} \tilde{p}(t) = \tilde{p}(0) & \frac{\exp(i(\omega_0 - \omega) t)}{(1 + \gamma_{1q} t)^{3/2}} \exp(-(\gamma_{0q} - \gamma_{1q}) t) \exp(i(\eta_{0q} - \eta_{1q}) t) \\ & \times \exp \left(-\frac{(kv_{a0} t)^2}{4(1 + \gamma_{1q} t)} \right) \exp \left(-i \frac{\eta_{1q} t}{1 + \gamma_{1q} t} \left(\frac{(kv_{a0} t)^2}{4(1 + \gamma_{1q} t)} - \frac{3}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (1-48)$$

Si on considère que pour les différentes classes de vitesse, le taux de déplacement de fréquence est le même (η_{1q} est donc nul), la phase du signal varie alors linéairement par rapport au temps:

$$\varphi(t) = (\omega_0 - \omega + \eta_{0q}) t \quad (1-49)$$

Dans le cas contraire, où le taux de déplacement de fréquence est différent pour chaque classe de vitesse, la phase du signal comporte alors, en plus du terme linéaire, un terme non linéaire par rapport au temps (voir éq.1-48) et s'écrit à l'ordre le plus bas:

$$\varphi(t) = (\omega_0 - \omega + \eta_{0q} - \eta_{1q}) t - \frac{\eta_{1q} t}{1 + \gamma_{1q} t} \left(\frac{(k v_{a0} t)^2}{4(1 + \gamma_{1q} t)} - \frac{3}{2} \right) \quad (1-50)$$

Ceci conduit donc à une variation de la fréquence du signal de précession optique au cours du temps.

D'un autre point de vue plutôt qualitatif, les taux de déplacement de fréquence décroissent avec les vitesses relatives des partenaires de collision: les molécules plus lentes relaxent moins vite et présentent donc un déplacement de fréquence induit par collision plus fort, par comparaison avec les molécules rapides. Elles réémettent donc un signal pendant une durée plus longue et à une fréquence différente. Ceci entraîne au cours du temps une variation de la fréquence d'émission du signal, ce qui se traduit dans le domaine spectral par une asymétrie de la forme de raie.

IV- Rétrécissement et asymétrie du profil: rôle de la masse relative des molécules partenaires et du type d'interaction

Nous avons examiné en détail les distorsions du profil de raie induites par les corrélations entre le processus collisionnel et les vitesses moléculaires. Nous discuterons dans ce qui suit de l'influence de la masse relative des partenaires de collision et des types d'interactions collisionnelles sur ce phénomène.

IV-1 Approche qualitative

Des effets importants de dépendance en vitesse des taux de relaxation sont prédits quand le rapport des masses m_b/m_a des molécules perturbatrice et active est grand. En effet,

dans le cas d'un perturbateur très léger, la vitesse relative des molécules partenaires est très grande devant la vitesse de la molécule active de manière que les molécules tampons se trouvent en mouvement perpétuel dans un "bain" de molécules actives quasi-immobiles. La distribution des vitesses relatives est pratiquement indépendante de celle des vitesses absolues et égale à celle des vitesses des molécules tampons. $\gamma(v_a)$ et $\eta(v_a)$ sont donc quasiment constant par rapport à v_a :

$$\gamma(v_a) = \langle \gamma(v_r) \rangle \approx \text{cte} \Big|_{v_a} \quad \text{et} \quad \eta(v_a) = \langle \eta(v_r) \rangle \approx \text{cte} \Big|_{v_a}$$

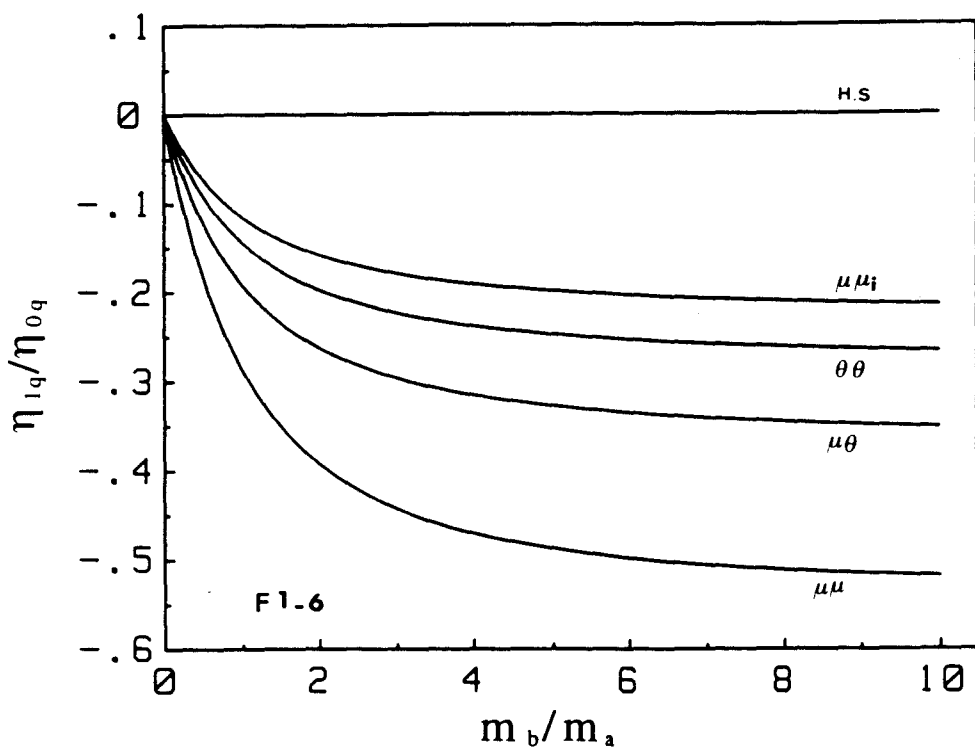
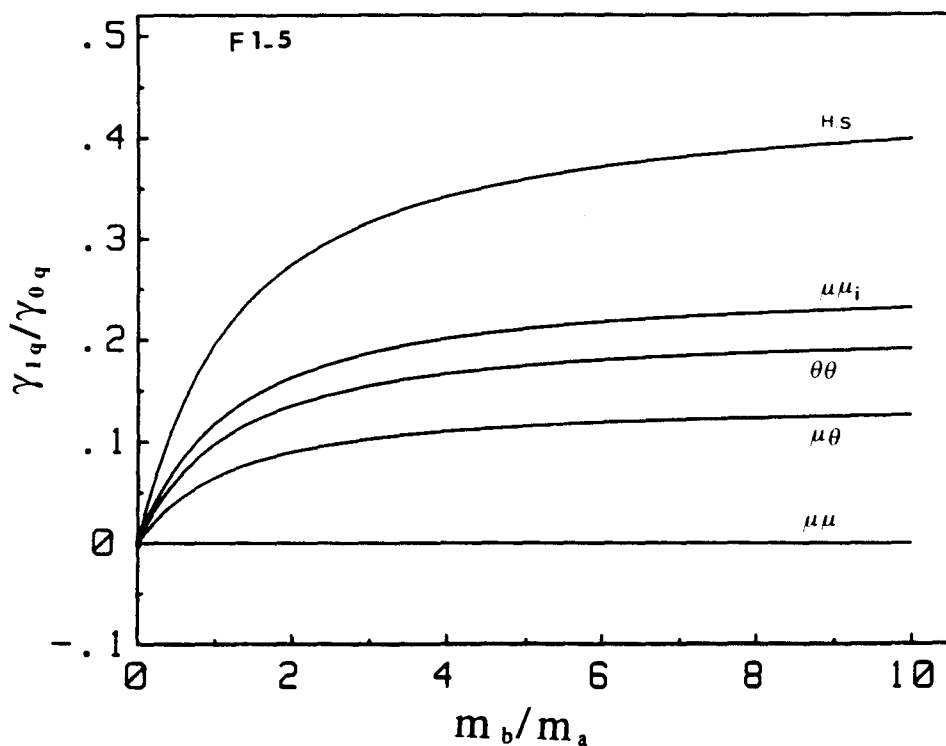
Dans le cas opposé d'un perturbateur très lourd, les vitesses relatives et absolues sont fortement corrélées. Les molécules actives se meuvent dans un environnement de perturbateurs quasi-stationnaires. La distribution des vitesses relatives reflète celle des vitesses absolues des molécules actives de sorte que chaque classe moléculaire est caractérisée par un taux de relaxation complexe différent:

$$\gamma(v_a) \equiv \gamma(v_r) \quad \text{et} \quad \eta(v_a) \equiv \eta(v_r)$$

IV-2 Approche numérique

Comme il a été souligné au paragraphe (III-2-2), le modèle de BP se révèle comme un modèle réaliste d'autant qu'il prend en compte l'influence du rapport des masses des deux partenaires de collision et du type du potentiel intermoléculaire. Les autres modèles présentés auparavant, dont le modèle quadratique, sont purement phénoménologiques et ont été suggérés pour simplifier le traitement des données expérimentales. Il nous a paru intéressant de faire le lien entre l'approche de BP et celle proposée par Rohart et al. {1994} et généralisée pour les taux de déplacement de fréquence. Pour faire cette connexion, nous avons réalisé un traitement numérique d'ajustement par moindres carrés qui permet d'approcher le taux de relaxation complexe $\tilde{\Gamma}_{hyp}(v_a)$ calculé pour une classe de vitesse absolue v_a , dans le modèle de BP, par la loi empirique quadratique donnée par l'équation

(1-38). Les paramètres à ajuster sont γ_q , γ_{1q} pour les taux de relaxation et η_{0q} , η_{1q} pour les taux de déplacement de fréquence. La pondération est effectuée par l'intermédiaire de la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann des normes des vitesses moléculaires. Les figures (1-5) et (1-6) illustrent l'évolution des rapports γ_{1q}/γ_q et η_{1q}/η_{0q} en fonction du rapport des masses $\lambda=m_b/m_a$ de la paire (molécule tampon/molécule active) pour divers potentiels d'interaction collisionnelle. Cette étude met encore clairement en évidence le rôle privilégié du rapport des masses des molécules partenaires et du type d'interaction moléculaire dans les effets liés à la dépendance en vitesse.



Figures (1-5) et (1-6): Forme théorique des rapport γ_{1q}/γ_{0q} et η_{1q}/η_{0q} en fonction de la masse relative de deux molécules partenaires quelconques pour divers types d'interaction collisionnelle. γ_{0q} , γ_{1q} , η_{0q} et η_{1q} sont les paramètres de relaxation et de déplacement de fréquence utilisés dans le modèle quadratique. Ils sont obtenus ici en approchant le taux de relaxation, calculé dans le cadre du modèle de Berman-Pickett, par la loi phénoménologique quadratique. m_a et m_b sont les masses de la molécule active et de la molécule tampon.

Chapitre second

Technique de mesure et aspects expérimentaux

Introduction

La modélisation théorique des effets de corrélation entre les taux de relaxation complexe et la distribution des vitesses moléculaires a fait, en grande partie, l'objet du premier chapitre. Avant d'aborder l'étude expérimentale de ces effets, il est nécessaire de contrôler tous les aspects expérimentaux qui lui sont étroitement liés. Le but du présent chapitre est de donner une présentation détaillée de ces aspects en insistant sur les points les plus importants. En première partie, on présente le principe de la méthode de mesure choisie, une méthode basée sur la séquence de précession optique induite par commutation Stark. La seconde partie est consacrée à une analyse théorique et numérique de l'influence des différentes conditions expérimentales (saturation, effet Stark, aire d'impulsion) sur la forme des signaux transitoires et la mesure des taux de relaxation induits par collision. On présente d'abord la méthode de calcul de Jaynes {1955} et Shoemaker {1978}, une approche qui permet de calculer d'une façon très commode les régimes transitoires cohérents. Ce calcul a servi de base pour simuler numériquement les différents effets envisagés et valider la technique de mesure choisie. Dans une troisième partie, on présente le spectromètre millimétrique à transformée de Fourier, notamment la cellule Stark refroidie dont la température peut être contrôlée entre 120 et 300 Kelvin. Les principales caractéristiques des dispositifs d'introduction de gaz, de mesure de pression, de refroidissement, de stabilisation et mesure de température sont rappelées, avec une attention particulière portée au phénomène de transpiration thermique qui, compte tenu des faibles pressions de travail et de la différence de température existant entre la cellule d'absorption et le capteur de pression, affecte les mesures de pression. On traitera par la suite les autres composantes du spectromètre utilisé, à savoir la source de rayonnement et les systèmes de modulation et de détection: un examen de la pureté spectrale de la source a été rendu indispensable pour s'assurer que des fluctuations éventuelles de la fréquence de la source n'introduiraient pas de déviations de forme de signaux qui n'auraient rien à voir avec les effets physiques étudiés.

I- Technique de mesure: précession optique induite par commutation Stark

Dans les expériences décrites dans ce mémoire, nous utilisons la technique de précession optique qui est l'analogie optique de la précession de spins en résonance magnétique nucléaire. La méthode de commutation Stark a été introduite pour la première fois par Brewer et Shoemaker {1972} dans le domaine infrarouge et a permis de mettre en évidence des phénomènes transitoires qui ont des analogues en résonance magnétique nucléaire (nutation, précession, écho) {Abragam 1961}. Elle consiste à moduler l'interaction résonante entre les molécules et le champ optique permanent par commutation d'un champ électrique statique.

I-1 Principe de la technique

On considère un ensemble de systèmes quantiques à deux niveaux d'énergie présentant une transition non dégénérée de fréquence propre ω_0 . En présence d'un champ électrique statique, sa fréquence propre est ω'_0 . Par effet Stark, on rend donc successivement l'échantillon absorbant puis transparent à un champ micro-onde intense, de fréquence ω_{em} , qui est appliqué de façon permanente.

Initialement à l'équilibre thermodynamique, le gaz est mis transitoirement en résonance avec la radiation cohérente. On observe alors un signal d'absorption transitoire, le signal de nutation optique, qui est arrêté à son maximum, c'est à dire à l'issue de l'impulsion $\pi/2$ lorsque le système se trouve dans un état purement cohérent, caractérisé par un maximum du moment dipolaire induit et une inversion de population nulle. Ensuite, le système est brusquement mis hors résonance, les molécules ne sont alors plus couplées avec le champ micro-onde et émettent de façon cohérente un rayonnement transitoire à la fréquence propre de la transition. C'est le phénomène de précession optique qui apparaît comme un battement hétérodyne entre le champ exciteur appliqué continûment et celui réémis par les molécules polarisées. On a représenté sur la figure (2-1), le diagramme énergétique correspondant au

ystème à deux niveaux et la séquence Stark associée au signal de précession optique. On rappelle (voir chapitre premier) que le signal transitoire de précession optique est la transformée de Fourier de la forme de raie qui serait observée dans des expériences en régime stationnaire en fonction de la fréquence.

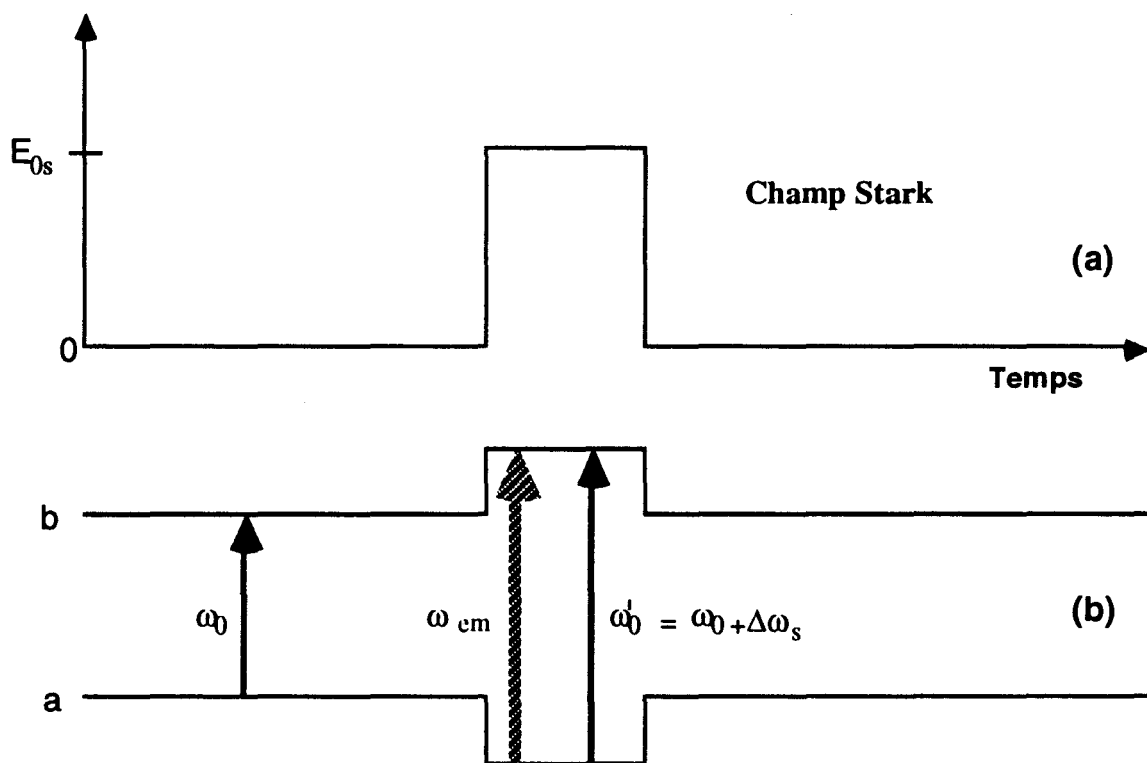


Figure (2-1):

(a) Séquence de commutation du champ Stark.

(b) Les niveaux d'énergie du système moléculaire possédant une transition non dégénérée. ω_0 et ω'_0 sont, respectivement les fréquences de la transition moléculaire en champ Stark nul et en champ E_{0s} . La fréquence ω_{em} du champ micro-onde est égale à ω'_0 en présence du champ statique E_{0s} .

On peut envisager deux schémas d'excitation de la molécule. Dans le premier cas, la fréquence ω_{em} du champ micro-onde permanent est égale à la fréquence ω_0 de la transition en l'absence du champ Stark. L'émission cohérente sera alors observée lorsque le champ Stark devient non nul. Dans ces conditions, les inhomogénéités du champ statique peuvent provoquer une dispersion des fréquences ω'_0 d'émission, ce qui entraînerait un brouillage du signal observé. Dans le deuxième cas, la molécule est couplée avec le champ micro-onde en

présence du champ Stark et la précession optique a lieu en champ Stark nul. De cette façon, il est possible de réduire toutes les difficultés liées à l'inhomogénéité du champ statique et aux instabilités du générateur Stark. Dans la pratique, l'excitation de l'émission est réalisée par une impulsion Stark qui, à son arrêt, ne peut pas être exactement nulle. Si le champ Stark résiduel pendant la phase d'émission est appréciable, l'ensemble des molécules émettent sur plusieurs fréquences et le signal observé apparaît comme la superposition de plusieurs signaux de fréquences différentes, ce qui peut provoquer un brouillage du signal d'émission. Cet effet n'affecte pas nos expériences puisque l'impulsion Stark (≈ 1000 à 1300 V) fournie par le générateur utilisé ne présente, à son "interruption", que quelques oscillations de très faibles amplitudes (≈ 10 V) sur une durée de quelques ns.

I-2 Observation de la précession optique

Un exemple de précession optique obtenue par la méthode de commutation Stark est représenté sur la figure (2-2). Il a été réalisé sur la transition de rotation $J=0 \rightarrow 1$ à 86 GHz de l'acide cyanhydrique HC^{15}N à une température de 133 Kelvin. On rappelle que l'amplitude initiale du signal n'est pas englobée par l'enveloppe du signal de précession en raison d'une perte d'efficacité liée à l'échantillonnage.

Dans cette expérience, le gaz étudié est soumis continûment à un champ micro-onde fortement saturant dont la fréquence ω_m est fixée à environ $\Delta\omega_s/2\pi = 10.5$ MHz de la fréquence de la raie en champ Stark nul. Dans une première phase, le gaz, initialement à l'équilibre thermodynamique est mis transitoirement en résonance avec le champ électromagnétique par application d'impulsions Stark récurrentes d'amplitude constante voisine de 700 V/cm, la durée t de l'impulsion est d'environ 600 ns. Les molécules acquièrent une polarisation maximale à l'issue de l'impulsion $\pi/2$ ($\omega_1 t = \pi/2$ où $\omega_1/2\pi$ est la fréquence de Rabi ≈ 600 kHz). Dans la phase suivante, le gaz mis hors résonance évolue librement, la polarisation préparée est responsable d'un champ réémis à la fréquence propre ω_0 de la transition. On observe alors le battement entre l'onde incidente et l'onde émise par les

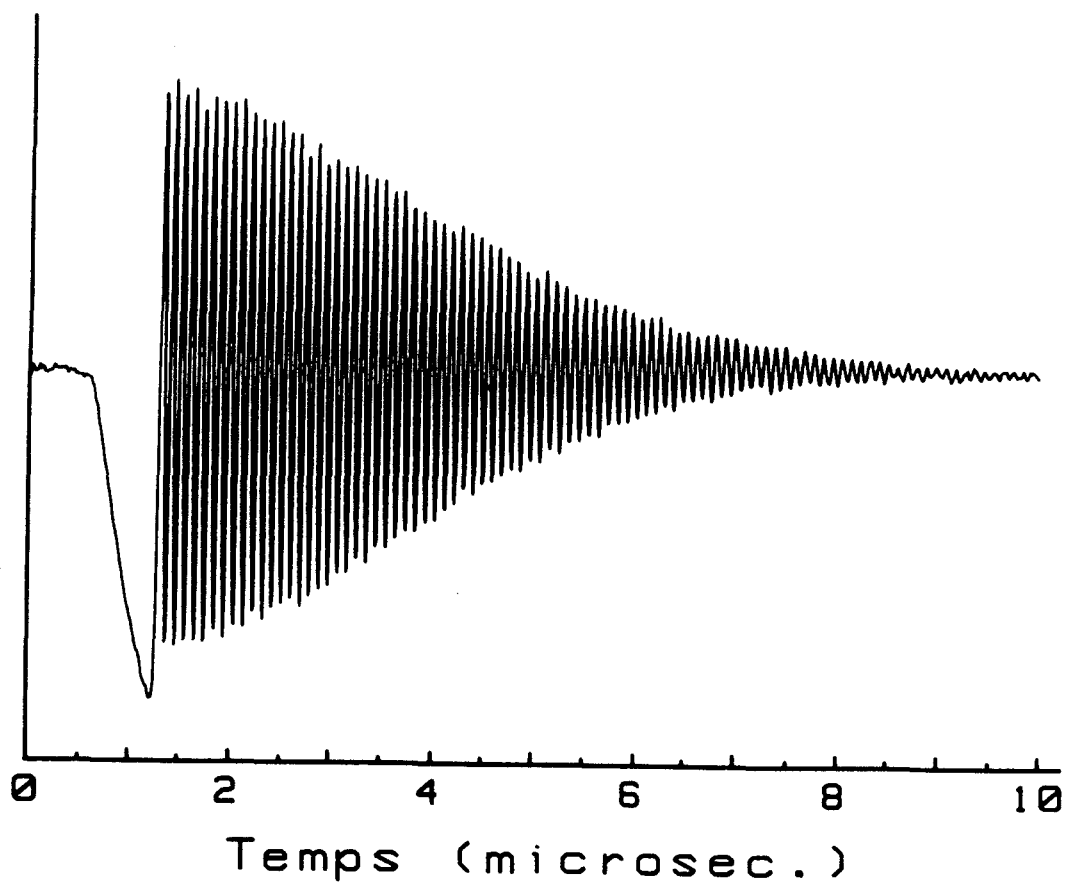


Figure (2-2): Signal de précession optique observé sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N à la suite d'une impulsion $\pi/2$. Durée de l'impulsion ≈ 600 ns. Température = 133 Kelvin. Pression de HC^{15}N \approx quelques centièmes de mTorr. Fréquence moyenne de précession ≈ 10.577 MHz. Elargissement collisionnel ≈ 8.64 kHz. Temps caractéristique de l'effet Doppler ≈ 3.96 μs .

molécules. Le signal observé est donc un signal sinusoïdal amorti de fréquence $\Delta\omega_s$. L'amortissement correspondant est lié d'une part à la relaxation collisionnelle (collisions molécules-molécules et molécules-paroi) et d'autre part à un effet de brouillage inhomogène dû à l'effet Doppler.

II- Modélisation numérique des conditions de l'expérience

II-1 Introduction

Dans une expérience idéale de précession optique, on considère que le gaz est parfaitement résonnant ($\omega_{em} = \omega'_0$) pendant la phase de nutation, la largeur par saturation ω_1 étant beaucoup plus grande que les largeurs inhomogène $\Delta\omega_{Dop}$ et homogène $\Delta\omega_{coll}$ de la transition:

$$\omega_1 \gg \Delta\omega_{Dop} ; \omega_1 \gg \Delta\omega_{coll}$$

Dans la phase d'émission, on considère que le gaz est tout à fait hors résonance, le déplacement de la fréquence de transition induit par effet Stark étant très grand devant la largeur par saturation:

$$|\omega_0 - \omega_{em}| \gg \omega_1$$

En réalité, pendant la phase d'absorption, l'effet Doppler ne permet pas d'être en résonance pour toutes les classes moléculaires. Dans le cas d'un élargissement inhomogène important ($\omega_1 \ll \Delta\omega_{Dop}$ ou $\omega_1 \approx \Delta\omega_{Dop}$), seules les molécules d'une bande étroite de vitesse sont couplées au champ. Si de plus la modulation Stark n'est pas suffisante et ne permet pas de sortir du profil Doppler de la raie d'absorption étudiée, le signal d'émission libre, associé aux molécules d'une certaine classe de vitesse, peut être superposé à un signal d'absorption transitoire dû aux molécules d'une autre classe de vitesse {Brewer et Shoemaker

1972} ou même à une absorption hors résonance de la classe moléculaire étudiée. Ce brouillage du signal d'émission par un fond de nutation optique peut masquer les effets physiques recherchés.

Il est donc important de connaître la façon dont les conditions expérimentales affectent les signaux de précession optique et d'analyser en particulier le rôle de la saturation, du déplacement Stark et de l'aire d'impulsion. Trois questions sont à prendre en considération:

- Les effets de saturation sont-ils prédominants (fort couplage) de sorte qu'on puisse réaliser des impulsions résonnantes ou quasi-résonnantes pour toutes les classes de vitesse?
- Les déplacements Stark réalisés sont-ils nettement supérieurs à la largeur par saturation de manière que toutes les classes de vitesse soient dans une phase d'absorption ou dans une phase d'émission?
- L'aire des impulsions d'excitation, reliée à leur durée et à l'inhomogénéité du champ micro-onde exciteur, peut-elle introduire des modifications dans les signaux de précession observés?

Nous rappelons tout d'abord une approche théorique des phénomènes transitoires cohérents avant de dégager les principaux résultats numériques acquis lorsqu'on analyse l'influence des différents effets relatifs aux conditions expérimentales.

II-2 Equations de Bloch dans le formalisme de Feynman, Vernon et Hellwarth

II-2-1 Equation d'évolution de la matrice densité

On considère un gaz moléculaire de systèmes à deux niveaux d'énergie non dégénérés a et b, d'élément de matrice de moment dipolaire électrique μ_{ab} et de fréquence propre de transition ω_0 . Nous supposons que les molécules interagissent avec un champ électromagnétique dont la fréquence ω_{em} peut être mise en coïncidence exacte avec ω_0 .

Dans l'approximation d'une onde plane polarisée linéairement et se propageant selon la direction z , le champ électrique incident s'écrit:

$$E(z,t) = E_0 \cos(\omega_{em} t - kz) \quad (2-1)$$

où $k = \omega_{em}/c$ est le nombre d'onde associé à l'onde plane d'amplitude E_0 traversant le milieu. On considère le cas d'une séquence d'impulsions dans laquelle le champ optique est commuté brusquement de zéro à une certaine valeur constante E_0 à un instant quelconque $t=t_i$ et ensuite de E_0 à zéro à la fin de chaque impulsion.

La polarisation induite sur le système s'obtient à l'aide du formalisme de la matrice densité $\rho(t, v_z)$ dont l'équation d'évolution s'écrit pour la classe moléculaire de vitesse v_z :

$$\frac{d}{dt} \rho(t, v_z) = - (i/\hbar) [H, \rho(t, v_z)] + \left\{ \frac{d}{dt} \rho(t, v_z) \right\}_{relaxation} \quad (2-2)$$

où H est le hamiltonien du système. Si le milieu est optiquement fin, le champ réémis par les molécules ne perturbe pas le système et l'hamiltonien H est indépendant de la polarisation induite, il s'écrit sous la forme matricielle suivante:

$$H = \hbar \begin{vmatrix} -\frac{\omega_0}{2} & -\omega_1 \cos(\omega_{em} t - kz) \\ -\omega_1 \cos(\omega_{em} t - kz) & \frac{\omega_0}{2} \end{vmatrix} \quad (2-3)$$

où $\omega_1 = \mu_{ab} E_0/\hbar$ est la fréquence de Rabi qui caractérise le couplage entre le gaz et le champ excitateur.

Le terme de relaxation peut s'écrire à l'aide du super-opérateur de relaxation Λ , d'où

l'équation d'évolution {Liu et Marcus 1975}:

$$\frac{d}{dt} \rho(t, v_Z) = - (i/\hbar) [H, \rho(t, v_Z)] - \Lambda \cdot \rho(t, v_Z) \quad (2-4)$$

Notons que le super-opérateur de relaxation Λ dépend en général de la vitesse des molécules. Le but du calcul entrepris dans ce paragraphe étant l'analyse des effets de saturation, de déplacement de fréquence induit par effet Stark et d'aire d'impulsion sur les signaux de précession optique, on peut négliger dans la suite, pour simplifier le modèle, la dépendance de la relaxation collisionnelle par rapport aux vitesses moléculaires; la généralisation ne poserait aucun problème de principe et ne changerait pas la nature des conclusions.

II-2-2 Introduction du vecteur $r(t, v_Z)$

L'évolution temporelle des éléments de matrice de $\rho(t, v_Z)$ peut s'écrire de façon équivalente en utilisant le formalisme de Feynman, Vernon et Hellwarth {1957}. On introduit un vecteur $r(t, v_Z)$ dans un espace fictif E à trois dimensions rapporté à une base orthonormée (1,2,3). Les composantes de $r(t, v_Z)$ sont reliées aux éléments diagonaux et non diagonaux de ρ comme suit:

$$r_1(t, v_Z) = \rho_{ba}(t, v_Z) + \rho_{ab}(t, v_Z) \quad (2-5-a)$$

$$r_2(t, v_Z) = i(\rho_{ba}(t, v_Z) - \rho_{ab}(t, v_Z)) \quad (2-5-b)$$

$$r_3(t, v_Z) = \rho_{bb}(t, v_Z) - \rho_{aa}(t, v_Z) \quad (2-5-c)$$

On montre alors que le mouvement du vecteur $r(t, v)$ est régi par l'équation {Liu et Marcus 1975}:

$$\frac{d}{dt} r(t, v_Z) = \Omega(t) \wedge r(t, v_Z) - \Gamma \cdot (r(t, v_Z) - r^0(v_Z)) \quad (2-6)$$

où $\Omega(t)$ est un vecteur dépendant du temps défini dans l'espace fictif E. Avec un choix approprié de la phase des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$, l'élément de matrice μ_{ab} du moment dipolaire peut être réel. Les composantes du vecteur $\Omega(t)$ sont alors données par:

$$\begin{aligned}\Omega_1 &= -2 \omega_1 \cos(\omega_{em} t - kz) \\ \Omega_2 &= 0 \\ \Omega_3 &= \omega_0\end{aligned}\tag{2-7}$$

Les autres termes qui apparaissent dans l'équation (2-6) sont définis comme suit:

$r^0(v_Z)$ correspond à l'équilibre thermodynamique:

$$r_1^0 = r_2^0 = 0 \text{ et } r_3^0(v_Z) = \rho_{bb}^0(v_Z) - \rho_{aa}^0(v_Z)\tag{2-8}$$

$r_3^0(v_Z)$ est donc la différence de population par unité de volume pour la classe de vitesse considérée à l'équilibre thermodynamique.

La matrice de relaxation Γ est donnée par (Liu et Marcus 1975):

$$\Gamma = \begin{vmatrix} \gamma_+ & \delta_+ & 0 \\ -\delta_- & \gamma_- & 0 \\ 0 & 0 & \gamma'' \end{vmatrix}\tag{2-9}$$

Les éléments diagonaux γ_{\pm} de la matrice de relaxation sont liés aux parties réelles des éléments de matrice de Λ :

$$\gamma_{\pm} = \text{Re} \left\{ \Lambda_{ba,ba} \pm \Lambda_{ab,ab} \right\}\tag{2-10}$$

Les éléments non diagonaux δ_{\pm} peuvent être non nuls et entraîner des déplacements de fréquence par rapport à la fréquence de résonance, ils sont liés aux parties imaginaires des éléments de matrice de Λ :

$$\delta_{\pm} = \text{Im} \left\{ \Lambda_{ba,ba} \pm \Lambda_{ab,ab} \right\} \quad (2-11)$$

Le terme $\gamma_{//}$ est caractéristique de l'évolution de la différence de population des niveaux a et b, il s'écrit:

$$\gamma_{//} = \frac{1}{2} (\Lambda_{aa,aa} - \Lambda_{bb,aa} + \Lambda_{bb,bb} - \Lambda_{aa,bb}) \quad (2-12)$$

II-2-3 Transformation des axes tournants

Le vecteur $\Omega(t)$ dépend explicitement du temps, il est avantageux d'effectuer la transformation des axes tournants:

$$\mathbf{R}(t, v_Z) = \mathbf{C}(\omega_{em} t - kz) \mathbf{r}(t, v_Z) \quad (2-13)$$

où

$$\mathbf{C}(\omega_{em} t - kz) = \begin{vmatrix} \cos(\omega_{em} t - kz) & \sin(\omega_{em} t - kz) & 0 \\ -\sin(\omega_{em} t - kz) & \cos(\omega_{em} t - kz) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (2-14)$$

Ceci revient à étudier le mouvement dans un référentiel E' d'axes $(1', 2', 3)$ tournant autour de la direction 3 à la vitesse angulaire ω_{cm} . L'équation relative au mouvement de $\mathbf{R}(t, v_Z)$ dans le référentiel tournant s'écrit alors:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{R}(t, v_Z) = \Omega'(t) \wedge \mathbf{R}(t, v_Z) - \Gamma' \cdot (\mathbf{R}(t, v_Z) - \mathbf{R}^0(v_Z)) \quad (2-15)$$

où

$$\Omega'(t) = \begin{vmatrix} -\omega_1[1+\cos(2\omega_{em} t)] \\ \omega_1 \sin(2\omega_{em} t) \\ \omega_0 - \omega_{em} \end{vmatrix} \quad (2-16)$$

$$\Gamma' = C(\omega_{em} t - kz) \cdot \Gamma \cdot C(\omega_{em} t - kz)^{-1} \quad (2-17)$$

et

$$\mathbf{R}^0(v_z) = \mathbf{r}^0(v_z) \quad (2-18)$$

En négligeant les termes évoluant rapidement à la fréquence $2\omega_{em}$, $\Omega'(t)$ est un vecteur indépendant du temps qui s'écrit alors:

$$\Omega' = \begin{vmatrix} -\omega_1 \\ 0 \\ \omega_0 - \omega_{em} \end{vmatrix} \quad (2-19)$$

Dans les mêmes conditions, la matrice Γ' prend la forme suivante:

$$\Gamma' = \begin{vmatrix} \gamma_{\perp} & \delta & 0 \\ -\delta & \gamma_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{\parallel} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 & kv_z & 0 \\ -kv_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (2-20)$$

où le taux de relaxation des cohérences γ_{\perp} et le taux de déplacement de fréquence δ induits par collisions sont respectivement donnés par:

$$\gamma_{\perp} = \frac{1}{2} (\gamma_+ + \gamma_-) = \text{Re} \{ \Lambda_{ba,ba} \} \quad (2-21)$$

$$\delta = \frac{1}{2} (\delta_+ + \delta_-) = \text{Im} \{ \Lambda_{ba,ba} \} \quad (2-22)$$

Il est intéressant de noter que l'équation (2-20) fait apparaître une similitude entre les effets de déplacement de fréquence induit par pression et de déplacement Doppler dû au mouvement de translation des molécules.

En remarquant que:

$$\begin{vmatrix} 0 & \delta + kv_z & 0 \\ -(\delta + kv_z) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \{ \mathbf{R}(t, v_z) - \mathbf{R}^0(v_z) \} = -(\delta + kv_z) \mathbf{3} \wedge \mathbf{R}(t, v_z) \quad (2-23)$$

L'équation (2-15) s'écrit finalement sous la forme:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{R}(t, v_z) = -\Omega_{\text{eff}}(t) \wedge \mathbf{R}(t, v_z) - \Gamma_{\text{eff}} \cdot (\mathbf{R}(t, v_z) - \mathbf{R}^0(v_z)) \quad (2-24)$$

où Ω_{eff} est introduit selon la définition de Shoemaker {1978}:

$$\Omega_{\text{eff}} = \begin{vmatrix} \omega_1 \\ 0 \\ \alpha \end{vmatrix} \quad (2-25)$$

et

$$\Gamma_{\text{eff}} = \begin{vmatrix} \gamma_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{\parallel} \end{vmatrix} \quad (2-26)$$

$\alpha = \omega_{\text{em}} - \omega_0 - \delta - kv_z$ est l'écart à la résonance pour la classe moléculaire v_z . En présence d'un déplacement de fréquence induit par effet Stark $\Delta\omega_s$, qu'on suppose indépendant de la vitesse des molécules, α est évidemment égal à $\omega_{\text{em}} - \omega_0 - \delta - kv_z - \Delta\omega_s$.

Les composantes du vecteur $\mathbf{R}(t, v_z)$ (fig.2-3) ont une signification physique simple. La projection de $\mathbf{R}(t, v_z)$ sur l'axe $\mathbf{3}$ (partie longitudinale) représente la différence de population entre les deux niveaux, et la partie transversale située dans le plan $(1', 2')$ est reliée à la cohérence du système: en particulier $R_2(t, v_z)$ est relié à la partie imaginaire de la polarisation qui est détectée.

En introduisant la polarisation complexe $\tilde{p}(t, v_z)$ induite sur la classe de vitesse v_z et la différence de population $n(t, v_z)$ pour la même classe moléculaire:

$$\tilde{p}(t, v_z) = \mu_{ab} n_0 (R_1(t, v_z) - i R_2(t, v_z)) \quad (2-27-a)$$

$$n(t, v_z) = n_0 R_3(t, v_z) \quad (2-27-b)$$

où n_0 est la différence de population à l'équilibre thermodynamique, on retrouve évidemment les équations de Bloch données dans le premier chapitre (voir éq. (1-2-a) et (1-2-b)).

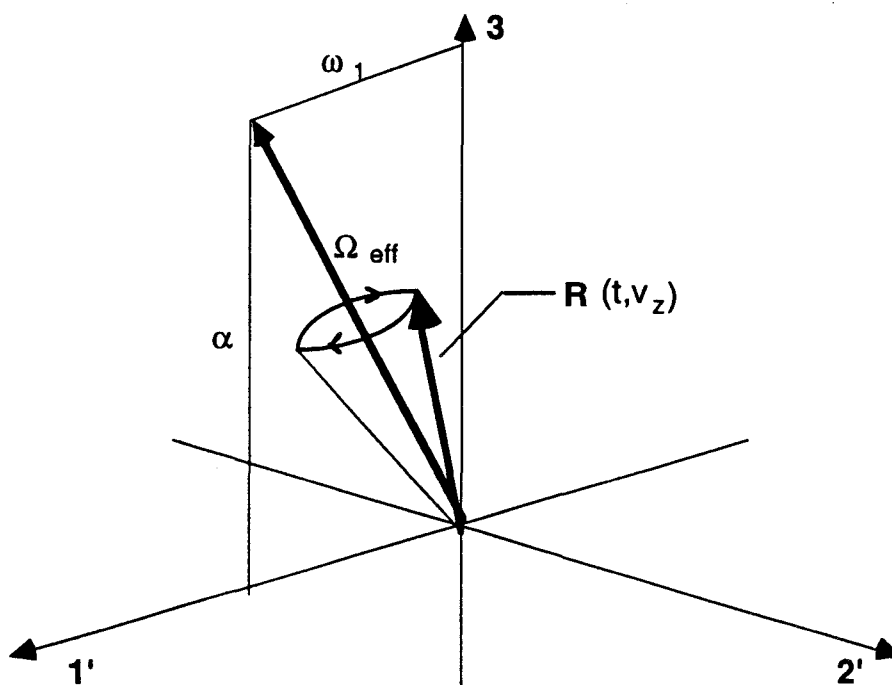


Figure (2-3):

Comportement général du vecteur $R(t, v_z)$ associé à une classe de molécules de vitesse v_z à un instant t quelconque. Le mouvement de $R(t, v_z)$ est un mouvement de précession qui s'effectue sur un cône d'axe Ω_{eff} à la fréquence du champ e.m irradiant le système.

II-3 Approche matricielle de Jaynes

II-3-1 Présentation

Bien que le modèle géométrique du vecteur \mathbf{R} permette de donner une image illustrative du comportement physique d'un système à deux niveaux d'énergie interagissant avec un champ électromagnétique, l'interprétation quantitative des phénomènes transitoires nécessite une résolution analytique des équations optiques de Bloch ou de l'équation de mouvement du vecteur $\mathbf{R}(t, \nu_Z)$ (voir éq. (2-24)). Ces équations ne peuvent être résolues analytiquement que dans certains cas particuliers {Shoemaker 1978}.

La méthode de résolution matricielle des équations de Bloch a été introduite en résonance magnétique nucléaire par Jaynes {1955}. Elle consiste à écrire les équations optiques de Bloch sous forme d'une équation matricielle qu'on résout exactement comme si elle était une équation scalaire (voir Shoemaker {1978}, appendice B). On commence par écrire l'équation (2-24) sous forme matricielle en introduisant:

$$\mathbf{M}(\nu_Z) = \begin{vmatrix} 0 & -\alpha & 0 \\ \alpha & 0 & -\omega_1 \\ 0 & \omega_1 & 0 \end{vmatrix} \quad (2-28)$$

Les équations optiques de Bloch écrites dans le modèle du vecteur \mathbf{R} deviennent dans ce formalisme:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{R}(t, \nu_Z) = - \left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\nu_Z) \right) \cdot \mathbf{R}(t, \nu_Z) + \Gamma_{\text{eff}} \cdot \mathbf{R}^0(\nu_Z) \quad (2-29)$$

La matrice Γ_{eff} est diagonale, de plus il est évident que l'opérateur matriciel $\left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\nu_Z) \right)$ commute avec l'opérateur matriciel $\exp\left(\left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\nu_Z) \right) t \right)$ {Cohen-Tannoudji et al. 1977}.

En multipliant l'équation (2-29) par le facteur $\exp\left((\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z)) t\right)$, on obtient:

$$\begin{aligned} \exp\left((\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z)) t\right) \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{R}(t, \mathbf{v}_Z) = \\ - \left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z)\right) \cdot \exp\left((\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z)) t\right) \cdot \mathbf{R}(t, \mathbf{v}_Z) \\ + \exp\left((\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z)) t\right) \cdot \Gamma_{\text{eff}} \cdot \mathbf{R}^0(\mathbf{v}_Z) \end{aligned} \quad (2-30)$$

ou encore:

$$\frac{d}{dt} \left(\exp\left((\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z)) t\right) \cdot \mathbf{R}(t, \mathbf{v}_Z) \right) = \exp\left((\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z)) t\right) \cdot \Gamma_{\text{eff}} \cdot \mathbf{R}^0(\mathbf{v}_Z) \quad (2-31)$$

II-3-2 Résolution de l'équation d'évolution de $\mathbf{R}(t, \mathbf{v}_Z)$

Les propriétés de commutation des différents opérateurs matriciels permettent d'intégrer l'équation (2-31) comme si elle était une équation scalaire {Shoemaker 1978}:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(t, \mathbf{v}_Z) = \left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z) \right)^{-1} \cdot \Gamma_{\text{eff}} \cdot \mathbf{R}^0(\mathbf{v}_Z) \\ + \exp\left(-(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z)) t\right) \cdot \mathbf{C} \cdot \Gamma_{\text{eff}} \cdot \mathbf{R}^0(\mathbf{v}_Z) \end{aligned} \quad (2-32)$$

où \mathbf{C} est une constante d'intégration matricielle qu'on détermine à partir des conditions initiales $\mathbf{R}(t_i, \mathbf{v}_Z)$ à l'instant $t = t_i$, on a alors:

$$\begin{aligned} \mathbf{C} \cdot \Gamma_{\text{eff}} \cdot \mathbf{R}^0(\mathbf{v}_Z) = \\ \exp\left((\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z)) t_i\right) \cdot \left(\mathbf{R}(t_i, \mathbf{v}_Z) - \left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\mathbf{v}_Z) \right)^{-1} \cdot \Gamma_{\text{eff}} \cdot \mathbf{R}^0(\mathbf{v}_Z) \right) \end{aligned} \quad (2-33)$$

Ainsi, la solution complète de $\mathbf{R}(t, \nu_Z)$ devient en fonction des conditions initiales $\mathbf{R}(t_i, \nu_Z)$:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(t, \nu_Z) = & \exp\left(-(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\nu_Z)) (t-t_i)\right) \cdot \mathbf{R}(t_i, \nu_Z) + \\ & + \left(1 - \exp\left(-(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\nu_Z)) (t-t_i)\right)\right) \cdot \left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\nu_Z)\right)^{-1} \cdot \Gamma_{\text{eff}} \cdot \mathbf{R}^0(\nu_Z) \end{aligned} \quad (2-34)$$

Le premier terme de cette équation représente la réponse cohérente du système moléculaire à un champ électromagnétique commuté à l'instant $t=t_i$. Le second terme est la contribution des molécules qui ont subi une collision après l'instant $t=t_i$.

Pour des durées $t-t_i$ très longues par rapport aux temps de relaxation des populations $T_1=1/\gamma_{\parallel}$ et des cohérences $T_2=1/\gamma_{\perp}$, les exponentielles dépendantes du temps tendent vers zéro et on obtient la valeur de $\mathbf{R}(\infty, \nu_Z)$ associée au régime stationnaire:

$$\mathbf{R}(\infty, \nu_Z) = \left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\nu_Z)\right)^{-1} \cdot \Gamma_{\text{eff}} \cdot \mathbf{R}^0(\nu_Z) \quad (2-35)$$

En introduisant ce terme dans l'équation (2-34), celle-ci peut s'écrire de façon plus compacte:

$$\mathbf{R}(t, \nu_Z) = \exp\left(-(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(\nu_Z)) (t-t_i)\right) \cdot \left(\mathbf{R}(t_i, \nu_Z) - \mathbf{R}(\infty, \nu_Z)\right) + \mathbf{R}(\infty, \nu_Z) \quad (2-36)$$

ce qui fait explicitement apparaître l'écart $\left(\mathbf{R}(t_i, \nu_Z) - \mathbf{R}(\infty, \nu_Z)\right)$ entre la condition initiale et le nouveau régime permanent. On constate donc que le mouvement de précession de $\mathbf{R}(t, \nu_Z)$ autour de Ω_{eff} est amorti grâce aux processus de relaxation qui établissent l'équilibre thermodynamique.

Le problème se réduit désormais à l'évaluation du facteur $\exp\left(-(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(v_Z)) t'\right)$ où $t' = t - t_i$. Le calcul explicite de ce facteur nécessite la commutation des opérateurs matriciels Γ_{eff} et $\mathbf{M}(v_Z)$ {Cohen-Tannoudji et al. 1977}. Pour aller donc plus loin, on suppose que la relaxation collisionnelle des populations et des cohérences peut être décrite par un taux de relaxation unique:

$$\gamma_{\perp} = \gamma_{\parallel} \equiv \gamma \quad (2-37)$$

Dans ces conditions, les opérateurs matriciels Γ_{eff} et $\mathbf{M}(v_Z)$ commutent et on a alors {Cohen-Tannoudji et al. 1977}:

$$\exp\left(-(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}(v_Z)) t'\right) = \exp\left(-\Gamma_{\text{eff}} t'\right) \cdot \exp\left(-\mathbf{M}(v_Z) t'\right) \quad (2-38)$$

et

$$\exp\left(-\Gamma_{\text{eff}} t'\right) = \exp(-\gamma t' \mathbf{1}) = \exp(-\gamma t') \mathbf{1} \quad (2-39)$$

L'approximation introduite ci-dessus est bien justifiée dans le cas des transitions moléculaires étudiées ici {Schwendeman 1978}, ce qui conduit à des solutions simples des équations de Bloch.

De plus, Shoemaker {1978} montre que l'expression explicite de $\exp\{-\mathbf{M}(v_Z) t'\}$ est donnée par:

$$\exp\left(-\mathbf{M}(v_Z) t'\right) = \begin{vmatrix} 1 - (\alpha^2/g^2)(1 - \cos gt') & (\alpha/g)\sin gt' & (\alpha\omega_1/g)(1 - \cos gt') \\ -(\alpha/g)\sin gt' & \cos gt' & (\omega_1/g)\sin gt' \\ (\alpha\omega_1/g^2)(1 - \cos gt') & -(\omega_1/g)\sin gt' & 1 - (\omega_1^2/g^2)(1 - \cos gt') \end{vmatrix} \quad (2-40)$$

où $g = (\omega_1^2 + \alpha^2)^{1/2}$ est la pulsation effective de Rabi.

Les équations (2-35), (2-36) et (2-40) fournissent une solution analytique complète des équations optiques de Bloch dans le cas où l'on peut considérer que les relaxations des populations et des cohérences sont égales.

II-4 Application à notre expérience

II-4-1 Mise en oeuvre

L'approche matricielle, que nous venons de présenter, permet de calculer facilement l'évolution du système pour une séquence d'impulsions donnée (fig. 2-4).

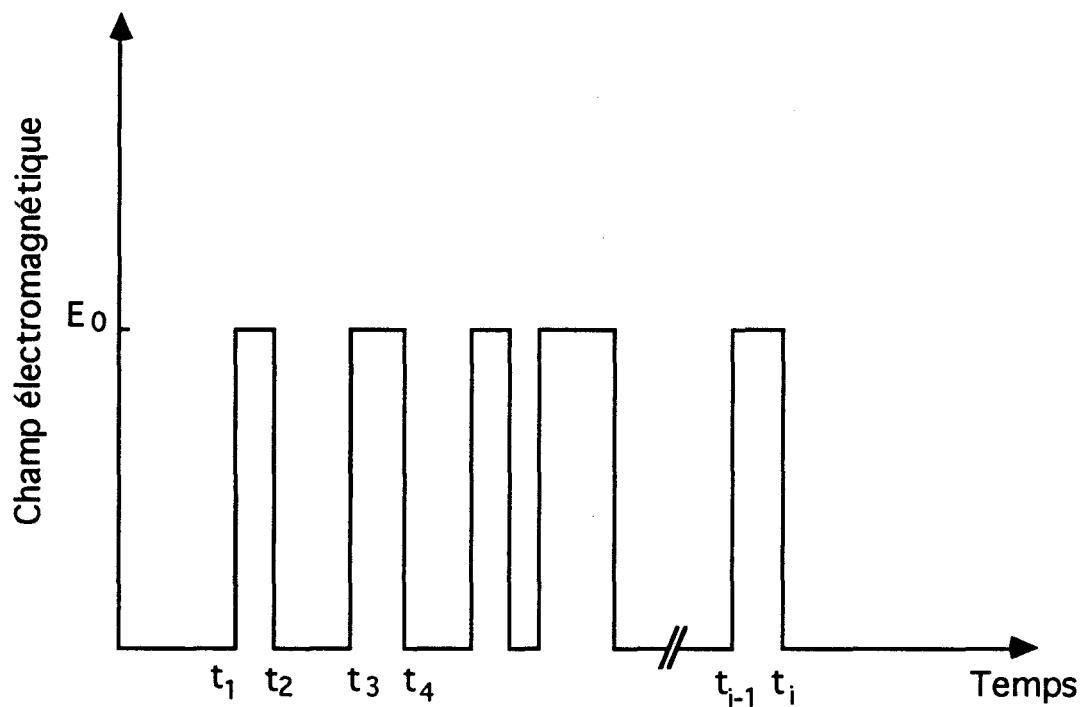


figure (2-4):

Séquence quelconque d'impulsions

On résout les équations optiques de Bloch pour chaque intervalle de temps $[t_{i-1}, t_i]$ en prenant la solution à la fin d'un intervalle comme condition initiale pour l'intervalle suivant.

L'évolution du système durant chaque intervalle de temps est décrite par une équation identique à (2-36) c'est à dire:

Pour $t_{i-1} \leq t \leq t_i$:

$$\mathbf{R}(t, v_Z) = \exp\left(-\left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}_i(v_Z)\right) (t-t_{i-1})\right) \cdot \left(\mathbf{R}(t_{i-1}, v_Z) - \mathbf{R}_i(\infty, v_Z)\right) + \mathbf{R}_i(\infty, v_Z) \quad (2-41)$$

où $\mathbf{M}_i(v_Z)$ (voir éq. (2-28)) et $\mathbf{R}_i(\infty, v_Z)$ (voir éq. (2-35)) sont, respectivement, les matrices décrivant le couplage du gaz avec le rayonnement et le régime stationnaire pour l'intervalle $[t_{i-1}, t_i]$ considéré.

Considérons le cas qui nous intéresse d'une expérience de précession optique induite par commutation Stark (fig.2-5). On a alors les intervalles de temps suivants:

Phase 1: pour $t \leq t_1$

Le système étant initialement en régime stationnaire hors résonance, $\mathbf{R}(t, v_Z)$ est presque aligné sur la direction 3 et le reste au cours du temps tant que les molécules ne sont pas mises en résonance, on montre alors que:

$$\mathbf{R}(t, v_Z) = \mathbf{R}(\infty, v_Z) = \frac{\mathbf{R}_3^0(v_Z)}{\omega_1^2 + (kv_Z + \Delta\omega_s)^2 + \gamma^2} \begin{vmatrix} (kv_Z + \Delta\omega_s)\omega_1 \\ \gamma\omega_1 \\ (kv_Z + \Delta\omega_s)^2 + \gamma^2 \end{vmatrix} \quad (2-42)$$

Phase 2: pour $t_1 \leq t \leq t_2$

Par commutation du champ Stark de 0 à E_{0s} , le système est mis en résonance avec le champ électromagnétique. Les molécules effectuent un mouvement de nutation arrêté lorsque la cohérence induite est maximum (impulsion $\pi/2$). Dans cette phase de préparation et à cause de l'effet Doppler, les molécules n'interagissent pas toutes en résonance exacte avec le champ irradiant le système. Seules les molécules de la classe de vitesse v_Z pour lesquelles

$|\omega'_0 - kv_Z - \omega_{em}| \ll \omega_1$ sont en résonance avec le champ excitateur alors que les autres classes de vitesse ($|\omega'_0 - kv_Z - \omega_{em}| < \text{ou} \approx \omega_1$) ne sont pas excitées de façon résonante (absorption hors résonance).

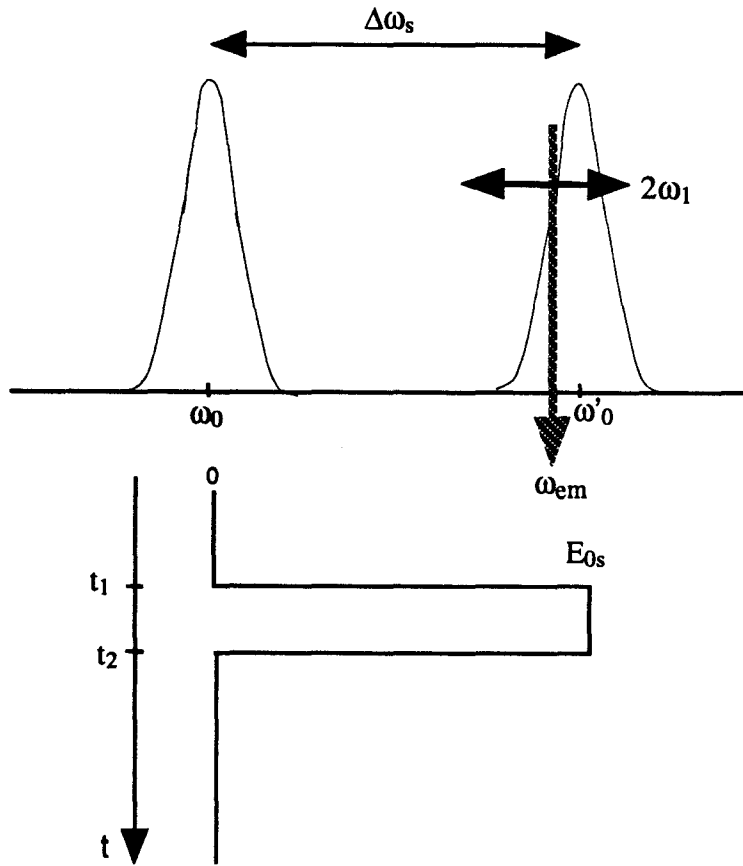


Figure (2-5):

(a) Déplacement d'une transition moléculaire induit par effet Stark. ω_0 est la fréquence propre de la transition en absence du champ Stark, $\omega'_0 = \omega_0 + \Delta\omega_s$ est sa fréquence propre en présence du champ Stark. ω_{em} est la fréquence du champ micro-onde couplé au système moléculaire. ω_1 est la fréquence de Rabi. $2\omega_1$ est la bande de fréquence irradiée. (b) Impulsion Stark de durée $(t_2 - t_1)$ et d'amplitude E_{0s} associée à la précession optique.

L'évolution du vecteur de Bloch $\mathbf{R}(t, v_Z)$ s'obtient à partir de l'équation (2-41), soit:

$$\mathbf{R}(t, v_Z) = \exp\left(-\left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}_2(v_Z)\right) (t-t_1)\right) \cdot \left(\mathbf{R}(\infty, v_Z) - \mathbf{R}_2(\infty, v_Z)\right) + \mathbf{R}_2(\infty, v_Z) \quad (2-43)$$

où $\mathbf{R}_2(\infty, v_Z)$ est associé à l'absorption en régime stationnaire pendant la phase d'excitation $[t_1, t_2]$. On montre facilement que:

$$\mathbf{R}_2(\infty, v_Z) = \frac{\mathbf{R}_3^0(v_Z)}{\omega_1^2 + (kv_Z)^2 + \gamma^2} \begin{vmatrix} (kv_Z)\omega_1 \\ \gamma\omega_1 \\ (kv_Z)^2 + \gamma^2 \end{vmatrix} \quad (2-44)$$

Phase 3: pour $t_2 \leq t < \infty$

En remettant le champ Stark à zéro, la transition est mise hors résonance avec le champ. Si la valeur finie de l'effet Stark $\Delta\omega_s$ n'est pas beaucoup plus importante que la largeur par saturation ω_1 , des effets hors résonance, se traduisant par une superposition de signaux transitoires (émission libre+absorption hors résonance), interviennent dans cette phase d'émission. Compte tenu de l'équation (2-41), le vecteur $\mathbf{R}(t, v_Z)$ associé à l'intervalle $[t_2, \infty[$ s'écrit:

$$\mathbf{R}(t, v_Z) = \exp\left(-\left(\Gamma_{\text{eff}} + \mathbf{M}_{\infty}(v_Z)\right)(t-t_2)\right) \cdot \left(\mathbf{R}(t_2, v_Z) - \mathbf{R}(\infty, v_Z)\right) + \mathbf{R}(\infty, v_Z) \quad (2-45)$$

où $\mathbf{M}_{\infty}(v_Z)$ est la matrice $\mathbf{M}(v_Z)$ pour l'intervalle $[t_2, \infty[$.

Les équations (2-42) à (2-45) décrivent l'évolution d'un ensemble de molécules de vitesse v_Z . Rappelons que les composantes $R_1(t, v_Z)$ et $R_2(t, v_Z)$ du vecteur $\mathbf{R}(t, v_Z)$ sont directement reliées aux parties réelle et imaginaire de la polarisation macroscopique induite par le champ électromagnétique sur la classe moléculaire considérée.

C'est la partie en quadrature avec le champ qu'il faut calculer pour déterminer la réponse du système. Celle-ci est obtenue en additionnant les contributions des différentes classes de vitesse:

$$P_s(t) = -\mu_{ab} \int_{-\infty}^{+\infty} R_2(t, v_Z) f(v_Z) dv_Z \quad (2-46)$$

où $f(v_z)$ est la distribution de Maxwell-Boltzmann de la composante de vitesse selon la direction z donnée par:

$$f(v_z) dv_z = \frac{1}{v_0 \pi^{1/2}} \exp\left(-\left(\frac{v_z}{v_0}\right)^2\right) dv_z \quad (2-47)$$

$v_0 = \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2}$ est la vitesse moléculaire la plus probable.

II-4-2 Étude numérique

L'intégrale correspondant à la moyenne sur la distribution des vitesses (éq. 2-46) a été calculée numériquement par la méthode de Gauss à N points {Press et al. 1986}. Une intégrale du type $\int_a^b f(y) dy$ est approchée par une somme pondérée de la forme:

$$\left(\frac{b-a}{2}\right) \sum_{i=1}^N \omega_i f(y_i) \text{ où } y_i = \left(\frac{b-a}{2}\right) x_i + \left(\frac{b+a}{2}\right)$$

x_i est le i ème zéro du polynôme de Legendre P_N d'ordre N et ω_i le poids associé. Etant donné que pour une distribution Gaussienne (éq.2-47), la dispersion des valeurs de v_z ne s'étale sur guère plus de $\pm 3v_0$ autour de la classe de vitesse nulle, nous avons pris pour le calcul de l'intégrale donnée par l'équation (2-46) une bande de vitesse qui s'étend de $-4v_0$ jusqu'à $+4v_0$. Nous avons testé la précision de cette méthode d'intégration pour une émission cohérente parfaite et il apparaît que $N = 30$ points sont largement suffisants mais nécessaires compte tenu des effets hors résonance que nous avons voulu modéliser.

Dans ces simulations, nous avons choisi le temps τ_{Dop} caractéristique de l'effet Doppler comme unité de temps et son inverse $1/\tau_{Dop}$ comme unité de fréquence. De cette façon, la largeur Doppler à $1/e$ est $\Delta v_{Dop} = \frac{1}{\pi \tau_{Dop}}$ en unité de fréquence ou $\Delta \omega_{Dop} = \frac{2}{\tau_{Dop}}$ en unité

de pulsation. Le calcul des signaux temporels a été accompli sur 256 points pour une durée de $2.5 \times \tau_{Dop}$, soit une fréquence de Shannon de $51.2 \times (1/\tau_{Dop})$. La fréquence du signal a été toujours prise inférieure à la fréquence de Shannon de manière à avoir au moins deux échantillons par période du signal (critère de Shannon).

Le calcul numérique de la partie imaginaire de la polarisation totale a été effectué pour différentes valeurs de la pulsation de Rabi ω_1 , du déplacement Stark $\Delta\omega_s$, du taux de relaxation γ et de la durée Δt de l'impulsion caractérisée par son aire θ définie par {Allen et Eberly 1975}:

$$\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\mu_{ab} E_0 / \hbar \right) dt = \omega_1 \Delta t \quad (2-48)$$

Pour ne pas rendre les calculs démesurés, on a négligé dans ce traitement la dépendance des taux de relaxation avec les vitesses moléculaires.

II-4-3 Résultats

Ce calcul numérique a permis de simuler l'influence des différents effets pouvant intervenir sur le signal de précession optique. Afin de dégager le rôle d'une saturation finie, d'un déplacement Stark insuffisant et d'une aire d'impulsion différente de $\pi/2$, nous avons examiné la forme des signaux d'émission libre calculés à partir de l'équation (2-46) pour différentes valeurs des paramètres intervenant dans ce calcul (ω_1 , $\Delta\omega_s$ et θ). Ceci a été réalisé en confrontant les signaux calculés à la forme théorique associée à une expérience idéale de précession optique pour laquelle la saturation est infinie pendant la phase d'absorption et les effets hors résonance sont totalement absents pendant la phase d'émission ce qui correspond à la limite d'un déplacement de fréquence induit par effet Stark infini. Cette forme théorique est donnée par le profil temporel de Voigt, soit:

$$P_s(t) = P_s(0) \exp(-\gamma_L t) \exp\left(-t^2 / \tau_{Dop}^2\right) \cos((\omega_0 - \omega_{em})t) \quad (2-49)$$

où le terme $\exp(-\gamma_L t)$ décrit l'amortissement Lorentzien du signal. Un traitement numérique de moindres carrés a été réalisé pour ajuster les signaux sur la loi de décroissance donnée par l'équation (2-49).

Sur les figures (2-6-a, 2-6-b, 2-7-a et 2-7-b), nous représentons l'évolution du taux de relaxation γ_L , associé au lissage du signal calculé sur la forme donnée par l'équation (2-49), en fonction du taux réel de relaxation γ pour les différentes conditions expérimentales simulées.

Comme cela a déjà été énoncé au paragraphe (II-1), si l'interaction est parfaitement résonante pour toutes les molécules dans la phase d'excitation (saturation infinie) et parfaitement non résonante pendant l'émission (déplacement Stark infini), les signaux temporels sont, aux précisions de calcul près, rigoureusement équivalents aux signaux reproduits par l'équation (2-49) quelle que soit la valeur de γ . L'équation de la courbe $\gamma_L = f(\gamma)$ devrait alors s'écrire:

$$\gamma_L = \gamma^0 + a\gamma \text{ avec } \gamma^0 = 0 \text{ et } a = 1 \quad (2-50)$$

Dans le tableau ci-dessus, nous avons reporté les valeurs a et γ^0 obtenues dans différents cas simulés.

Conditions de simulation (déplacement Stark et saturation)		$\theta = \pi/2$		$\theta = \pi/4$	
		a	$\gamma^0 / \Delta\omega_{Dop}$	a	$\gamma^0 / \Delta\omega_{Dop}$
$\Delta\omega_s = \infty$	$\omega_1 = \infty$	1	0	1	0
$\Delta\omega_s = \infty$	$\omega_1 = 1/2 \Delta\omega_{Dop}$	0.887	2.0	0.935	0.651
$\Delta\omega_s = \infty$	$\omega_1 = 4 \Delta\omega_{Dop}$	0.988	0.249	0.999	0.101
$\Delta\omega_s = 4 \Delta\omega_{Dop}$	$\omega_1 = 4 \Delta\omega_{Dop}$	1.190	-0.878	1.184	-0.824
$\Delta\omega_s = 16 \Delta\omega_{Dop}$	$\omega_1 = 4 \Delta\omega_{Dop}$	1.006	0.130	1.009	0.023

A partir de l'ensemble de ces données et des résultats illustrés sur les figures (2-6-a, 2-6-b, 2-7-a et 2-7-b), on peut tirer les conclusions suivantes:

Figure (2-6-a)
Influence de la valeur finie de la saturation
Aire d'impulsion= $\pi/2$
Déplacement Stark infini

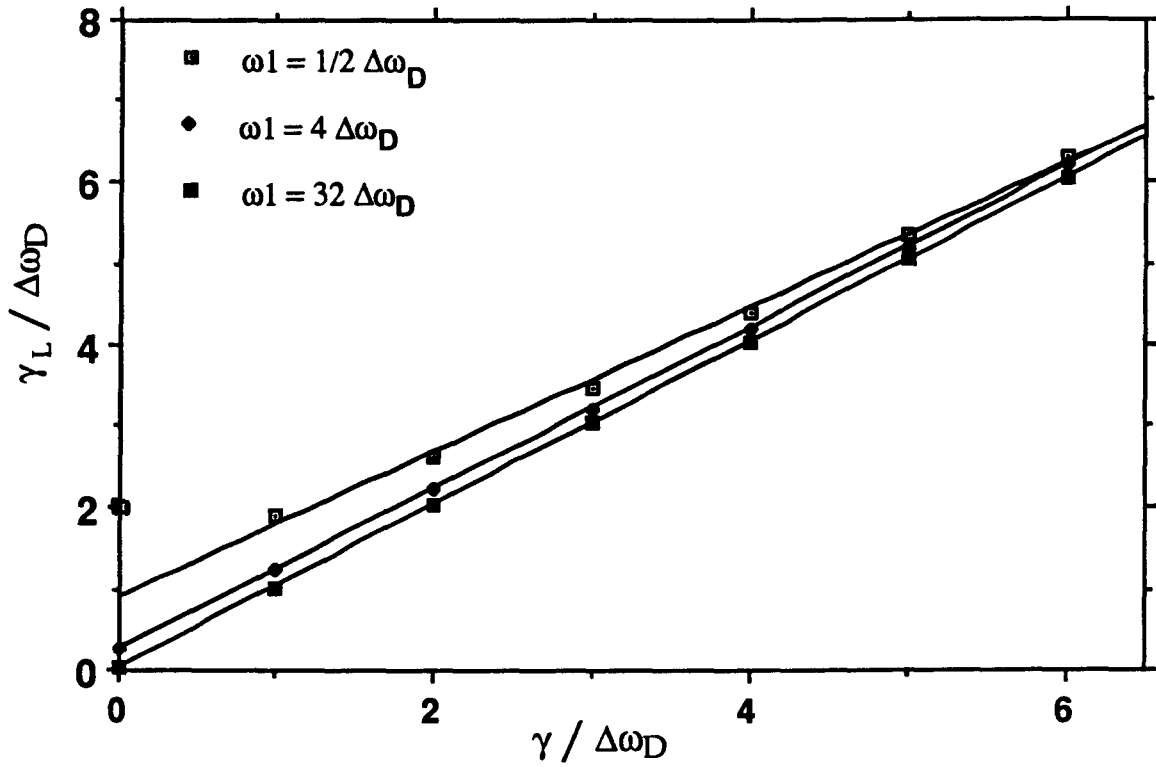


Figure (2-6-b)
Influence de la valeur finie de la saturation
Aire d'impulsion= $\pi/4$
Déplacement Stark infini

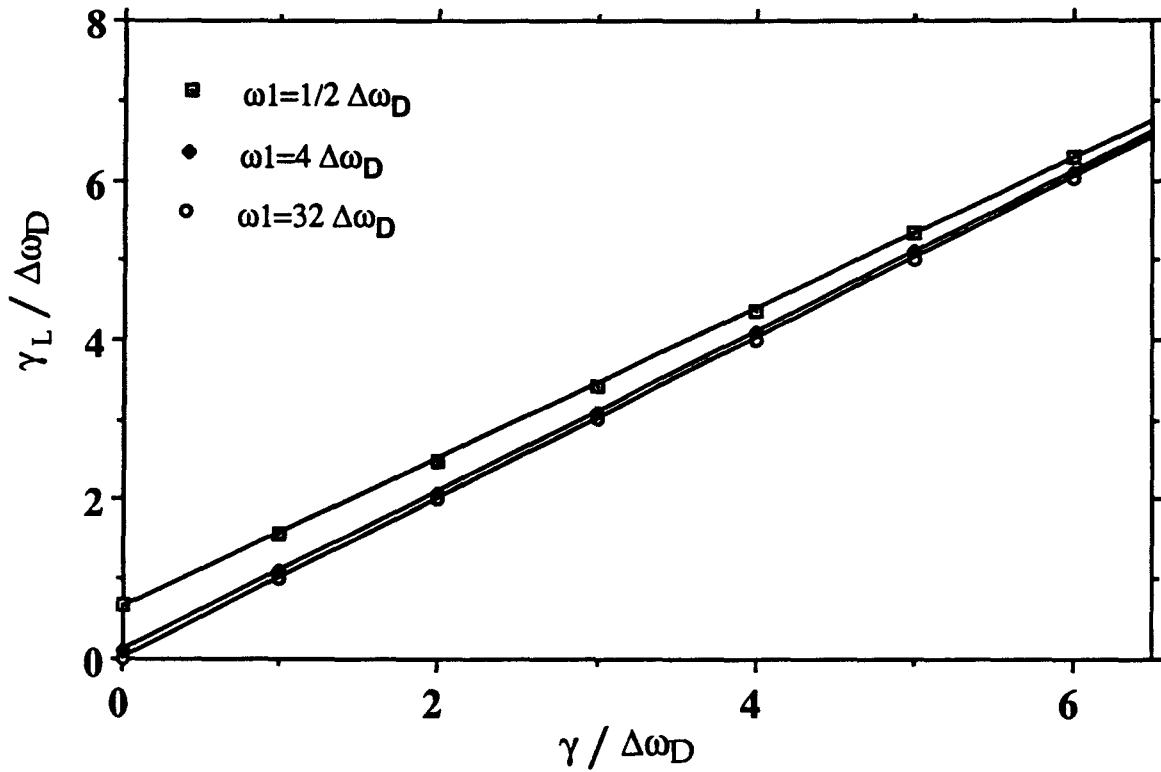


Figure (2-7-a)
Effet de la valeur finie du déplacement Stark
Pulsation de RABI : $= 4 \Delta\omega_D$
Aire d'impulsion= $\pi/2$

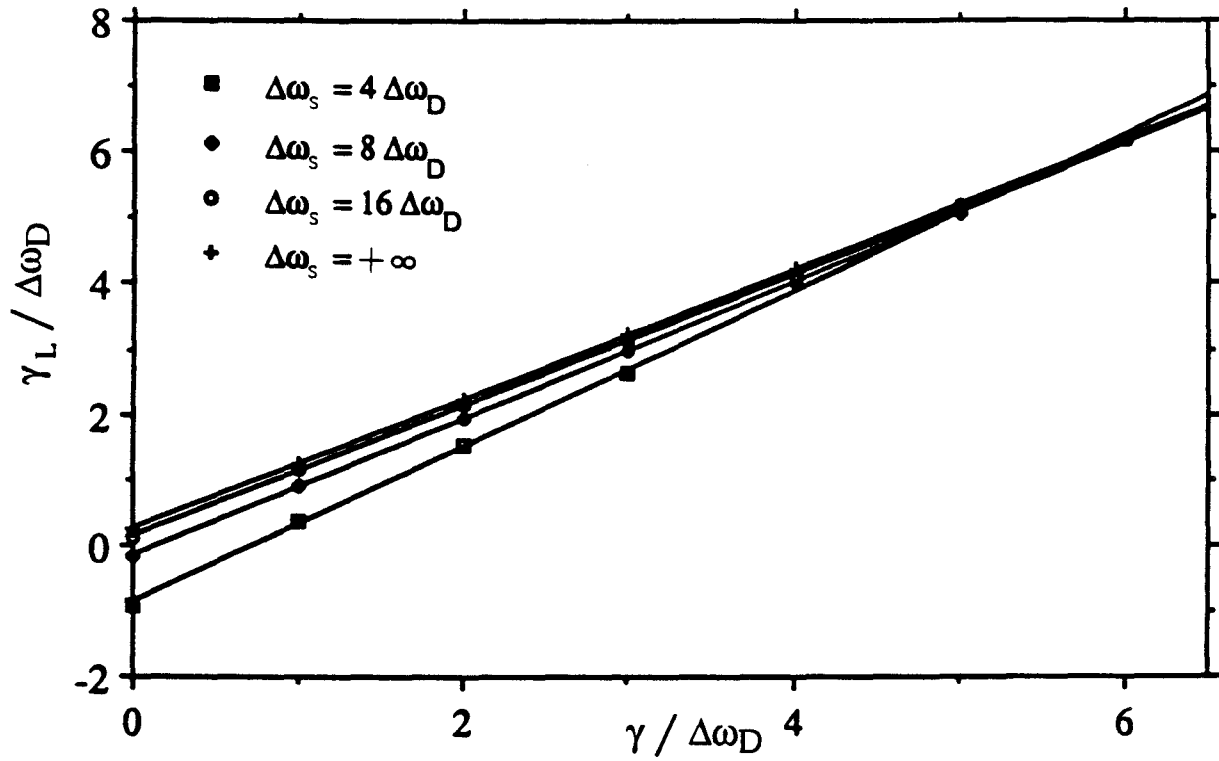
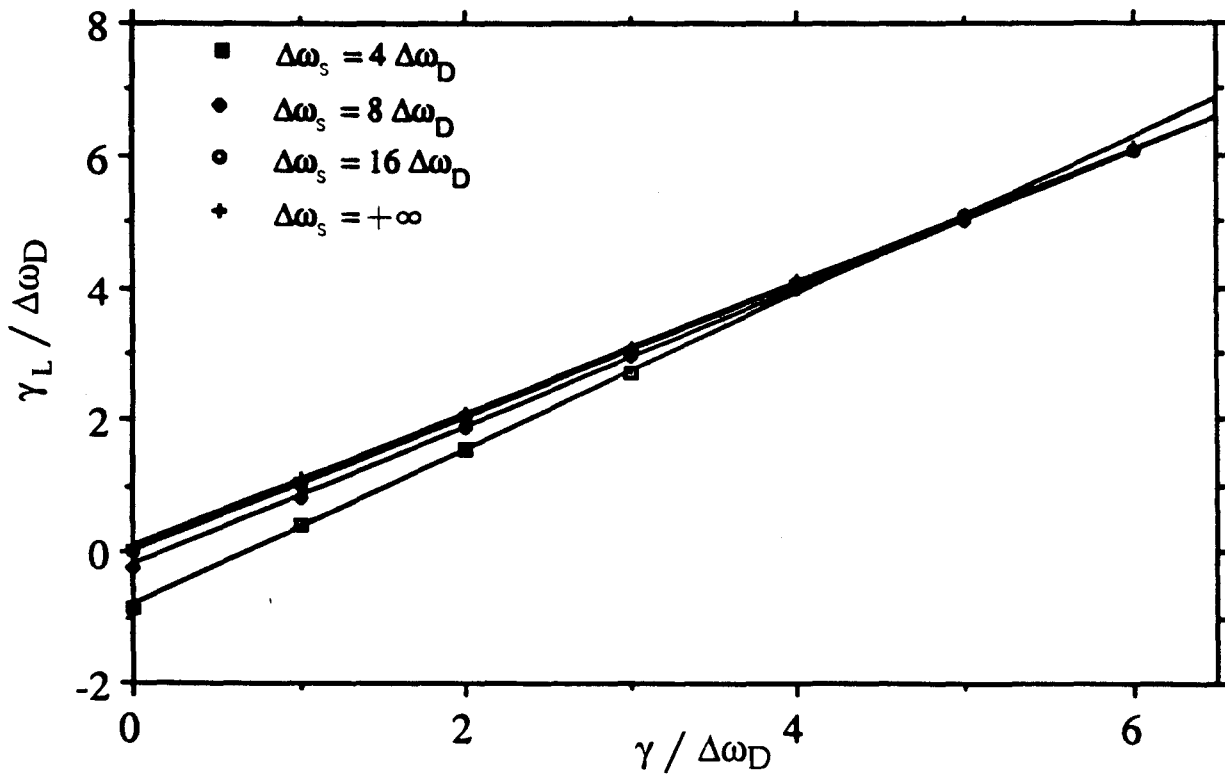


Figure (2-7-b)
Effet de la valeur finie du déplacement Stark
Pulsation de RABI : $= 4 \Delta\omega_D$
Aire d'impulsion= $\pi/4$



a/ Influence d'une saturation finie: figures (2-6-a) et (2-6-b)

Pour étudier ces effets de saturation, on se place dans la limite d'un déplacement Stark infini ($\Delta\omega_s = \infty$), ce qui revient à négliger les effets hors résonance. C'est la situation qu'on retrouve dans un spectromètre à transformée de Fourier dans lequel on réalise une commutation de puissance.

i/ Cas d'une faible saturation ($\omega_1 = 1/2 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $\Delta\omega_s = \infty$, $\theta = \pi/2$):

- Lorsque la largeur par saturation est égale à la moitié de la largeur du profil Doppler, l'ordonnée à l'origine $\gamma^0 = 2\pi \Delta\nu^0$ de la courbe $\gamma_L = f(\gamma)$ présente un écart très important par rapport au cas d'une expérience idéale de précession optique pour lequel γ^0 est nul. Cet écart est de l'ordre de deux fois la largeur inhomogène de la transition:

$$\Delta\nu^0 \approx 2 \Delta\nu_{\text{Dop}} = 2 \left(\frac{1}{\pi \tau_{\text{Dop}}} \right)$$

Le temps τ_{Dop} lié à l'amortissement Doppler étant de l'ordre de 2.65 μs à 296 Kelvin, l'écart de fréquence $\Delta\nu^0$ est un peu plus de 240 kHz à la température ambiante.

- Dans les mêmes conditions de simulation ($\omega_1 = 1/2 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $\Delta\omega_s = \infty$, $\theta = \pi/2$), l'évolution du taux de relaxation γ_L en fonction du taux réel γ n'est linéaire que pour des largeurs homogènes $\Delta\nu = \gamma/2\pi$ supérieures à la largeur du profil Doppler $\Delta\nu_{\text{Dop}}$. Dans ces conditions, la pente de la courbe $\gamma_L = f(\gamma)$ est $a \approx 0.887$.

ii/ Cas d'une saturation forte ($\omega_1 = 4 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $\Delta\omega_s = \infty$, $\theta = \pi/2$):

Dans le cas où l'élargissement par saturation est égale à 4 fois l'élargissement inhomogène de la transition, l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite ne montrent pas d'écarts très sensibles au cas idéal:

$$a \approx 0.988$$

et $\Delta\nu^0 \approx 0.25 \Delta\nu_{\text{Dop}}$, soit une erreur de ≈ 30 kHz à la température ambiante.

iii/ Cas d'une impulsion d'aire faible devant $\pi/2$ ($\Delta\omega_s = \infty$, $\theta = \pi/4$):

L'ensemble de ces déviations est nettement réduit pour des impulsions $\pi/4$:

Pour $\omega_1 = 1/2 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $a \approx 0.935$ et $\Delta\nu^0 \approx 0.65 \Delta\nu_{\text{Dop}}$ (≈ 78 kHz à l'ambiante).

Pour $\omega_1 = 4 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $a \approx 0.999$ et $\Delta\nu^0 \approx 0.1 \Delta\nu_{\text{Dop}}$ (≈ 12 kHz à l'ambiante).

iv/ Enfin si la saturation devient très grande ($\omega_1 = 8 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $\Delta\omega_s = \infty$), les résultats obtenus sont quasiment identiques à ceux d'une expérience idéale que l'aire d'impulsion soit $\theta = \pi/2$ ou $\pi/4$.

b/ Influence d'un déplacement Stark fini: figures (2-7-a) et (2-7-b)

Pour étudier ces effets, on se place dans le cas d'une saturation suffisante ($\omega_1 = 4 \Delta\omega_{\text{Dop}}$).

i/ Cas d'un faible déplacement Stark ($\omega_1 = 4 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $\Delta\omega_s = 4 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $\theta = \pi/2$):

Pour le cas simulé le plus défavorable où $\theta = \pi/2$ et $\Delta\omega_s = 4 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, la pente a vaut ≈ 1.19 et l'écart de fréquence à l'origine est de l'ordre d'une centaine de kHz à la température ambiante.

ii/ Cas d'un fort déplacement Stark ($\omega_1 = 4 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $\Delta\omega_s = 16 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $\theta = \pi/2$ ou $\pi/4$):

L'analyse des figures (2-7-a) et (2-7-b) montre qu'un déplacement de fréquence associé à la modulation Stark de l'ordre de 16 fois l'élargissement du profil Doppler est largement suffisant pour pouvoir négliger les effets hors résonance du champ électromagnétique pendant l'émission libre, et ceci pour une aire d'impulsion égale à $\pi/2$ ou $\pi/4$. Dans le cas d'une impulsion $\pi/2$, a et $\Delta\nu^0$ valent respectivement ≈ 1.006 et $\approx 0.13 \Delta\nu_{\text{Dop}}$, soit 15.6 kHz à l'ambiante.

iii/ Pour l'ensemble des situations simulées, les écarts constatés au cas d'une émission parfaite sont légèrement atténués lorsque l'aire d'impulsion vaut $\pi/4$.

c/ Allure du profil simulé

i/ Dans des conditions défavorables ($\omega_1 = 1/2 \Delta\omega_{\text{Dop}}$, $\Delta\omega_s = 2 \omega_1$, $\theta = \pi/2$ ou $\pi/4$ par exemple), les signaux de précession calculés à partir de (2-46) montrent des écarts au profil de Voigt qui pourraient être confondus à ceux liés à la dépendance en vitesse des taux de relaxation.

ii/ En revanche, nous avons vérifié que dans le cas limite correspondant à une largeur par saturation de l'ordre de deux fois la largeur du profil Doppler et un déplacement de fréquence de raie induit par effet Stark de l'ordre de quatre fois la largeur par saturation, les signaux de précession optique calculés sont bien modélisés par la forme théorique correspondant au profil temporel de Voigt.

En résumé, pour que les signaux simulés soient parfaitement reproduits par le profil de Voigt, il est impératif de se placer dans des conditions telles que $\omega_1 \geq 2 \Delta\omega_{\text{Dop}}$ et $\Delta\omega_s \geq 4 \omega_1$.

d/ Remarque

Dans le cas où les effets de saturation sont faibles ($\omega_1 = 1/2 \Delta\omega_{\text{Dop}}$ par exemple), seule est préparée une bande très étroite de vitesses correspondant aux molécules lentes du profil Maxwellien. Dans la phase émissive et en absence de phénomènes de relaxation collisionnelle ($\gamma=0$), seules les molécules lentes polarisées participent effectivement au signal, ce qui devrait introduire un déphasage inhomogène plus lent par comparaison au cas où l'on éclaire tout le profil Doppler de la transition. En conséquence, le temps caractéristique de l'amortissement du signal devrait prendre une valeur supérieure à celle du temps caractéristique de l'effet Doppler.

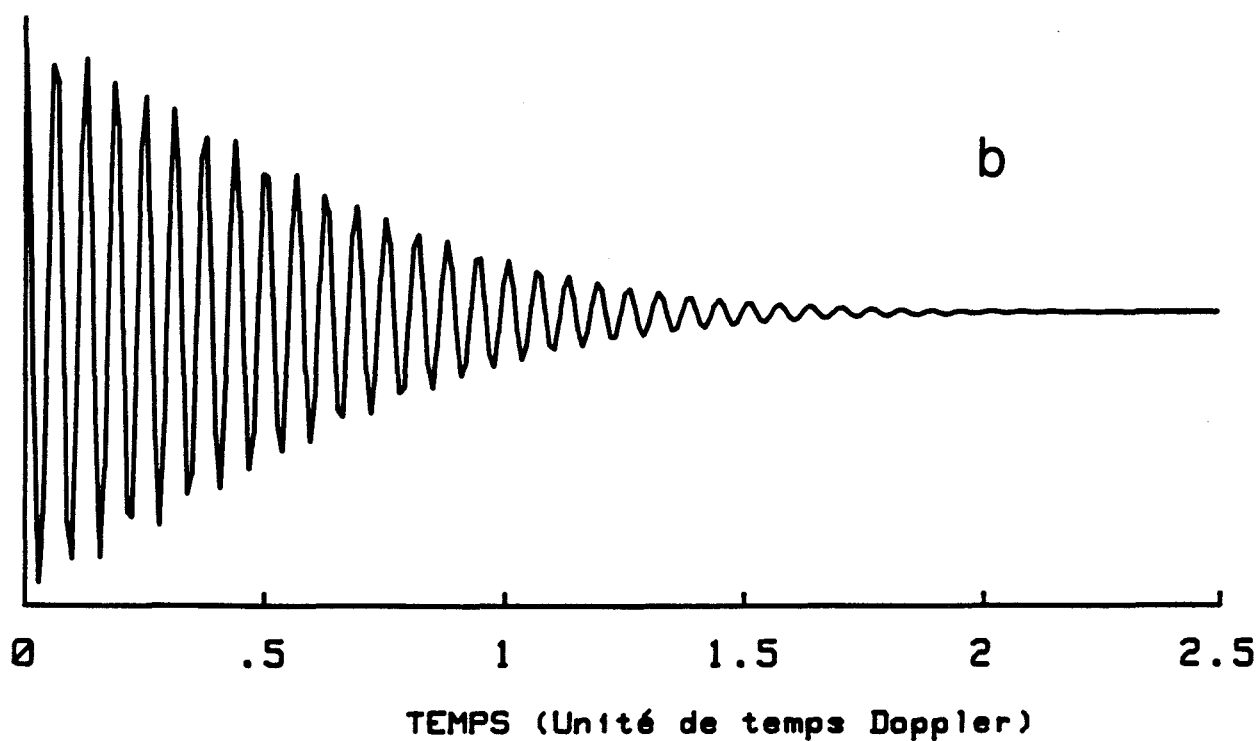
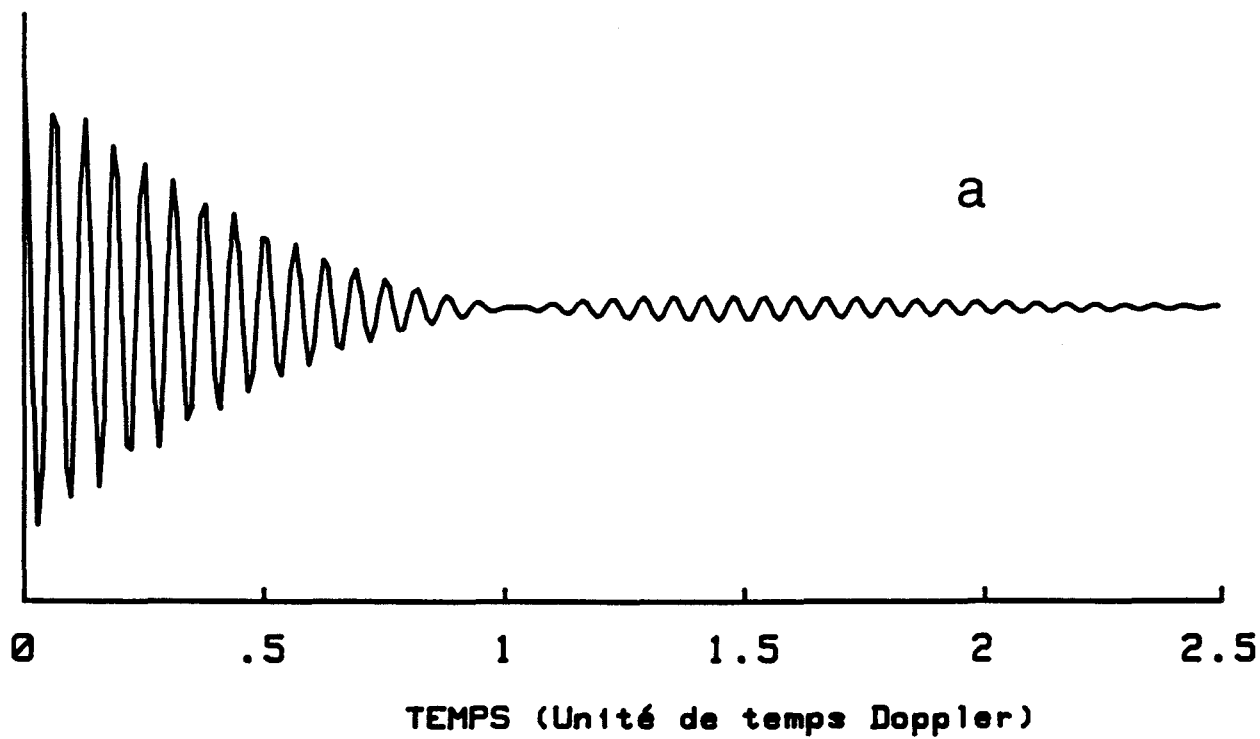
Cependant, le résultat obtenu sur la figure (2-6-a) pour $\gamma=0$ et $\omega_1 = 1/2 \Delta\omega_{\text{Dop}}$ est en désaccord avec ce raisonnement qualitatif puisque, γ^0 étant positif ($\approx 2 \Delta\omega_{\text{Dop}}$), l'amortissement est beaucoup plus rapide que celui dû au seul effet Doppler total.

Afin d'analyser les phénomènes qui se produisent dans ce cas, nous avons présenté sur les figure (2-8-a) et (2-8-b) l'allure des signaux transitoires calculés respectivement pour des impulsions $\pi/2$ et $\pi/4$. A partir de ces résultats, on s'aperçoit que dans le cas où l'aire d'impulsion vaut $\pi/2$, l'amortissement du signal de précession optique est trop rapide, la polarisation macroscopique est détruite au bout d'une durée de l'ordre du temps caractéristique de l'effet Doppler. En revanche, dans le cas d'une impulsion $\pi/4$, l'amortissement du signal est beaucoup plus lent comparé au cas de l'impulsion $\pi/2$.

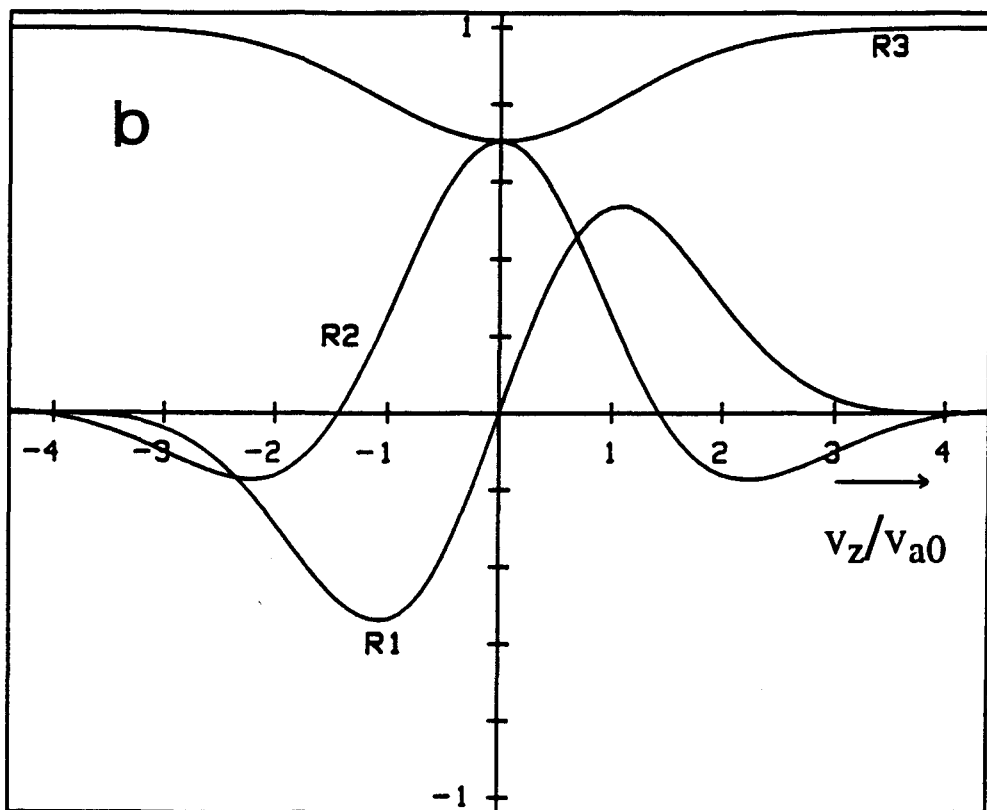
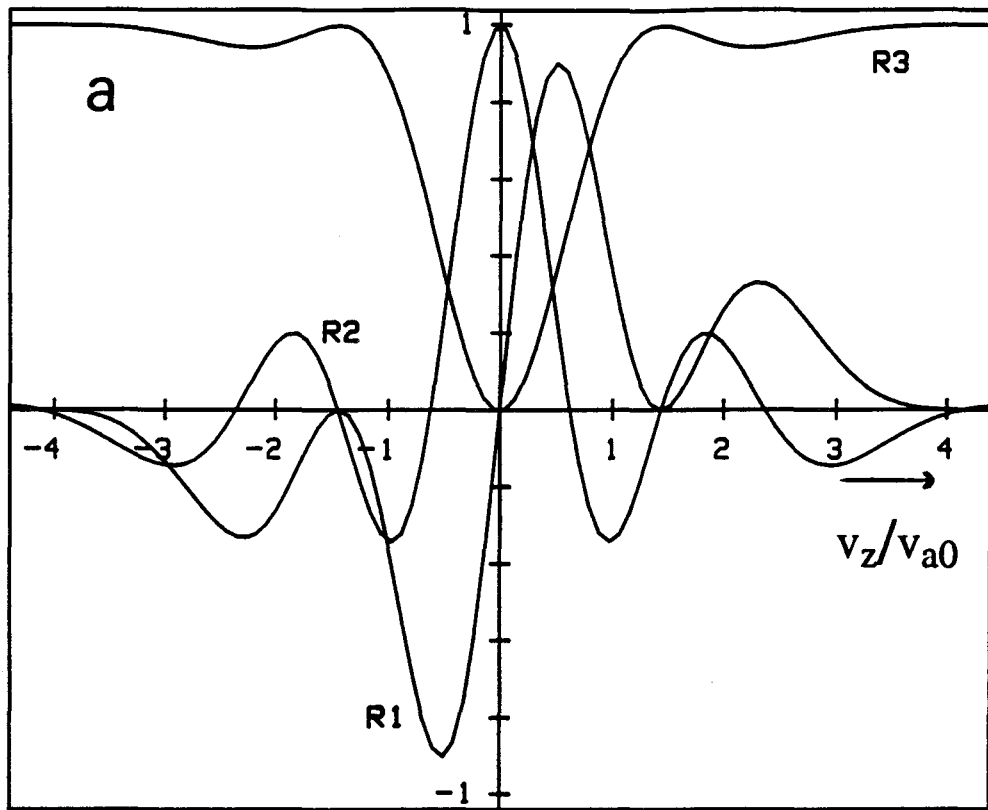
Pour expliquer ces allures, nous avons examiné le comportement du vecteur $\mathbf{R}(v_z)$ associé à la classe de vitesse v_z . Les figures (2-9-a) et (2-9-b) montrent l'évolution des composantes $R_1(v_z)$, $R_2(v_z)$ et $R_3(v_z)$ pour les différentes classes moléculaires.

i/ A partir de l'évolution de la composante $R_3(v_z)$ liée à la différence de population entre les deux niveaux, on constate que:

- pour une aire d'impulsion égale à $\pi/2$, la largeur de la bande de vitesse préparée est inférieure à la vitesse moléculaire la plus probable.
- pour une aire d'impulsion égale à $\pi/4$, le domaine de vitesse préparé est relativement large bien que cette préparation ne soit pas très efficace.



Figures (2-8-a) et (2-8-b): Allure des signaux transitoires de précession optique calculés respectivement pour des impulsions (a) $\pi/2$ et (b) $\pi/4$.



Figures (2-9-a) et (2-9-b): Comportement du vecteur $\mathbf{R}(v_z)$ en fonction de la classe de molécules de vitesse v_z . Ces figures montrent l'évolution des composantes $R_1(v_z)$, $R_2(v_z)$ et $R_3(v_z)$ à l'issue de l'impulsion de préparation des signaux transitoires de la figure (2-8): (a) impulsion $\pi/2$, (b) impulsion $\pi/4$

Ce comportement correspond bien au raisonnement qualitatif qui a été fait.

ii/ Par contre, l'analyse de l'évolution de $R_2(v_z)$ lié à la partie imaginaire de la polarisation montre que:

- dans le cas d'une impulsion $\pi/2$, les cohérences microscopiques associées aux molécules rapides sont, à cause des effets hors résonance, en opposition de phase par rapport à celles relatives aux molécules lentes. La polarisation macroscopique est alors rapidement détruite à cause d'interférences destructrices ce qui entraîne un amortissement rapide du signal d'émission.

- dans le cas d'une impulsion $\pi/4$, les mêmes déphasages sont observés pour des molécules beaucoup plus rapides correspondant aux niveaux les moins peuplés de la distribution de Maxwell. Ils n'altère donc que modérément le signal de précession optique.

iii/ On peut noter que dans les deux cas simulés ($\theta = \pi/2$ et $\pi/4$), la composante $R_1(v_z)$ (partie réelle de la polarisation) montre un caractère antisymétrique autour de la classe de vitesse nulle ce qui n'affecte pas l'allure des signaux après intégration sur toutes les classes de molécules et donc la discussion présentée.

II-4-4 conclusion

L'étude présentée dans ce paragraphe a montré que de bonnes conditions d'expérience seront les suivantes:

- Une largeur par saturation tout au moins de 4 fois la largeur inhomogène de la transition. Dans ce cas, les molécules peuvent être considérées comme toutes excitées avec la "même" efficacité.

- Un déplacement de la fréquence de transition induit par effet Stark au moins d'une vingtaine de fois la largeur du profil Doppler. Avec une telle condition, il est facile de sortir du profil de la raie, les signaux de nutation et de précession sont complètement séparés.

- Des impulsions de nutation caractérisées par des aires d'impulsion inférieures à $\pi/2$.

L'ensemble de ces conditions est favorable à une étude de dynamique moléculaire et de forme de raie.

A la lumière de ces résultats, nous présentons brièvement la situation des expériences réalisées sur les transitions $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N et $J=1 \rightarrow 2$, $K=1$ de CH_3F . Le tableau suivant résume les données expérimentales relatives à ces expériences. La largeur collisionnelle indiquée est la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) correspondant à des expériences typiques.

Données expérimentales	HC^{15}N	CH_3F
Transition	$J=0 \rightarrow 1$	$J=1 \rightarrow 2 ; K=1$
Fréquence de transition (MHz)	86054.961	102140.911
moment dipolaire permanent (Debye)	2.985	1.85
Largeur Doppler à $1/e$ (kHz)	121	130
Largeur collisionnelle $\Delta\nu_{\text{coll}}$ (kHz)	10-200	10-200
Largeur par saturation $\omega_1/2\pi$ (kHz)	≈ 600	≈ 500
Déplacements Stark réalisés (MHz)	8-12	7-15
Durée d'impulsion (ns)	≈ 600	≈ 600
Aire d'impulsion	$< \pi/2$	$< \pi/2$

Tableau (2-1)

On notera que l'élargissement par saturation $\omega_1/2\pi$ est de l'ordre de 4 à 5 fois l'élargissement Doppler présenté par les transitions étudiées et que, dans les conditions de travail, le déplacement induit par effet Stark est beaucoup plus important que la largeur par saturation. Avec de telles conditions, il est possible de considérer que, d'une part, toutes les classes moléculaires sont pratiquement excitées à la résonance pendant la phase de nutation et que, d'autre part, toutes ces classes émettent un signal de pure précession optique libre d'effet de nutation hors résonance pendant la phase d'émission. Dans les conditions expérimentales choisies, on peut donc accéder facilement aux taux caractéristiques des collisions par une étude de l'amortissement du signal d'émission libre.

II-5 De la validité des approximations utilisées

L'étude présentée ci-dessus a été réalisée dans le cadre des approximations suivantes, faites pour faciliter les calculs et résoudre analytiquement les équations optiques de Bloch.

II-5-1 Approximation de l'onde plane

Nous n'avons traité le rôle du champ électromagnétique que dans un modèle d'onde plane, la distribution réelle du champ micro-onde n'a pas alors été prise en compte, ce qui revient à négliger les effets de temps de transit. Or, dans une situation expérimentale réelle, le faisceau électromagnétique n'a pas du tout la structure d'une onde plane: les molécules se déplaçant dans la cellule ne voient pas à tout instant le même champ électromagnétique.

Rohart {1981} avait étudié en détail le rôle des mouvements moléculaires et de la distribution exacte du champ électromagnétique pour des expériences de précession optique réalisées dans un guide d'onde rectangulaire. Les effets liés à la géométrie de la cellule ont été également analysés par Köhler et Mäder {1995} lorsque le gaz étudié est placé dans un guide d'onde circulaire. Ces deux auteurs ont examiné ces effets conjointement à ceux liés à la dépendance des taux de relaxation avec les vitesses moléculaires.

Dans une expérience de précession optique, le rôle de la distribution du champ est à considérer dans les phases d'excitation et d'émission libre. Dans la phase d'excitation, si tout le profil Doppler est saturé ($\omega_1 \gg \Delta\omega_{\text{Dop}}$), le couplage d'une molécule donnée avec le champ, caractérisé par la pulsation de Rabi, est dépendant de sa position.

Cependant, durant la phase émissive, Rohart {1981} a montré que les mouvements moléculaires et la distribution transversale du champ électromagnétique font apparaître dans l'expression de la partie imaginaire de la polarisation complexe totale trois facteurs d'amortissement distincts:

- Un amortissement inhomogène dû aux collisions molécule-paroi. Cet effet n'a pas été pris en compte dans l'étude que nous venons de présenter.

- Un amortissement inhomogène lié à l'effet Doppler longitudinal de temps caractéristique $(2/k_1 v_{a0})$ où k_1 est la constante de propagation guidée du mode TE_{01} et $v_{a0} = (2k_B T/m_a)^{1/2}$ la vitesse la plus probable des molécules actives de masse m_a à la température T .

- Un amortissement de temps caractéristique ($2a/\pi v_{a0}$) relatif au transit moléculaire à travers la distribution transversale du champ électromagnétique. a est la dimension transversale du guide d'onde parallèle à la direction de polarisation du champ. Cet effet de temps de transit est de même nature que l'effet Doppler longitudinal, puisque les termes d'amortissement correspondants se combinent pour donner un amortissement inhomogène total, lié à l'effet Doppler qui serait associé à une onde plane de même fréquence se propageant dans le vide {Coy 1980, Rohart 1981}. Un résultat similaire est obtenu dans le cas où le gaz moléculaire est placé dans un guide d'onde circulaire {Köhler et Mäder 1995}.

II-5-2 Collisions moléculaires sur les parois de la cellule

La contribution à la décroissance temporelle de la polarisation macroscopique, due aux chocs molécule-paroi, est donnée par un facteur $f(t)$ dépendant du temps qui s'écrit {Mäder 1984}:

$$f(t) = \operatorname{erf} \left(\frac{b}{v_{a0} t} - \left(\frac{v_{a0} t}{b\pi^{1/2}} \right) \right) \left\{ 1 - \exp \left(- \left(\frac{b}{v_{a0} t} \right)^2 \right) \right\} \quad (2-51)$$

où b est l'espacement entre les deux plateaux de modulation Stark ($b=15$ mm). $\operatorname{erf}(x)$ est la fonction d'erreur définie par:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x \exp(-x'^2) dx' \quad (2-52)$$

Si les déplacements moléculaires moyens restent faibles devant la distance entre les plateaux Stark ($v_{a0} t \ll b$), l'expression (2-51) peut alors être approchée par {Abramowitz et Stegun 1970}:

$$f(t) \cong 1 - \left(\frac{v_{a0} t}{b\pi^{1/2}} \right) \times \left\{ 1 - \left(\frac{v_{a0}^2 t^2}{2b^2} \right) \exp \left(- \left(\frac{b}{v_{a0} t} \right)^2 \right) + \frac{3}{4} \left(\frac{v_{a0} t}{b} \right)^4 \exp \left(- \left(\frac{b}{v_{a0} t} \right)^2 \right) - \dots \right\} \quad (2-53)$$

Dans une expérience portant sur HC^{15}N à la température ambiante, la vitesse moléculaire la plus probable est de l'ordre de 420 m/s. Sur une durée typique d'observation des signaux de précession optique (au maximum de $\approx 10 \mu\text{s}$), le temps réduit ($t/(b/v_{a0})$) est tel que:

$$0 \leq (v_{a0} t/b) \leq 0.2$$

et le facteur $f(t)$ décrivant l'amortissement du signal lié aux collisions molécule-paroi est donné par:

$$f(t) \equiv 1 - v_{a0} t/b\pi^{1/2} \quad (2-54)$$

à mieux de 10^{12} près. En passant par le logarithme de cette expression et en se limitant au deuxième ordre par rapport à $(v_{a0} t/b)$, on obtient:

$$f(t) \equiv \exp \left(- v_{a0} t/b\pi^{1/2} - v_{a0}^2 t^2/2\pi b^2 \right) \quad (2-55)$$

qui est alors évalué à mieux de $5 \cdot 10^{-4}$ près.

Le terme de premier ordre $\exp(-v_{a0} t/b\pi^{1/2})$ exprime le fait que les collisions des molécules sur les parois de la cellule se traduisent par un amortissement exponentiel de temps caractéristique $(b\pi^{1/2}/v_{a0})$ qui s'ajoute à l'amortissement homogène induit par les collisions molécule-molécule de temps caractéristique $\tau=T_1=T_2$. Sur un plan expérimental, l'étude de l'élargissement d'un gaz actif par un gaz perturbateur sera faite en examinant l'amortissement des signaux de précession optique observés pour différentes pressions de gaz dans la cellule. Etant donné que l'amortissement dû aux collisions molécule-paroi est indépendant de la pression, l'évolution de la largeur de raie collisionnelle en fonction de celle-ci est donnée par une droite présentant alors un simple décalage à l'origine Δv_{parois} estimé à:

$$\Delta v_{\text{parois}} = v_{a0} / 2b\pi^{3/2} \quad (2-56)$$

Soit une mi-largeur à mi-hauteur de raie de l'ordre de 2.5 kHz dans les conditions d'une expérience réalisée sur HC¹⁵N à la température ambiante.

Au deuxième ordre en $(v_{a0} t/b)$, les chocs moléculaires sur les parois sont responsables d'un amortissement supplémentaire des signaux donné par $\exp(-v_{a0}^2 t^2/2\pi b^2)$ qui s'ajoute à l'amortissement inhomogène en $\exp(-(k v_{a0} t)^2/4)$ dû à l'effet Doppler longitudinal. L'effet Doppler effectif est alors décrit par un temps caractéristique τ'_{Dop} qui se met sous la forme:

$$\tau'_{Dop} = \tau_{Dop} \left(1 + \frac{\lambda^2}{2\pi^3 b^2} \right)^{-1/2} \cong \tau_{Dop} \left(1 - \frac{\lambda^2}{4\pi^3 b^2} \right) \quad (2-57)$$

où $\tau_{Dop} = 2/kv_{a0}$ est le temps caractéristique de l'effet Doppler longitudinal et $\lambda = 2\pi/k$ la longueur d'onde du champ irradiant l'échantillon moléculaire. Pour les expériences réalisées sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC¹⁵N à une longueur d'onde d'environ 3.5 mm, la correction de la contribution d'ordre deux due aux collisions sur les parois est inférieure à 0.5%. Le temps τ_{Dop} étant inversement proportionnel à la racine carré de la température, cette correction correspond à une erreur absolue sur les mesures de température au maximum de 0.2 Kelvin à l'ambiante.

II-5-3 Approximation du milieu optiquement fin

Nous avons supposé que le milieu est optiquement fin: ceci consiste à considérer que le champ excitateur n'est pratiquement pas modifié en présence de gaz, le champ réémis par les molécules reste donc très faible comparé au champ incident. En utilisant l'équation de Maxwell décrivant la propagation d'une onde plane polarisée rectilignement dans un milieu isotrope et dilué, et en se limitant au premier ordre par rapport à la longueur L de la cellule,

le champ électrique transmis s'écrit alors:

$$\tilde{E}(L,t) = E_0 - \frac{i \omega_{em} L}{2\epsilon_0 c} \tilde{P}(t) \quad (2-58)$$

où $\tilde{P}(t)$ désigne la polarisation complexe totale.

L'approximation du milieu optiquement fin est à regarder dans les phases d'excitation et d'émission du gaz.

i/ Phase de nutation:

Si l'on majore la polarisation $\tilde{P}(t)$ par la polarisation maximale disponible ($-in_0\mu_{ab}$), l'approximation du milieu optiquement fin consiste alors à avoir:

$$\frac{n_0 \mu_{ab} \omega_{em} L}{2\epsilon_0 c} \ll E_0 \quad (2-59)$$

Considérons tout d'abord le cas de collisions au sein d'un gaz pur. En introduisant le coefficient d'absorption à pression infinie défini par:

$$\alpha_\infty = \frac{n_0 \mu_{ab}^2 \omega_{em} \tau}{\hbar \epsilon_0 c} \quad (2-60)$$

il vient:

$$\alpha_\infty L \ll 2 \omega_1 \tau \quad (2-61-a)$$

Dans le cas du mélange d'un gaz actif avec un gaz étranger, l'élargissement est une fonction linéaire des pressions partielles des constituants. Le taux de relaxation s'écrit alors:

$$\frac{1}{\tau} = 2 \pi C_w^a P_a + 2 \pi C_w^b P_b = \frac{1}{\tau_a} \left(1 + \frac{C_w^b P_b}{C_w^a P_a} \right)$$

où $\frac{1}{\tau_a} = 2 \pi C_w^a P_a$ est le taux de relaxation lié aux collisions avec les molécules actives. C_w^a est le coefficient d'auto-élargissement du gaz actif, C_w^b est le coefficient d'élargissement du

gaz actif par le gaz tampon considéré. P_a et P_b sont respectivement les pressions partielles du gaz actif et du gaz étranger. L'approximation du milieu optiquement fin est alors remplie si:

$$\frac{n_0 \mu_{ab} \omega_{em} L}{2\epsilon_0 c} \frac{\mu_{ab}}{\hbar} \tau_a \frac{1}{\left(1 + \frac{C_w^b P_b}{C_w^a P_a}\right)} \ll \omega_1 \tau \quad (2-61-b)$$

Soit encore:

$$\frac{\alpha_\infty L}{\left(1 + \frac{C_w^b P_b}{C_w^a P_a}\right)} \ll 2 \omega_1 \tau \quad (2-61-c)$$

ii/ Phase d'émission:

Dans la phase d'émission, l'approximation du milieu optiquement fin nécessite que l'élargissement par saturation associé au champ réemis soit beaucoup plus faible devant la largeur collisionnelle:

$$\frac{\omega_{em} L}{2\epsilon_0 c} n_0 \mu_{ab} \frac{\mu_{ab}}{\hbar} \ll \frac{1}{\tau}$$

où encore:

$$\frac{\alpha_\infty L}{2 \left(1 + \frac{C_w^b P_b}{C_w^a P_a}\right)} \ll 1 \quad (2-61-d)$$

Les coefficients d'absorption valent $\approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et 10^{-2} cm^{-1} respectivement pour CH_3F et HC^{15}N . La longueur de la cellule utilisée étant égale à 50 cm, l'épaisseur optique $\alpha_\infty L \approx 0.5$ dans le cas de HC^{15}N où l'on a une forte absorption. Dans nos expériences, et à forte pression, le paramètre de saturation ($\omega_1 \tau$) est au moins égale à ≈ 3 . L'approximation du milieu optiquement fin est donc tout à fait valide. Dans le cas du mélange d'un gaz actif avec un gaz étranger, elle est encore plus justifiée.

III- Description du spectromètre millimétrique à transformée de Fourier

Après avoir présenter la technique de mesure et modéliser les conditions de l'expérience pour valider celle-ci, nous décrivons le dispositif expérimental utilisé et dont le schéma de principe est présenté sur la figure (2-10). Il s'agit d'un spectromètre de type millimétrique à modulation par effet Stark.

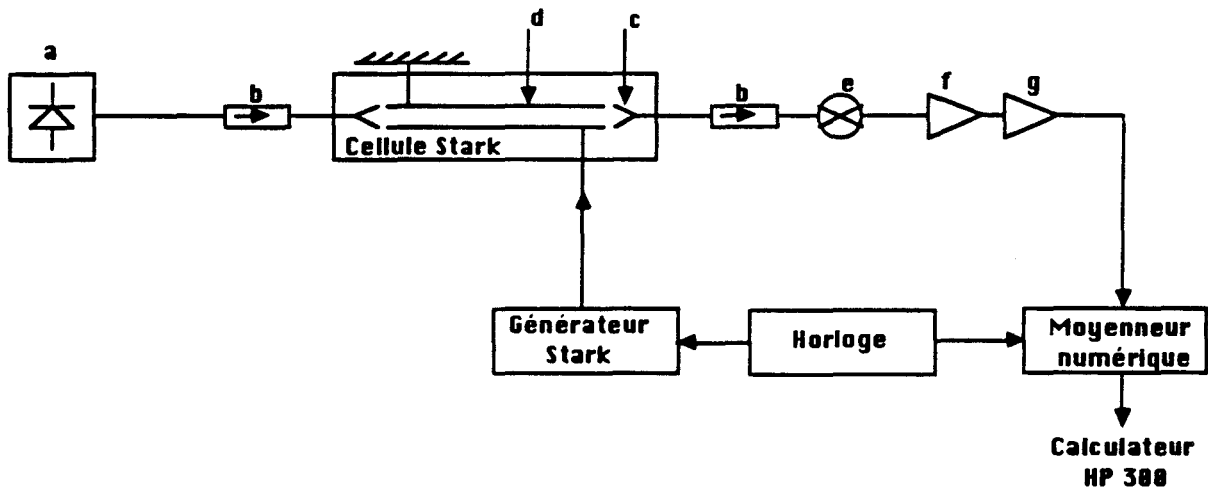


Figure (2-10):
Spectromètre millimétrique à transformée de Fourier

- (a) Diode Gunn stabilisée en phase.
- (b) Circulateur ou unidirecteur.
- (c) Cornets de transmission hyperfréquence.
- (d) Plateaux Stark.
- (e) Détecteur à diode Schottky (Hughes).
- (f) Préamplificateur (TRONTECH W50 ATC), largeur de bande: 10 KHz-50 MHz, gain=50 dB.
- (g) amplificateur large bande 0-100 MHz, gain=20 dB.

La source utilisée dans les expériences sur HC^{15}N à 86 GHz est une diode Gunn stabilisée par injection de la fréquence moitié délivrée par un klystron, ce klystron est lui même verrouillé en phase sur un étalon primaire par une chaîne de stabilisation (§ III-5-1). La cellule d'absorption, qui peut être refroidie jusque 120 Kelvin, est composée de plusieurs parties dont la description sera faite dans le § III-1. Les impulsions Stark de modulation sont produites par un générateur qui peut fournir des tensions ayant une valeur maximum de 1500 Volt. Le déclenchement du générateur est assuré par un signal TTL fourni par une horloge et qui peut servir également de signal de déclenchement pour le dispositif de traitement de

signaux. Le signal transitoire de bout de cellule est détecté par un simple détecteur à diode Schottky. Un circulateur à trois voies (MRI.WJW-102) ou un unidirecteur est placé à l'entrée de la diode Schottky pour empêcher l'énergie réfléchiée par le piston de court circuit du détecteur d'être renvoyée dans la cellule, ceci permet une bonne isolation de la cellule et de la détection et évite la formation d'ondes stationnaires susceptibles de déformer le signal. Après amplification, le signal est traité par un moyennneur numérique multicanaux et transféré dans un fichier de données sur le calculateur. Les paragraphes qui suivent sont consacrés au détail des différents éléments constitutifs du spectromètre. Nous évoquerons en particulier deux problèmes importants: le premier est lié au phénomène de transpiration thermique qui peut entacher les mesures de pression d'une erreur systématique, le second est relatif à la pureté spectrale de la diode Gunn dont le bruit de fréquence peut éventuellement déformer les signaux transitoires observés et fausser particulièrement les mesures des taux de déplacement de fréquence induits par collision.

III.1 Cellule d'absorption

Nous rappelons ici seulement les principales caractéristiques de notre cellule d'absorption qui a déjà fait l'objet d'une description détaillée {Derozier 1987}. La figure (2-11) représente le schéma d'ensemble de la cellule en coupe transversale. C'est une cellule à modulation Stark constituée de deux plateaux identiques d'aluminium ($500 \times 80 \times 5 \text{ mm}^3$), séparés de 15 mm. Ils délimitent la zone d'étude des gaz et servent à l'application de la modulation Stark et au guidage du champ électromagnétique. Le refroidissement s'effectue par une circulation du fluide frigorigène (azote gazeux froid) dans deux guides d'onde (bande X, $400 \times 25 \times 12 \text{ mm}^3$) bridés sur les plateaux; une feuille de Téflon de 1 mm d'épaisseur assure une bonne isolation électrique entre les plateaux et les guides d'onde et permet une conduction thermique suffisante. Cette structure permet d'avoir une parfaite étanchéité du système au vide à la température de l'azote liquide ainsi qu'une bonne homogénéisation de la température sur les deux plateaux {Derozier 1987}.

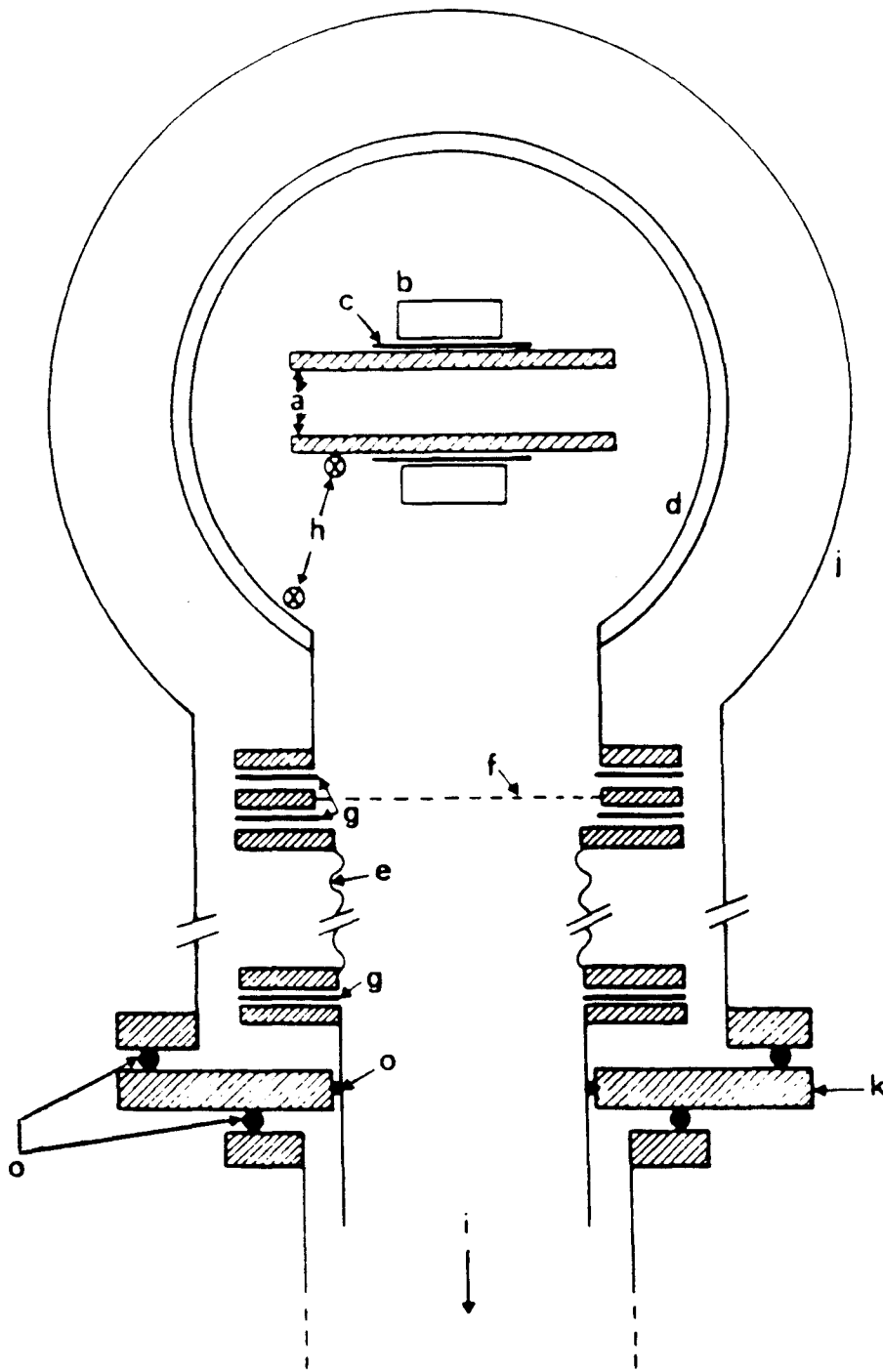


Figure (2-11): Schéma de la cellule Stark en coupe transversale. (a) Plateaux Stark (aluminium); (b) circulation d'azote froid; (c) feuille de Téflon; (d) cellule de cuivre à double enveloppe; (e) soufflet en inox; (f) écran thermique; (g) joint en Téflon; (h) sonde de température en platine; (i) puits de pompage; (j) container en acier; (k) disque d'étanchéité; (o) joint torique.

Les plateaux Stark sont montés dans une double enveloppe en cuivre constituée de deux cylindres concentriques ($\Phi_{\text{extérieur}} = 130$ et 144 mm ; épaisseur = 2 mm ; longueur = 50 cm) entre lesquels se fait la circulation du fluide frigorigène. Dans les flasques de fermeture de la cellule est aménagée une fenêtre aux dimensions des plateaux pour la transmission hyperfréquence: une feuille de Téflon (épaisseur = 1 mm) sert à la fois de joint d'étanchéité et de fenêtre transparente aux hyperfréquences. Pour réaliser l'isolation thermique de la double enveloppe, celle-ci est placée au centre d'une enceinte en inox ($\Phi_{\text{intérieur}} = 200$; longueur = 1 m) dans laquelle le vide est obtenu par pompage secondaire permanent. Le vide limite qui permet de minimiser les pertes thermiques dues à la conduction du gaz entre les deux enceintes de cuivre et d'inox est estimé à $10^{-4} - 10^{-5}$ Torr.

Un puits d'accès central constitué d'un cylindre en inox ($\Phi_{\text{intérieur}} = 129$ mm ; longueur = 115 mm) permet de relier la double enveloppe et l'extérieur par une unique conduite qui limite les pertes thermiques et permet le pompage de l'enceinte de cuivre, l'introduction des gaz, la mesure de pression et le passage de fils connectés aux plateaux Stark et aux sondes de température. Cette conduite comporte principalement un soufflet en inox (épaisseur = 0.2 mm ; $\Phi_{\text{intérieur}} = 60$ mm ; longueur développée = 200 mm) dont le grand diamètre permet de minimiser les effets de transpiration thermique associés au gradient de température qui s'établit essentiellement dans cette partie du montage (voir § III-3).

Les flasques fixées aux extrémités de l'enceinte en inox permettent le passage et le réglage des cornets et des guides d'onde (bande 50-75 GHz) utilisés pour le couplage hyperfréquence de la cellule avec l'extérieur.

III.2 Introduction de gaz, pompage et mesure de pression

Dans nos expériences, l'étude d'un mélange gaz actif plus gaz tampon est faite avec des pressions de gaz actif de quelques $10^{-4} - 10^{-5}$ Torr et des pressions partielles de gaz

perturbateurs allant de 0 à 25-30 mTorr. Ces conditions de travail requièrent un système à vide très soigné permettant la réalisation d'écoulement de gaz à très basse pression.

L'introduction du gaz absorbeur dans la double enveloppe en cuivre s'effectue à basse pression par l'intermédiaire d'une vanne d'arrêt " VIC 4/50 RXA3 " (Air liquide) et d'une vanne millimétrée " VIP 0,2/50 RXA3 " (Air liquide) à aiguille qui permettent le réglage de faibles débits de gaz. Elle se fait au niveau d'une croix asymétrique à huit entrées fixée sur le puits d'accès en inox qui relie la double enveloppe à l'extérieur. L'introduction du gaz tampon se fait à l'aide d'un détendeur pompé qui rend le gaz disponible à une pression de quelque 100 Torr; à la sortie de ce dispositif, le débit est contrôlé par un robinet à fuite RIBER modèle VMF-8 qui permet de réaliser une fuite aussi faible que 10^{-9} l/s.

Le pompage de la cellule de cuivre s'effectue à l'aide d'une pompe secondaire à diffusion d'huile (CIT ALCATEL) de vide limite $5 \cdot 10^7$ Torr, associée à une pompe primaire. Le groupe de pompage comporte également une deuxième pompe secondaire (Varian) qui permet d'atteindre, dans l'enceinte en inox, un vide ($\approx 10^5$ Torr) suffisant pour isoler thermiquement la double enveloppe en cuivre. Les mesures de pression dans la cellule de cuivre sont effectuées par une jauge DATAMETRICS (mod 573A-1 Torr) de type capacitif dont la précision annoncée est meilleure que 1% pour tous les calibres de l'appareil.

Dans l'enceinte en cuivre, le vide limite nécessaire aux expériences de mesure de relaxation collisionnelle a été évalué à $2 \cdot 10^{-6}$ Torr à la température ambiante. Dans les conditions expérimentales, nous avons estimé la remontée de pression due aux fuites et qui conditionne la pureté du gaz en cours d'expérience à 0.02 mTorr/minute, valeur suffisamment faible devant les pressions de gaz utilisées (1 à 25-30 mTorr) et pour la durée d'une mesure expérimentale (de 30 secondes à 1 minute).

III.3 Influence de la transpiration thermique sur les mesures de pression

III.3.1 Présentation du phénomène

Les mesures de pression sont effectuées à l'aide d'une jauge qui est placée dans une zone où la température ($T_2 \approx 300\text{K}$) est différente de celle du gaz étudié ($130\text{K} < T_1 < 300\text{K}$ dans nos expériences). Associé au gradient de température entre la zone de mesure et l'enceinte contenant le gaz étudié, il peut apparaître une différence entre la pression réelle p_1 de l'échantillon et la pression p_2 mesurée par la jauge. On commet alors une erreur systématique qui peut être importante. Ce phénomène est appelé "transpiration thermique". La relation entre p_1 et p_2 dépend fortement de la nature du gaz et du diamètre D de la conduite reliant la cellule d'absorption et la jauge. Ces effets de transpiration thermique se comprennent facilement dans les deux cas limites suivants:

i/ A basse pression, c'est à dire en régime d'écoulement moléculaire libre, si le diamètre D de la conduite de raccordement entre la cellule et la jauge est beaucoup plus petit que le libre parcours moyen λ des molécules de gaz et que la conduite peut être assimilable à une paroi infiniment fine percée d'un orifice (de diamètre D), le rapport de transpiration thermique $R = p_1/p_2$ se ramène alors à la valeur de Knudsen {1910}:

$$p_1/p_2 = (T_1/T_2)^{1/2} \quad (2-62)$$

En introduisant l'écart ou l'erreur systématique de mesure $\Delta p = p_1 - p_2$, on a encore:

$$\frac{\Delta p}{p_2} = 1 - (T_1/T_2)^{1/2} \quad (2-63)$$

ii/ A haute pression, c'est à dire en régime d'écoulement visqueux, il n'y a pas d'effet sensible de transpiration thermique. Il s'établit un équilibre de pression:

$$p_1 = p_2 \quad (2-64)$$

En régime intermédiaire, la situation est nettement plus compliquée et sera modélisée dans le paragraphe suivant.

Les effets de transpiration thermique sont plus significatifs à basse pression et basse température, conditions qui correspondent à notre domaine expérimental. Pour déterminer avec précision les coefficients de relaxation et de déplacement de fréquence induits par collision, il est donc nécessaire d'effectuer une correction sur les mesures de pression {Luijendijk 1973, Macke et al. 1986}.

III.3.2 Modélisation théorique du phénomène

Plusieurs formulations des effets de transpiration thermique sont proposées dans la littérature {Liang 1951; Takaishi et Sensui 1963; Hobson 1969}. La présentation qui suit reprend les travaux de Malinauskas et al. {1970} et de Génot et Hauptert {1974} qui sont commodes pour la plupart des gaz que nous avons étudiés.

La transpiration thermique peut être décrite par la différence de pression $\Delta p = p_1 - p_2$ correspondant aux températures absolues T_1 et T_2 . Les indices 1 et 2 désignent respectivement les côtés froid et chaud. Δp peut s'exprimer à l'aide des propriétés moléculaires, des conditions physiques et du diamètre D du tube {Malinauskas et al. 1970}. Une formulation intéressante consiste à exprimer l'écart de pression Δp observé à la pression p_2 en fonction des coordonnées p_2^* et Δp^* qui représentent les conditions pour lesquelles l'effet de transpiration est maximum, on a alors :

$$\Delta p = \frac{\Delta p^*}{1 + \frac{1}{2 + A_2/\sqrt{A_1}} \left\{ \sqrt{p_2 / p_2^*} - \sqrt{p_2^* / p_2} \right\}^2} \quad (2-65)$$

avec:

$$p_2^* = \frac{1}{\sqrt{A_1}}$$

$$\Delta p^* = \frac{2\alpha_L(1-R_m)}{2 + A_2/\sqrt{A_1}} p_2^*$$

$$R_m = (T_1/T_2)^{1/2}$$

$$A_1 = \frac{2\alpha_L}{96\pi} \left(\frac{D}{\eta} \sqrt{\frac{2m\pi}{k_B \bar{T}}} \right)^2$$

$$A_2 = \frac{4\pi\alpha_L + 3}{24\pi} \frac{D}{\eta} \sqrt{\frac{2m\pi}{k_B \bar{T}}}$$

où k_B et la constante de Boltzmann, m la masse moléculaire du gaz étudié, α_L un paramètre expérimental qui traduit le caractère spéculaire des collisions sur les parois de la cellule, η le coefficient de viscosité du gaz à la température effective \bar{T} donnée par:

$$\bar{T} = \frac{1}{2} (T_2 + \sqrt{T_1 T_2}) \quad (2-66)$$

On admet que l'évolution de η par rapport à la température peut être décrite par une loi du type:

$$\eta = \eta_0 \bar{T}^{(s+1/2)} \quad (2-67)$$

où η_0 et s sont des paramètres moléculaires.

On présente sur la figure (2-12) les variations de la différence de pression Δp en fonction de p_2 pour la valeur $D=60$ mm de la conduite réunissant la double enveloppe en

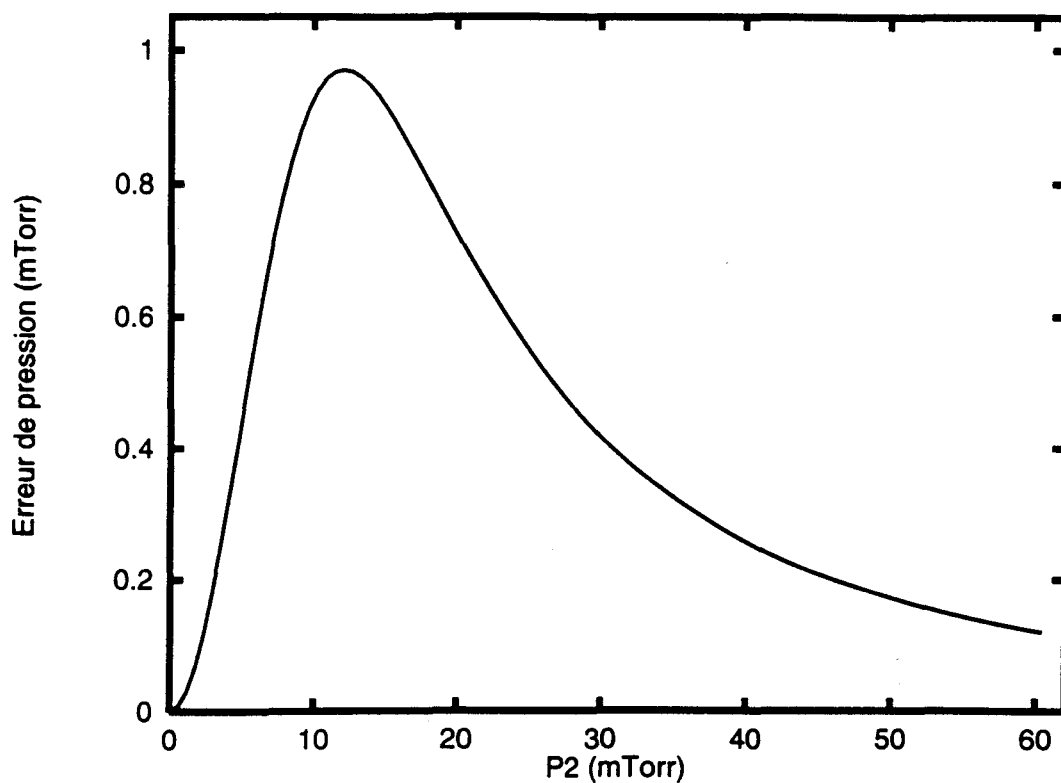


Figure (2-12): Variations de la différence de pression Δp en fonction de p_2 . Cet courbe correspond au cas de l'hélium à la température $T_1 = 130$ Kelvin pour $T_2 = 300$ Kelvin et pour $D = 60$ mm.

cuivre et l'extérieur. Cet exemple, correspondant au cas de l'hélium à la température $T_1 = 130$ Kelvin pour $T_2 = 300$ Kelvin, a été calculé en utilisant l'équation (2-65) et les résultats de Malinauskas et al. {1970}. Cette courbe met en évidence le maximum Δp^* d'effet de transpiration thermique qui est observé pour une pression p_2^* se trouvant dans l'intervalle de pression utilisé dans les expériences.

Par ailleurs, il est à noter, à partir des expressions de A_1 et A_2 , que l'évolution des paramètres $\sqrt{A_1}$ et A_2 en fonction de la température effective \bar{T} et du diamètre D du tube de connexion est donnée par:

$$\sqrt{A_1}, A_2 \propto D/\bar{T}^{(1+s)} \quad (2-68)$$

Il en découle que le rapport $A_2/\sqrt{A_1}$ est indépendant de \bar{T} et de D . D'autre part, Il est évident que le comportement de la pression p_2^* , pour laquelle la différence Δp atteint son maximum Δp^* , en fonction des deux variables \bar{T} et D est tel que:

$$p_2^* = \frac{1}{\sqrt{A_1}} \propto \frac{\bar{T}^{(1+s)}}{D} \quad (2-69)$$

De manière à obtenir la pression p_2^* en fonction des paramètres de transpiration thermique, on définit des conditions standards d'expérience par une température de référence $\bar{T}_0 = 300$ K et un diamètre $D_0 = 1$ mm de la conduite reliant les deux enceintes. Dans de telles conditions, la pression p_2^{0*} correspondant au maximum Δp^{0*} de l'erreur introduite Δp s'écrit alors:

$$p_2^{0*} = \frac{1}{\left(\bar{A}_1\right)^{1/2}} \propto \frac{\bar{T}_0^{(1+s)}}{D_0} \quad (2-70)$$

où \bar{A}_1 est le paramètre moléculaire A_1 de transpiration thermique dans les conditions standards considérées.

Dans les conditions de l'expérience, l'effet de transpiration thermique est maximum à la pression:

$$p_2^* = p_2^{0*} \left(\frac{D_0}{D} \right) \left(\frac{\bar{T}}{\bar{T}_0} \right)^{(1+s)} \quad (2-71)$$

obtenue à partir des équations (2-69) et (2-70). Le maximum de l'écart de pression vaut alors:

$$\Delta p^* = \frac{2\alpha_L}{2 + A_2/\sqrt{A_1}} \left(1 - (T_1/T_2)^{1/2} \right) p_2^* \quad (2-72)$$

A l'aide des valeurs expérimentales des paramètres moléculaires publiées par Malinauskas et al. {1970} et Genot et Hauptert {1974}, nous avons établi le tableau (2-2) des valeurs de référence qui nous ont servi pour calculer les effets de transpiration thermique pour tous les gaz étudiés. En disposant de ces moyens de calcul, toutes nos mesures de pressions ont alors été corrigées de l'effet de la transpiration thermique pour le seul gaz tampon. A titre d'exemple, l'erreur maximale commise sur la mesure de pression dans le cas le plus défavorable de l'hélium à la plus basse température $T_1 = 130$ Kelvin atteinte dans nos expériences et pour $T_2 = 300$ Kelvin, est très importante: $\Delta p^* \approx 0.97$ mTorr. Ce maximum d'effet de transpiration est observé à une pression $p_2^* \approx 12.09$ mTorr, une valeur qui se trouve bien dans la zone de pression explorée expérimentalement (entre 0 et 25 mTorr). Dans les mêmes conditions, les coordonnées p_2^* et Δp^* du maximum de la courbe Δp en fonction de p_2 valent respectivement pour CH_3Br , 1.16 mTorr et 0.09 mTorr. Cette erreur sur la mesure de pression reste importante comparée aux pressions utilisées (entre 0 et 5 mTorr pour les gaz polaires).



Gaz	α_L	s	$A_2/\sqrt{A_1}$	P_2^{0*} (mTorr)
He	0.382	0.2045	1.2506	908.767
Ne	0.357	0.1555	1.4060	664.507
Ar	0.342	0.2386	1.3349	351.856
Kr	0.337	0.2923	1.2696	270.832
Xe	0.349	0.3734	1.3774	197.837
H ₂	0.333	0.168	2.1674	636.588
D ₂	0.333	0.1687	2.0277	633.456
N ₂	0.343	0.2062	1.4365	323.024
O ₂	0.327	0.2275	1.3180	339.641
NH ₃	0.333	0.58	0.8569	373.880
HCN	0.333	0.67	1.5811	133.164
CH ₃ F	0.333	0.45	1.9747	166.589
CH ₃ Br	0.333	0.5	1.0	91.971

Tableau (2-2)

Les valeurs des paramètres moléculaires de transpiration thermique dans les conditions standards ($D_0 = 1$ mm et $\bar{T}_0 = 300$ K) pour l'ensemble des gaz étudiés.

III.4 Refroidissement, stabilisation et mesure de la température

La méthode de régulation en température de la cellule Stark refroidie a été décrite en détail par Derozier {1987}. Après une mise en froid de la cellule en cuivre par un flux d'azote liquide qui ramène l'enceinte au voisinage de la température désirée, on laisse la cellule se thermaliser et s'uniformiser en température, avant de stabiliser la température par une circulation d'azote gazeux froid. L'azote gazeux est obtenu par ébullition de l'azote liquide dans un réservoir de 35 litres (Air liquide-TD 35A) pressurisé à l'aide d'une canne de transfert. Celle-ci est équipée de 5 résistances en parallèle ($470 \Omega - 4 \text{ W}$) qui, plongées dans l'azote liquide, peuvent dissiper plus de 250 W, ce qui correspond à $\approx 1 \text{ g de N}_2 \text{ gaz/s}$ {Derozier 1987}. Ces résistances sont alimentées tant que le réservoir n'est pas vide: une résistance au carbone de $1 \text{ k}\Omega$ à la température ambiante détecte le niveau d'azote liquide et permet de couper toutes les alimentations de chauffage lorsque le réservoir est vide. L'azote gazeux froid obtenu circule à travers la canne de transfert et le dispositif de régulation de température. Cette circulation permet la stabilisation de la température par un simple réglage du débit d'azote gazeux. L'ajustement de ce débit s'effectue par l'intermédiaire de la puissance de chauffe des résistances plongées dans l'azote liquide et en régulant la température de gaz qui traverse un tube contenant une sonde de température en platine et une résistance chauffante de 400 Watt bobinée sur une céramique. La température de l'azote gazeux est alors régulée par les deux puissances de chauffe minimale et maximale, pour une température respectivement supérieure et inférieure à une température de consigne.

La détermination des températures de travail est effectuée à l'aide de quatre sondes en platine (DEGUSSA W 60/50) montées dans la double enveloppe en cuivre de façon à contrôler l'homogénéité de la température. Deux sondes sont montées sur la double enveloppe du côté du plateau Stark à la masse pour éviter les perturbations électriques, une sonde est fixée sur le plateau à la masse et une autre est suspendue dans le gaz étudié. Un montage à 4 fils est utilisé pour l'alimentation en courant et la mesure de tension aux bornes de chaque sonde grâce à un thermomètre numérique SCHLUMBERGER (EURODIGIT 200)

possédant un générateur de courant et donnant une lecture directe en degré Celsius avec une résolution de $0,1^\circ$ Celsius. Soulignons que la thermalisation de l'enceinte en cuivre a été toujours réalisée de manière que les quatre sondes en platine de la cellule présentent une différence de température inférieure à 1 Kelvin. Notons enfin que l'évolution de la température au cours d'une expérience réalisée sur un gaz tampon reste inférieure à 1 Kelvin pour une durée de l'expérience d'environ 30 à 45 minutes.

III.5 Génération, détection et traitement du signal

III.5.1 sources hyperfréquences

Les sources hyperfréquences utilisées dans ce travail sont:

- soit un klystron Varian (modèle VRB 2113) de la gamme 97-103 GHz dans les expériences sur CH_3F , sa puissance de sortie peut atteindre 100 mW. Il est stabilisé en phase au voisinage de la fréquence de la transition ($J=1 \rightarrow 2$; $K=1$) de la molécule de fluorure de méthyle ($\nu_0=102.140911$ GHz).
- soit une diode Gunn AsGa en mode harmonique (Thomson CSF) dans les expériences qui ont porté sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ de l'acide cyanhydrique HC^{15}N à $\nu_0=86.054961$ GHz, sa puissance de sortie est de 4 mW. Elle est synchronisée par injection d'une fréquence moitié.

La mesure précise des fréquences et le moyennage numérique du signal indispensable pour améliorer le rapport signal/bruit rendent nécessaire la stabilisation des sources utilisées.

a/ Asservissement en phase du klystron utilisé dans les expériences sur CH_3F

L'asservissement en phase du klystron est un problème qu'on peut maîtriser assez facilement et le dispositif utilisé est très classique. La figure (2-13) représente le dispositif de stabilisation des klystrons millimétriques utilisés. La source étalon nécessaire pour stabiliser en phase le klystron est un oscillateur à source solide (modèle CTI), lui même stabilisé en

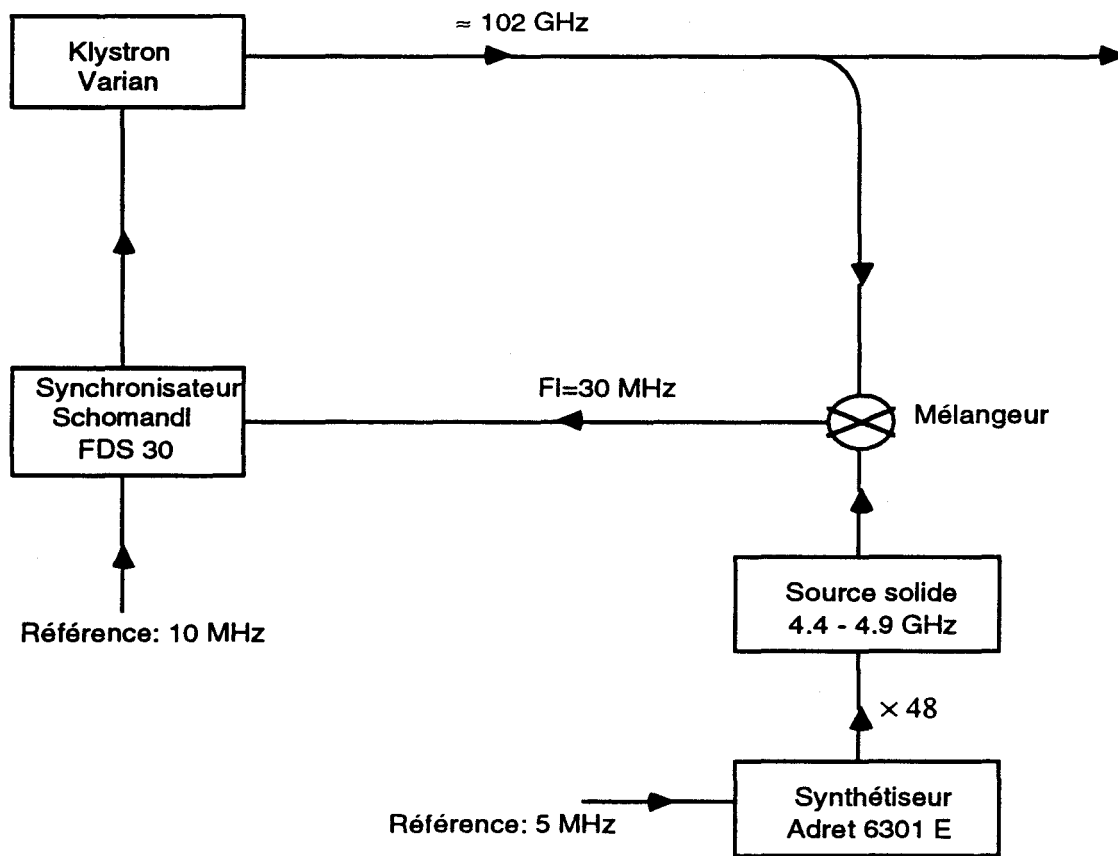


Figure (2-13):

Dispositif de stabilisation en fréquence des klystrons millimétriques utilisés

phase, de fréquence F_s comprise entre 4.4 et 4.9 GHz. Cet oscillateur est piloté par un synthétiseur de fréquence Adret 6301E fournissant un signal de fréquence $F_{synthé}$ comprise entre 100 Hz et 100 MHz ($F_s = 48 F_{synthé}$). Ce synthétiseur est asservi en fréquence par un signal externe à 5 MHz provenant du quartz étalon du laboratoire, stable à 10^{-9} près et contrôlé par référence sur un émetteur de radio diffusion (Droitvitch). L'harmonique de rang n du signal de fréquence F_s est alors mélangée au signal de fréquence F_k du klystron et le signal de battement à la fréquence +30 MHz est utilisé pour la stabilisation du klystron par l'intermédiaire d'un synchronisateur de phase Schomandl FDS 30 dont la fréquence de

référence est l'harmonique 3 d'un signal à $f=10$ MHz. La fréquence d'émission du klystron est alors:

$$F_k = n F_s + 30 \text{ MHz} \quad \text{avec} \quad F_s = 48 F_{\text{synthé}} \quad \text{et} \quad n = 18$$

b/ Synchronisation de la diode Gunn utilisée dans les expériences sur HC¹⁵N

La diode Gunn que nous avons utilisée dans nos expériences est constituée d'une cavité approximativement résonante pour la fréquence fondamentale $f_0 \approx 43$ GHz et le mode harmonique $2f_0$. Le schéma du montage de sa synchronisation est présenté sur la figure (2-14). Cette synchronisation s'effectue par injection de la fréquence f_0 donnée par un klystron (modèle OKI 45V12) stabilisé en phase et introduite par un coupleur en sortie de diode. Le guide d'onde de sortie dans la bande (60-90) GHz est sous coupure pour la fréquence f_0 mais il est suffisamment court pour permettre l'injection de quelques microwatt sur la diode et sa stabilisation. Le klystron, utilisé comme source primaire pour la stabilisation, délivre une puissance importante, ce qui nécessite l'utilisation d'un atténuateur pour contrôler la puissance injectée sur la diode.

c/ Analyse de la pureté spectrale de l'oscillateur Gunn utilisé

L'effet de la largeur spectrale d'émission d'une source électromagnétique sur l'interaction résonante entre un champ intense et un système à deux niveaux d'énergie a été étudié dans plusieurs travaux expérimentaux et théoriques (Rohart 1986 et références citées). La mesure précise des fréquences des signaux de précession optique ainsi que l'analyse en temps résolu de la forme des signaux transitoires nécessitent une bonne pureté spectrale du champ électromagnétique ou une bonne stabilité de sa fréquence. Rohart et Macke (1981) avaient en effet montré que les fluctuations de la fréquence de source sont responsables d'un amortissement supplémentaire des signaux de précession optique et d'échos de photons.

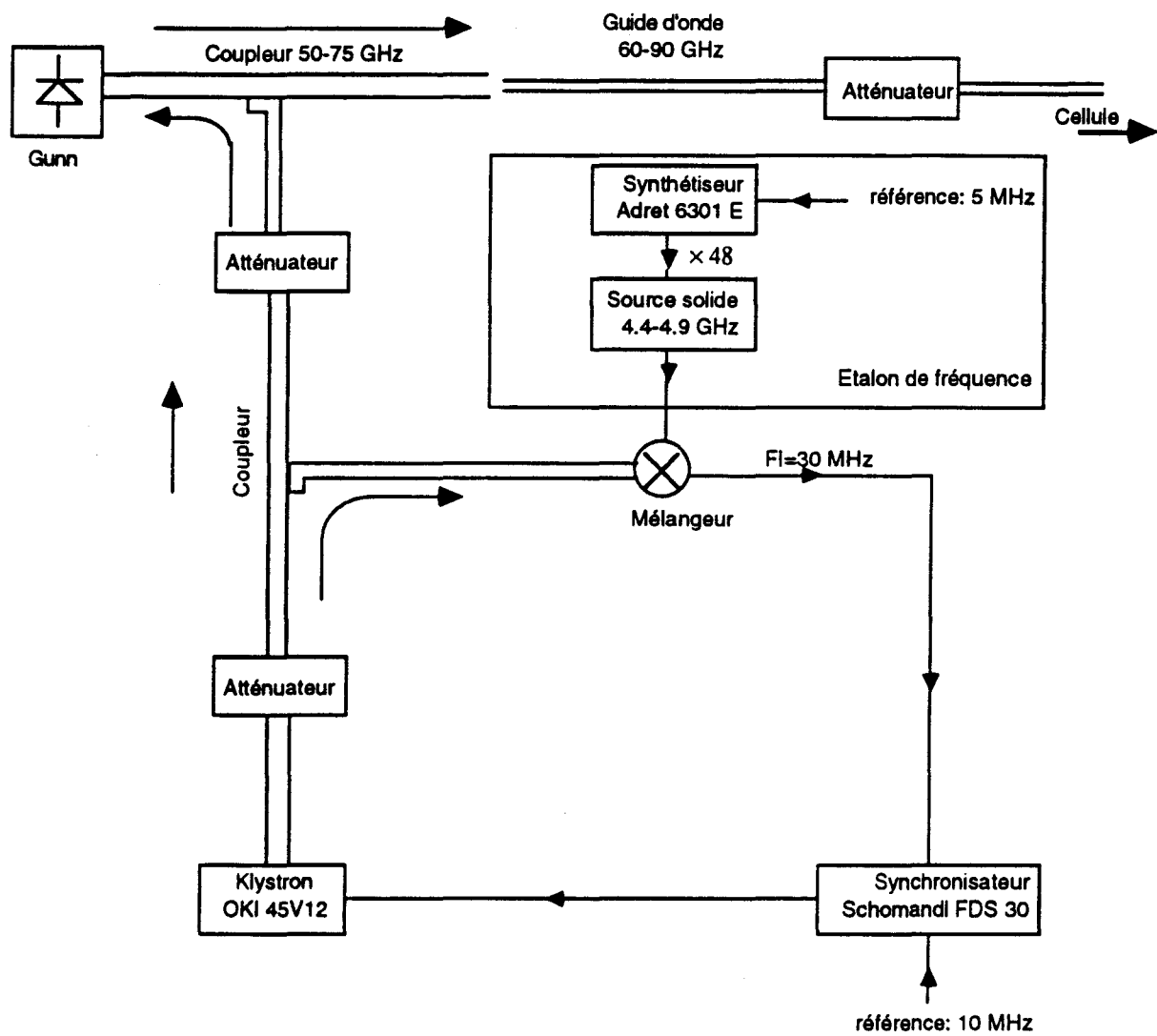


Figure (2- 14):

Dispositif de stabilisation en phase de la diode Gunn

Dans cette partie, nous allons examiner la pureté spectrale de l'oscillateur Gunn utilisé dans les expériences entreprises sur HC^{15}N . Ceci est motivé par le fait que des fluctuations de la fréquence de source pourraient brouiller les signaux transitoires, modifier leur allure et masquer les effets physiques qui font l'intérêt de notre étude. Nous commençons d'abord par un arrière plan général dans lequel nous rappelons le modèle de bruit de fréquence à diffusion de phase utilisé pour caractériser les dérives de fréquence d'une source électromagnétique.

i/ Caractérisation des fluctuations de fréquence d'une source

Dans le cas d'une source électromagnétique de bonne qualité, les effets de fluctuations d'amplitude sont généralement négligeables et le champ électromagnétique peut s'écrire sous la forme:

$$E(t) = \text{Re} \left\{ \tilde{E}(t) \exp(i\omega t) \right\} \quad (2-73)$$

avec

$$\tilde{E}(t) = E_0 \exp(i\Phi(t)) \quad (2-74)$$

E_0 et ω représentent respectivement l'amplitude et la fréquence du signal. $\Phi(t)$ est une fonction aléatoire qui décrit les fluctuations de phase autour de ωt . La fréquence instantanée est $\omega + \dot{\Phi}(t)$ où $\dot{\Phi}(t)$ représente les fluctuations de fréquence autour de ω . Le processus aléatoire $\dot{\Phi}(t)$ est supposé centré, Gaussien et stationnaire, complètement caractérisé par sa fonction d'auto-corrélation $R_{\dot{\Phi}}(\tau)$:

$$R_{\dot{\Phi}}(\tau) = \langle \dot{\Phi}(t) \dot{\Phi}(t+\tau) \rangle \quad (2-75)$$

ou par sa densité spectrale de puissance $S_{\dot{\Phi}}(\Omega)$:

$$S_{\dot{\Phi}}(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{\dot{\Phi}}(\tau) \exp(-i\Omega\tau) d\tau \quad (2-76)$$

On définit de cette façon la valeur quadratique moyenne des écarts de fréquence:

$$\sigma_{\dot{\Phi}} = \left(\langle \dot{\Phi}^2(t) \rangle \right)^{1/2} = \left(R_{\dot{\Phi}}(0) \right)^{1/2} \quad (2-77)$$

et le temps de corrélation de fréquence $1/q$ lié à la largeur temporelle de $R_{\dot{\Phi}}(\tau)$.

Dans les expériences de spectroscopie résolue dans le temps, il est intéressant de considérer la variance de l'erreur de phase accumulée au cours de la durée τ , elle définie par {Rutman 1972}:

$$\sigma_{\Phi}^2(\tau) = \langle (\Phi(t+\tau) - \Phi(t))^2 \rangle \quad (2-78)$$

On montre facilement qu'elle peut s'exprimer en fonction de la densité spectrale de puissance du bruit de fréquence $S_{\dot{\Phi}}(\Omega)$ par {Cutler et Searle 1966}:

$$\sigma_{\Phi}^2(\tau) = \tau \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\dot{\Phi}}(\Omega) \text{sinc}^2(\Omega\tau/2) d\left(\frac{\Omega\tau}{2\pi}\right) \quad (2-79)$$

avec $\text{sinc } x = \frac{\sin x}{x}$.

De la même manière, le champ électromagnétique $E(t)$ peut être caractérisé par sa fonction d'auto-corrélation normalisée, donnée par {Georges et Dixit 1981}:

$$R_E(\tau) = E_0^{-2} \langle \tilde{E}^*(\tau) \tilde{E}(t+\tau) \rangle \quad (2-80)$$

ou par sa densité spectrale de puissance:

$$S_E(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_E(\tau) \exp(-i\Omega\tau) d\tau \quad (2-81)$$

qu'il faut soigneusement distinguer de celle du bruit de fréquence $S_{\dot{\Phi}}(\Omega)$.

Une relation intéressante entre la fonction d'auto-corrélation (ou le spectre de puissance) du champ de la source et la variance de l'erreur de phase accumulée peut être facilement établie à l'aide des équations (2-79), (2-80) et (2-81), on obtient alors {Dève 1983, Rohart et al. 1986}:

$$R_E(\tau) = \exp\left(-\frac{1}{2} \sigma_{\Phi}^2(\tau)\right) \quad (2-82)$$

et

$$S_E(\Omega) = 2 \int_0^{+\infty} \cos(\Omega\tau) \exp\left(-\frac{1}{2} \sigma_{\Phi}^2(\tau)\right) d\tau \quad (2-83)$$

Dans ce modèle de bruit de fréquence à diffusion de phase, il convient de caractériser la source par le temps de diffusion de la phase τ_d qui correspond à une variance de l'erreur de phase accumulée de 1 Radian {Avan et Cohen-Tannoudji 1977}:

$$\sigma_{\Phi}(\tau_d) = 1 \text{ Rd} \quad (2-84)$$

On montre que ce temps caractéristique de la diffusion de la phase est approximativement égal à l'inverse de la largeur du spectre du champ électromagnétique:

$$\tau_d \equiv (2\omega_d)^{-1} \quad (2-85)$$

Le calcul de la valeur quadratique moyenne des écarts de phase $\sigma_{\dot{\Phi}}^2(\tau)$ nécessite la connaissance du spectre de puissance du bruit de fréquence $S_{\dot{\Phi}}(\Omega)$. Rohart et Macke {1981} reportent les expressions analytiques de $\sigma_{\dot{\Phi}}^2(\tau)$ pour les trois modèles de $S_{\dot{\Phi}}(\Omega)$ le plus souvent rencontrés dans la littérature (profils Lorentzien, Gaussien et exponentiel). Nous allons considéré ici le spectre Lorentzien usuel obtenu dans le modèle de diffusion de phase à sauts de fréquence proposé par Rutman {1972}. Dans ce modèle, la fonction $\dot{\Phi}(t)$, représentant les fluctuations de fréquence est un processus aléatoire stationnaire discontinu décrivant les sauts de la fréquence moyenne de la source. Les valeurs de $\dot{\Phi}(t)$ sont supposées statistiquement indépendantes avant et après chaque saut. La distribution des instants de saut est donnée par la loi de Poisson et la fonction d'auto-corrélation d'un tel processus s'écrit {Rutman 1972}:

$$R_{\dot{\Phi}}(\tau) = \langle \dot{\Phi}(t) \dot{\Phi}(t+\tau) \rangle = \sigma_{\dot{\Phi}}^2 \exp(-q\tau) \quad (2-86)$$

où q représente le taux des sauts de fréquence. La densité spectrale de puissance $S_{\dot{\Phi}}(\Omega)$ de la fréquence, obtenue par transformée de Fourier, est alors donnée par une forme de Lorentz de demi-largeur à mi-hauteur égale à q :

$$S_{\dot{\Phi}}(\Omega) = 2 \frac{\sigma_{\dot{\Phi}}^2}{q} \frac{1}{1+\Omega^2/q^2} \quad (2-87)$$

La variance de l'erreur de phase accumulée sur une durée τ se présente sous la forme suivante {Rohart et Macke 1981}:

$$\sigma_{\dot{\Phi}}^2(\tau) = 2 \frac{\sigma_{\dot{\Phi}}^2}{q^2} (q\tau - 1 + \exp(-q\tau)) \quad (2-88)$$

et la fonction d'auto-corrélation du champ de la source s'obtient à partir de l'équation (2-82):

$$R_E(\tau) = \exp\left(-\frac{\sigma_{\dot{\Phi}}^2}{q^2} \left\{ q\tau - 1 + \exp(-q\tau) \right\}\right) \quad (2-89)$$

En substituant (2-89) dans (2-81), le spectre de puissance du champ peut s'écrire alors {Rohart et al. 1986}:

$$S_E(\Omega) = \left(\sqrt{2\pi} / \sigma_{\dot{\Phi}} \right) K(\Omega / \sigma_{\dot{\Phi}}, 0, q / \sigma_{\dot{\Phi}}) \quad (2-90)$$

où $K(x,y,z)$ est la fonction de Galatry {Herbert 1974}.

L'expression (2-89) présente une similitude avec celle de Galatry {1961} décrivant le phénomène de rétrécissement par le mouvement des molécules ou rétrécissement de Dicke {1953} (voir éq.4-67). Le taux de fluctuations de fréquence q s'apparente au taux de collisions avec changement de vitesse et la valeur quadratique moyenne des écarts de fréquence $\sigma_{\dot{\Phi}}$ à la largeur Doppler kv_{a0} . Quand les fluctuations de fréquence sont extrêmement rapides, de sorte que l'écart type $\sigma_{\dot{\Phi}}$ des changements de fréquence devienne très faible devant le rythme de fluctuations q , la largeur du spectre de puissance du champ électromagnétique diminue alors considérablement

{Dève 1983}. Ainsi, pour une valeur donnée de $\sigma_{\dot{\Phi}}$, le spectre de puissance $S_E(\Omega)$ montre un affinement lorsque q devient de plus en plus grand. Cet affinement est à rapprocher de celui du rétrécissement par le mouvement d'une raie moléculaire {Dicke 1953} qui intervient lorsque le rythme des collisions avec changement de vitesse est grand devant la largeur Doppler kv_{a0} . L'analogie entre ces deux phénomènes de rétrécissement n'est pas surprenante du fait que les sauts de fréquence de la source sont équivalents aux changements de fréquences moléculaires induits par collisions avec changement de vitesse.

ii/ Influence du bruit de fréquence sur la précession optique

Rohart et Macke {1981} et Dève {1983} avaient examiné théoriquement et expérimentalement les effets des fluctuations du champ de la source sur les signaux transitoires cohérents (nutaton, précession, échos de photons, séquence de Carr-Purcell). Dans des expériences de précession optique mettant en jeu un grand nombre d'observations récurrentes et une moyenne des signaux détectés, la polarisation apparaît comme un battement hétérodyne de fréquence instantanée $\omega_0 - \omega - \dot{\Phi}(t)$ et l'amortissement du signal de précession est selon la loi:

$$S(t) \propto \exp\left(-t/T_2 - t^2/\tau_{\text{Dop}}^2\right) \times R_E(t) \quad (2-91)$$

où $R_E(t)$ est donné par l'équation (2-82). T_2 est le temps de relaxation des cohérences et τ_{Dop} le temps caractéristique de l'amortissement inhomogène lié à l'effet Doppler. En présence du bruit de fréquence, le signal de précession optique présente donc un amortissement supplémentaire $\exp\left(-\sigma_{\Phi}^2(t)/2\right)$ directement relié à la variance de l'erreur de phase accumulée au cours de la durée t . L'équation (2-79) montre que cet amortissement du signal de précession peut se déduire à partir de densité spectrale de puissance de bruit de fréquence $S_{\dot{\Phi}}(\Omega)$ qui peut être mesurée par une méthode de discrimination de fréquence {Dève 1983}.

Sur un plan théorique, le signal de précession optique est proportionnel à la fonction de corrélation de la polarisation induite sur le système moléculaire. Si, d'une part, les effets de la dépendance en vitesse de la relaxation sont négligeables et, d'autre part, le signal de sortie de la source est sans bruit (source idéale), la fonction de corrélation est le produit de deux termes indépendants:

- La fonction de corrélation liée à l'élargissement par pression, elle est proportionnelle au terme $\exp(-t/T_2)$ représentant l'amortissement homogène dû aux collisions.

- La fonction de corrélation relative aux mouvement moléculaire, elle est proportionnelle à $\exp\left(-t^2/\tau_{\text{Dop}}^2\right)$ décrivant l'amortissement inhomogène par effet Doppler.

En présence de fluctuations de fréquence de la source, la fonction de corrélation du système moléculaire est simplement multipliée par la fonction d'auto-corrélation du champ électromagnétique liée à la valeur quadratique moyenne de l'erreur de phase accumulée. Ceci exprime le fait qu'il n'y a pas de corrélation statistique entre les trois mécanismes d'amortissement qui agissent donc séparément l'un vis-à-vis des autres. De ce fait, la forme de raie élargie à cause de l'effet Doppler et des collisions moléculaires qui détruisent les cohérences (profil de Voigt) est convoluée au spectre de puissance du champ de la source.

iii/ Estimation expérimentale du bruit de fréquence de la diode Gunn

Pour caractériser la stabilisation en fréquence de la diode Gunn, nous avons utilisé une technique qui consiste à réaliser un battement hétérodyne entre la source et un étalon de fréquence d'une excellente pureté spectrale. Cette technique de battement permet de transposer la fréquence à analyser dans une gamme compatible avec celle de l'analyseur de spectre qu'on utilise pour déterminer le spectre radiofréquence $S_E(\Omega)$. De cette façon nous avons, d'une part, estimé le temps de diffusion de la phase et, d'autre part, mesuré le spectre de puissance du champ électromagnétique et évalué sa largeur spectrale.

La figure (2-15) représente le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour mesurer le bruit de fréquence de l'oscillateur Gunn stabilisé.

On réalise sur le mélangeur (b) un battement entre la fréquence de la diode Gunn stabilisée par la méthode décrite dans le § III-5-1(b), et l'harmonique d'un oscillateur à source solide CTI de fréquence comprise entre 4.4 et 4.9 GHz, lui même piloté par un synthétiseur (Ailtech 360 D11) de fréquence indépendante, c'est à dire qui utilise sa référence interne à quartz. La fréquence intermédiaire de l'ordre de 30 MHz, obtenue à la sortie du mélangeur, est amplifiée par un préamplificateur bas bruit (A.D.E , réf. PA 01 1030) de gain 27 dB et de

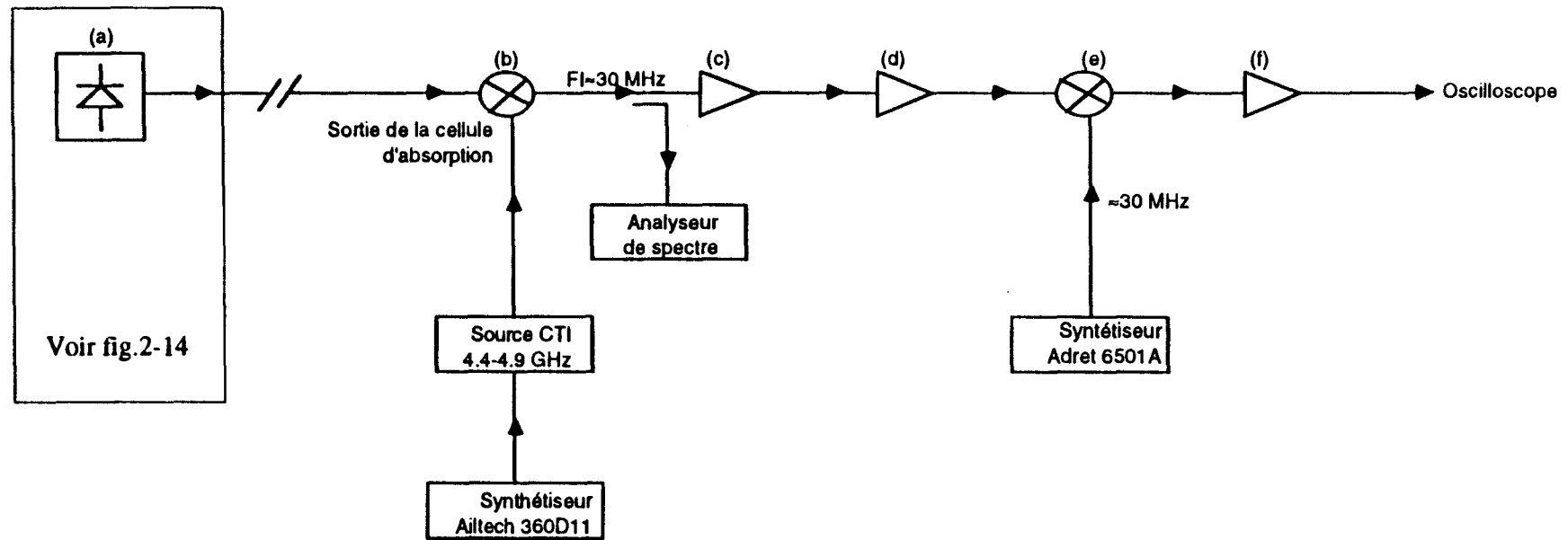


Figure (2-15):

Dispositif utilisé pour l'estimation du bruit de fréquence de la diode Gunn stabilisée

- (a) Diode Gunn stabilisée par injection (voir fig.2-14)
- (b) Mélangeur
- (c) Préampli A.D.E (réf.PA01 3010), gain = 27 dB
- (d) Ampli AIL 30 MHz, gain = 55 dB
- (e) Mélangeur MCL 5RA-1
- (f) Filtre DADEN 22 MHz (réf. LC22-5SS)

largeur de bande 1 kHz-170 MHz, puis par un amplificateur 30 MHz (AIL, type 135) de gain 55 dB.

Dans une première expérience, on examine le spectre de puissance du champ de la source qu'on peut mesurer par un analyseur de spectre. Le spectre du signal de battement à la fréquence intermédiaire de 30 MHz est représenté sur la figure (2-16). Il correspond au spectre de puissance du champ de la diode stabilisée en fréquence: on observe un signal de porteuse sur un piédestal de demi-largeur à -3 dB de l'ordre de 20 kHz et dont le niveau est à -55 dB/Hz en dessous de la porteuse. La largeur du pic de porteuse de l'ordre de 3 kHz provient principalement des instabilités de fréquence et de la bande passante de l'analyseur de spectre.

Pour obtenir une analyse plus fine de la pureté spectrale de l'oscillateur Gunn stabilisé, nous avons mélangé le signal de battement entre la radiation émise par la diode et celle fournie par l'étalon de fréquence utilisé (CTI 4.4-4.9 GHz ; Ailtech 360D11) à un signal d'une fréquence très voisine de 30 MHz délivré par un synthétiseur (Adret 6501A). Ceci a été réalisé afin de pouvoir observer de façon restrictive un battement de très basse fréquence. L'oscilloscope étant en mode déclenché sur ce signal de battement, les différentes traces se superposent en se brouillant au bout d'une durée qui permet une estimation du temps de diffusion de la phase ou du temps de cohérence du battement. Nous avons pu observer des battements de fréquence de l'ordre de 1 kHz qui se brouillent au bout de 1 à 2 ms. Un temps de diffusion de la phase $\tau_d \approx 1$ ms correspond à une largeur spectrale du champ électromagnétique de l'oscillateur Gunn stabilisé de l'ordre de 150 Hz. Etant donné que les deux sources solides utilisées sont identiques, nous pouvons estimer la largeur du spectre d'émission de la diode Gunn à une valeur inférieure à 100 Hz, une largeur spectrale très faible comparée aux largeurs des transitions d'absorption moléculaires étudiées.

En conclusion, cette analyse a montré que la diode Gunn utilisée dans les expériences sur HC^{15}N peut être considérée comme une source de très bonne pureté spectrale, les

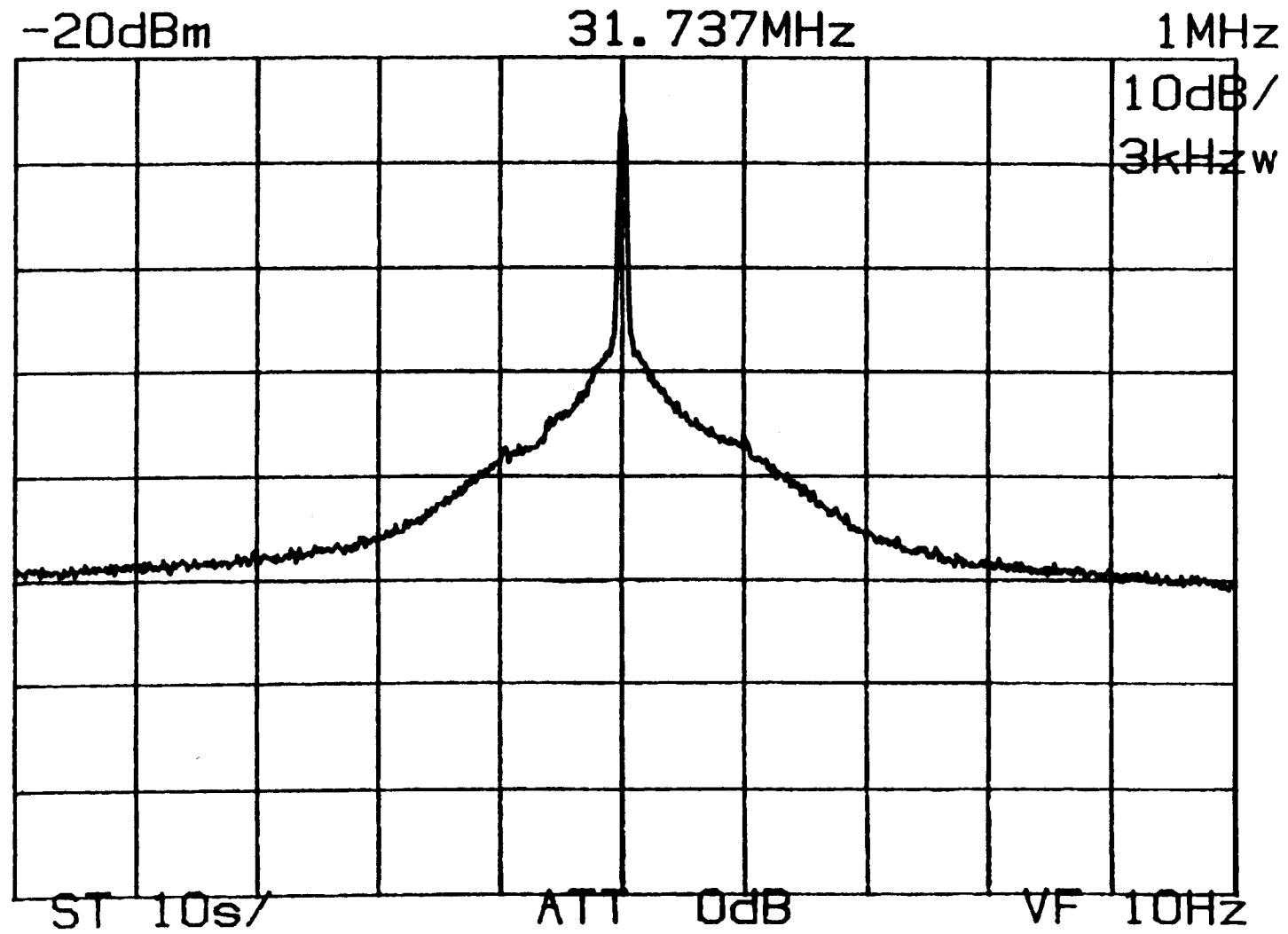


Figure (2-16): Spectre du champ de la diode Gunn stabilisée en fréquence.

fluctuations de fréquence qui sont quasi nulles sur une échelle de temps de 5 à 10 μ s, correspondant à la durée des signaux de précession, ne devraient pas altérer la forme des signaux transitoires.

III.5.2 Modulation et détection

a/ Générateur d'impulsion Stark

Les transitoires cohérents sont obtenus grâce au générateur Stark qui fournit une tension aux plateaux et permet de commuter l'interaction résonante entre le gaz moléculaire et la radiation incidente.

Dans les expériences sur CH_3F , nous avons utilisé un générateur Stark d'amplitude réglable entre 0 et 77 Volt avec un temps de montée de l'ordre de 30 ns. Il est commandé par une séquence TTL externe.

Dans le cas de HC^{15}N , nos expériences ont été réalisées à l'aide d'un générateur d'impulsion pouvant atteindre 1500 Volt en moins de 100 ns. Les impulsions, commandées par une séquence TTL externe, ont une durée minimum de 500 ns.

b/ Détection et amplification du signal de sortie

La détection du signal à la sortie de la cellule d'absorption est assurée par une diode Schottky (Hughes) polarisée qui délivre un signal proportionnel à la puissance transmise par la cellule (détection quadratique). Cette diode a une faible résistance interne et une faible capacité. Ceci se traduit par un temps de réponse extrêmement court (<1 ns).

Dans les premières expériences sur CH_3F , on disposait d'un préamplificateur A.D.E bas bruit (réf. PA01 3010), de gain 27 dB et de largeur de bande 1 kHz-170 MHz suivi d'un

amplificateur de gain variable 20-60 dB de largeur de bande 150 Hz-110 MHz. Dans les expériences qui ont portées sur la molécule HC^{15}N , le signal détecté a été traité par un préamplificateur (TRONTECH W50 ATC) de gain 50 dB et de largeur de bande 10 kHz-50 MHz suivi d'un amplificateur de gain 20 dB et de bande passante 0-100 MHz. Ces deux derniers amplificateurs permettent un résultat plus satisfaisant du point de vue de l'élimination des signaux parasites.

III.5.3 Acquisition et traitement des données

a/ Traitement électronique

Le moyennage sert à extraire le signal du bruit.

Au cours des expériences sur CH_3F et des premières manipulations sur HC^{15}N (à la température ambiante) nous avons utilisé un moyeneur numérique (A.T.N.E - 256 canaux de 25 ns ; taux de répétition de 2.5 kHz) qui, associé à une horloge, permet une automatisation des mesures. Le fonctionnement de l'horloge et de l'échantillonneur est le suivant. L'horloge pilotée par un signal à 10 MHz issu d'un quartz à 40 MHz, fournit 1, 2 ou 3 impulsions TTL de durée réglable entre 0 et 100 μs par pas de 100 ns: la durée du cycle d'horloge est de 400 μs , soit une fréquence de récurrence de 2.5 kHz. L'échantillonneur moyeneur est commandé par le même quartz externe à 40 MHz. L'utilisation d'un seul et même quartz permet alors de synchroniser la phase de l'échantillonneur avec celle du signal de précession optique et donc d'éviter toute perte d'efficacité, même lorsque la fréquence de précession optique (10 à 15 MHz) devient comparable à la fréquence de Shannon (= 20 MHz). L'échantillonneur effectue la moyenne de plusieurs centaines de milliers d'observations, ce qui permet d'obtenir une bonne sensibilité (rapport S/B \approx 100 à température ambiante).

Cet échantillonneur étant très ancien posait de grosses difficultés dues à des signaux parasites. Dans nos expériences sur $HC^{15}N$, nous avons donc utilisé un oscilloscope numérique (Tektronix TDS 420 ; 1000 canaux de 10 ns). On a évalué sa stabilité dans les mesures de fréquence de précession optique à long terme à 10^{-6} , soit une incertitude de 10 Hz pour des fréquences de précession de 10 MHz. L'utilisation de cet oscilloscope nous a permis d'obtenir un rapport signal sur bruit de ≈ 400 pour des températures inférieures à 150 Kelvin.

b/ Traitement informatique

Les signaux moyennés sont transférés dans un ordinateur HP 300 relié au moyenneur numérique par une interface entrée-sortie HP-GPIO pour l'A.T.N.E ou HP-IEEE pour l'oscilloscope numérique. Les signaux enregistrés dans des fichiers de données peuvent être ajustés, immédiatement au cours des manipulations, sur la courbe théorique associée au profil de Voigt dans le domaine des temps (modèle indépendant de la vitesse). Le traitement numérique complet, incluant la dépendance en vitesse de la relaxation, nécessite une durée de calcul assez longue (≈ 5 minutes pour chaque enregistrement) et se fait ultérieurement.

Nous avons réalisé deux programmes de traitement différents:

- Un programme qui permet d'ajuster par moindres carrés un enregistrement de précession sur la courbe théorique modélisant la polarisation macroscopique du système moléculaire dans le cadre de la dépendance quadratique de la relaxation complexe avec la vitesse (éq.1-41). Ce calcul donne donc pour chaque pression partielle du gaz étranger les quatre paramètres physiques $\gamma_{0q}, \gamma_{1q}, \eta_{0q}, \eta_{1q}$ utilisés dans le modèle quadratique.
- Un programme qui permet d'ajuster les signaux d'émission observés sur la forme théorique suivante (éq.1-15):

$$\tilde{p}(t) = \tilde{p}(0) \exp(i(\omega_0 - \omega) t) \int_0^{\infty} dv_a f(v_a) \text{sinc}(kv_a t) \exp\left(-\tilde{\Gamma}(v_a) t\right)$$

où $\tilde{\Gamma}(v_a)$, donné par l'équation (1-33), est le taux de relaxation complexe obtenu dans le cadre du modèle de Berman {1972} et Pickett {1980}. Ce traitement requiert un temps de calcul au moins 10 fois plus long puisque $\tilde{\Gamma}(v_a)$ est donné par une somme de deux fonctions hypergéométriques confluentes.

Chapitre troisième

Présentation et discussion des résultats expérimentaux

Introduction

L'étude expérimentale réalisée a porté sur la transition $J=0 \rightarrow J=1$ de l'acide cyanhydrique HC^{15}N perturbé par différents gaz tampons dans le domaine de température 130-300 Kelvin. Les mesures de relaxation collisionnelle et de déplacement de fréquence induits par pression ont été obtenues par la technique de précession optique induite par commutation Stark (voir § I-1 et § I-2 du second chapitre) qui bénéficie d'un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres méthodes pour le type d'étude entreprise (voir § II du premier chapitre).

Nous commençons ce chapitre par donner les motivations du choix des gaz étudiés comme actif ou perturbateurs et certaines de leurs caractéristiques physiques avant d'aborder l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. En premier lieu, nous présenterons les mesures d'élargissement et de déplacement de fréquence dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse. Nous décrirons ensuite les résultats expérimentaux relatifs à la mise en évidence des corrélations entre les taux de relaxation complexe et les vitesses moléculaires. Une analyse quantitative du phénomène dans le cadre du modèle quadratique de dépendance en vitesse que nous avons adopté sera alors détaillée. Enfin, la dernière partie du présent chapitre reprend l'ensemble des résultats pour différentes températures et permet de mettre en évidence un rétrécissement par le mouvement lié aux collisions faibles avec changement de vitesse.

I- Présentation et généralités

I-1 Motivations du choix de HC^{15}N comme molécule absorbante

Nous avons envisagé de réaliser nos expériences sur la transition rotationnelle $J=0 \rightarrow J=1$ de HC^{15}N à la fréquence $\nu_0=86.054961$ GHz ($\lambda=3.5$ mm) {Pearson et al. 1976} à cause d'une part de l'intérêt planétologique de cette espèce moléculaire et d'autre part de la

structure simple et du fort coefficient d'absorption de cette transition. La molécule de HC^{15}N peut être considérée comme un système à deux niveaux d'énergie. Son fort moment dipolaire électrique ($\mu=2.986$ Debye) {Ebenstein et Muenster 1984} rend la transition facilement saturable avec des puissances de sources modérées. Sa transition $J=0 \rightarrow J=1$ ayant un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1} , il sera possible d'obtenir un rapport signal sur bruit de quelques centaines pour des températures inférieures à 150 K.

L'isotope ^{14}N possédant un quadripôle électrique non nul, la transition $J=0 \rightarrow 1$ de la variété isotopique HC^{14}N admet trois composantes étalées sur environ 3 MHz {De Lucia et Gordy 1969}. Notre intérêt s'est donc porté vers l'isotope HC^{15}N qui ne présente qu'une faible structure hyperfine liée au couplage des spins 1/2 de H et de ^{15}N . Ce choix permet ainsi d'éviter les complications liées à la structure quadripolaire de l'atome ^{14}N . En effet, le spectre d'absorption de la $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N montre, en présence de la structure hyperfine, quatre composantes réparties sur un intervalle d'environ 16 kHz {Ségard et al. 1989 et références indiquées}. Cet étalement étant beaucoup plus faible que la fréquence de Rabi (≈ 600 kHz), les effets hyperfines peuvent alors être ignorés et l'approximation du système à deux niveau est tout à fait justifiée {Ségard et al. 1989}.

I-2 Synthèse chimique de HC^{15}N

L'acide cyanhydrique utilisé est fabriqué dans notre laboratoire selon une méthode décrite par Legon et al. {1980}. Le produit est obtenu par réaction de cyanure de potassium KCN sur l'acide phosphorique H_3PO_4 en présence de pentaoxyde de phosphore P_2O_5 comme desséchant. La réaction est effectuée dans un réacteur en verre préalablement vidé par pompage primaire. L'isotope HC^{15}N est obtenu en utilisant du cyanure de potassium enrichi à 95.6% en isotopomère KC^{15}N à la place du KCN naturel. Le produit est synthétisé à basse pression et en quantité insuffisante (≈ 0.01 mole) pour présenter un danger sur le lieu de travail. La pureté du gaz, mesurée par spectrographie de masse, donne une concentration de HCN supérieure à 80% {Derozier 1987}. Par spectroscopie infrarouge à transformée de

Fourier, Lemaire {1995} a analysé l'échantillon ainsi formé et a vérifié que la pureté atteinte est de l'ordre de 98%. Cette pureté est suffisante pour une étude expérimentale de l'élargissement et du déplacement de fréquence induits par un gaz étranger.

I-3 Choix des perturbateurs

Dans nos expériences, l'analyse de l'influence de la distribution des vitesses moléculaires sur la relaxation et les déplacements de fréquence induits par pression, et donc sur les profils de raie, a été entreprise en utilisant divers partenaires de collision. Le choix des molécules perturbatrices a été suggéré par les arguments théoriques présentés dans les § III-2-2 et IV du premier chapitre. Il s'agit de:

i/ Les perturbateurs atomiques:

- L'hélium: c'est le composant majoritaire des atmosphères de Jupiter et de Saturne. Ce gaz très léger, pour lequel il ne devrait pas y avoir d'effet, va servir de gaz test pour valider le bon fonctionnement du spectromètre.

- Le xénon: un gaz très lourd pour lequel l'effet devrait être important principalement sur la partie réelle de la relaxation.

- Le néon, l'argon et le krypton qui présentent des masses intermédiaires entre celles de l'hélium et du xénon mais avec le même type de potentiel d'interaction avec HC^{15}N (interaction dipôle-dipôle induit prédominante).

ii/ Les perturbateurs diatomiques non polaires:

Il s'agit de H_2 , D_2 , N_2 et O_2 . N_2 est le composant majoritaire de l'atmosphère de Titan et H_2 de celles de Jupiter et Saturne. Le quadripôle de ces molécules fait intervenir de façon prédominante la contribution dipôle-quadripôle dans le potentiel d'interaction entre les deux molécules du couple absorbeur/perturbateur considéré.

iii/ Les perturbateurs polaires:

L'interaction dipôle-dipôle entraînée par de tels partenaires de collision devrait induire d'importants déplacements de fréquence de raie. La diversité des molécules choisies (NH_3 , HC^{14}N , CH_3F et CH_3Br) permettra une analyse comparative de l'effet de dépendance des

taux de déplacement de fréquence avec les vitesses moléculaires ainsi que sa corrélation avec la dépendance en vitesse des taux de relaxation. L'élargissement et le déplacement de fréquence de HC^{15}N induit par H_2O , un des composants essentiels du noyau des comètes, seront également étudiés.

Les divers gaz tampons utilisés sont disponibles commercialement. Le fluorure de méthyle a été fourni par "Matheson" avec un degré de pureté supérieur à 99 %. Les autres gaz étrangers proviennent de "Air liquide" et "Messer Griesheim" avec une excellente pureté de l'ordre de 99.8%.

I-4 Quelques propriétés physiques et spectroscopiques des molécules étudiées

Les principales propriétés spectroscopiques de la molécule d'acide cyanhydrique sont données dans l'ouvrage de Herzberg {1950} et l'article de revue de Maki {1974}. L'acide cyanhydrique est une molécule linéaire possédant trois modes fondamentaux de vibration conventionnellement notés ν_1 , ν_2 et ν_3 . On étudie ici la transition de rotation $J=0 \rightarrow 1$ dans l'état fondamental de vibration 00^0_0 qui peut être assimilée à un système à deux niveaux. Cette transition présente un effet Stark quadratique $\Delta\nu_{\text{Stark}} = \delta E^2$ où $\delta=15\text{MHz}/(\text{kV}/\text{cm})^2$.

La tension de vapeur saturante, que nous désignons par P_s , doit faire l'objet d'un intérêt particulier notamment pour les molécules polaires étudiées. Celle-ci va, en effet, limiter la gamme de température que l'on peut explorer pour les mesures des élargissements et des déplacements de fréquence induits par pression. Cette pression de vapeur est une fonction rapidement croissante de la température qui peut s'exprimer en première approximation par:

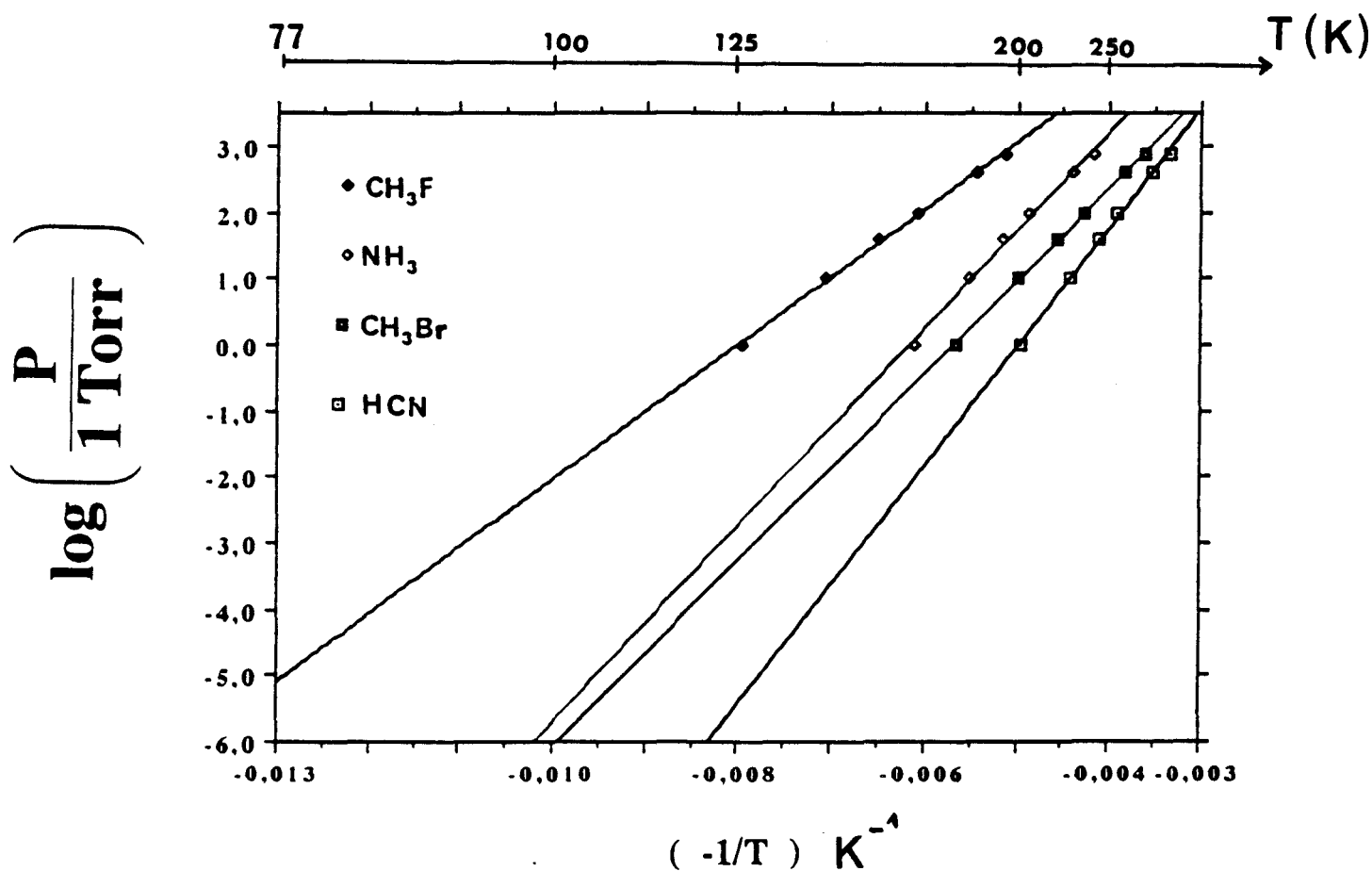
$$P_s = A \exp (-B/T) \quad (3-1)$$

où T est la température en degré Kelvin et, A et B sont des constantes qui ne dépendent que de la nature du gaz. C'est en extrapolant une formule de ce type aux basses températures qu'il est possible de déterminer les basses températures associées à la pression de vapeur saturante du gaz considéré.

Les résultats expérimentaux relevés de la littérature {Handbook of Chemistry and Physics 59th, Stull 1947} sont reportés sur la figure (3-1), où nous avons représenté l'évolution du logarithme de la pression de vapeur en fonction de $(-1/T)$ pour CH_3F , NH_3 , CH_3Br et HCN . Les droites correspondent aux courbes de pression de vapeur obtenues par ajustement linéaire.

(FIG 3-1)

Pression de vapeur



II- Etude du processus collisionnel dans le modèle de Voigt

II-1 Méthode de mesure des coefficients d'élargissement et de déplacement de fréquence

Les coefficients de relaxation et de déplacement de fréquence induits par différents gaz perturbateurs non polaires ont été déterminés avec des pressions partielles de tels gaz comprises entre 0 et 25 mTorr. Pour les gaz polaires étudiés, cette détermination a été faite pour des pressions de gaz perturbateurs de 0 à 5 mTorr. Les mesures ont été réalisées sur l'intervalle de température 130-300 Kelvin. La pression du gaz actif étant de 0.1 mTorr à des températures supérieures à 140 Kelvin et de quelques centièmes de mTorr aux plus basses températures que l'on peut atteindre dans le cas de HC^{15}N ($\approx 130\text{-}135$ Kelvin). D'aussi faibles pressions de HC^{15}N peuvent être estimées en comparant l'amplitude maximale du signal observé avec celle obtenue à la température ambiante pour une pression mesurable de l'ordre de 0.1 mTorr. Le signal étant directement proportionnel à la différence Δn de population par unité de volume, la pression peut être alors déduite en utilisant la relation $\Delta n \propto \frac{P_{\text{HC}^{15}\text{N}}}{T^3}$

{Rohart et al. 1987}.

Pour une pression partielle P_a de gaz absorbeur et pour différentes pressions partielles P_b du gaz tampon, le signal expérimental de précession optique, enregistré sur le moyennneur, est transmis à l'ordinateur pour être mémorisé sur disque et traité par la suite par une procédure de moindres carrés. Dans une première étape, les données expérimentales ont été analysées avec une contribution Doppler fixée à la valeur correspondant à la température de fonctionnement du spectromètre. On ajuste le signal expérimental sur une pure exponentielle (modèle Lorentzien) (éq.1-42), on en déduit un taux moyen de relaxation γ pour chaque pression partielle P_b de gaz tampon. Dans ce calcul de moindres carrés, les différents paramètres (amplitude, fréquence, phase, taux de relaxation) sont estimés par approximations successives en effectuant un certain nombre d'itérations à partir de valeurs initiales

approchées. Le critère de convergence utilisé est que les différents paramètres n'évoluent plus d'une itération à la suivante. La qualité de la mesure expérimentale est estimée par l'écart type σ des résidus qui permet d'évaluer l'ordre de grandeur du rapport signal sur bruit.

La figure (3-2) présente une expérience de mesure du taux moyen de relaxation de HC^{15}N par l'hélium pour une température de 139 Kelvin, une pression partielle de HC^{15}N de l'ordre de 0.05 à 0.1 mTorr et une pression partielle de He de ≈ 10.52 mTorr. On renouvelle l'expérience pour différentes pressions partielles de gaz tampon et le coefficient d'élargissement moyen C_w du gaz actif HC^{15}N par le gaz étranger considéré est obtenu par ajustement linéaire des mesures de largeurs collisionnelles en fonction de la pression (figure (3-3-a)). L'ordonnée à l'origine $\Delta\nu_0$ correspond à l'élargissement $\Delta\nu_{\text{parois}}$ dû aux collisions sur les parois de la cellule augmenté de l'auto-élargissement du gaz absorbé à la pression partielle $P_{\text{HC}^{15}\text{N}}$:

$$\gamma = 2\pi (\Delta\nu_0 + C_w P_b) \quad (3-2)$$

$$\text{où } \Delta\nu_0 = \Delta\nu_{\text{parois}} + P_{\text{HC}^{15}\text{N}} C_w^{\text{auto}} \quad (3-3)$$

C_w^{auto} étant le coefficient d'auto-élargissement du gaz actif.

La figure (3-3-b) présente un autre exemple de l'élargissement obtenu en fonction de la pression totale dans la cellule. Il est relatif au mélange $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$ à 137 Kelvin. Ces résultats montrent la grande précision de nos mesures même à la limite de sensibilité du spectromètre. Dans ces expériences, le rapport signal/bruit était de l'ordre de 150-200 et la précision relative de nos mesures des taux moyens de relaxation meilleure que 1% pour tous les enregistrements. A haute pression, entre 10 et 20 mTorr, la technique utilisée permet même des mesures précises à 0.3% près.

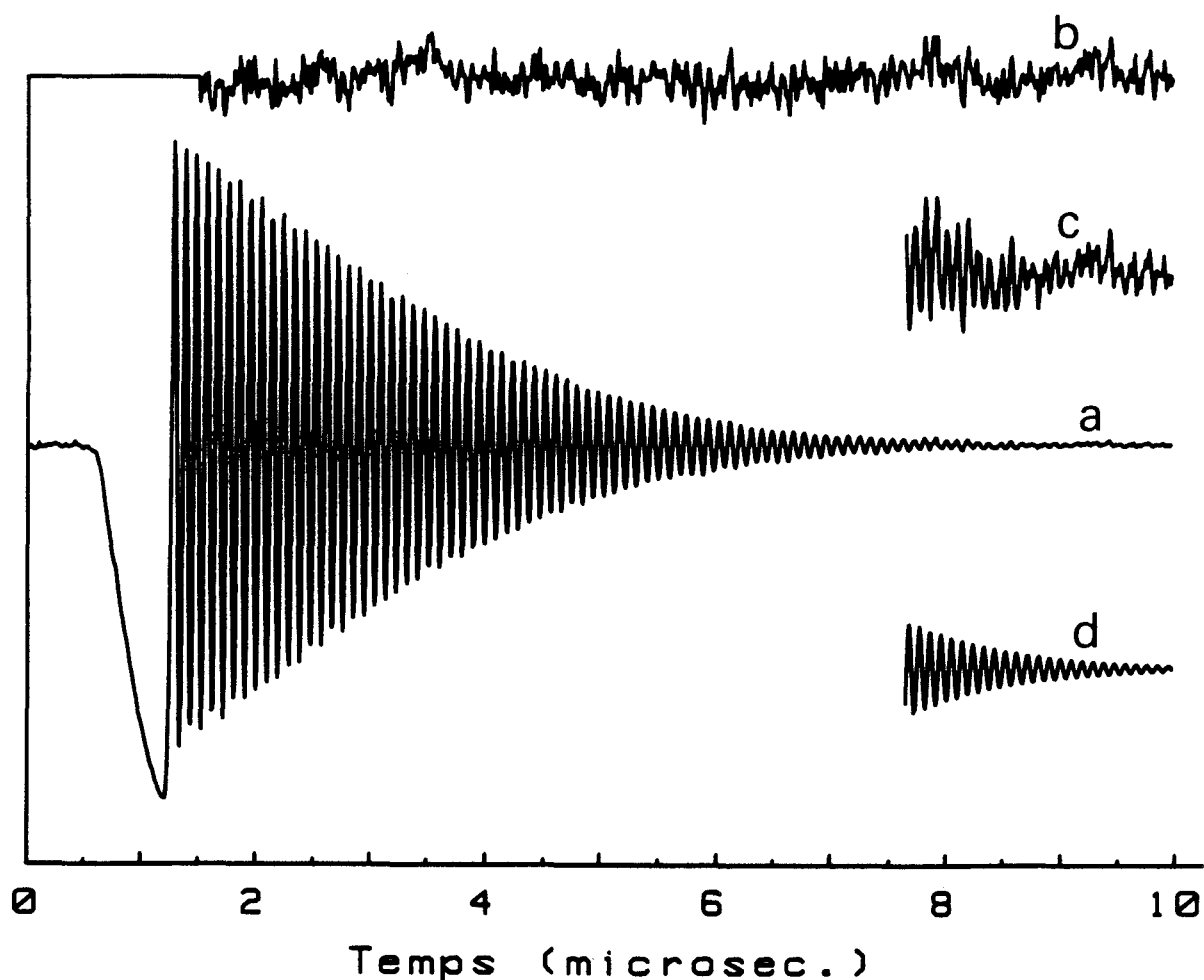


Figure (3-2): Relaxation collisionnelle de HC^{15}N par He à 139 K. Pression partielle de HC^{15}N ≈ 0.05 à 0.1 mTorr, Pression partielle de He ≈ 10.52 mTorr.

(a) Emission transitoire consécutive à une impulsion $\pi/2$. Comme a été souligné précédemment, L'enveloppe du signal n'englobe pas le quart de la période de Rabi associé à la nutation à cause d'une perte d'efficacité liée à l'échantillonnage. Le signal de précession optique observé est ajusté sur le profil temporel de Voigt. Pour éliminer l'influence des parasites produits par la commutation Stark, toutes les données antérieures à un délai d'environ 200 ns sont omises dans le traitement du signal. Les résultats de l'ajustement au profil de Voigt sont:

Fréquence moyenne de précession optique: $\nu = 10.5775$ (1) MHz.

Elargissement collisionnel: $\Delta\nu_{\text{coll}} = \gamma/2\pi = 35.07$ (12) kHz.

(b) Ecarts au profil de Voigt. Leur amplitude σ , de l'ordre de 0.47%, est multiplié par 10.

(c) Fin du signal expérimental ($\times 10$).

(d) Fin de la forme théorique associée au profil de Voigt ($\times 10$).

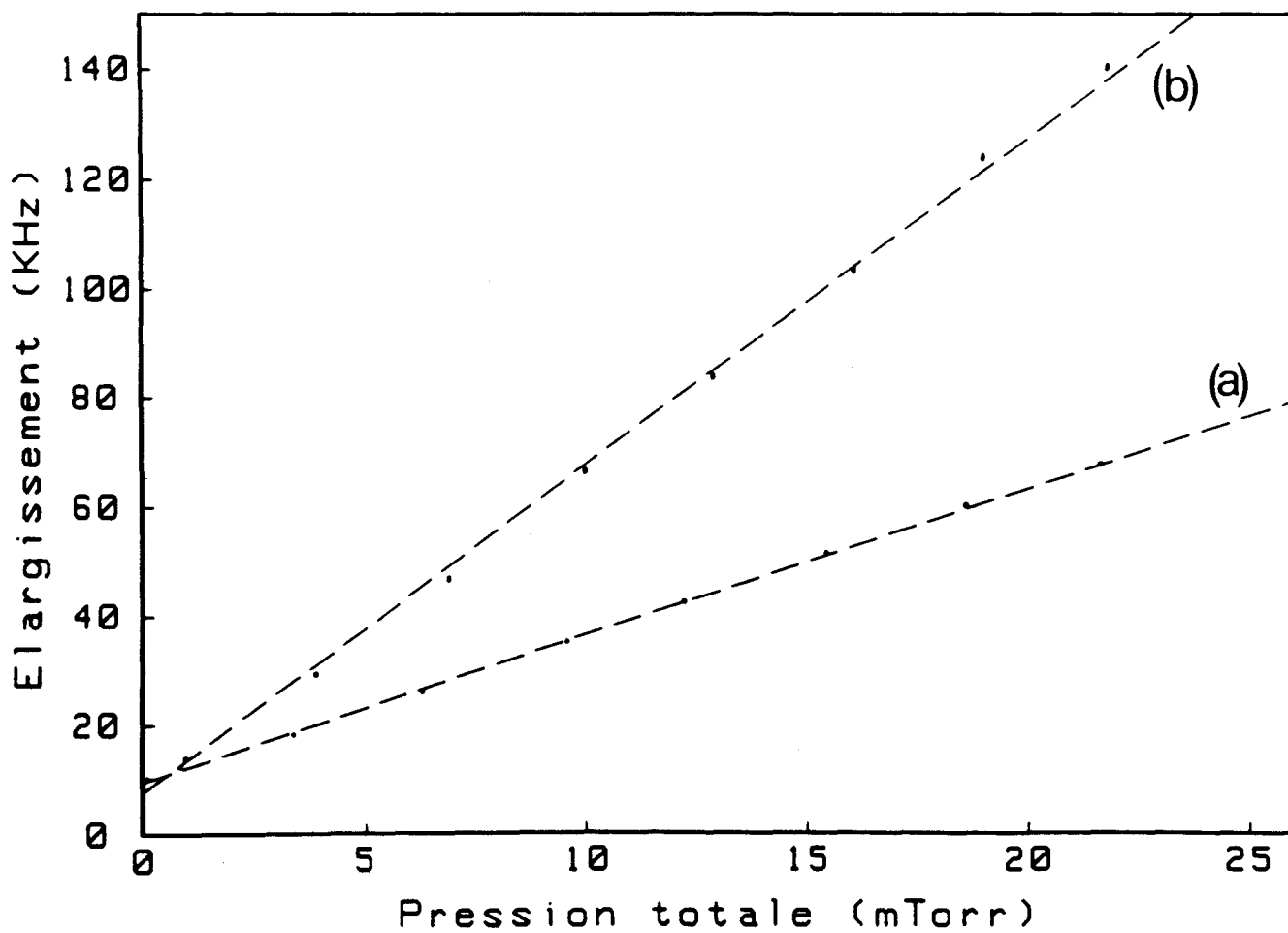


Figure (3-3): Relaxation collisionnelle de HC¹⁵N induit par: (a) He à 139 K. (b) Xe à 137 K. Les valeurs obtenues du coefficient d'élargissement sont: (a) $C_w=2.67$ (2) MHz/Torr. (b) $C_w=5.95$ (9) MHz/Torr.

De la même façon, l'ajustement du signal d'émission libre sur la loi de décroissance exponentielle associée au profil temporel de Voigt permet de mesurer, pour une valeur donnée de la pression, la fréquence moyenne du signal ainsi que sa précision. L'évolution en fonction de la pression, de la fréquence moyenne de battement entre la fréquence moléculaire réelle et celle du champ micro-onde irradiant continûment l'échantillon, peut être ajustée sur une droite pour donner le Paramètre moyen C_s de déplacement de fréquence induit par collision:

$$\nu = \nu_0 + C_s P_b - \nu_{em} \quad (3-4)$$

où ν_0 est la fréquence propre des molécules actives à la pression $P_{HC^{15}N}$ de gaz actif et ν_{em} la fréquence du champ électromagnétique de la diode Gunn qui est décalée, vers les hautes fréquences, d'environ 10.5 MHz de celle de la raie à pression de gaz perturbateur nulle. Quelques exemples typiques de résultats obtenus sont présentés sur la figure (3-4) où nous avons tracé les valeurs ajustées de la fréquence moyenne de battement en fonction de la pression. Soulignons que, dans l'ensemble de ces expériences, les fréquences des signaux de précession optique (≈ 10.5 MHz) ont été mesurées avec une très bonne précision, meilleure en valeur relative que $5 \cdot 10^{-5}$, soit une incertitude de quelques centaines de Hertz.

Cependant, en extrapolant les valeurs obtenues à pression nulle, on trouve une fréquence de transition de 86054.969 MHz à 1 kHz près, soit un écart de 8 kHz avec la valeur de Pearson et al. { 1976 } (86054.961 (25) MHz). Nous attribuons cet écart, sans conséquences pour les mesures des déplacements de fréquence de raie, à la valeur résiduelle du champ Stark qui est de l'ordre de 10 à 20 V/cm pendant la phase d'émission.

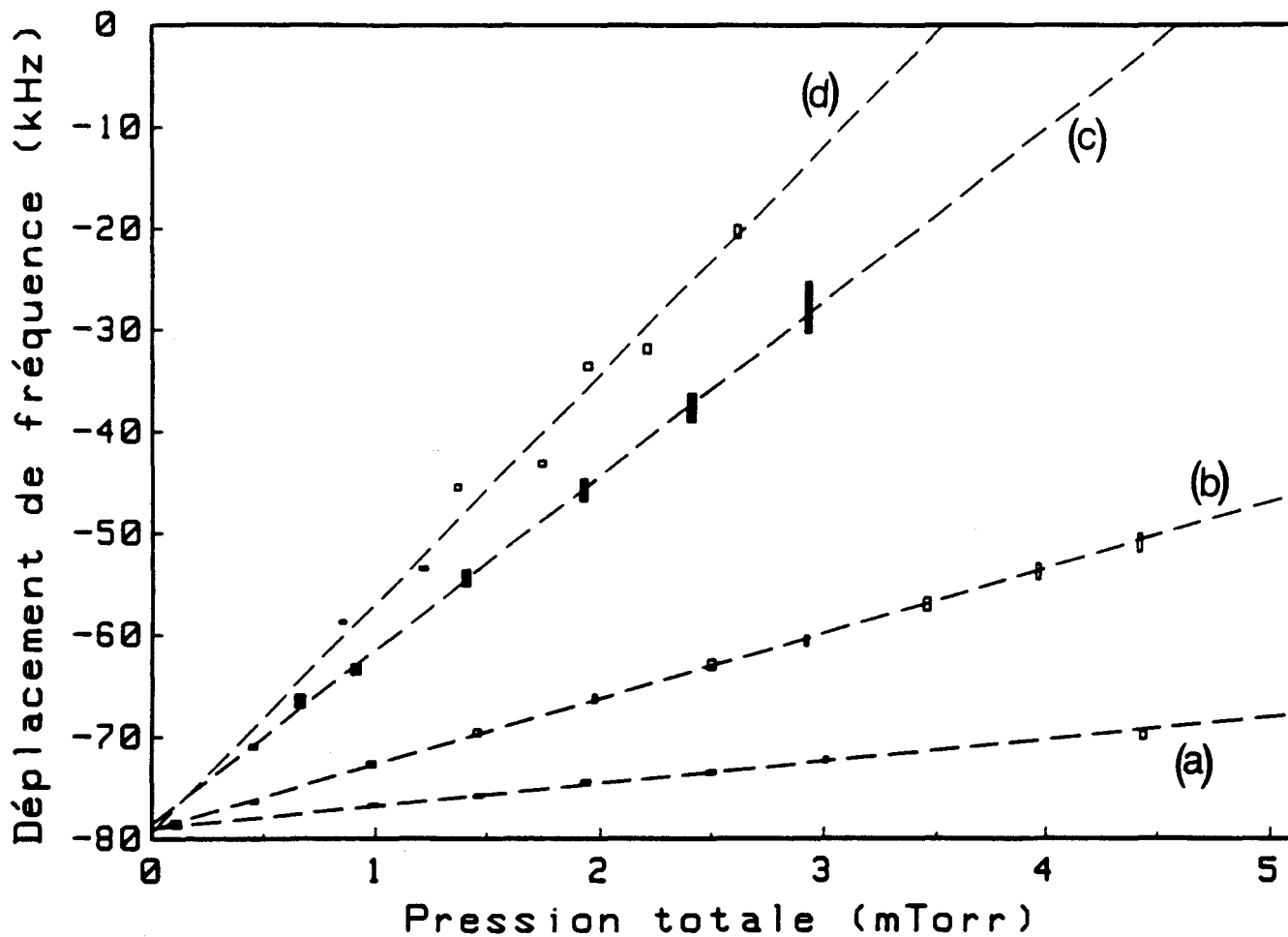


Figure (3-4): Déplacement de fréquence de raie de HC^{15}N induit par collision avec: (a) HC^{14}N à 164 K. (b) CH_3Br à 178 K. (c) CH_3F à 133 K. (d) NH_3 à 169 K. Les valeurs obtenues du coefficient de déplacement de fréquence sont: (a) $C_s=2.17$ (6) MHz/Torr. (b) $C_s=6.45$ (6) MHz/Torr. (c) $C_s=17.12$ (28) MHz/Torr. (d) $C_s=22.5$ (15) MHz/Torr. Les fréquences indiquées correspondent aux fréquences moléculaires réelles diminuées de 86055.049 MHz.

II-2 Les paramètres moyens de relaxation et de déplacement de fréquence

II-2-1 Présentation des résultats

La dépendance en température des coefficients moyens d'élargissement et de déplacement de fréquence induits par collision est analysée en supposant que ces paramètres évoluent en fonction de la température conformément aux lois empiriques habituelles {Birnbaum 1967, Pickett 1980}:

$$C_w(T) = C_w(T_0) (T/T_0)^{-\alpha} \quad (3-5)$$

$$C_s(T) = C_s(T_0) (T/T_0)^{-\beta} \quad (3-6)$$

où α et β sont les exposants de dépendance en température et T_0 une température de référence fixée à 300 Kelvin.

Pour un gaz tampon donné, on ajuste l'ensemble des mesures du paramètre moyen d'élargissement (resp. de déplacement de fréquence) sur une courbe conforme à la loi donnée par l'équation (3-5) (resp. l'équation (3-6)). Pour la gamme de température explorée, les paramètres expérimentaux $C_w(T_0)$ et α (resp. $C_s(T_0)$ et β) sont déterminés par une méthode de moindres carrés pondérée, les poids étant proportionnels aux variances des paramètres C_w (resp. C_s). L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau (3-1) pour les différents gaz tampon étudiés. Les incertitudes indiquées correspondent à un écart type.

Gaz tampon	Gamme de température	$C_w (T_0)$ MHz/Torr	α	$C_s (T_0)$ MHz/Torr	β
He	135-300 K	1.84 (1)	0.46 (2)	0.03 (2)	-
Ne	148-300 K	1.93 (1)	0.80 (2)	0.04 (1)	-
Ar	130-300 K	2.88 (3)	0.78 (2)	0.12 (1)	-
Kr	130-300 K	2.85 (2)	0.78 (2)	0.17 (6)	-
Xe	130-300 K	3.15 (4)	0.78 (3)	0.16 (2)	-
H ₂	130-300 K	5.13 (5)	0.70 (3)	0.13 (1)	-
D ₂	130-300 K	4.49 (1)	0.65 (1)	0.08 (2)	-
N ₂	130-300 K	5.92 (4)	0.80 (2)	0.10 (2)	-
O ₂	130-300 K	3.32 (3)	0.76 (2)	0.09 (2)	-
H ₂ O	215-300 K	14.46 (34)	1.11 (14)	0.66 (9)	1.29 (73)
NH ₃	165-300 K	44.17 (49)	0.63 (6)	10.01 (12)	1.31 (6)
HC ¹⁴ N	160-300 K	21.11 (16)	1.18 (2)	1.29 (9)	0.92 (15)
CH ₃ F	130-300 K	27.74 (29)	0.79 (3)	7.65 (11)	1.02 (3)
CH ₃ Br	145-300 K	24.92 (19)	1.11 (2)	4.81 (6)*	0.54 (3)*

Tableau (3-1):

Résultats expérimentaux sur la molécule HC¹⁵N (J:0-1): dépendance en température des coefficients moyens d'élargissement et de déplacement de fréquence induits par collision. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

$$C_w (T) = C_w (T_0=300K) (T/T_0)^{-\alpha}$$

$$C_s (T) = C_s (T_0=300K) (T/T_0)^{-\beta}$$

* Dans la gamme de température [175-300 K]

Les figures (3-5) et (3-6) représentent l'ensemble des résultats acquis avec une échelle logarithmique suivant les deux axes, les droites en pointillés correspondent aux résultats de l'ajustement par moindres carrés. On peut noter que pour l'ensemble des gaz étrangers étudiés, l'évolution en fonction de la température des coefficients moyens d'élargissement et de déplacement de fréquence induits par collision est bien reproduite par les lois phénoménologiques utilisées (les équations (3-5) et (3-6)), sauf pour CH_3Br pour lequel les résultats relatifs au coefficient C_s à très basse température ne sont pas en bon accord avec la loi habituelle de dépendance en température. Enfin, les résultats obtenus sur H_2O , notamment ceux concernant les coefficients de déplacement de fréquence, sont relativement dispersés à cause des difficultés rencontrées dans les expériences réalisées sur cette molécule (instabilités dans les mesures de pression).

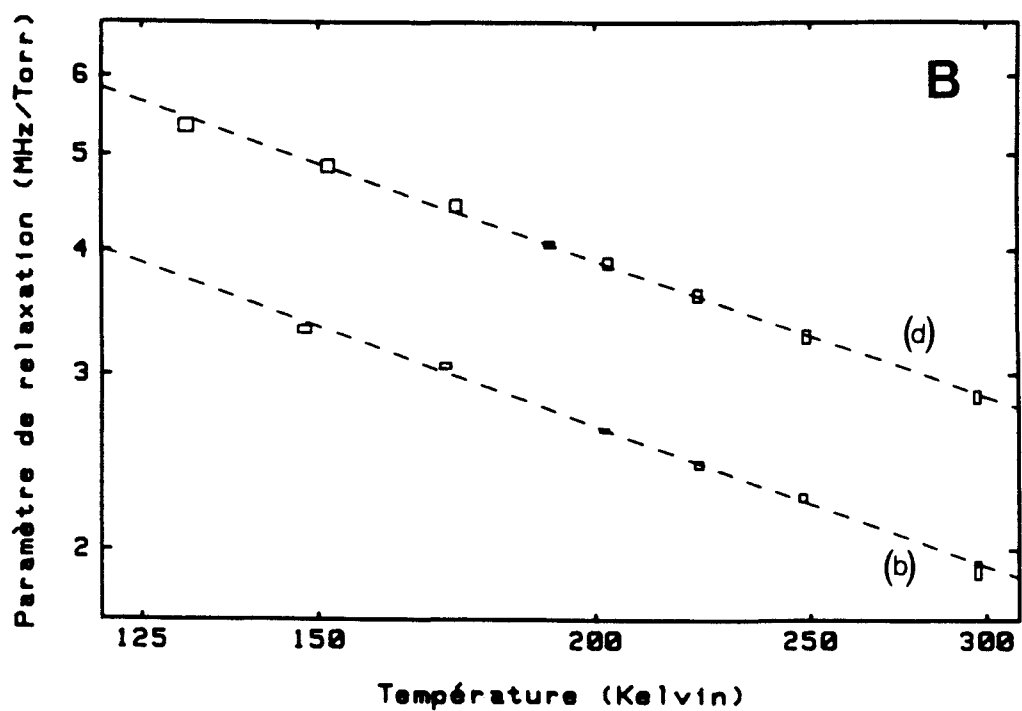
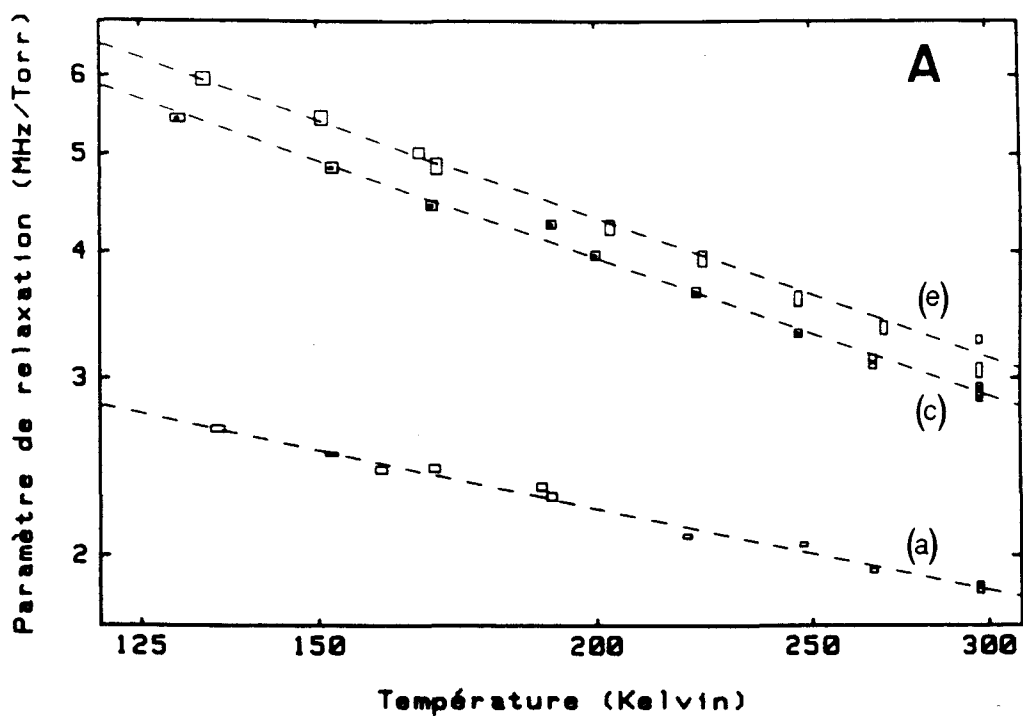


Figure (3-5-a): Evolution en température des coefficients d'élargissement collisionnel C_w de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse. Les résultats sont représentés sur une double échelle logarithmique pour les mélanges avec: (a) He. (b) Ne. (c) Ar. (d) Kr. (e) Xe.

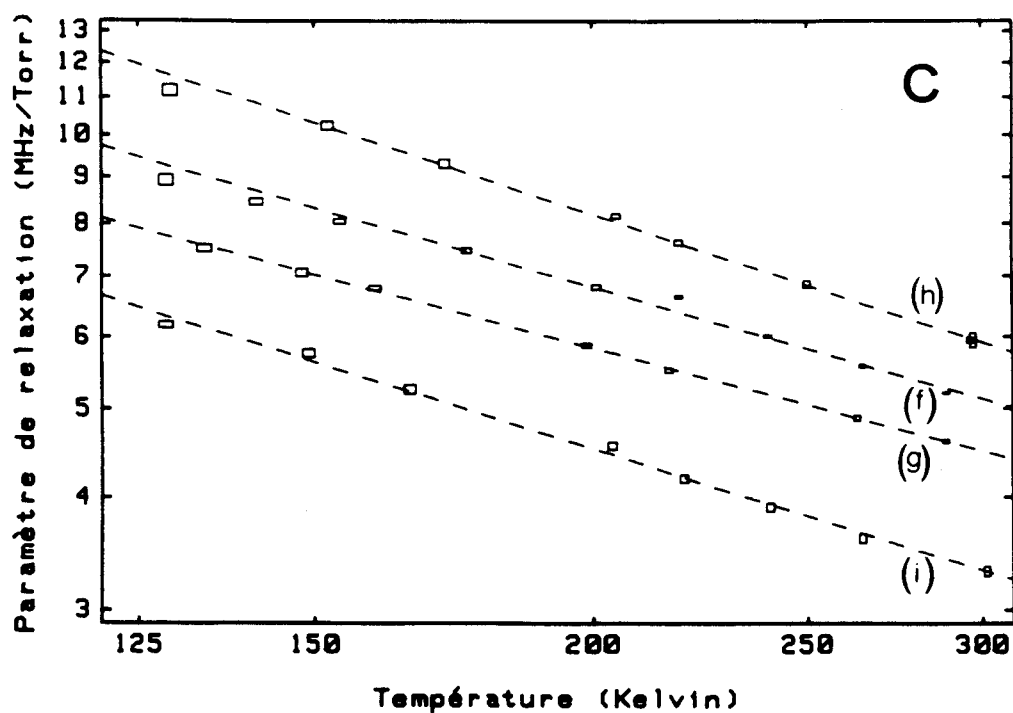


Figure (3-5-b): Evolution en température des coefficients d'élargissement collisionnel C_w de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse. Les résultats sont représentés sur une double échelle logarithmique pour les mélanges avec: (f) H_2 . (g) D_2 . (h) N_2 . (i) O_2 .

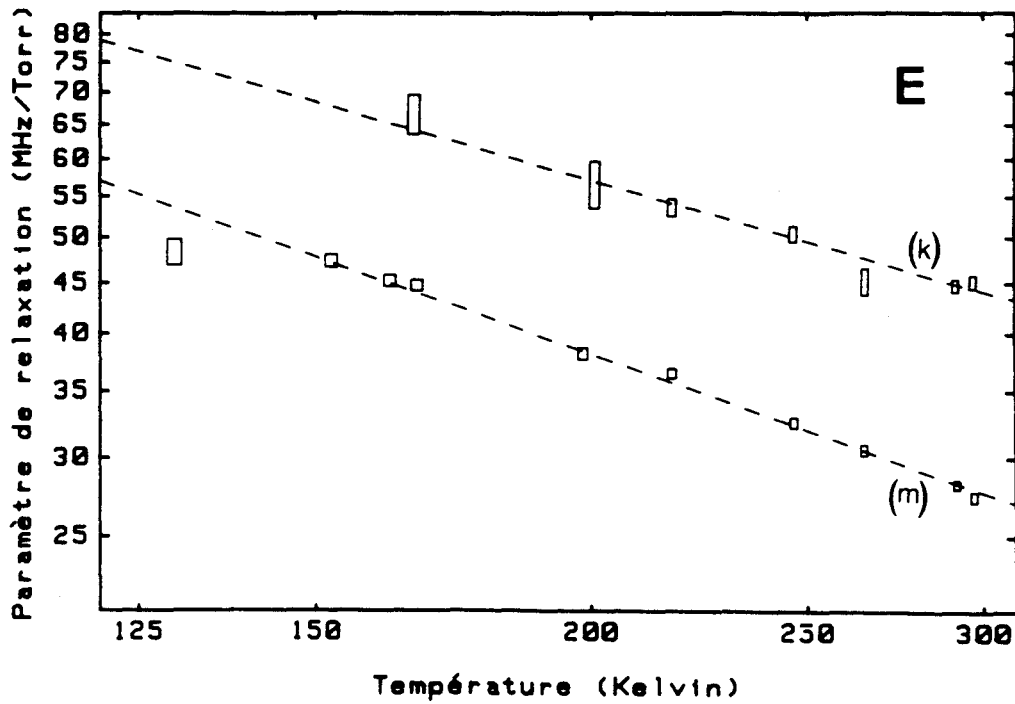
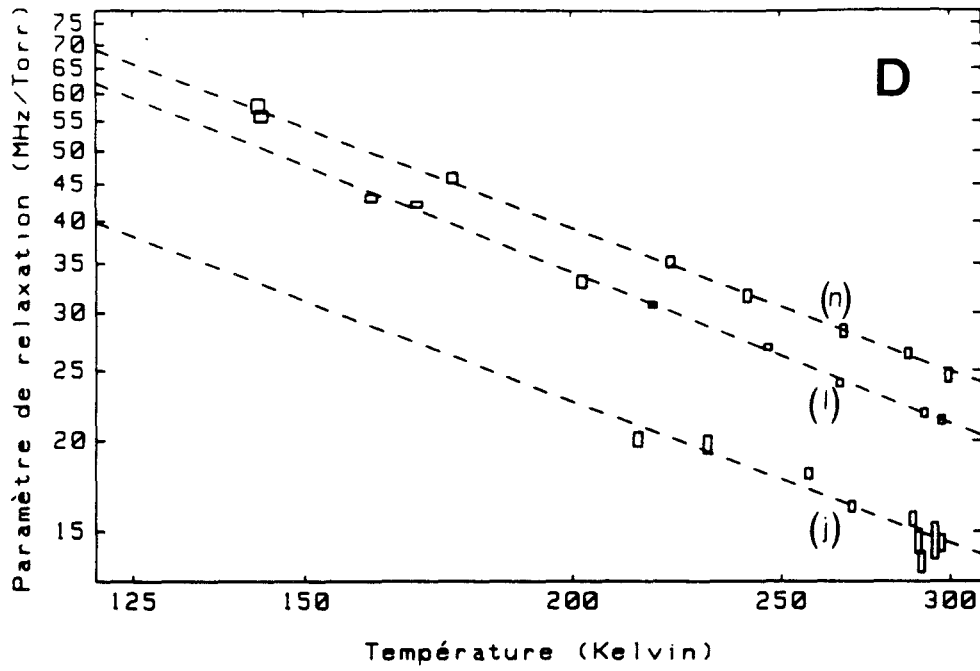


Figure (3-5-c): Evolution en température des coefficients d'élargissement collisionnel C_w de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse. Les résultats sont représentés sur une double échelle logarithmique pour les mélanges avec: (j) H_2O . (k) NH_3 . (l) $HC^{14}N$. (m) CH_3F . (n) CH_3Br .

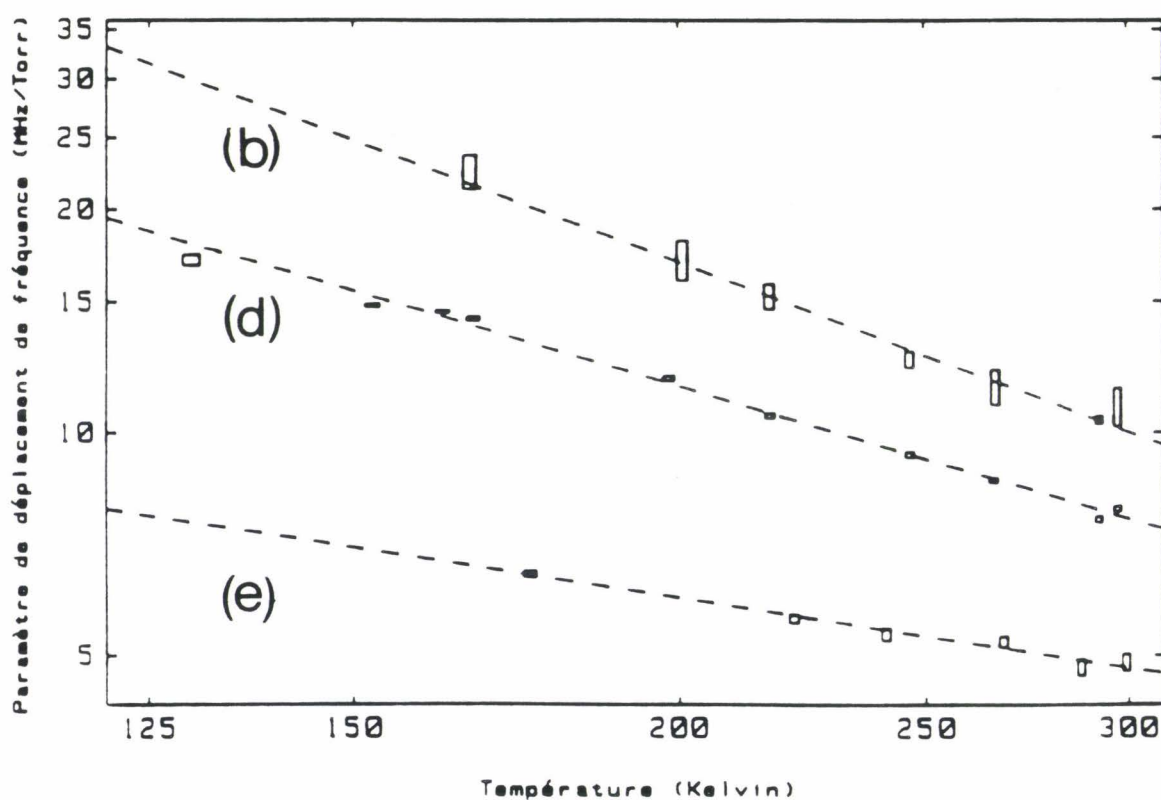
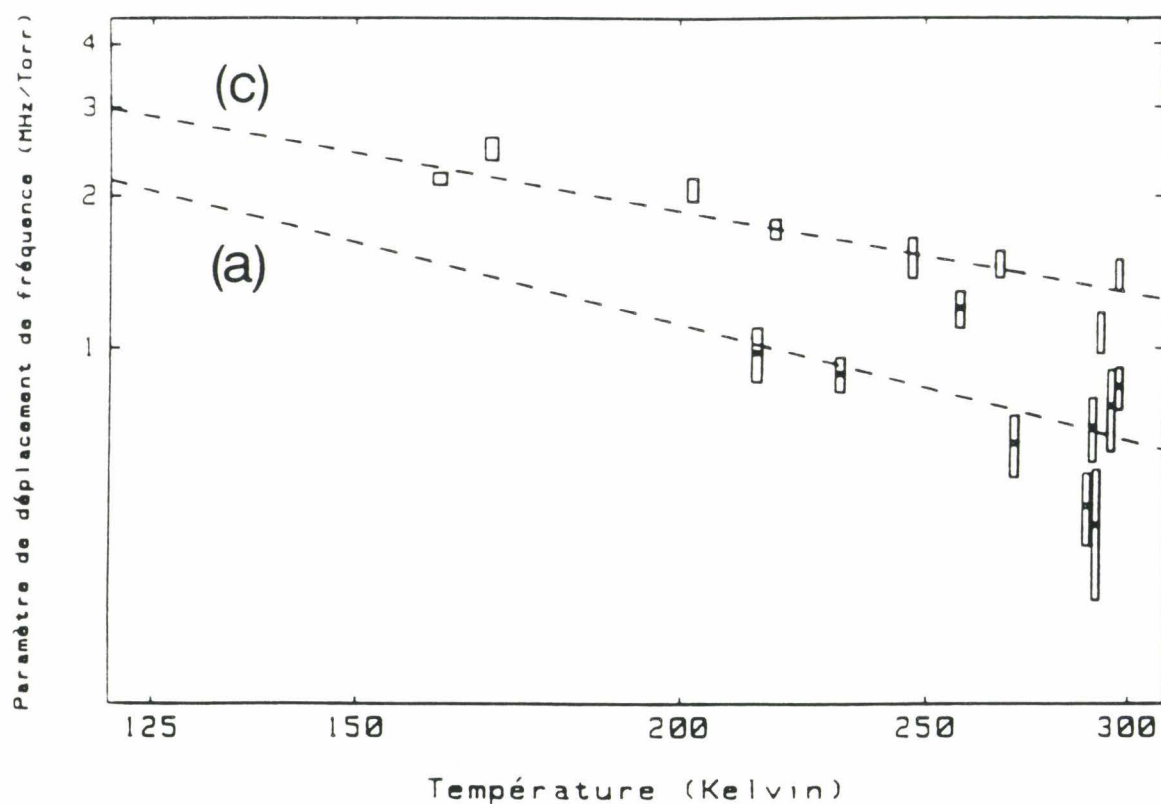


Figure (3-6): Evolution en température des coefficients C_3 de déplacement de fréquence induits par collision de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N dans un modèle de relaxation complexe indépendante de la vitesse. Les résultats sont représentés sur une échelle logarithmique suivant les deux axes pour les mélanges avec: (a) H_2O . (b) NH_3 . (c) HC^{14}N . (d) CH_3F . (e) CH_3Br .

II-2-2 Comparaison avec des travaux expérimentaux publiés

Les résultats expérimentaux obtenus sur les paramètres moyens d'élargissement de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N peuvent être comparés à ceux tirés de la littérature pour les gaz perturbateurs He, Ar, H_2 , D_2 , N_2 , O_2 et HCN. Dans le tableau (3-2), nous reportons l'ensemble des résultats déjà publiés par différents auteurs.

Pour les autres gaz étudiés, nos mesures sont, à notre connaissance, originales et nous n'avons pas trouvé de données comparables dans la littérature. De même, il ne semble pas que des mesures de déplacement de fréquence induit par pression aient été publiées à ce jour, à part quelques observations faites sur des transitions de J élevés de la bande ν_2 {Lemaire 1995} ou sur des doublets de l'état ν_2 {De Vreede et al. 1981}.

Gaz actif	Etat de vibration	Température de référence T_0 (Kelvin)	$C_w(T_0)$ MHz/Torr	α	Technique de mesure	Référence
HC ¹⁵ N	G.S	300	1.84 (1)	0.46 (2)	Précession optique	ce travail
HC ¹⁵ N	G.S	300	1.90 (5)	0.66 (7)	Nutation interrompue	(a)
HC ¹⁴ N	G.S	294	1.9 (3)	0.76	Forme de raie	(b)
HC ¹⁵ N	G.S	295	2.01 (5)		Forme de raie	(c)

(a) Gaz étranger: He

Gaz actif	Etat de vibration	Température de référence T_0 (Kelvin)	$C_w(T_0)$ MHz/Torr	α	Technique de mesure	Référence
HC ¹⁵ N	G.S	300	2.88 (3)	0.78 (2)	Précession optique	ce travail
HC ¹⁵ N	G.S	300	3.17 (3)	0.67 (3)	Nutation interrompue	(a)
HC ¹⁴ N	G.S	77	5.2 (10)		Forme de raie	(d)
HC ¹⁴ N	$v_3=0 \rightarrow 1$	R.T	3.02		Forme de raie	(e)
HC ¹⁴ N	$v_1=0 \rightarrow 1$	300	3.23		Forme de raie	(f)

(b) Gaz étranger: Ar

Gaz actif	Etat de vibration	Température de référence T_0 (Kelvin)	$C_w(T_0)$ MHz/Torr	α	Technique de mesure	Référence
HC ¹⁵ N	G.S	300	5.13 (5)	0.70 (3)	Précession optique	ce travail
HC ¹⁵ N	G.S	300	5.68 (5)	0.76 (3)	Nutation interrompue	(a)
HC ¹⁴ N	G.S	294	5.0 (5)	0.92	Forme de raie	(b)
HC ¹⁴ N	G.S	77	8.0 (40)		Forme de raie	(d)

(c) Gaz étranger: H₂

Gaz actif	Etat de vibration	Température de référence T_0 (Kelvin)	$C_w(T_0)$ MHz/Torr	α	Technique de mesure	Référence
HC ¹⁵ N	G.S	300	4.49 (1)	0.65 (1)	Précession optique	ce travail
HC ¹⁵ N	G.S	300	4.99 (2)	0.76 (3)	Nutation interrompue	(a)
HC ¹⁴ N	G.S	294	4.5 (5)	0.82	Forme de raie	(b)

(d) Gaz étranger: D₂

Gaz actif	Etat de vibration	Température de référence T_0 (Kelvin)	$C_w(T_0)$ MHz/Torr	α	Technique de mesure	Référence
HC ¹⁵ N	G.S	300	5.92 (4)	0.80 (2)	Précession optique	ce travail
HC ¹⁵ N	G.S	300	6.97 (7)	0.80 (3)	Nutation interrompue	(a)
HC ¹⁵ N	G.S	295	6.58 (5)	1.04 (16)	Forme de raie	(c)
HC ¹⁴ N	$v_1=0 \rightarrow 1$	300	6.54		Forme de raie	(f)
HC ¹⁴ N	$v_3=0 \rightarrow 1$	299	6.82 (12)		Forme de raie	(g)

(e) Gaz étranger: N₂

Gaz actif	Etat de vibration	Température de référence T_0 (Kelvin)	$C_w(T_0)$ MHz/Torr	α	Technique de mesure	Référence
HC ¹⁵ N	G.S	300	3.32 (3)	0.76 (2)	Précession optique	ce travail
HC ¹⁵ N	G.S	295	3.89 (6)		Forme de raie	(c)

(f) Gaz étranger: O₂

Gaz actif	Etat de vibration	Température de référence T_0 (Kelvin)	$C_w(T_0)$ MHz/Torr	α	Technique de mesure	Référence
HC ¹⁵ N	G.S	300	21.11(16)	1.18 (2)	Précession optique	ce travail
HC ¹⁴ N	G.S	294	24 (2.5)		Forme de raie	(b)
HC ¹⁴ N	G.S	R.T	25 (7.5)		Forme de raie	(h)

(g) Gaz étranger: HC¹⁴N

Tableau (3-2):

Comparaison des résultats relatifs à la relaxation collisionnelle de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HCN en présence de divers perturbateurs. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

(a) Derozier 1987, Rohart et al. 1987.

(b) Nerf 1975.

(c) Colmont 1985.

(d) Gudeman 1982.

(e) Thibault et al. 1963.

(f) Varghese et Hanson 1984.

(g) Smith et al. 1984.

(h) Smith et al. 1949.

Les résultats en fonction de la température de Derozier {1987}, Rohart et al. {1987} ont été obtenus par la technique de nutation retardée qui permet de mesurer le temps T_1 de la relaxation collisionnelle des populations. Les autres travaux cités dans le tableau (3-2) correspondent à des mesures de forme de raie et sont relatifs à la relaxation collisionnelle des cohérences. Dans le cas de HC^{15}N , on peut admettre que les relaxations des populations et des cohérences sont similaires et que la largeur collisionnelle de la raie est donnée par $\Delta\nu_{\text{coll}} \equiv (2\pi T_1)^{-1}$ {Schwendeman 1978}.

L'étude menée par Derozier {1987}, Rohart et al. {1987} relative à l'élargissement de HC^{15}N ($J=0 \rightarrow 1$) par l'hélium dans l'état fondamental de vibration conduit à une valeur du coefficient moyen d'élargissement C_w à $T_0=300$ Kelvin en excellent accord avec notre propre mesure. Un bon accord est également obtenu avec les résultats rapportés par Nerf {1975} sur HC^{14}N et Colmont {1985} sur HC^{15}N . En revanche, pour le paramètre α de dépendance en température, l'écart avec la valeur mesurée par Derozier {1987}, Rohart et al. {1987} ou les valeurs observées pour les autres gaz rares est important. Il faut souligner que, comme le montre la figure (3-5), le comportement des coefficients moyens d'élargissement induit par l'hélium en fonction de la température est parfaitement en accord avec la loi d'évolution en $T^{-\alpha}$. Enfin, nos mesures aux différentes températures ont été réalisées sur un même échantillon d'hélium et au cours de différentes séances de travail, mais incluant également des observations avec d'autres gaz étrangers ne posant pas de problèmes particuliers.

En ce qui concerne l'élargissement de la transition $J=0 \rightarrow 1$ induit par l'argon, notre résultat est en relativement bon accord avec les valeurs de $C_w(T_0)$ et α mesurées par Derozier {1987}, Rohart et al. {1987}. Si l'on suppose que la dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement est négligeable, les mesures réalisées à l'ambiante sur des transitions de rotation-vibration dans la bande ν_1 par Varghese et Hanson {1984} et dans la bande ν_3 par Thibault et al. {1963} peuvent être comparées à notre résultat correspondant à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N considérée. Les valeurs obtenues par ces auteurs montrent un assez bon accord avec nos expériences, l'écart étant de l'ordre de 10 à 15%.

Les résultats présentés par Derozier {1987}, Rohart et al. {1987} se rapportant aux couples de collision $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{H}_2$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{D}_2$ sont en relativement bon accord avec nos mesures. Un accord satisfaisant est également obtenu avec la valeur de Nerf {1975} sur l'isotopomère HC^{14}N à 294 Kelvin.

Dans le cas de l'élargissement de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HCN par l'azote, le résultat relatif à l'exposant α de dépendance en température, rapporté par Derozier {1987}, Rohart et al. {1987} montre un excellent accord avec notre mesure. Cependant, l'écart par rapport à notre résultat (de l'ordre de 15%) observé pour le coefficient C_w à $T_0=300$ Kelvin est relativement grand: nos résultats étaient parfaitement reproductibles sur deux échantillons différents d'azote. Si l'on néglige toute dépendance vibrationnelle, nous pouvons comparer notre résultat à ceux acquis en infrarouge sur des états excités de vibration par Varghese et Hanson {1984} et Smith et al. {1984}. Ces auteurs obtiennent également des valeurs plus élevées que notre mesure, l'écart observé est de l'ordre de 10 à 15%.

Derozier {1987}, Rohart et al. {1987} avaient observé pour les perturbateurs diatomiques H_2 , N_2 et surtout D_2 une rupture de pente à basse température. Dans le cas de l'hydrogène et de l'azote, ils ont obtenu un tel comportement à la limite de sensibilité du spectromètre ($T \approx 135-140$ Kelvin), alors que pour le deutérium la rupture de pente a été observée à une température relativement plus élevée ($T \approx 200$ Kelvin). Notons qu'un effet analogue a été observé par Goyette et De Lucia {1990} sur H_2O .

Dans nos expériences, cette déviation n'a pas été mise en évidence: les coefficients moyens d'élargissement évoluent en fonction de la température conformément à la loi empirique en $T^{-\alpha}$ et l'accord est parfait pour toute la gamme de température explorée. La même régularité a été obtenue dans les expériences réalisées par Rohart et al. {1994} sur CH_3F comme molécule absorbante, jusqu'à des températures de 120 Kelvin.

Concernant l'élargissement de la $J=0 \rightarrow 1$ par l'oxygène, la seule valeur extraite de la littérature, correspondant à la mesure faite par Colmont {1985}, présente un écart à notre propre mesure qui, toutefois, n'est pas trop significatif.

A notre connaissance, deux études ont été publiées sur l'auto-élargissement de HC^{14}N dans l'état fondamental de vibration. Les résultats de Smith et al. {1949} et de Nerf {1975} sont supérieurs à notre valeur mais l'écart observé correspond aux incertitudes prés.

II-3 Discussion des résultats

II-3-1 Relaxation

La comparaison de l'ensemble des résultats, présenté dans cette section, avec les prédictions théoriques obtenues à partir d'un calcul basé sur la théorie d'Anderson {1949}, Tsao-Curnutte {1962} et Frost {1976} sera faite dans le quatrième chapitre. Dans un premier temps, il serait déjà intéressant d'examiner une partie de ces résultats à partir d'un traitement approximatif des collisions moléculaires.

Pour une dépendance en r^{-p} du potentiel d'interaction collisionnelle par rapport à la distance intermoléculaire, on montre facilement que les exposants théoriques de dépendance en température sont $\alpha=(p+1)/(2p-2)$ pour la relaxation et $\beta=(2p+1)/(2p-2)$ pour les déplacements de fréquence (voir tableau (1-3) {Birnbaum 1967, Pickett 1980}). Ainsi, pour l'élargissement par les gaz rares, les contributions dominantes dans l'énergie d'interaction, qui sont dues à des forces d'origine inductive et dispersive, conduisent à une valeur théorique $\alpha=0.7$. Les valeurs obtenues pour l'élargissement collisionnel de HC^{15}N par le néon, l'argon, le krypton et le xénon sont environ 10% à 15% supérieures à la valeur estimée théoriquement. Le résultat de la figure (3-5) relatif à l'hélium montre que la dépendance en température de C_w est bien conforme à la loi en $T^{-\alpha}$ utilisée. Cependant, on observe une différence importante entre la valeur reportée à partir de nos expériences ($\alpha=0.46$) et celle estimée à

partir d'un simple traitement approximatif. Notons que cette valeur est très proche de celle obtenue par un modèle de sphères dures ($\alpha=0.5$).

Compte tenu de l'importance du moment dipolaire de HC^{15}N ($\mu \approx 2.986 \text{ D}$) et du moment quadripolaire de la molécule d'azote ($\theta \approx -1.4 \text{ D}\cdot\text{\AA}$), le potentiel d'interaction intermoléculaire comporte une forte contribution dipôle-quadripôle ($p=4$) pour laquelle on prévoit un coefficient $\alpha=5/6$ (≈ 0.83), une valeur en très bon accord avec la valeur expérimentale reportée dans le tableau (3-1). Les molécules de H_2 , D_2 et surtout O_2 présentent un quadripôle plus faible que celui de l'azote. Des contributions autre que la contribution dipôle-quadripôle peuvent intervenir de façon non négligeable dans l'énergie d'interaction. Il est donc nécessaire dans ce cas d'effectuer un calcul complet de relaxation collisionnelle dans lequel la description du potentiel intermoléculaire serait plus réaliste.

Les grandes valeurs obtenues des paramètres moyens d'élargissement de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N par différents gaz polaires (H_2O , NH_3 , HC^{14}N , CH_3F , CH_3Br) peuvent s'expliquer par l'importance des moments dipolaires des molécules partenaires. Les collisions sont principalement gouvernées par une dépendance en r^{-3} du potentiel d'interaction dipôle-dipôle qui conduit à des diamètres de collisions relativement importants. Notons cependant que la dépendance en température observée varie fortement d'un cas à l'autre: les valeurs observées avec CH_3F ($\alpha=0.79$) et surtout NH_3 ($\alpha=0.63$) sont nettement plus faibles que celle attendue pour des collisions dipôle-dipôle ($\alpha=1.00$), ce résultat est peut être dû au caractère non résonant des collisions dans le cas de partenaires aussi légers que NH_3 .

II-3-2 Déplacement de fréquence

A notre connaissance, nos mesures des coefficients moyens de déplacement de fréquence de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N , perturbé par différents gaz étrangers, sont originales, aucune étude n'avait été menée par ailleurs.

Les valeurs obtenues à la température de référence $T_0=300$ K pour les gaz polaires NH_3 , CH_3F et CH_3Br s'échelonnent entre 20% et 30% des largeurs collisionnelles mesurées. La précision relative de nos mesures est meilleure que 1.5%. Cependant, le résultat relatif à la raie auto-perturbée (plus précisément perturbée par l'isotope HC^{14}N) est nettement plus faible, la contribution au taux de déplacement de fréquence est seulement de $\approx 6\%$ de celle associée à l'élargissement de raie.

Dans le cas des mesures réalisées sur HC^{15}N perturbé par l'un des gaz rares ou diatomiques étudiés, l'exposant β qui décrit la dépendance en température des coefficients de déplacement de fréquence est difficilement quantifiable. Pour ces gaz non polaires, la valeur indiquée à la température T_0 du paramètre C_s résulte en réalité d'une moyenne sur les expériences réalisées à l'ambiante.

II-4 Conclusion

Les mesures de l'élargissement et du déplacement de fréquence de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N induits par différents perturbateurs, dans un modèle de relaxation complexe indépendante de la vitesse, ont été réalisées généralement avec une bonne précision, sûrement grâce à la grande sensibilité de la technique utilisée. Cependant, ces mesures présentent des écarts plus ou moins significatifs avec celles publiées par d'autres auteurs. Ceci reflète les difficultés de ce type de mesures dans des laboratoires différents et de leur interprétation lorsqu'elles utilisent des principes différents (relaxation des cohérences ou des populations en régime transitoire ou stationnaire).

III- Mise en évidence expérimentale d'une dépendance des processus collisionnels avec les vitesses moléculaires

III-1 Cas des taux de relaxation

Suivant les arguments théoriques et qualitatifs détaillés dans le premier chapitre, les écarts de forme de raie par rapport au simple profil de Voigt, liés à la dépendance des taux de relaxation avec les vitesses moléculaires, apparaissent dès lors que le partenaire de collision n'est pas beaucoup plus léger que la molécule active. La corrélation entre le taux de relaxation et la vitesse des molécules actives est plus forte d'autant plus que le partenaire est plus lourd. En plus de la forte influence du rapport des masses m_b/m_a des molécules partenaires, l'effet est corrélé avec le type d'interaction collisionnelle. Il devrait être important dans le cas d'un potentiel d'interaction type sphère dure.

Conformément à ces arguments, l'influence de la distribution Maxwellienne des vitesses moléculaires sur les taux de relaxation a été examinée de façon comparative en utilisant divers gaz tampon. La variété des gaz tampons considérés (atomiques, diatomiques, polaires) permet de discuter l'influence des masses des partenaires de collision et des types d'interactions moléculaires.

III-1-1 Analyse des spectres des résidus

L'évidence expérimentale d'une dépendance significative des taux de relaxation avec les vitesses moléculaires a été obtenue en comparant la relaxation de HC^{15}N induite par l'hélium et le xénon. Avec de tels gaz atomiques, la contribution principale au potentiel intermoléculaire est une interaction de courte portée de type dipôle-dipôle induit qui évolue en r^{-6} en fonction de la distance r entre les partenaires de collision. En outre, le rapport des masses des molécules perturbatrice/active est seulement de 0.143 pour le cas de l'hélium alors qu'il est de 4.714 pour le cas du xénon. Ainsi, la vitesse relative moyenne des partenaires de

collision est proche de la vitesse moyenne de l'hélium dans le premier cas et elle est proche de la vitesse moyenne de HC^{15}N dans le second cas.

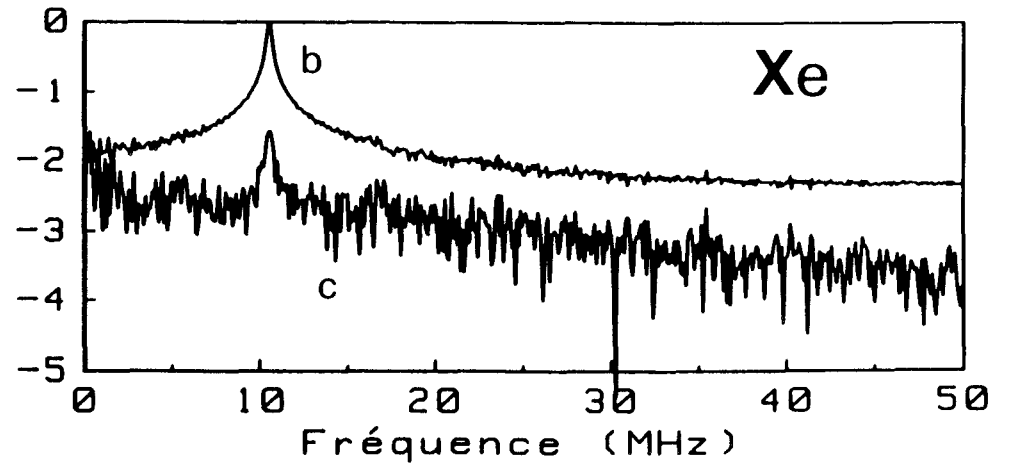
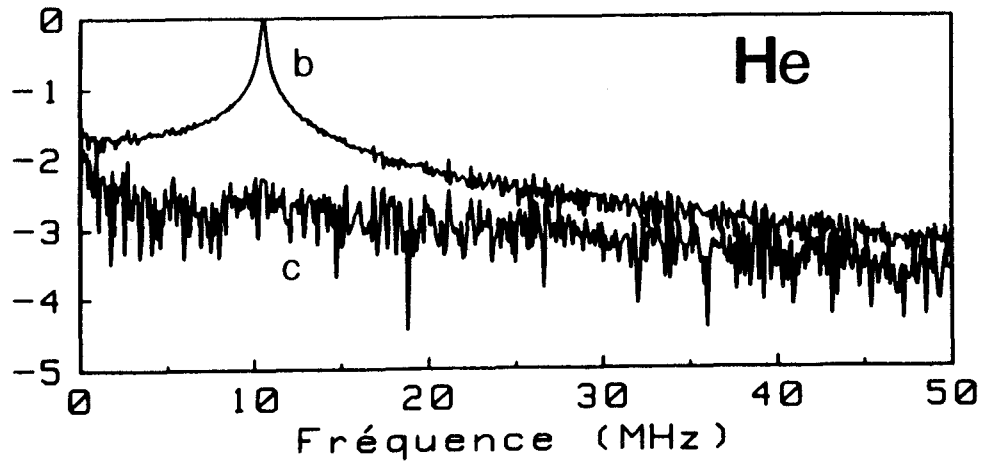
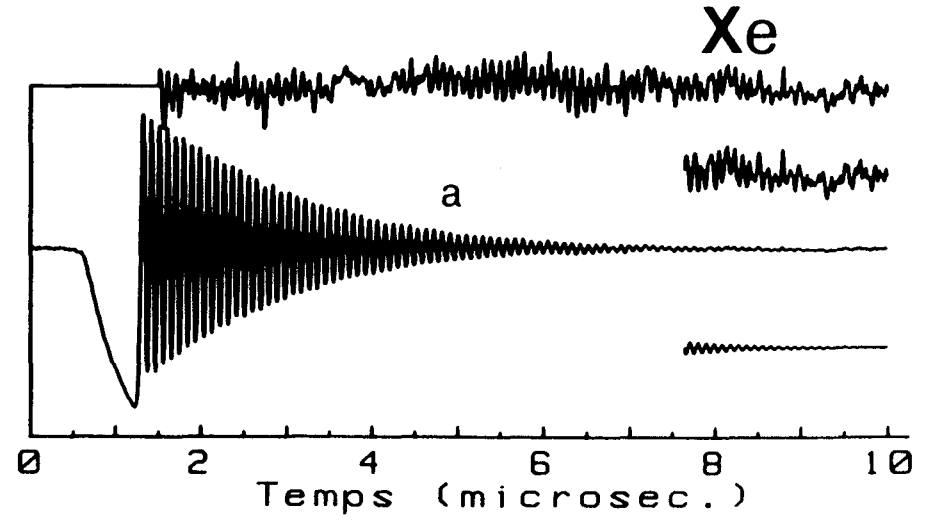
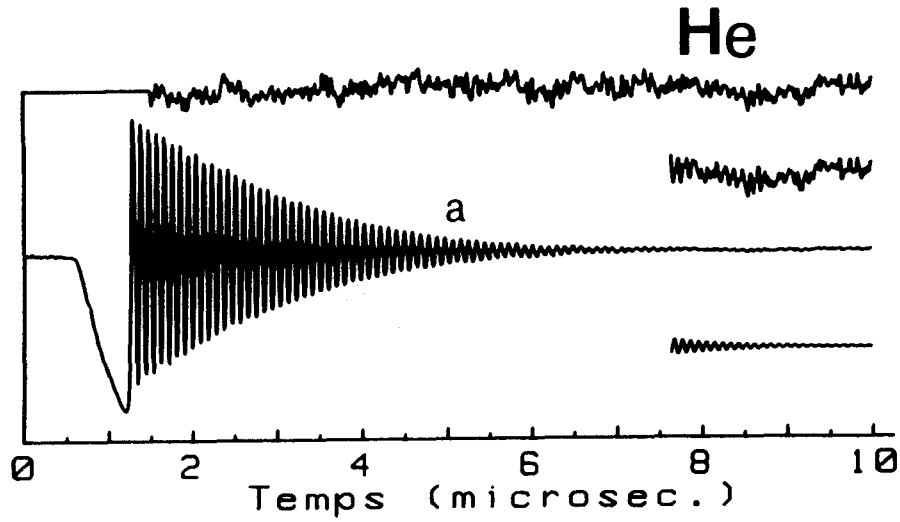
Dans cette étude comparative, les expériences à une température donnée, ont été réalisées au cours de la même séance de travail en étudiant successivement la relaxation induite par l'hélium et la xénon. La figure (3-7) présente un exemple typique d'une telle comparaison. Les signaux temporels et les formes de raie correspondant, présentés sur les figures (3-7-a) et (3-7-b), ont été enregistrés à une température de 139 Kelvin pour l'hélium et 137 Kelvin pour le xénon. La pression partielle du gaz actif est de l'ordre de quelques centièmes de mTorr. Dans de telles conditions, l'élargissement théorique relatif à l'effet Doppler est de l'ordre de 82 kHz. Le bon rapport signal sur bruit obtenu ($\approx 150-200$) permet de mesurer le temps de relaxation avec un écart type inférieur à 0.5%.

Ces signaux de précession optique ont été obtenus dans les mêmes conditions de fonctionnement du spectromètre. La diode Gunn a été stabilisée à environ 10.5 MHz de la fréquence de la raie en champ Stark nul. Le gaz a été préparé par une brève impulsion résonante et saturante (impulsion $\pi/2$) en appliquant un champ Stark d'une durée de 600 ns. Cette durée d'impulsion permet de saturer tout le profil inhomogène de la transition (fréquence de Rabi $\omega_1/2\pi \approx 600$ kHz).

Ces signaux ont été ajustés par moindres carrés sur la loi d'amortissement exponentielle donnée par l'équation (1-42) et correspondant à la transformée de Fourier de la forme de Voigt habituelle. Les erreurs résiduelles sont inférieures à 1%. Les spectres en amplitude des résidus sont illustrés sur la figure(3-7-c). Dans le cas de l'hélium, pour lequel aucun effet n'est attendu, ce résidu ne présente pas de caractéristique spectrale ce qui montre clairement que le signal observé est parfaitement reproduit par le signal temporel correspondant au profil de Voigt. Il est ainsi possible de conclure qu'aucune distorsion n'a été introduite dans le signal ce qui permet de valider le bon fonctionnement du spectromètre.

Dans le cas du xénon comme gaz perturbateur, la situation est tout à fait différente. Le résidu montre une particularité spectrale à la fréquence du signal moléculaire.

Cet effet s'interprète correctement dans le cadre du modèle quadratique que nous avons adopté. La figure (3-7-d) illustre les spectres en amplitude des résidus temporels résultants de l'ajustement des signaux d'émission sur la forme de Voigt généralisée, donnée par l'équation (1-44). Grâce à cette modélisation, il a été possible de bien expliquer l'écart observé par rapport à la décroissance exponentielle du signal de précession optique. Ces résultats mettent en évidence une relaxation non exponentielle dans le cas du xénon et montrent l'influence des vitesses moléculaires sur les taux de relaxation. Il faut noter enfin que ce comportement est observé pour l'ensemble des résultats quelque soit la température de travail (dans la gamme 130-300 Kelvin).



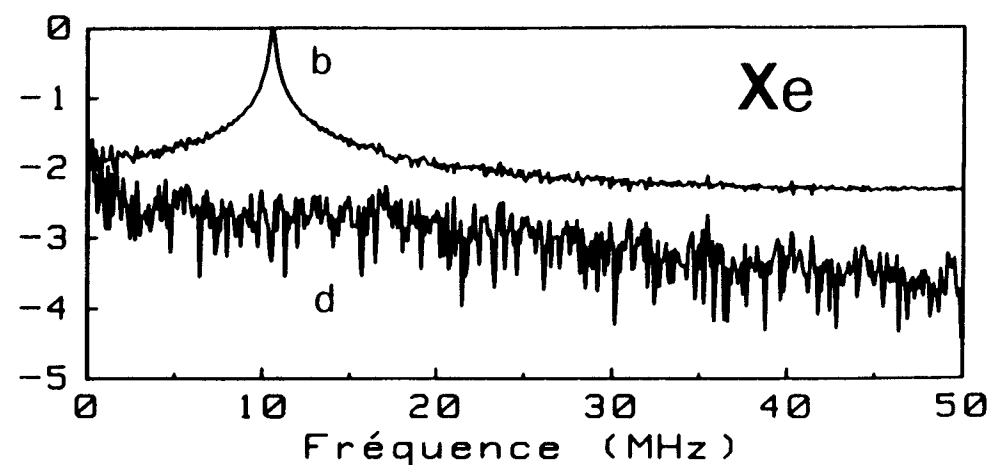
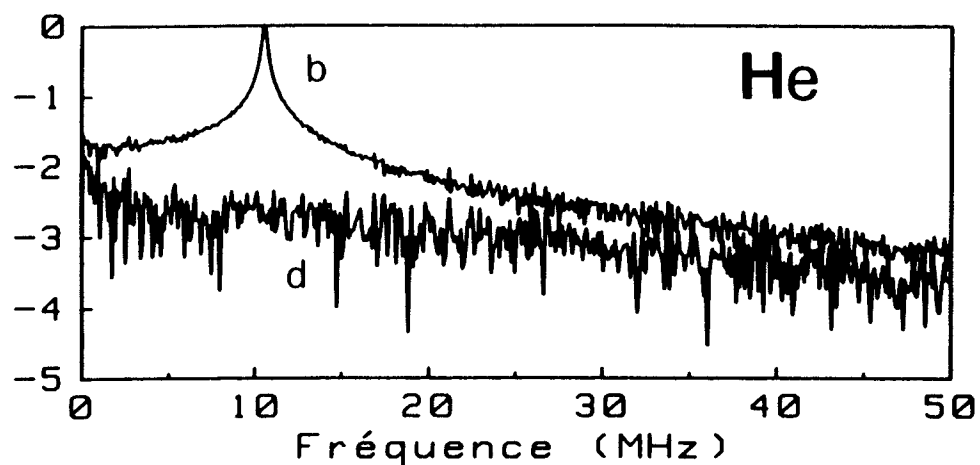


Figure (3-7): Evidence expérimentale sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N de la dépendance des taux de relaxation avec les vitesses moléculaires. HC^{15}N (pression partielle \approx quelques centièmes de mTorr) est mélangé avec l'hélium (pression partielle \approx 19.50 mTorr) à 139 K, et le xénon (pression partielle \approx 10.12 mTorr) à 137 K.

(a) et (b) Signaux temporels de précession optique et spectres correspondants dans le domaine des fréquences. (c) Spectres en amplitude des résidus observés dans le domaine des temps dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse (profil temporel de Voigt). (d) Spectres en amplitudes des résidus observés dans le domaine des temps dans le modèle de dépendance quadratique des taux de relaxation avec les vitesses (profil temporel de Voigt dépendant de la vitesse).

III-1-2 Analyse du taux moyen de relaxation relatif à la partie du signal postérieure à un délai t_d

D'après les arguments que nous avons présentés dans le premier chapitre, une indication qualitative d'une dépendance des taux de relaxation avec les vitesses moléculaires a été obtenue à partir d'une analyse, dans le modèle Lorentzien, des différentes portions du signal. En omettant toutes les données antérieures à un certain délai t_d après l'impulsion Stark (voir figure (3-8)), on détermine un taux moyen de relaxation $\gamma(t_d)$ relatif à la partie du signal postérieure à ce délai. Si la dépendance en vitesse est sensible sur la relaxation, les taux croissent avec les vitesses relatives des partenaires de collision, les molécules plus lentes relaxent moins vite et rémettent donc un signal pendant une durée plus longue par comparaison avec les molécules rapides; le taux de relaxation $\gamma(t_d)$ ne peut évidemment que décroître si t_d augmente. Il est encore intéressant de faire cette analyse de façon comparative en utilisant l'hélium et le xénon comme perturbateurs. A partir de plusieurs expériences relatives à ces partenaires de collision pour des pressions partielles allant jusqu'à ≈ 25 mTorr, on déduit le paramètre moyen de relaxation:

$$C_w(t_d) = \frac{1}{2\pi} \frac{d\gamma(t_d)}{dp_b} \quad (3-7)$$

où p_b est la pression partielle du gaz étranger. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure (3-9) où les paramètres $C_w(t_d)$ sont représentés en fonction du délai t_d pour la température ambiante et la plus basse température qu'on a pu atteindre respectivement pour l'hélium et le xénon. Contrairement au cas de l'hélium comme perturbateur, le cas du xénon montre une forte diminution du paramètre de relaxation avec le délai t_d . Ce même traitement a été ensuite repris pour le cas du xénon en modélisant les signaux d'émission transitoire par la forme théorique généralisée (éq.1-44) décrivant le profil de Voigt dépendant de la vitesse. A partir des résultats illustrés sur la figure (3-10), pour les deux cas limites de température de fonctionnement, on constate une quasi-invariabilité du paramètre de relaxation par rapport au

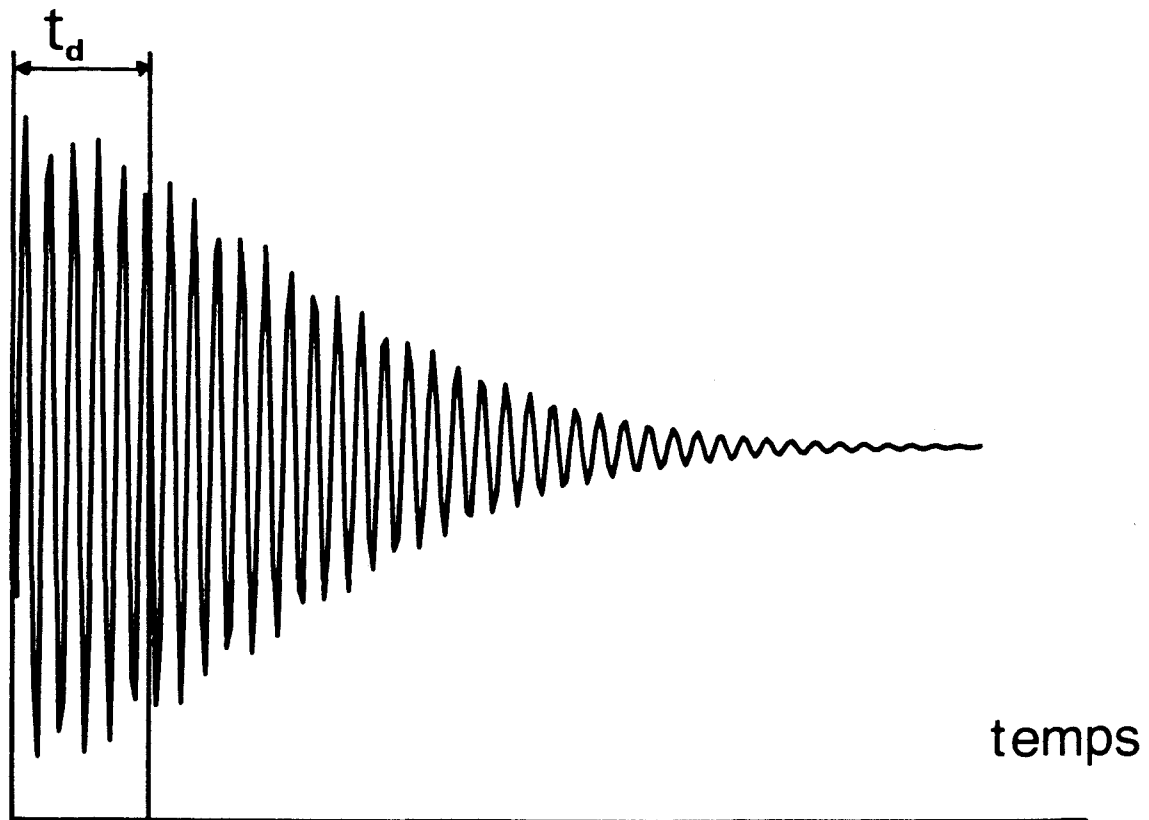


Figure (3-8): Technique d'analyse du signal temporel d'émission libre en fonction du délai. Toutes les données antérieures à un délai t_d sont omises dans le traitement informatique du signal (ici, ajustement sur le profil de Voigt indépendant de la vitesse). On détermine le taux moyen de relaxation relatif à la partie du signal postérieure à ce délai. Ceci est effectué pour un ensemble d'enregistrements réalisés à différentes pressions sur un gaz perturbateur particulier.

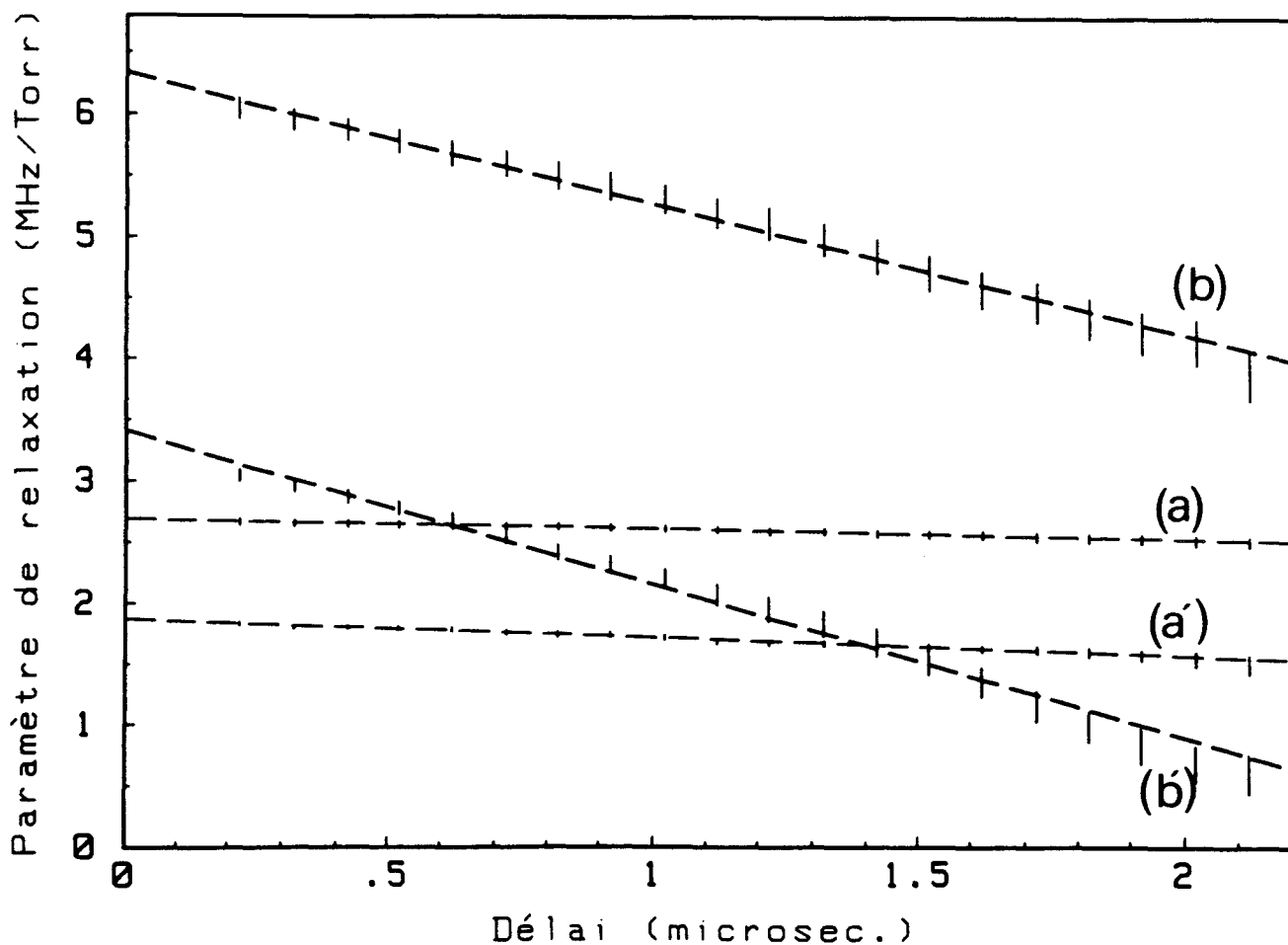


Figure (3-9): Evidence expérimentale sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N de la dépendance des taux de relaxation avec les vitesses moléculaires. Le paramètre d'élargissement C_w associé au profil de Voigt est tracé en fonction du délai t_d . Il correspond au taux moyen constaté pour la partie du signal de précession optique postérieure à t_d . Couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$ à 139 K (a), à 298 K (a'). Couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$ à 137 K (b), à 298 K (b').

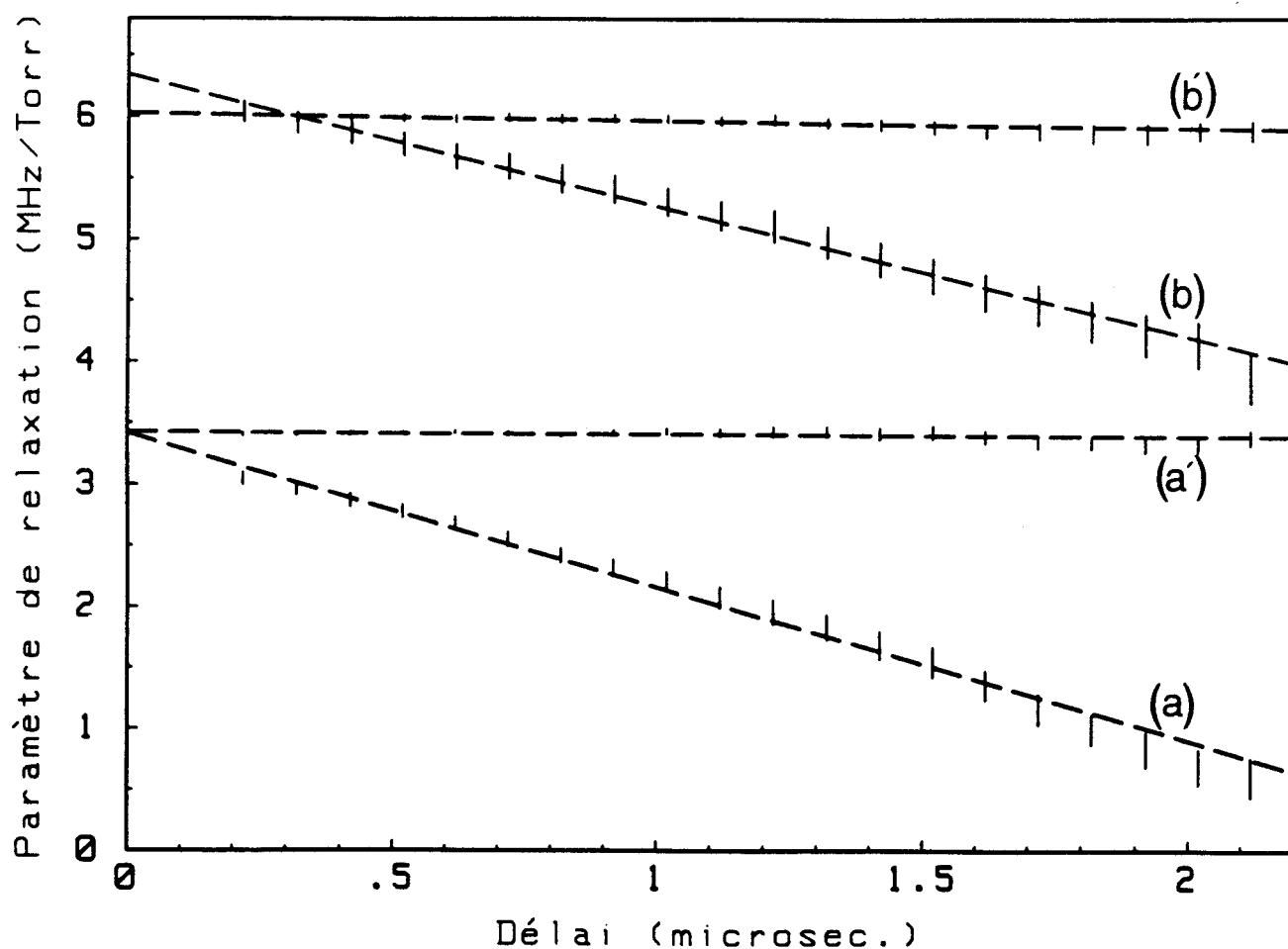


Figure (3-10): Comparaison des profils temporels de Voigt indépendant et dépendant de la vitesse dans le cas du couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$ à: (a) et (a') 298 K. (b) et (b') 137 K. Le paramètre de relaxation C_w relatif à la partie du signal d'émission postérieure à un délai t_d après l'impulsion est représenté en fonction de ce délai, (a) et (b) lorsque les signaux de précession optique sont modélisés par le profil temporel de Voigt. (a') et (b') lorsque les signaux de précession optique sont modélisés par la forme théorique obtenue dans le cadre du modèle quadratique de dépendance en vitesse.

délat t_d lorsque les signaux sont traités dans le cadre du modèle quadratique adopté. Ceci montre que la loi d'évolution décrite par l'équation (1-44) permet une bonne modélisation du comportement des signaux observés quand les taux sont dépendants des vitesses absolues des molécules actives.

Nous avons vérifié à partir des expériences réalisées sur les autres gaz tampons atomiques (Ne, Ar, Kr) que la réduction observée du taux moyen $\gamma(t_d)$ et fonction de t_d est d'autant plus que le partenaire est plus lourd. Ceci indique clairement qu'un grand rapport de masses m_b/m_a des partenaires de collision entraîne une forte corrélation entre les vitesses relatives et les vitesses absolues. Le même effet a été également observé pour les gaz diatomiques et les gaz polaires étudiés.

L'ensemble des résultats présentés montre que dans le cas d'un perturbateur lourd, certaines classes de vitesses moléculaires présentent une relaxation collisionnelle relativement lente de sorte que le signal d'émission observé ne comporte plus aux temps longs que leur contribution. La décroissance temporelle du signal est alors ralentie par rapport à celle correspondant à une pure exponentielle. Il en résulte, dans le domaine des fréquences, un rétrécissement de la raie et un accroissement de son intensité.

III-2 Cas des taux de déplacement de fréquence

Nous avons vu, d'après le raisonnement théorique relaté dans le premier chapitre que l'asymétrie du profil de raie associée à l'effet de la distribution des vitesses moléculaires devrait être également corrélée avec la masse relative des molécules partenaires et le type d'interaction moléculaire. L'effet serait appréciable dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle et pour des partenaires de collision de masses comparables. Nous avons alors entrepris l'étude d'un tel phénomène en confrontant le cas intéressant des gaz polaires avec celui des gaz atomiques et diatomiques non polaires pour lesquels les taux de déplacement de fréquence sont quasi nuls.

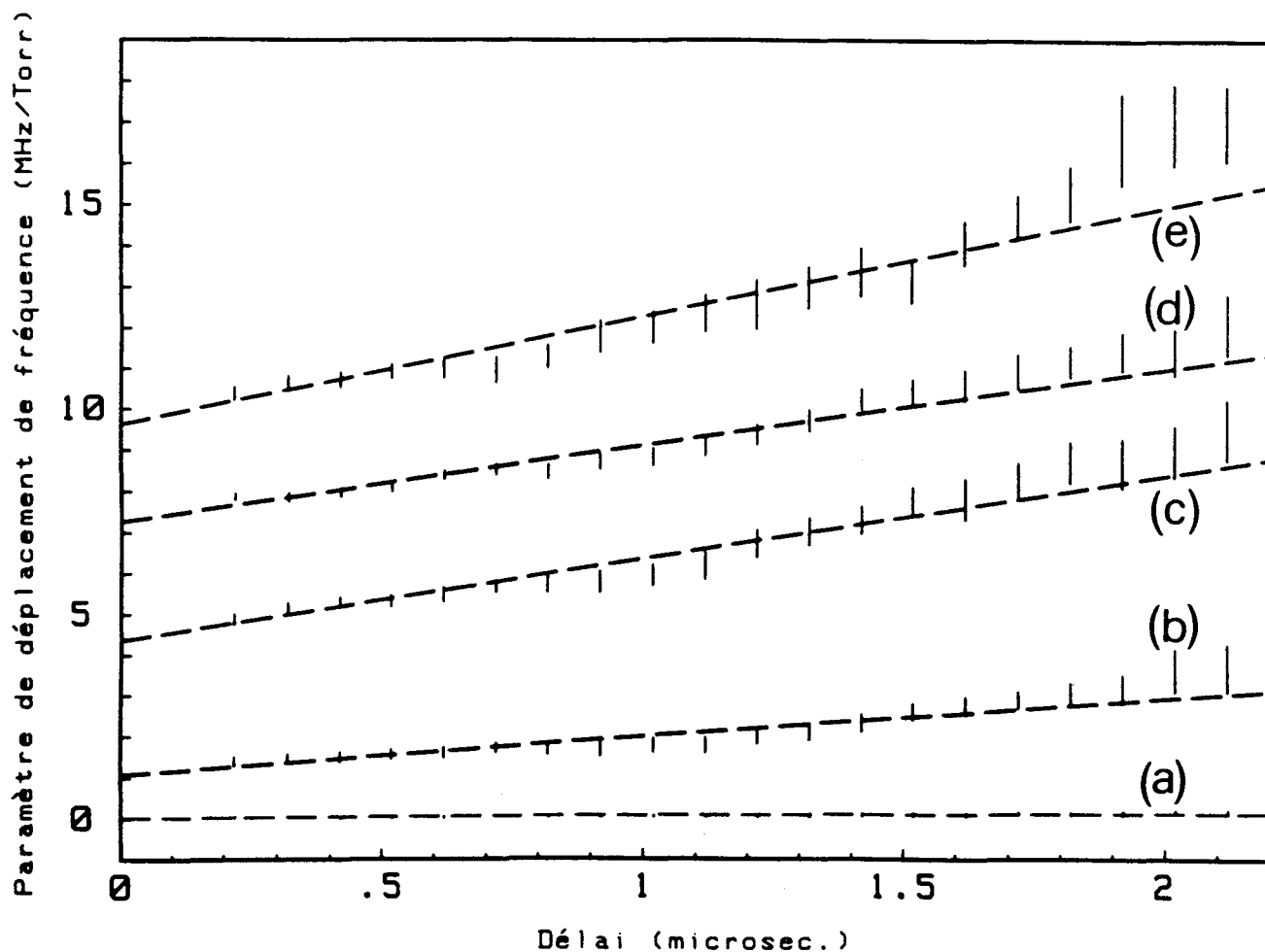


Figure (3-11): Evidance expérimentale sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N de la dépendance des déplacements de fréquence de raie avec les vitesses moléculaires. Le coefficient de déplacement de fréquence C_s associé au profil de Voigt est tracé en fonction du délai t_d . Il correspond au taux moyen de déplacement constaté pour la partie du signal de précession optique postérieure à t_d . (a) Mélange $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$ à 298 K. (b) $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{HC}^{14}\text{N}$ à 298 K. (c) $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{Br}$ à 300 K. (d) $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$ à 298 K. (e) $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{NH}_3$ à 293 K.

Une dépendance des taux de déplacement de fréquence avec les vitesses absolues des molécules actives a été mise en évidence expérimentalement d'une façon claire de la manière suivante. L'analyse des différentes portions du signal d'émission transitoire (comme on l'avait fait précédemment pour la relaxation) permet de déterminer un taux moyen de déplacement de fréquence $C_s(t_d)$ pour la partie du signal postérieure à un certain délai t_d après l'excitation du gaz (t_d étant variable). Si la dépendance des taux de déplacement de fréquence avec la distribution des vitesses moléculaires est apparente, les taux décroissent avec les vitesses relatives des partenaires de collision de sorte que les molécules lentes, qui relaxent moins vite et contribuent plus longtemps au signal observé, présentent des déplacements de fréquence plus forts en comparaison avec les molécules rapides. Une telle analyse des différentes parties du signal ne peut donc conduire qu'à un taux moyen de déplacement de fréquence qui augmente avec le délai. Ceci est illustré par les résultats expérimentaux présentés sur la figure (3-11) pour HC^{15}N comme absorbeur en collision avec les molécules polaires et l'hélium comme gaz tampon de référence. On remarque particulièrement que dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle, les taux de déplacement de fréquence induits par collision sont d'autant plus forts que les perturbateurs sont plus légers (à l'exception du cas de $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{HC}^{14}\text{N}$) et que l'accroissement du taux moyen $C_s(t_d)$ avec le délai t_d est plus important lorsque le partenaire de collision est plus léger. Ceci est en accord avec les prédictions théoriques rappelées plus haut. Ces résultats indiquent clairement que chaque classe de vitesse moléculaire subit un déplacement de fréquence induit par pression différent et donc réémet un signal d'émission à une fréquence différente, ce qui entraîne au cours du temps une variation de la fréquence d'émission. Il en résulte dans le domaine des fréquences une forme de raie asymétrique.

IV- Analyse du phénomène de dépendance des processus collisionnels avec les vitesses moléculaires dans le cadre du modèle quadratique

Pour étudier la corrélation entre la distribution des vitesses moléculaires et le processus de collision, nous avons analysé les données expérimentales dans le cadre du modèle quadratique de la dépendance des taux de relaxation et de déplacement de fréquence avec la vitesse absolue des molécules actives. Nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus sur HC^{15}N en essayant d'en fournir une interprétation appropriée (pour le moins qualitative).

IV-1 Effet de la distribution des vitesses sur les taux de relaxation

IV-1-1 Résultats

Pour un gaz tampon donné, on ajuste les signaux d'émission observés sur la forme théorique donnée par l'équation (1-44) correspondant au profil de Voigt généralisé pour lequel la dépendance en vitesse des déplacements de fréquence a été négligée. On obtient ainsi les valeurs des paramètres γ_{0q} et γ_{1q} introduits dans le modèle phénoménologique utilisé, et ceci pour chaque pression partielle P_b du gaz tampon considéré. La méthode des moindres carrés linéaire permet d'obtenir, à partir de l'évolution de ces paramètres en fonction de P_b , les coefficients de relaxation C_w^{0q} et C_w^{1q} ainsi qu'une estimation de leur précision.

Des exemples de mesure du coefficient C_w^{1q} sont donnés sur la figure (3-12) où nous représentons l'évolution du paramètre de dépendance quadratique en vitesse absolue γ_{1q} en fonction de la pression totale pour les couples $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$ aux deux températures extrêmes de fonctionnement. Les pentes observées, déterminées par ajustement linéaire, donnent les coefficients C_w^{1q} qui prennent, respectivement, les valeurs 0.10 (1) MHz/Torr à 139 K; 0.14 (1) MHz/Torr à 298 K pour l'hélium et 1.66 (6) MHz/Torr à 137 K; 1.20 (3) MHz/Torr à 298 K pour le xénon. Ces résultats confirment bien la forte dépendance

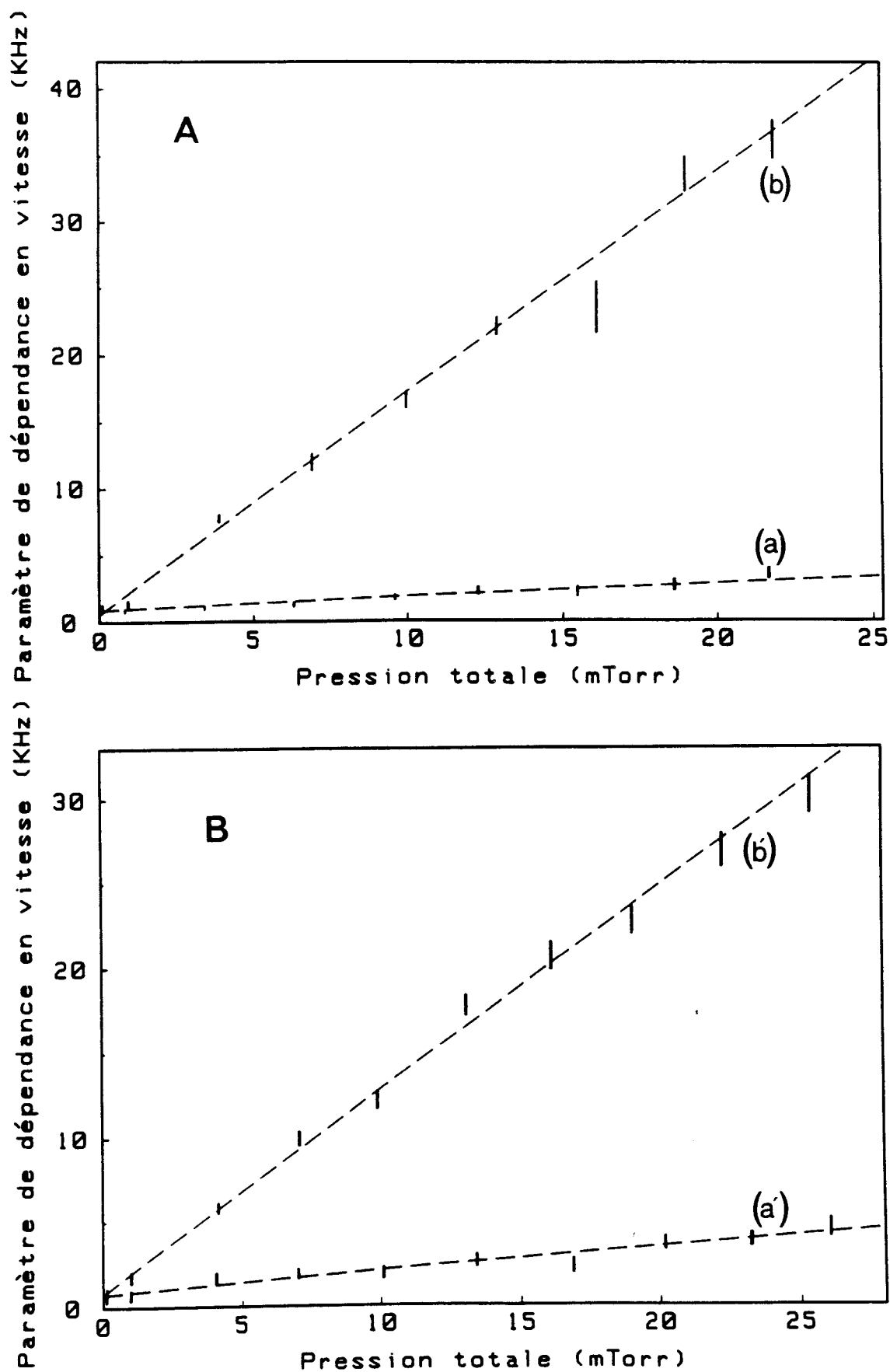


Figure (3-12): Evolution avec la pression des taux γ_{1q} de dépendance en vitesse de la relaxation pour la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ en collision avec: (a) He à 139 K. (b) Xe à 137 K. (a') He à 298 K. (b') Xe à 298 K.

en vitesse observée avec le xénon, mais négligeable avec l'hélium. Précisons que pour l'ensemble des expériences réalisées avec différents perturbateurs les points de mesure étaient très faiblement dispersés, ce qui démontre la fiabilité de nos expériences.

L'évolution en fonction de la température des coefficients de relaxation C_w^{0q} et C_w^{1q} a été analysée avec les lois phénoménologiques approchées:

$$C_w^{0q}(T) = C_w^{0q}(T_0) (T/T_0)^{-\alpha_{0q}} \quad (3-8)$$

$$C_w^{1q}(T) = C_w^{1q}(T_0) (T/T_0)^{-\alpha_{1q}} \quad (3-9)$$

où T_0 est une température de référence choisie égale à 300 K. Les exposants de dépendance en température α_{0q} et α_{1q} sont obtenus à partir d'une analyse de moindres carrés de l'évolution des coefficients de relaxation C_w^{0q} et C_w^{1q} en fonction de la température.

Les résultats se rapportant à ces coefficients sont rassemblés dans le tableau (3-3) pour l'ensemble des gaz tampons étudiés. Les figures (3-13), (3-14) et (3-15) montrent le comportement du paramètre C_w^{1q} , caractérisant la dépendance en vitesse de la relaxation, en fonction de la température (échelle log-log) respectivement pour les gaz atomiques, diatomiques et polaires. Nous pouvons remarquer que les mesures de C_w^{0q} correspondant aux taux de relaxation associés à la classe de vitesse la plus probable des molécules actives coïncident à peu près avec celles relatives au paramètre de relaxation moyen C_w particulièrement pour les partenaires légers (voir tableau (3-1)). Enfin, l'effet est tellement faible pour He, H₂ et D₂ en raison de leurs masses que la dépendance en température n'a pu être analysée.

FIGURE 3.13

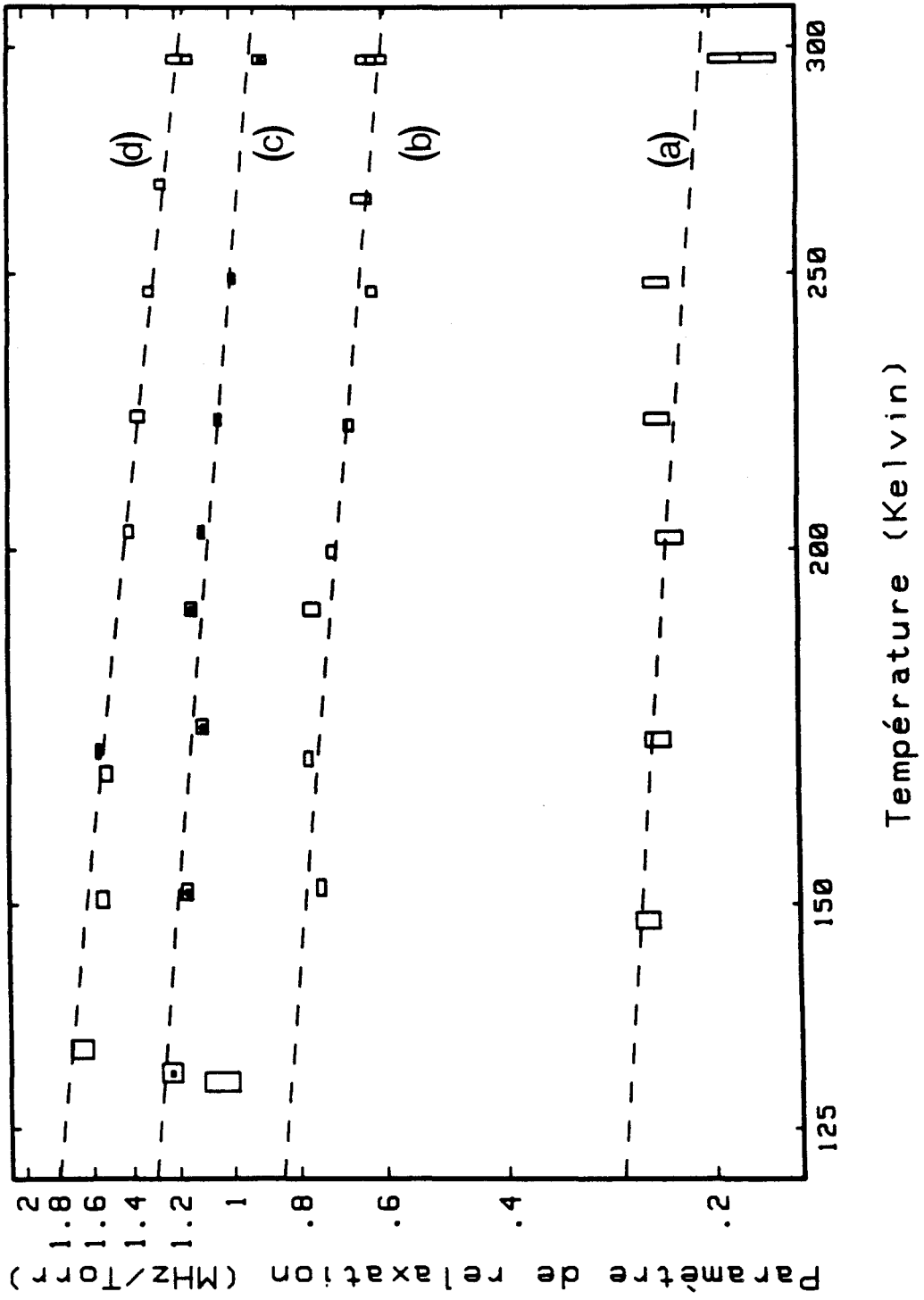
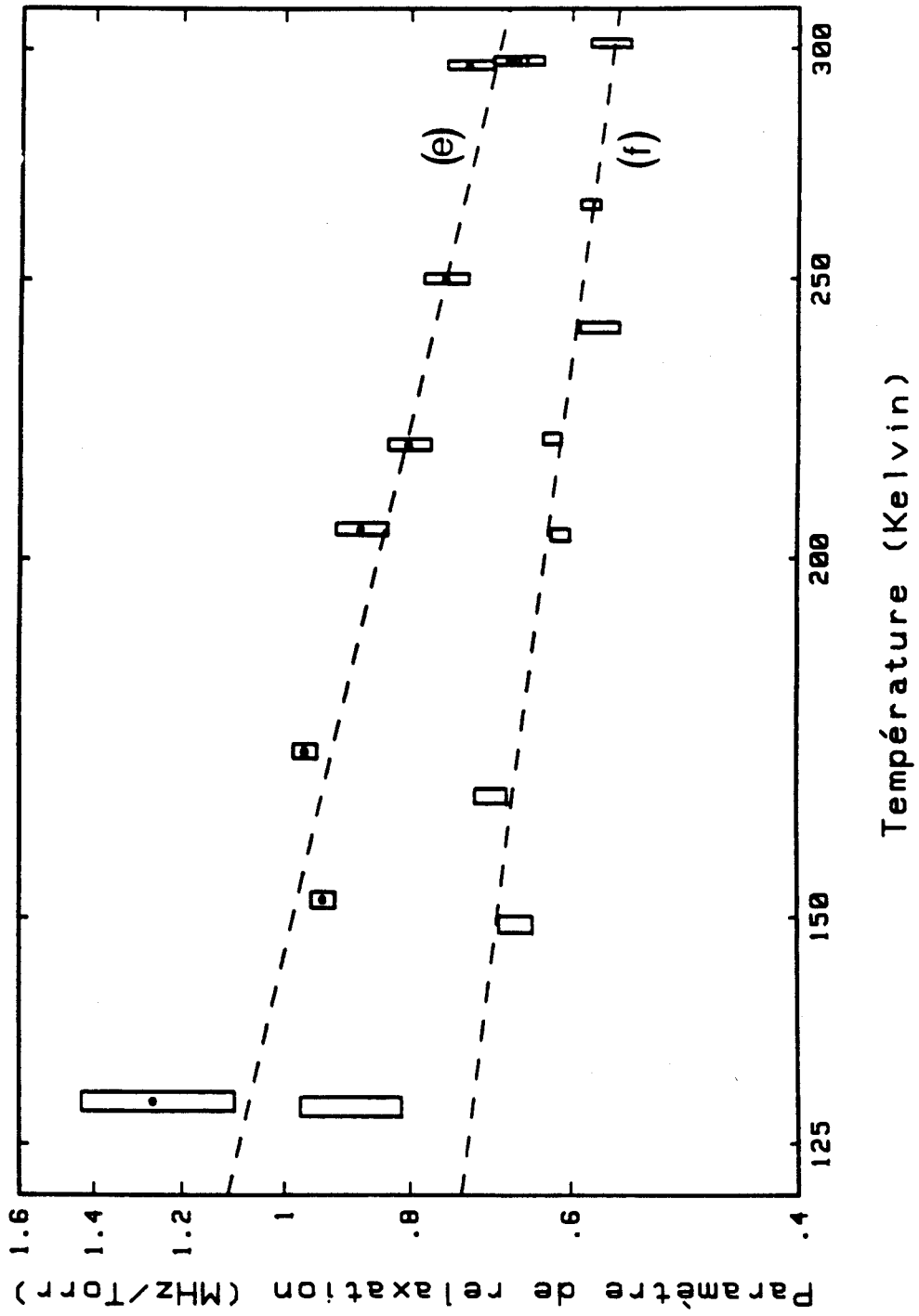
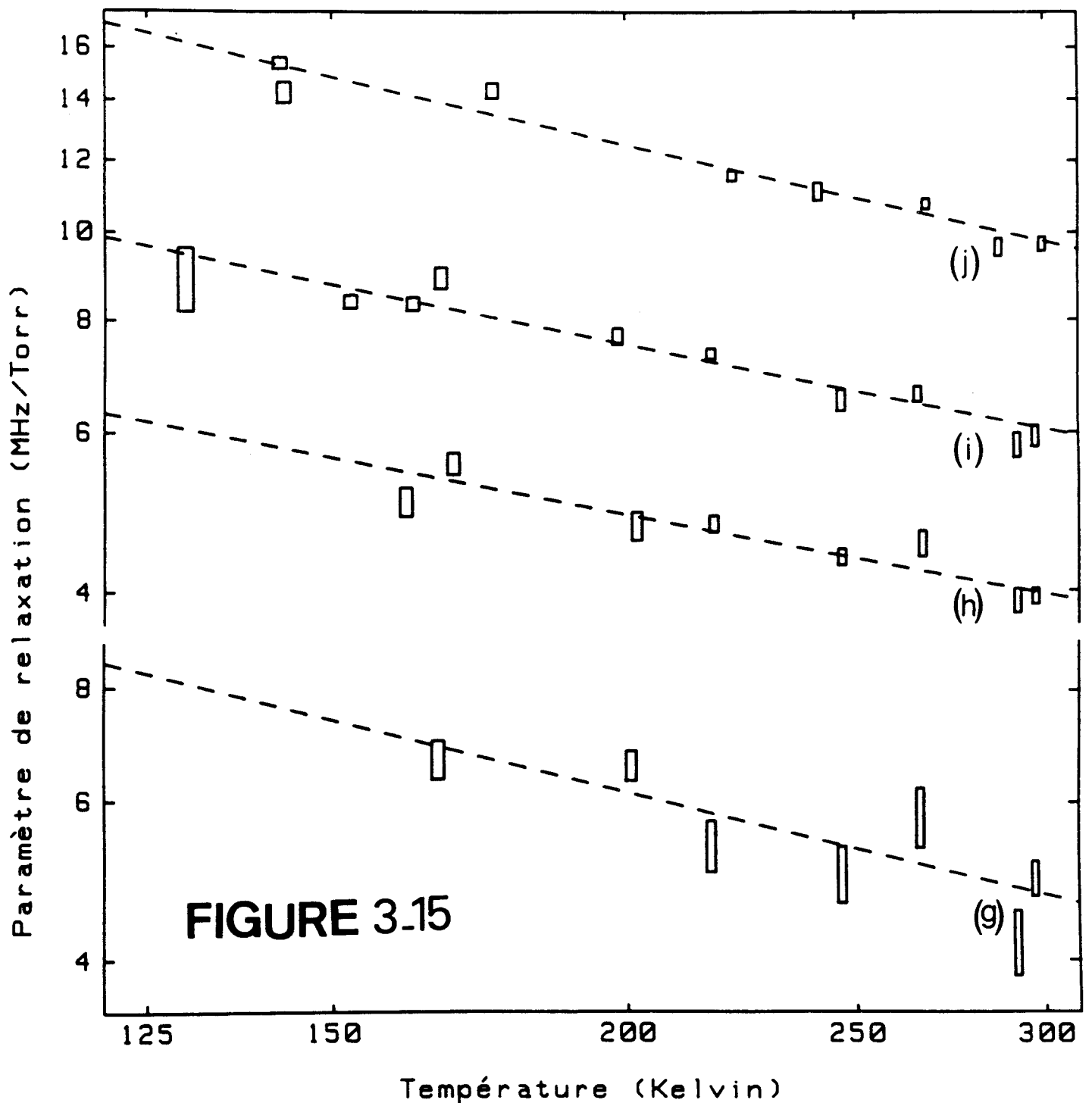


FIGURE 3-14





Figures (3-13), (3-14) et (3-15): Evolution en température des coefficients C_w^{1q} utilisés pour décrire la dépendance en vitesse absolue des taux de relaxation pour la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$. Les mesures sont reportées en double échelle logarithmique et sont relatives aux perturbateurs: (a) Ne. (b) Ar. (c) Kr. (d) Xe. (e) N_2 . (f) O_2 . (g) NH_3 . (h) $HC^{14}N$. (i) CH_3F . (j) CH_3Br .

Gaz tampon	Gamme de température	$C_w^{0q}(T_0)$ MHz/Torr	α_{0q}	$C_w^{1q}(T_0)$ MHz/Torr	α_{1q}
He	135-300 K	1.88 (1)	0.46 (2)	0.11 (2)	-
Ne	148-300 K	1.99 (2)	0.77 (2)	0.21 (1)	0.31 (12)
Ar	130-300 K	2.99 (2)	0.74 (2)	0.60 (2)	0.38 (7)
Kr	130-300 K	3.07 (4)	0.71 (3)	0.93 (2)	0.36 (5)
Xe	130-300 K	3.38 (1)	0.71 (1)	1.18 (2)	0.46 (3)
H ₂	130-300 K	5.10 (4)	0.69 (2)	0.02 (1)	-
D ₂	130-300 K	4.48 (1)	0.63 (1)	0.14 (3)	-
N ₂	130-300 K	5.96 (3)	0.78 (2)	0.68 (2)	0.53 (6)
O ₂	130-300 K	3.42 (1)	0.73 (1)	0.56 (1)	0.30 (6)
H ₂ O	215-300 K	14.87 (37)	1.03 (15)	1.91 (8)	0.34 (21)
NH ₃	165-300 K	43.51 (33)	0.63 (5)	4.74 (26)	0.64 (16)
HC ¹⁴ N	160-300 K	21.12 (12)	1.14 (2)	3.97 (9)	0.51 (7)
CH ₃ F	130-300 K	27.60 (15)	0.77 (2)	6.05 (13)	0.53 (5)
CH ₃ Br	145-300 K	26.02 (13)	1.02 (2)	9.77 (22)	0.59 (7)

Tableau (3-3)

Résultats expérimentaux concernant les paramètres de relaxation C_w^{0q} et C_w^{1q} de la transition J: 0-1 de la molécule HC¹⁵N. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

$$C_w^{0q}(T) = C_w^{0q}(T_0=300K) (T/T_0)^{-\alpha_{0q}}$$

$$C_w^{1q}(T) = C_w^{1q}(T_0=300K) (T/T_0)^{-\alpha_{1q}}$$

Notons que les dépendances en température de C_w^{0q} et C_w^{1q} ont pu être analysées indépendamment les unes des autres, probablement grâce au bon rapport signal/bruit de nos expériences. Rohart et al. {1994} avaient effectué dans le cas de CH_3F perturbé par des partenaires légers (He , H_2 et D_2) une analyse de la dépendance en température de C_w^{1q} en fixant la valeur de α_{1q} à celle de α_{0q} , ce qui a permis de déduire la valeur de $C_w^{1q}(T_0)$ à la température de référence $T_0=300$ K.

IV-1-2 Discussion

Il est intéressant d'examiner l'évolution des paramètres C_w^{0q} et C_w^{1q} avec le rapport des masses des molécules partenaires. Les faibles valeurs obtenues du rapport C_w^{1q}/C_w^{0q} pour les gaz tampons légers (He , H_2 et D_2) indiquent que la corrélation entre le taux de relaxation et la vitesse absolue des molécules actives est négligeable dans le cas de HC^{15}N perturbé par de tels partenaires. La différence entre les paramètres de relaxation C_w^{0q} (ou C_w) correspondant respectivement à H_2 et D_2 est essentiellement due à la différence de vitesse relative puisque le potentiel intermoléculaire entraîné par de telles molécules est quasi inchangé par substitution isotopique.

Pour les gaz tampons de masses intermédiaires, les résultats montrent un effet significatif de dépendance en vitesse particulièrement dans le cas des gaz rares pour lesquels les contributions à l'énergie d'interaction sont dues principalement à l'interaction dipôle-dipôle induit et les forces de dispersion. L'effet est renforcé dans le cas des partenaires très lourds (Kr et Xe) pour lesquels les rapports C_w^{1q}/C_w^{0q} sont plus importants. L'ensemble de ces résultats montre donc que les effets observés qui correspondent à une décroissance non exponentielle ralentie (profil rétréci) des signaux d'émission libre augmentent avec le rapport des masses $m_{\text{perturbateur}}/m_{\text{actif}}$ des partenaires de collision.

L'étude réalisée sur les perturbateurs polaires montre également des distorsions de formes de raies (ou de signaux transitoires de précession optique) liées à la dépendance des

taux de relaxation avec les vitesses moléculaires. Une critique peut être émise à propos du modèle de Berman-Pickett: ce traitement théorique prévoit que l'influence de la distribution des vitesses moléculaires sur les taux de relaxation serait négligeable dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus dans le cas de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N élargie par les gaz polaires considérés dans cette étude (NH_3 , HC^{14}N , CH_3F , et CH_3Br) et pour lesquels, l'interaction prédominante étant du type dipôle-dipôle, de forts rétrécissements sont en fait observés avec les partenaires les plus lourds. Cet effet sera discuté plus complètement dans le quatrième chapitre à partir d'un traitement basé sur le formalisme d'Anderson {1949}, Tsao et Curnutte {1962}.

Quel que soit le gaz tampon étudié, on peut remarquer que les résultats sur les exposants de dépendance en température relatifs à C_w et C_w^{0q} se recourent à une ou deux erreurs standards près. Cependant, les exposants α_{1q} associés à C_w^{1q} sont inférieurs à α_{0q} sauf pour le cas très spécial de l'ammoniac. L'interprétation théorique de ces résultats, qui diffèrent de ceux obtenus par Rohart et al. {1994} sur CH_3F , sera donnée dans le quatrième chapitre.

IV-2 Effet de la distribution des vitesses sur les taux de déplacement de fréquence

Après l'analyse de la dépendance des taux de relaxation avec les vitesses moléculaires dans le cadre du modèle quadratique, on aborde celle des déplacements de fréquence de raie qui a été mise en évidence expérimentalement principalement sur des systèmes polaires (voir § III-2). Avant de présenter les résultats expérimentaux relatifs à HC^{15}N , nous allons détailler la démarche effectuée pour la détermination des coefficients de dépendance en vitesse des déplacements de fréquence donnés par:

$$C_s^{1q} = \frac{d\eta_{1q}}{dp_b} \quad (3-10)$$

où η_{1q} est le paramètre phénoménologique introduit dans le modèle quadratique et p_b la pression partielle du gaz perturbateur.

Nous avons naturellement envisagé, en premier lieu, d'ajuster les signaux de précession optique observés, pour différentes pressions p_b de gaz perturbateur, à la forme analytique associée au profil temporel de Voigt dépendant de la vitesse (éq.1-41). La courbe donnant le paramètre η_{1q} en fonction de la pression pourrait alors ensuite être ajustée sur une droite pour obtenir directement le coefficient "d'asymétrie" C_s^{1q} .

Cependant, cette méthode de mesure présente, d'un point de vue expérimental, un inconvénient majeur dans la mesure où elle est extrêmement sensible à la qualité de l'expérience. Nous avons, en effet, noté que la technique de régression utilisée n'est pas fiable probablement en raison de la limite en sensibilité de notre spectromètre, de la présence de signaux parasites et de l'apparition de fortes corrélations entre les différents paramètres à ajuster. Par ailleurs, il est important de noter que les résultats obtenus à partir de l'analyse des taux moyens de déplacement de fréquence, constatés pour les différentes parties du signal de précession optique postérieures à un délai t_d , sont parfaitement reproductibles. L'étude quantitative exacte des données expérimentales a été donc basée sur cette technique d'analyse en fonction du délai vu qu'elle présente un bon caractère de reproductibilité.

Dans le paragraphe suivant, nous décrirons la technique de mesure proposée pour accéder aux valeurs de C_s^{1q} . Celle-ci apparaît comme une bonne alternative puisqu'elle permet de s'affranchir des différents problèmes évoqués ci-dessus.

IV-2-1 Procédure de traitement

Pour déterminer le coefficient d'asymétrie du profil de raie C_s^{1q} , à partir des données expérimentales, nous avons eu recours à la technique d'analyse des différentes portions du signal consécutives à un certain délai variable t_d après l'impulsion d'excitation. Rappelons que dans cette méthode on évalue, à partir d'une dizaine d'enregistrements effectués à des pressions différentes, les coefficients de relaxation C_w et de déplacement de fréquence C_s relatifs à chaque partie du signal postérieure au délai t_d .

Si le profil de Voigt généralisé qui tient compte de la dépendance en vitesse de la relaxation complexe est utilisé pour le dépouillement des expériences, il est clair que les paramètres qu'on cherche à ajuster ne dépendront pas du délai t_d utilisé. Introduisons les fonctions:

$$F_w (C_w^{1q}, C_s^{1q}) = \frac{d}{dt_d} C_w^{0q} \Big|_{C_w^{1q}, C_s^{1q}} \quad (3-11)$$

$$F_s (C_w^{1q}, C_s^{1q}) = \frac{d}{dt_d} C_s^{0q} \Big|_{C_w^{1q}, C_s^{1q}} \quad (3-12)$$

qui caractérisent, pour les résultats expérimentaux relatifs à un gaz tampon particulier, la dépendance de C_w^{0q} et C_s^{0q} avec le délai, C_w^{1q} et C_s^{1q} étant fixés. Ces deux fonctions dépendent à la fois de C_w^{1q} et C_s^{1q} à cause des corrélations possibles entre rétrécissement et asymétrie de raie.

Le principe est donc de trouver le couple convenable de paramètres de déformations de raie (C_w^{1q} et C_s^{1q}) tel que:

$$F_w (C_w^{1q}, C_s^{1q}) = F_s (C_w^{1q}, C_s^{1q}) = 0 \quad (3-13)$$

Au premier ordre, ces deux fonctions peuvent s'écrire:

$$F_w (C_w^{1q}, C_s^{1q}) = F_w (0, 0) + A_w C_w^{1q} + B_w C_s^{1q} \quad (3-14)$$

$$F_s (C_w^{1q}, C_s^{1q}) = F_s (0, 0) + A_s C_w^{1q} + B_s C_s^{1q} \quad (3-15)$$

où $F_w (0, 0)$ et $F_s (0, 0)$ sont les dépendances en fonction de t_d observées avec le modèle de Voigt ordinaire et A_w , B_w , A_s et B_s des coefficients qu'on détermine en dépouillant les observations avec des valeurs d'essai de C_w^{1q} et C_s^{1q} .

La méthode de détermination de C_s^{1q} retenue est donc la suivante: en utilisant le profil de Voigt généralisé dépendant des vitesses, on effectue trois dépouillements successifs en fonction du délai t_d (voir figure 3-16) qui permettent de déterminer:

i/ $F_w(0, 0)$ et $F_s(0, 0)$.

ii/ $F_w(\underline{C_w}^{1q}, 0)$ et $F_s(\underline{C_w}^{1q}, 0)$.

iii/ $F_w(\underline{C_w}^{1q}, \underline{C_s}^{1q})$ et $F_s(\underline{C_w}^{1q}, \underline{C_s}^{1q})$.

où $\underline{C_w}^{1q}$ et $\underline{C_s}^{1q}$ sont des valeurs à priori, choisies de façon réaliste ($\underline{C_w}^{1q}$ correspond à la valeur déterminée lors de l'étude de la dépendance en vitesse de la relaxation, voir § IV-1-1 ; $\underline{C_s}^{1q}$ est choisi égal à $-C_s/2$ ou $-C_s/4$ ou encore à une valeur proche de la valeur théorique calculée à partir du formalisme d'Anderson {1976}, Tsao-Curnutte {1962} et Frost {1976}).

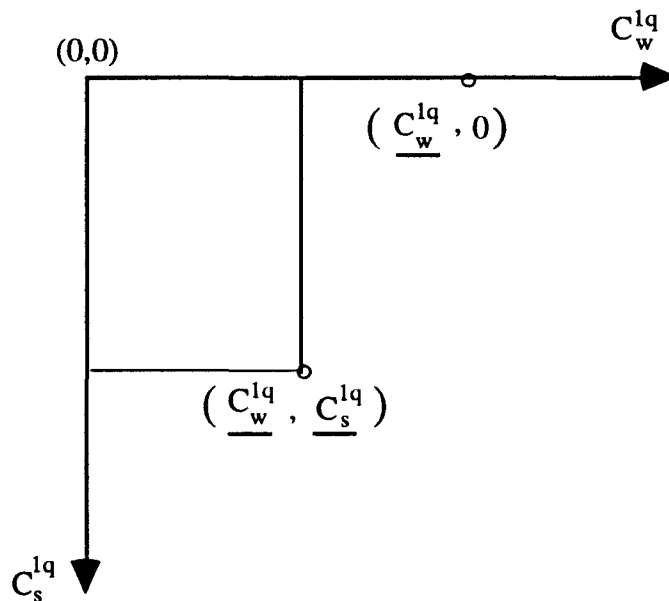


Figure (3-16)

On dispose ainsi de 6 équations qui permettent d'évaluer les coefficients A_w, B_w, A_s et B_s , puis de trouver une estimation du couple de paramètres $(\underline{C_w}^{1q}, \underline{C_s}^{1q})$ tel que $F_w(\underline{C_w}^{1q}, \underline{C_s}^{1q}) = F_s(\underline{C_w}^{1q}, \underline{C_s}^{1q}) = 0$, c'est à dire tel que le dépouillement des expériences soit indépendant du délai t_d .

C'est à l'aide de cette procédure, impliquant la technique d'analyse en fonction du délai, que nous avons entrepris le calcul des coefficients C_s^{1q} se rapportant à nos expériences réalisées sur $HC^{15}N$. Vu que la durée de calcul requise pour la procédure de traitement mise au point est assez importante (une vingtaine d'heures pour une dizaine d'enregistrements à une température particulière, alors que la détermination de C_w , C_s , C_w^{0q} et C_w^{1q} demande environ 45 minutes), nous limiterons notre analyse aux cas intéressants des mélanges avec les gaz polaires (NH_3 , $HC^{14}N$, CH_3F et CH_3Br), l'azote et le xénon comme perturbateurs.

IV-2-2 Exemple d'application

Nous allons voir sur un exemple précis comment à partir de la méthode que nous venons de présenter, il est possible de caractériser l'asymétrie du profil de raie liée à la dépendance des taux de déplacement de fréquence avec la distribution des vitesses moléculaires. Nous présentons dans le tableau (3-4) les valeurs des paramètres de déformation de raie $F_w (C_w^{1q}, C_s^{1q})$ et $F_s (C_w^{1q}, C_s^{1q})$ observés pour trois couples d'essai (C_w^{1q}, C_s^{1q}) différents, dans le cas de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ en présence de CH_3F à 298 Kelvin.

C_w^{1q} (MHz/Torr)	0	5.90	5.90	6.20
C_s^{1q} (MHz/Torr)	0	0	-0.9	-2.22
$F_w (C_w^{1q}, C_s^{1q})$ MHz/Torr/ μ s	-6.99 (19)	-0.41 (8)	-0.38 (8)	0.00 (8)
$F_s (C_w^{1q}, C_s^{1q})$ MHz/Torr/ μ s	1.85 (11)	1.83 (11)	1.09 (11)	0.00 (11)

Tableau (3-4):

Paramètres de déformation de raie dans le cas du couple $HC^{15}N/CH_3F$ à 298 K. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

La valeur de C_w^{1q} utilisée pour cette étude a été choisie égale à celle observée au cours de l'étude de la dépendance en vitesse des taux de relaxation ($C_w^{1q} = 5.90$ MHz/Torr). Pour C_s^{1q} , nous avons utilisé une valeur proche de la valeur calculée théoriquement dans le formalisme

d'Anderson, Tsao-Curnutte et Frost ($(C_s^{1q})_{th} = -0.93$ MHz/Torr, voir le quatrième chapitre). Une fois obtenues les valeurs des fonctions de "rétrécissement" F_w et "d'asymétrie" F_s pour les trois couples considérés, on résout le système des six équations écrites pour ces trois couples (voir éq.(3-14) et (3-15)), ce qui permet d'évaluer les paramètres C_w^{1q} et C_s^{1q} recherchés. Ce calcul donne pour le mélange $HC^{15}N/CH_3F$ à 298 Kelvin:

$$C_w^{1q} = 6.20 \text{ MHz/Torr}$$

$$C_s^{1q} = -2.22 \text{ MHz/Torr}$$

Afin de tester ces résultats, nous avons effectué un ultime calcul sur la base de notre méthode de traitement en utilisant les deux valeurs trouvées de C_w^{1q} et C_s^{1q} (dernière colonne du tableau (3-4)). Ce calcul conduit, comme on s'y attendait, à des valeurs "nulles" de F_w et F_s eu égard aux incertitudes expérimentales et aux précisions de calcul.

Il faut souligner que les paramètres $F_s(0, 0)$, $F_s(\underline{C_w^{1q}}, 0)$ et $F_s(\underline{C_w^{1q}}, \underline{C_s^{1q}})$ sont tous définis à une même précision $\pm \Delta F_s$ en valeur absolue en raison de l'existence de fortes corrélations entre ces observations. Ceci a été généralement noté pour toutes les expériences dépouillées.

IV-2-3 Résultats sur l'acide cyanhydrique

Les figures (3-17) et (3-18) illustrent l'évolution en fonction de la température des paramètres d'asymétrie C_s^{1q} utilisés dans le modèle quadratique de dépendance des taux de relaxation complexe avec les vitesses absolues des molécules actives. Les valeurs reportées sont représentées sur une échelle linéaire suivant les deux axes. Elles ont été obtenues à partir de la procédure décrite ci-dessus. Sur la figure (3-17), nous représentons les résultats concernant les couples de collision $HC^{15}N/Xe$ et $HC^{15}N/N_2$ et sur la figure (3-18) ceux relatifs à $HC^{15}N$ en collision avec les gaz polaires étudiés NH_3 , $HC^{14}N$, CH_3F et CH_3Br . Ces valeurs expérimentales sont toutes de signe opposé à celui du coefficient C_s de déplacement

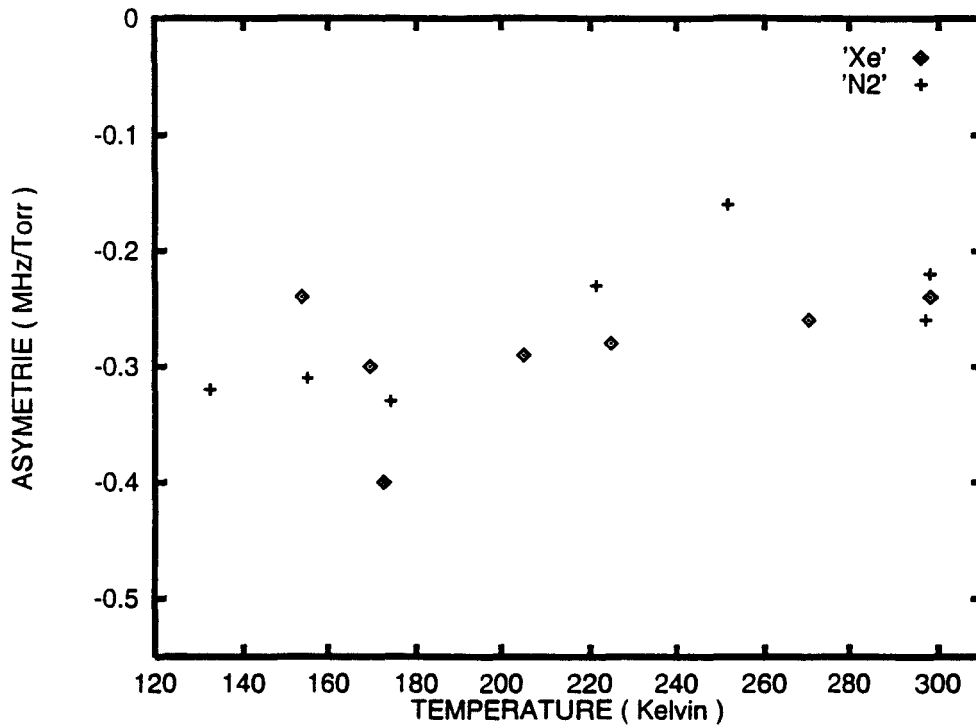


Figure (3-17): Evolution en température des coefficients C_s^{1q} utilisés pour décrire la dépendance en vitesse absolue des taux de déplacement de fréquence pour la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$. Les résultats sont représentés sur une échelle linéaire suivant les deux axes pour les mélanges avec le xénon et l'azote.

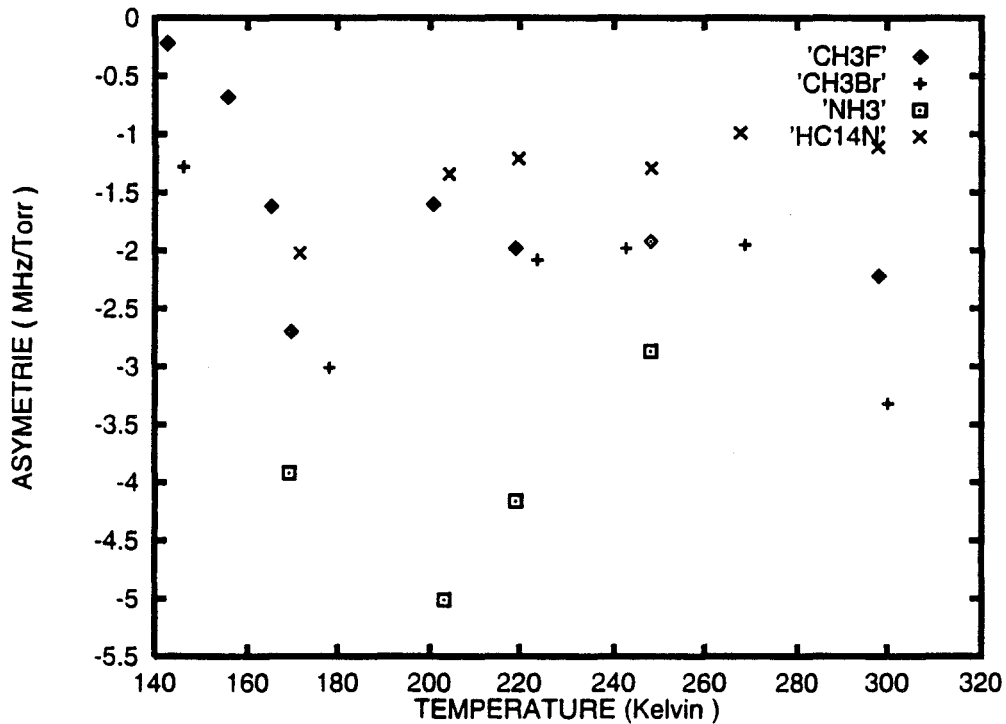


Figure (3-18): Evolution en température des coefficients C_s^{1q} utilisés pour décrire la dépendance en vitesse absolue des taux de déplacement de fréquence pour la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$. Les résultats sont représentés sur une échelle linéaire suivant les deux axes pour les mélanges avec $HC^{14}N$, NH_3 , CH_3F et CH_3Br

de fréquence induit par collision. Ceci était tout à fait attendu dans la mesure où les taux de déplacement de fréquence décroissent avec les vitesses absolues des molécules actives.

Le dépouillement de ces résultats s'est avéré difficile à interpréter vu la dispersion des valeurs expérimentales obtenues. Cependant, malgré cette importante dispersion, due à des raisons incomprises, on peut tenter une estimation de l'asymétrie du profil caractérisée par C_s^{1q} . Nos résultats sont repris dans le tableau (3-5) et comparés aux coefficients moyens de déplacement de fréquence obtenus à 300 Kelvin.

Gaz perturbateur	C_s^{1q} (MHz/Torr)	$C_s^{0q}(T_0)$ (MHz/Torr)
Xe	-0.25 à -0.35	0.16 (2)
N ₂	-0.2 à -0.35	0.10 (2)
NH ₃	-2.5 à -5	10.01 (12)
HC ¹⁴ N	-1 à -1.5	1.29 (9)
CH ₃ F	-1.5 à -2.5	7.65 (11)
CH ₃ Br	-2 à -3.5	4.81 (6)

Tableau (3-5):

Estimation des valeurs expérimentales du paramètre d'asymétrie C_s^{1q} relatif à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC¹⁵N en présence de différents gaz perturbateurs. $C_s^{0q}(T_0)$ est le coefficient moyen de déplacement de fréquence à la température de référence $T_0 = 300$ K.

L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

En raison des difficultés d'interprétation, Nous allons nous limiter à une analyse plutôt qualitative de ce problème d'asymétrie du profil de raie induite par la dépendance en vitesse des taux de déplacement. On s'aperçoit sur la figure (3-17), qui concerne le cas des collisions avec le Xe et N₂, que les valeurs de C_s^{1q} sont en moyenne faibles et même voisines de zéro compte tenu des incertitudes expérimentales. Ce résultat traduit "l'absence" d'asymétrie de forme de raie, liée à la dépendance des taux de déplacement avec les vitesses

moléculaires, dans le cas d'un atome de gaz rare comme le xénon ou d'une molécule diatomique non polaire comme l'azote. D'un autre côté, nous pensons que les valeurs observées de C_s^{1q} dans ces deux cas, pourraient donner une estimation de l'asymétrie éventuelle introduite par le spectromètre.

La figure (3-18), qui concerne des partenaires polaires, met en évidence un effet très net qui peut être interprété de façon qualitative en considérant le rôle fondamental des masses des molécules partenaires et du type d'interaction collisionnelle. On remarque que le taux d'asymétrie C_s^{1q} est plus grand lorsque le partenaire de collision, plus léger comparé à l'absorbeur, induit de forts déplacements de fréquence de raie. C'est précisément le cas de $HC^{15}N$ en collision avec l'ammoniac où la corrélation entre le taux de déplacement et la vitesse absolue des molécules actives est très forte. Quoique les masses de $HC^{15}N$ et $HC^{14}N$ soient comparables, l'effet est plus modeste en raison de la faible valeur du déplacement de fréquence observé pour le couple $HC^{15}N/HC^{14}N$. Enfin, les coefficients C_s^{1q} observés dans le cas de CH_3F et CH_3Br sont en général de valeurs comparables. La dispersion des résultats expérimentaux ne permet pas une conclusion claire quant au comportement de C_s^{1q} en fonction de la température. Vraisemblablement, ce paramètre présente une évolution qui reste légère avec la température.

IV-2-4 Commentaire sur la précision

La principale source d'erreur sur l'ensemble de ces résultats est la présence de bruit inhérent aux signaux observés de précession optique. Cette erreur est difficilement quantifiable, mais nous estimons, à partir d'un raisonnement simplifié, que la précision relative de nos valeurs expérimentales du coefficient C_s^{1q} est de l'ordre de celle des paramètres $F_s(0, 0) = \frac{dC_s(t_d)}{dt_d}$ obtenus à partir de l'analyse du signal en fonction du délai dans le modèle de la relaxation complexe indépendante de la vitesse. Notons que pour une valeur d'essai de C_s^{1q} nulle, le paramètre $F_s(0, 0)$ est défini à $\pm \Delta F_s$ en valeur absolue. De plus, pour la valeur expérimentale réelle de C_s^{1q} , le traitement des expériences conduit à un

taux de déplacement de fréquence “invariant” en fonction du délai et plus précisément à un paramètre F_s (C_w^{1q}, C_s^{1q}) nul à $\pm \Delta F_s$ près. La précision relative de C_s^{1q} , qui peut être estimée à $\frac{\Delta F_s}{F_s}$, dépend bien évidemment des conditions de l'expérience et en particulier de la température et de la nature du gaz tampon considéré. Elle est en général de $\approx 5\%$ et atteint dans le pire des cas 10 à 15%.

V- Etudes réalisées sur le fluorure de méthyle

Nous exposons brièvement quelques résultats obtenus sur CH_3F dans le cadre de la collaboration entre les laboratoires de Kiel (Allemagne) et de Lille.

Nicolaisen {1993}, Rohart et al. {1994} ont étudié le rôle de la distribution des vitesses moléculaires sur la partie réelle de la relaxation collisionnelle de la transition $J=1 \rightarrow 2$, $K=1$ de CH_3F , induite par des perturbateurs atomiques (He, Ar, Xe) et diatomiques non polaires (H_2 , D_2 , N_2 , O_2). Ces auteurs ont observé des formes de raie différentes du simple profil de Voigt, un effet lié à la dépendance en vitesse des taux de relaxation mais également aux changements de vitesses induits par collisions. De plus, ils ont rapporté les valeurs expérimentales des coefficients de relaxation $C_w(T_0)$, $C_w^{0q}(T_0)$ et $C_w^{1q}(T_0)$, où $T_0 = 300$ K, et des exposants de dépendance en température associés α , α_{0q} et α_{1q} .

Ellendt {1993} et Kaghat {1992} se sont intéressés à l'élargissement et au déplacement de fréquence de la $J=1 \rightarrow 2$, $K=1$ de CH_3F en collision avec des perturbateurs polaires (NH_3 , CH_3F , CH_3Br). Les mesures relatives aux taux de relaxation, présentées dans la thèse de Ellendt {1993} ont été interprétées en utilisant les modèles de dépendance linéaire en vitesse relative ou en vitesse absolue (voir § III-2-3 du premier chapitre). L'ensemble de ces données expérimentales a été réanalysé en utilisant le modèle quadratique de dépendance en vitesse absolue. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (3-6).

Gaz tampon	Relaxation				Déplacement de fréquence	
	C_w^{0q} (T_0) MHz/Torr	α_{0q}	C_w^{1q} (T_0) MHz/Torr	α_{1q}	C_s MHz/Torr	β
NH ₃	23.95 (40)	0.62 (5)	2.07 (47)	1.35 (41)	2.50 (12)	1.14 (13)
CH ₃ F	18.17 (57)	0.80 (13)	-	-	1.08 (4)	1.02 (9)
CH ₃ Br	15.57 (25)	0.98 (4)	5.28 (82)	0.43 (38)	1.57 (8)	1.29 (13)

Tableau (3-6):

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=1 \rightarrow 2$, $K=1$ de CH₃F. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

Une dépendance des taux de déplacement de fréquence avec la vitesse, dans le cas de CH₃F, est mise en évidence sur la figure (3-19) où, pour l'hélium, le xénon et l'ammoniac comme partenaires de collision, le paramètre moyen de déplacement C_s est représenté en fonction de délai t_d correspondant à la partie du signal qui a été omise dans les ajustements. On constate que le taux de déplacement de fréquence augmente avec le délai dans le cas de l'ammoniac, une molécule polaire de masse plus faible que celle de CH₃F. Ce résultat est en accord avec les arguments théoriques présentés au premier chapitre.

Les valeurs expérimentales précises du paramètre d'asymétrie C_s^{1q} ont été inaccessibles à partir de la procédure de traitement détaillée dans le paragraphe IV-2-1, en raison de l'insuffisance du rapport signal/bruit (≈ 100) dans les expériences réalisées sur CH₃F.

Les données expérimentales relatives à CH₃F seront reprises dans le quatrième chapitre et comparées avec des calculs théoriques prenant en compte la distribution des vitesses moléculaires.

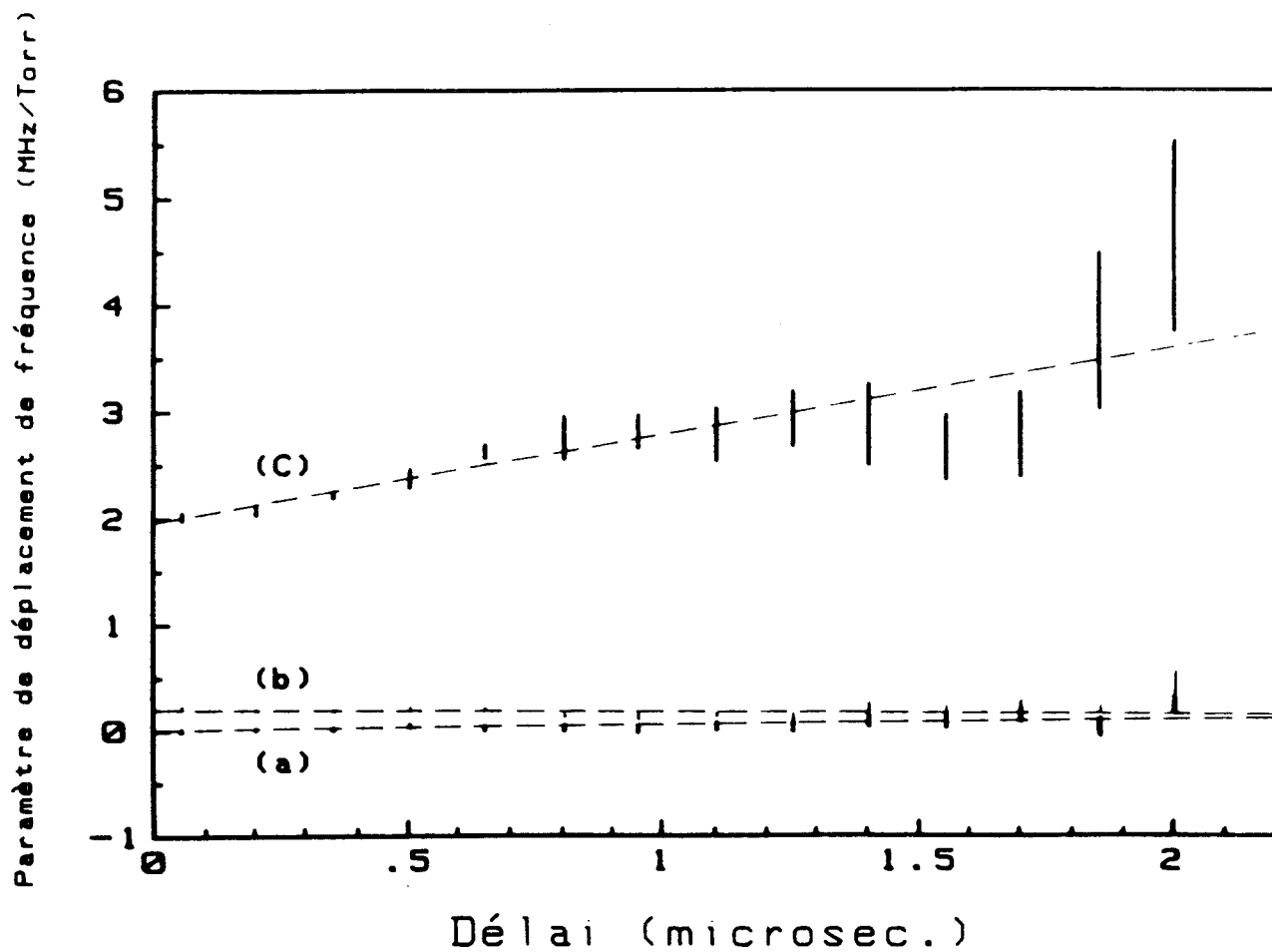


Figure (3-19): Evidence expérimentale sur la transition $J,K=1,1 \rightarrow 2,1$ de CH_3F de la dépendance des déplacements de fréquence de raie avec les vitesses moléculaires. Le paramètre moyen de déplacement de fréquence C_s obtenu dans un modèle de relaxation complexe indépendante de la vitesse est tracé en fonction du délai t_d . (a) Mélange $\text{CH}_3\text{F}/\text{Xe}$ à 293 K. (b) $\text{CH}_3\text{F}/\text{He}$ à 293 K. (c) $\text{CH}_3\text{F}/\text{NH}_3$ à 293 K.

VI-La dépendance en vitesse contribue-t-elle seule au rétrécissement observé?

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail une analyse quantitative des mesures expérimentales réalisées sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ à 86 GHz de HC^{15}N . En particulier, nous avons rapporté les résultats expérimentaux concernant les paramètres moyens d'élargissement C_w et de déplacement de fréquence C_s qui caractérisent l'évolution avec la pression des taux moyens de relaxation et de déplacement de fréquence induits par collision. L'étude de la dépendance en température de ces coefficients constitue un outil précieux pour comprendre les effets de corrélation entre les vitesses moléculaires et les mécanismes d'interactions collisionnelles des couples de molécules. Rappelons que la variation de ces coefficients avec la température a été analysée en utilisant les lois empiriques (3-5) et (3-6). A partir des mesures des exposants de dépendance en température α et β , nous pouvons caractériser la dépendance de l'énergie potentielle d'interaction par rapport à la distance intermoléculaire et évaluer les coefficients de dépendance en vitesse relative introduits dans les lois suggérées par Berman {1972} et Pickett {1980} (voir éq.1-27). L'ensemble de ces relations est rappelé dans le tableau suivant:

Dépendance en température α et β	Potentiel d'interaction $V \propto r^{-p}$ p	Modèle (BP) $\gamma(v_r) \propto v_r^n$ n	Modèle (BP) $\eta(v_r) \propto v_r^m$ m
$C_w(T) \propto T^{-\alpha}$	$p = \frac{2\alpha+1}{2\alpha-1}$	$n = 2(1-\alpha)$	-
$C_s(T) \propto T^{-\beta}$	$p = \frac{2\beta+1}{2\beta-2}$	-	$m = 2(1-\beta)$

Ainsi, à partir des résultats expérimentaux relatifs à un couple de collision particulier, caractérisé par le rapport λ des masses des molécules partenaires et les paramètres n et m de dépendance en vitesse relative, nous calculons les rapports γ_{1q}/γ_{0q} des paramètres de relaxation et η_{1q}/η_{0q} de ceux de déplacement de fréquence en ajustant les taux évalués numériquement dans l'approche de Berman-Pickett par la forme empirique quadratique.

Nous rappelons ici que, l'étude générale de l'évolution de ces rapports en fonction du rapport des masses pour différents types de potentiel d'interaction, a été réalisée dans le premier chapitre (voir les figures (1-5) et (1-6)).

Les tableaux (3-7) et (3-8) regroupent les résultats correspondant à la relaxation collisionnelle de HC^{15}N et CH_3F pour l'ensemble des gaz étrangers étudiés. Il est également reporté pour comparaison les valeurs expérimentales du rapport $C_w^{1q}(T_0)/C_w^{0q}(T_0)$ pour ces mêmes partenaires de collision. Les résultats relatifs aux déplacements de fréquence induits sur HC^{15}N sont présentés dans le tableau (3-9) seulement pour les perturbateurs polaires, les effets étant trop faibles pour les gaz atomiques et diatomiques.

Notons que dans le cas du couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$, nos mesures en fonction de la température donnent un paramètre $\alpha=0.46$ (2) qui avoisine la valeur théorique $\alpha=0.5$ associée à une interaction type sphère dure (voir tableau (1-3)). Cette valeur expérimentale conduit à un exposant de dépendance en vitesse relative supérieur à 1 ($n=1.08$), ce qui est incompatible avec le modèle de Berman-Pickett. Les calculs relatifs à ce couple de collision ont été alors réalisés avec une valeur de $\alpha=0.5$ ce qui correspond à $n=1$.

Dans le cas des mélanges $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{HC}^{14}\text{N}$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{Br}$, les exposants α de dépendance en température, obtenus expérimentalement avec une bonne précision (1 à 2% en valeur relative), sont supérieurs à la valeur théorique $\alpha=1$ correspondant à une interaction dipôle-dipôle (voir tableau (1-3)). Les paramètres n prennent alors des valeurs négatives et le modèle de Berman-Pickett apparaît mal adapté pour décrire l'évolution des taux de relaxation avec les vitesses relatives des partenaires de collision.

A partir des résultats reportés dans les tableaux (3-7) et (3-8), il apparaît que pour pratiquement l'ensemble des mélanges considérés, Les rapports γ_{1q}/γ_{0q} prédits à partir de la dépendance en température de C_w sont inférieurs à ceux observés expérimentalement. Ce désaccord suggère clairement que la modélisation des interactions introduite par Berman et

Gaz tampon	m_b/m_a	$T^{-\alpha}$ α	$\frac{v_r^n}{n}$	r^{-p} p	γ_{1q}/γ_{0q}	C_w^{1q}/C_w^{0q}	C_w^{0q} MHZ/ Torr
He	0.143	0.46 *	1	∞	0.043	0.059	1.88
Ne	0.720	0.80	0.40	4.33	0.063	0.106	1.99
Ar	1.425	0.78	0.44	4.57	0.103	0.201	2.99
Kr	2.990	0.78	0.44	4.57	0.136	0.303	3.07
Xe	4.685	0.78	0.44	4.57	0.151	0.349	3.38
H ₂	0.072	0.70	0.60	6.00	0.014	0.004	5.10
D ₂	0.144	0.65	0.70	7.67	0.031	0.031	4.48
N ₂	0.999	0.80	0.40	4.33	0.077	0.114	5.96
O ₂	1.142	0.76	0.48	4.85	0.100	0.164	3.42
NH ₃	0.608	0.63	0.74	8.69	0.105	0.109	43.51
HC ¹⁴ N	0.964	1.18	-0.36	2.47	-0.068	0.188	21.12
CH ₃ F	1.214	0.79	0.42	4.45	0.090	0.219	27.60
CH ₃ Br	3.388	1.11	-0.22	2.64	-0.068	0.375	26.02

Tableau (3-7)

Elargissement de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC¹⁵N en présence des différents gaz perturbateurs. Les exposants α de dépendance en température de l'élargissement moyen $C_w(T)$ ($C_w(T) \propto T^{-\alpha}$) sont obtenus expérimentalement. Les paramètres γ_{0q} et γ_{1q} sont calculés par une procédure de moindres carrés qui ajuste les taux $\gamma_{hyp}(v_a)$ calculés dans le cadre du modèle de Berman et Pickett, par la forme phénoménologique quadratique. Les coefficients C_w^{0q} et C_w^{1q} reportés correspondent aux valeurs expérimentales obtenues à $T_0=300$ Kelvin.

* $\alpha = 0.46$ est la valeur obtenue expérimentalement. En réalité, l'interprétation a été accomplie avec une valeur de $\alpha = 0.5$ correspondant au cas limite des sphères dures (voir texte).

Gaz tampon	m_b/m_a	$T^{-\alpha}$ α	$\frac{n}{v_r}$ n	r^{-P} P	γ_{1q}/γ_{0q}	C_w^{1q}/C_w^{0q}	C_w^{0q} MHZ / Torr
He	0.118	0.64 (a)	0.72	8.14	0.026	0.049 (a)	2.62 (a)
Ar	1.174	0.68 (a)	0.64	6.56	0.149	0.212 (a)	3.16 (a)
Xe	3.858	0.62 (a)	0.76	9.33	0.254	0.337 (a)	3.38 (a)
H ₂	0.059	0.74 (a)	0.52	5.17	0.010	0.021 (a)	5.26 (a)
D ₂	0.118	0.71 (a)	0.58	5.76	0.021	0.022 (a)	4.49 (a)
N ₂	0.823	0.74 (a)	0.52	5.17	0.090	0.133 (a)	4.51 (a)
O ₂	0.940	0.66 (a)	0.68	7.25	0.128	0.164 (a)	3.48 (a)
NH ₃	0.500	0.62 (b)	0.76	9.33	0.094	0.110 (b)	23.61 (b)
CH ₃ Br	2.790	0.98 (b)	0.04	3.08	0.012	0.311 (b)	15.53 (b)

(a) Nicolaisen (1993), Rohart et al. (1994).

(b) Ellendt (1993), Kaghat (1992).

Tableau (3-8)

Elargissement de la transition $J=1 \rightarrow 2$; $K=1$ de CH_3F en présence des différents gaz perturbateurs. Les exposants α de dépendance en température de l'élargissement moyen $C_w(T)$ ($C_w(T) \propto T^{-\alpha}$) sont obtenus expérimentalement. Les paramètres γ_{0q} et γ_{1q} sont calculés par une procédure de moindres carrés qui ajuste les taux $\gamma_{hyp}(v_a)$ calculés dans le cadre du modèle de Berman et Pickett, par la forme phénoménologique quadratique. Les coefficients C_w^{0q} et C_w^{1q} reportés correspondent aux valeurs expérimentales obtenues à $T_0=300$ Kelvin.

Gaz tampon	m_b/m_a	$T^{-\beta}$ β	$\frac{m}{v_r}$ m	r^{-q} q	η_{1q}/η_{0q}	C_s^{1q}/C_s	C_s MHZ/Torr
NH ₃	0.608	1.31	-0.62	5.84	-0.087	-	10.01
HC ¹⁴ N	0.964	0.92	0.16	-17.75	0.03	-0.86	1.29
CH ₃ F	1.214	1.02	-0.04	76	-0.009	-0.29	7.65
CH ₃ Br	3.388	0.54	0.92	-2.26	0.30	-0.69	4.81

Tableau (3-9)

Déplacement de fréquence de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC¹⁵N en présence des différents gaz perturbateurs. Les exposants β de dépendance en température du paramètre moyen de déplacement de fréquence $C_s(T)$ ($C_s(T) \propto T^{-\beta}$) sont obtenus expérimentalement. Les paramètres η_{0q} et η_{1q} sont calculés par une procédure de moindres carrés qui ajuste les taux $\eta_{hyp}(v_2)$ calculés dans le cadre du modèle de Berman et Pickett, par la forme phénoménologique quadratique. Les coefficients C_s et C_s^{1q} reportés correspondent aux valeurs expérimentales obtenues à $T_0=300$ Kelvin.

Pickett est trop simplifiée et/ou des processus autres que la dépendance en vitesse des taux de collision sont mis en jeu dans nos expériences. Le rétrécissement observé des raies, ou la décroissance non exponentielle des signaux d'émission libre, ne peut pas donc être attribué complètement à la dépendance en vitesse des taux de relaxation. Un autre processus de collision tel que le rétrécissement de Dicke induit par les collisions avec changement de vitesse pourrait contribuer partiellement au rétrécissement global de la raie.

A ce stade, l'interprétation de l'ensemble de ces résultats est incomplète. Il est nécessaire d'effectuer des calculs plus rigoureux dans le cadre d'une théorie de collision sophistiquée, ce dont nous accomplirons dans le quatrième chapitre.

Chapitre quatrième

Approche théorique du caractère non Lorentzien des raies élargies par pression

Introduction

Au terme du troisième chapitre, il est apparu clairement que la modélisation des effets de dépendance en vitesse des taux de collision, présentée par Berman et Pickett, est trop simplifiée et ne rend pas compte des résultats expérimentaux. Le but du présent chapitre est d'aller au delà en ayant recours à une interprétation théorique plus élaborée qui devrait permettre de mieux comprendre le(s) mécanisme(s) responsable(s) des écarts observés au profil de Voigt.

Parmi les traitements théoriques les plus importants qui ont été consacrés au problème des élargissements de raies induits par pression, on citera en particulier ceux d'Anderson {1949}, Murphy et Boggs {1967}, Robert et al. {1969}. La théorie d'Anderson a été largement employée dans le domaine micro-onde et infrarouge pour divers couples de molécules. Elle a été détaillée par Tsao et Cumutte {1962} et présentée de façon simplifiée par Birnbaum {1967}. Frost {1976} et Boulet et al. {1976} l'ont étendue au calcul des déplacements de fréquence dans les domaines micro-onde et infrarouge. La forme actuellement la plus élaborée de cette théorie semi-classique est celle proposée par Robert et Bonamy {1979} pour tenir compte de la courbure des trajectoires lors des collisions à courte approche.

Parmi les hypothèses simplificatrices qui sont à la base de ces théories, l'une est celle qui consiste à admettre que la durée de la collision est petite comparée à l'intervalle de temps qui sépare deux collisions. L'influence de la durée finie des chocs sur le calcul du profil spectral a été étudiée par Boulet {1979}. De plus, dans ces travaux, les raies spectrales sont supposées bien résolues, ce qui est le cas des études expérimentales présentées ici. Le cas le plus général d'un profil décrit par des composantes spectrales entre lesquelles existe des effets interférentiels a été mis en forme par Ben-Reuven {1966}.

Pour la plus part, ces théories ont été développées en supposant que, pour toutes les collisions, les molécules partenaires ont la même vitesse relative moyenne. Ceci revient en réalité à négliger la distribution réelle des vitesses relatives des partenaires de collision. Ces

modèles conduisent à un rythme des collisions moléculaires qui suit une loi de Poisson, ce qui entraîne en l'absence d'effet inhomogène une forme Lorentzienne des raies d'absorption.

Dans un premier temps, nous allons rappeler les grandes lignes du formalisme théorique permettant le calcul des largeurs et des déplacements de fréquence de raie induits par collision. Nous présenterons ensuite, pour comparaison avec les résultats expérimentaux, les résultats numériques relatifs aux taux d'élargissement et de déplacement de fréquence induits par pression. Tout d'abord, nous exposerons les résultats obtenus pour les différentes paires de molécules qui font l'objet de notre étude lorsqu'on considère un traitement dans lequel toutes les collisions se produisent à la vitesse relative moyenne. Ensuite, l'accent sera particulièrement mis sur l'évolution des taux de collision en fonction de la vitesse relative des molécules partenaires et la vitesse absolue de la molécule active. Enfin, pour conclure, nous verrons que la déformation observée du profil de raie ne peut pas être liée exclusivement aux effets de corrélation entre les processus collisionnels et les vitesses moléculaires, et qu'en réalité le mécanisme de dépendance en vitesse est couplé à celui du rétrécissement par le mouvement.

I- Formulation théorique de l'élargissement et du déplacement de fréquence induits par pression

I-1 Principe de la méthode d'Anderson Tsao et Curnutte (ATC)

Anderson a formulé une théorie d'impact sur l'élargissement des raies induit par pression, un travail qui reste une référence importante pour interpréter les formes de raies observées. Il a développé son formalisme en utilisant un traitement semi-classique où les degrés de liberté internes associés à la vibration et à la rotation des molécules sont quantifiés, alors que les degrés de liberté externes correspondant au mouvement de translation moléculaire sont traités de manière classique. Cette approximation de la trajectoire classique reste valable tant que la distance d'interaction des forces intermoléculaires est beaucoup plus importante que

la dimension du paquet d'onde associé au mouvement de la molécule (longueur d'onde de De Broglie). Dans ce formalisme, les molécules sont supposées décrire des trajectoires rectilignes à vitesse constante. L'approximation des trajectoires rectilignes est justifiée dans le cas où les collisions efficaces se produisent pour des valeurs du paramètre d'impact grandes devant le paramètre cinétique de collision. Enfin, le modèle utilisé consiste à introduire une approximation d'impact où l'on ne considère que des collisions binaires très brèves et totalement séparées dans le temps. Cette hypothèse est d'autant plus vraie que les pressions de gaz sont suffisamment basses. Elle demeure valide pour la plus part des molécules si la pression est inférieure à $\approx 1 \text{ atm}$ {Townes et Schawlow 1975}.

Dans l'approche ATC, le taux de collision s'exprime directement en terme d'une fonction dite d'interruption, traduisant l'efficacité de la collision pour interrompre plus ou moins le processus radiatif. Cette fonction est développée, grâce à un traitement perturbatif, à l'ordre deux du potentiel d'interaction moléculaire. Une procédure de coupure assure son unitarité aux faibles valeurs du paramètre d'impact pour lesquelles les collisions interrompent complètement le processus d'absorption. Nous allons dans la suite de ce paragraphe, présenter les principales étapes de ce formalisme en reprenant essentiellement le travail de Tsao et Curnutte auquel nous renvoyons le lecteur pour les détails du calcul.

La forme de la raie peut être traitée à partir de l'équation de l'intensité spectrale {Birnbaum 1967}:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \phi(t) \exp[i(\omega_{if} - \omega)t] \quad (4-1)$$

où $\phi(t)$ est la fonction d'auto-corrélation exprimée dans le repère tournant à la fréquence moléculaire ω_{if} (transition i-f). $I(\omega)$ et $\phi(t)$ représentent, respectivement, le profil de raie obtenu en "fréquence résolue" et le signal de précession optique (émission transitoire) qui a lieu lorsqu'on commute l'interaction résonante entre le gaz moléculaire et la radiation incidente.

Nous allons nous intéresser, dans la suite de cette présentation, au cas d'une classe de vitesse relative v_r quelconque du couple constitué de la molécule active et de la molécule tampon.

L'approximation d'impact basée sur le fait que les collisions sont de courtes durées devant le temps moyen entre deux collisions et que les collisions sont uniquement binaires conduit à une fonction de corrélation caractéristique d'un processus de Poisson. Celle-ci se met sous la forme:

$$\phi(t, v_r) = \exp \{-\tilde{\Gamma}(v_r) t\} = \exp \{-n_b(v_r) v_r \tilde{\sigma}(v_r) t\} \quad (4-2)$$

où $n_b(v_r)$ est la densité des molécules perturbatrices, v_r est la vitesse relative des partenaires de collision. $\tilde{\Gamma}(v_r)$ et $\tilde{\sigma}(v_r)$ sont, respectivement, le taux et la section efficace de collision qui sont en général complexes:

$$\tilde{\Gamma}(v_r) = \gamma(v_r) + i\eta(v_r) \quad (4-3)$$

$$\tilde{\sigma}(v_r) = \sigma_r(v_r) + i\sigma_i(v_r) \quad (4-4)$$

où les taux de relaxation $\gamma(v_r)$ et de déplacement de fréquence $\eta(v_r)$ induits par pression s'expriment en terme des parties réelle $\sigma_r(v_r)$ et imaginaire $\sigma_i(v_r)$ de la section efficace de collision:

$$\gamma(v_r) = n_b(v_r) v_r \sigma_r(v_r) \quad (4-5)$$

$$\eta(v_r) = n_b(v_r) v_r \sigma_i(v_r) \quad (4-6)$$

Le calcul de la section efficace de collision nécessite la connaissance d'une section efficace différentielle partielle $S(b, j_2, v_r)$ appelée fonction d'interruption. Cette fonction qui est corrélée à l'état quantique j_2 de la molécule perturbatrice peut être exprimée en termes de

diverses contributions du potentiel intermoléculaire $H_c(t)$ (dipôle-dipôle, dipôle-quadripôle, quadripôle-quadripôle, dispersion, etc.). Quand $S(b, j_2, v_r)$ est connu, les taux relatifs à une classe de vitesse relative v_r sont obtenus en effectuant la moyenne sur tous les niveaux j_2 de la molécule perturbatrice. On a alors* :

$$\tilde{\Gamma}(v_r) = n_b(v_r) v_r \sum_{j_2, k_2} \rho_{j_2} \tilde{\sigma}(j_2, v_r) \quad (4-7)$$

où ρ_{j_2} est le facteur de Boltzmann des molécules perturbatrices, dans l'état rotationnel j_2 , qu'on considère indépendant de la vitesse.

Le taux de collision $\tilde{\Gamma}(v_a)$ de la classe des molécules de vitesse absolue v_a est obtenu en effectuant la moyenne statistique sur toutes les vitesses relatives v_r (voir éq.(1-24)). Les résultats numériques de cette procédure de moyenne seront discutés plus loin pour les divers couples de molécules étudiés.

La section efficace partielle de collision associée au niveau j_2 de la molécule perturbatrice qui se déplace à une vitesse relative v_r est calculée à partir de l'équation:

$$\tilde{\sigma}(j_2, v_r) = \int_0^{+\infty} 2\pi b S(b, j_2, v_r) db \quad (4-8)$$

La fonction $S(b, j_2, v_r)$, qui caractérise l'efficacité d'une collision pour perturber la radiation moléculaire, peut être interprétée comme la probabilité pour que la collision avec une molécule perturbatrice passant à une distance b de la molécule active interrompe la radiation moléculaire. Il découle de cette interprétation que $|S(b, j_2, v_r)|$ ne peut excéder l'unité.

* Afin de ne pas trop alourdir le texte et les différentes expressions mathématiques, le nombre quantique k_2 n'a pas été explicitement inclus dans les notations ρ_{j_2} , $S(b, j_2, v_r)$ et $\tilde{\sigma}(j_2, v_r)$. En fait, ces quantités sont couplées au moment angulaire j_2 et à sa projection k_2 sur l'axe moléculaire.

I-2 Calcul perturbatif de la fonction d'interruption

On considère un système physique constitué d'une molécule active (à laquelle se rapportera désormais l'indice 1) et d'une molécule perturbatrice (indice 2). Nous désignons par H_1 et H_2 les hamiltoniens propres associés à ces deux molécules non perturbées, contenant uniquement leurs coordonnées internes. L'hamiltonien total du système moléculaire plongé dans un champ de radiation peut s'écrire:

$$H(t) = H_1 + H_2 + H_c(t) + H_R + H_{1R} \quad (4-9)$$

où $H_c(t)$ est l'hamiltonien d'interaction, dépendant du temps, entre les molécules 1 et 2, H_R est l'hamiltonien du champ radiatif et H_{1R} est l'hamiltonien d'interaction rayonnement-molécule 1. Les molécules perturbatrices sont supposées sans interaction avec le champ radiatif. Soient $U_0(t)$ et $U_m(t)$ les opérateurs d'évolution associés, respectivement, aux hamiltoniens $H_0=H_1 + H_2$ et $H_m=H_0+H_c(t)$. Nous définissons un opérateur de collision $T(t,b,v_r)$ par:

$$T(t,b,v_r) = U_0^{-1}(t) U_m(t) \quad (4-10)$$

et dont l'équation d'évolution est donnée par:

$$i\hbar \frac{d}{dt} T(t,b,v_r) = \left(U_0^{-1}(t) H_c(t) U_0(t) \right) T(t,b,v_r) \quad (4-11)$$

On démontre alors que la section efficace différentielle partielle $S(b,j_2,v_r)$ peut se mettre sous la forme {Tsao et Curnutte 1962}:

$$S(b,j_2,v_r) = 1 - \sum_{m_i m_f m'_i m'_f M} \sum_{m_2 m'_2 j'_2} \frac{\langle j_f 1 m_f M | j_i m_i \rangle \langle j_f 1 m'_f M | j_i m'_i \rangle}{(2j_i+1)(2j_2+1)} \\ \times \langle j_f m_f j_2 m_2 | T^{-1}(t,b,v_r) | j_i m'_i j'_2 m'_2 \rangle \langle j_i m_i j_2 m_2 | T(t,b,v_r) | j_i m_i j_2 m_2 \rangle \quad (4-12)$$

Les indices i et f désignent les états initial et final de la molécule active, alors que l'état initial de la molécule perturbatrice est indicé par 2. Les états qui interagissent avec les états initiaux par l'intermédiaire du potentiel intermoléculaire sont surmontés d'un prime. $\langle a b \alpha \beta | c \gamma \rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordan et $m_i, m'_i, m_f, m'_f, m_2, m'_2$ sont les nombres quantiques associés aux dégénérescences des niveaux. Enfin la sommation sur M tient compte des orientations possibles du moment dipolaire sur l'axe de quantification.

Le calcul de la fonction d'efficacité de la collision $S(b, j_2, v_r)$ s'obtient à partir de l'hamiltonien total du système. Une méthode de calcul par perturbation, consiste à développer l'opérateur de collision au second ordre en b . On introduit un opérateur P défini par:

$$P = (1/\hbar) \int_{-\infty}^{+\infty} U_0^{-1}(t) H_c(t) U_0(t) dt \quad (4-13)$$

où les bornes d'intégration sont étendues à $\pm\infty$ puisque l'interaction due à la collision devient négligeable lorsque la distance séparant les deux molécules augmente. On considère alors les ordres successifs de $T(t, b, v_r)$ défini précédemment par l'équation (4-10):

$$\text{Ordre 0:} \quad T_0(t, b, v_r) = 1 \quad (4-14)$$

$$\text{Ordre 1:} \quad T_1(t, b, v_r) = (-i/\hbar) \int_{-\infty}^{+\infty} U_0^{-1}(t) H_c(t) U_0(t) dt \quad (4-15)$$

Ordre 2:

$$T_2(t, b, v_r) = -1/\hbar^2 \int_0^t U_0^{-1}(t') H_c(t') U_0(t') dt' \int_0^{t'} U_0^{-1}(t'') H_c(t'') U_0(t'') dt'' \quad (4-16)$$

En substituant ce résultat dans l'équation (4-12), On obtient pour $S(b, j_2, v_r)$ les termes d'ordre zéro $S_0(b, j_2, v_r)$, d'ordre un $S_1(b, j_2, v_r)$ et d'ordre deux $S_2(b, j_2, v_r)$. Les termes d'ordre supérieur sont très difficiles à calculer et vont être négligés.

Ainsi, l'expression approximative de $S(b, j_2, \nu_r)$ s'écrit:

$$S(b, j_2, \nu_r) = S_0(b, j_2, \nu_r) + S_1(b, j_2, \nu_r) + S_2(b, j_2, \nu_r) \quad (4-17)$$

- Le terme d'ordre zéro est nul puisque à l'ordre zéro il n'y a pas d'interaction:

$$S_0(b, j_2, \nu_r) = 0 \quad (4-18)$$

- Le terme d'ordre 1 est imaginaire pur et ne contribue donc qu'au déplacement de fréquence de raie. Il est nul pour des transitions purement rotationnelles.

- Enfin, le terme d'ordre 2 est complexe et contribue au calcul des largeurs et des déplacements de fréquence de raie {Boulet et al. 1976}.

Dans le formalisme proposé initialement par Tsao et Curnutte {1962}, les effets de non commutation de l'hamiltonien d'interaction $H_c(t)$ pris à deux instants différents ont été négligés. Le terme d'ordre deux était purement réel et ne contribuait donc pas au déplacement.

Si l'on suppose que les opérateurs $H_c(t')$ et $H_c(t'')$, qui apparaissent dans l'équation (4-16), commutent quels que soient t' et t'' , la solution de l'équation (4-11) se met alors sous la forme:

$$T(t, b, \nu_r) = \exp \left\{ (1/i\hbar) \int_0^t U_0^{-1}(t') H_c(t') U_0(t') dt' \right\} \quad (4-19)$$

où l'on a supposé que $T(t=0, b, \nu_r)=1$.

Le terme du deuxième ordre de la fonction d'interruption est réel et s'écrit* {Tsao et Curnutte 1962}:

$$\text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r) \right\} = \text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{outer}, i} \right\} + \text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{outer}, f} \right\} + \text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{middle}} \right\} \quad (4-20)$$

avec:

$$\text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{outer}, i} \right\} = \frac{1}{2} \sum_{m_1 m_2} \frac{\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | P^2 | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \quad (4-21)$$

$$\text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{outer}, f} \right\} = \frac{1}{2} \sum_{m_f m_2} \frac{\langle j_f m_f j_2 m_2 | P^2 | j_f m_f j_2 m_2 \rangle}{(2j_f+1)(2j_2+1)} \quad (4-22)$$

$$\begin{aligned} \text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{middle}} \right\} &= \sum_{m_i m_f m'_i m'_f m_2 m'_2 M} \sum_{j'_2} \frac{\langle j_f m_f M | j_f m'_f M \rangle}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \\ &\times \langle j_f m_f j_2 m_2 | P | j_f m'_f j'_2 m'_2 \rangle \langle j_i m'_i j'_2 m'_2 | P | j_i m_i j_2 m_2 \rangle \end{aligned} \quad (4-23)$$

Les éléments de matrice de l'opérateur P sont définis à l'aide des états propres de l'hamiltonien des deux molécules non perturbées par:

$$\langle m | P | n \rangle = (1/i\hbar) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega_{mn} t) \langle m | H_c(r(t)) | n \rangle dt \quad (4-24)$$

où le potentiel intermoléculaire $H_c(r(t))$ est une fonction de la distance intermoléculaire $r(t)$ à l'instant t , et ω_{mn} est la fréquence de transition entre les deux états propres considérés.

* Bien que, à ce stade, $S_2(b, j_2, v_r)$ soit réel, on maintient l'écriture $\text{Re}\{S_2(b, j_2, v_r)\}$ par souci d'homogénéité avec la suite.

Il est important de noter, encore une autre fois, que la théorie d'Anderson, Tsao et Curnutte postulait la commutation de $H_c(t)$ pris à deux instants différents. Il en résulte que le terme d'ordre deux de la fonction d'interruption se restreignait à sa seule partie réelle. En réalité, ce terme est une quantité complexe dont la partie imaginaire contribue au déplacement de fréquence. C'est dans les travaux de Herman {1963} qu'apparaît pour la première fois la prise en compte des effets de non commutation de l'hamiltonien d'interaction.

La section efficace de collision est évaluée à partir de l'équation (4-8). Etant intéressé uniquement à des transitions purement rotationnelles, il vient:

$$\sigma_r(j_2, \nu_r) = \int_0^{+\infty} 2\pi b \operatorname{Re} \left\{ S_2(b, j_2, \nu_r) \right\} db \quad (4-25)$$

$$\sigma_i(j_2, \nu_r) = \int_0^{+\infty} 2\pi b \operatorname{Im} \left\{ S_2(b, j_2, \nu_r) \right\} db \quad (4-26)$$

I-3 Procédure de "cut-off"

Lorsque b tend vers zéro, $|S_2(b, j_2, \nu_r)|$ tend vers l'infini. En tenant compte de la forte réorganisation des états internes de la molécule active lorsque b est petit, les collisions ont alors la propriété d'interrompre complètement la radiation moléculaire: Anderson avait donc introduit un paramètre d'impact critique b_0 déterminé par la condition:

$$\operatorname{Re} \left\{ S_2(b_0, j_2, \nu_r) \right\} = 1 \quad (4-27)$$

Il a supposé ensuite que la partie réelle de la fonction d'efficacité de collision est égale à l'unité et que sa partie imaginaire est nulle pour $b \leq b_0$ {Anderson 1949}. Cette convention généralement admise est le "cut-off" d'Anderson.

Dans le cas général, la fonction d'interruption est complexe, et plusieurs procédures de coupure ont été proposées dans la littérature {Fitz et Marcus 1973 , Jaffe et al. 1964}. Boulet et al. {1976} ont montré que le "cut-off" introduit par Herman et Tipping {1970} est le meilleur critère pour la détermination du paramètre b_0 . Dans cette procédure, b_0 est défini telle que la somme de la contribution réelle et de la valeur absolue de la contribution imaginaire à S_2 est égale à l'unité:

$$\operatorname{Re} \left\{ S_2(b_0, j_2, \nu_r) \right\} + \left| \operatorname{Im} \left\{ S_2(b_0, j_2, \nu_r) \right\} \right| = 1 \quad (4-28)$$

Il vient à partir des équations (4-25) et (4-26) que :

$$\sigma_r(j_2, \nu_r) = \pi b_0^2 + \int_{b_0}^{+\infty} 2\pi b \operatorname{Re} \left\{ S_2(b, j_2, \nu_r) \right\} db \quad (4-29)$$

$$\sigma_i(j_2, \nu_r) = \int_{b_0}^{+\infty} 2\pi b \operatorname{Im} \left\{ S_2(b, j_2, \nu_r) \right\} db \quad (4-30)$$



Le calcul de $S_2(b, j_2, \nu_r)$ peut être effectué si le potentiel intermoléculaire est connu, ce dont nous allons discuter en présentant l'approche de Buckingham {1967}.

II- Calcul pour diverses forces intermoléculaires

II-1 Expression du potentiel intermoléculaire

Dans la formulation la plus générale du problème d'interaction entre une molécule active 1 et une molécule perturbatrice 2, l'hamiltonien d'interaction peut s'écrire sous la forme d'une somme de contributions électrostatique, d'induction, de dispersion et d'échange:

$$H_c = V_{\text{elec}} + V_{\text{ind}} + V_{\text{disp}} + V_{\text{ech}} \quad (4-31)$$

où {Robert et al. 1969}:

$$V_{\text{elec}} = V_{\mu_1\mu_2} + V_{\mu_1\theta_2} + V_{\mu_2\theta_1} + V_{\theta_1\theta_2} \quad (4-32)$$

$$V_{\text{ind}} = V_{\mu_1\alpha_2\mu_1} + V_{\mu_1\alpha_2\theta_1} + V_{\mu_1\gamma_2\mu_1} + V_{\mu_1A_{2//}\mu_1} + V_{\mu_1A_{2\perp}\mu_1} \\ + V_{\mu_2\alpha_1\mu_2} + V_{\mu_2\alpha_1\theta_2} + V_{\mu_2\gamma_1\mu_2} + V_{\mu_2A_{1//}\mu_2} + V_{\mu_2A_{1\perp}\mu_2} \quad (4-33)$$

$$V_{\text{disp}} = V_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} + V_{\alpha_1A_{2//}} + V_{\alpha_1A_{2\perp}} + V_{\alpha_1\gamma_1A_{2//}} + V_{\alpha_1\gamma_1A_{2\perp}} \\ + V_{\alpha_2A_{1//}} + V_{\alpha_2A_{1\perp}} + V_{\alpha_2\gamma_2A_{1//}} + V_{\alpha_2\gamma_2A_{1\perp}} \quad (4-34)$$

Ces trois termes V_{elec} , V_{ind} , V_{disp} décrivent les interactions à longue distance. Ils s'expriment en fonction des moments permanents, des polarisabilités et des paramètres décrivant les distorsions des distributions locales des charges dans les molécules en présence. Les expressions analytiques de ces contributions ont été présentées par Robert et al. {1969}.

Dans les équations (4-32) à (4-34), μ_i et θ_i sont, respectivement, le moment dipolaire et le moment quadripolaire de la molécule i . La définition du moment quadripolaire retenue ici est celle de Buckingham {1967}. α_i et γ_i sont, respectivement, la polarisabilité moyenne et l'anisotropie de polarisabilité, $A_{i//}$ et $A_{i\perp}$ sont les composantes parallèle et perpendiculaire par rapport à l'axe internucléaire du tenseur A_i qui décrit la distribution de la polarisabilité dans la molécule. Tous les termes de dispersion et d'induction faisant intervenir les composantes $A_{1//}$, $A_{1\perp}$, $A_{2//}$ et $A_{2\perp}$ du tenseur A ne sont pas pris en compte Dans nos calculs théoriques. Ces composantes sont nulles dans le cas des molécules diatomiques non polaires. Elles ne sont pas, à notre connaissance, disponibles dans la littérature pour les gaz polaires étudiés pour lesquels la contribution prédominante à la fonction d'interruption devrait être d'origine électrostatique.

Le potentiel d'échange V_{ech} rend compte des forces répulsives à courtes distances résultant du recouvrement des fonctions d'ondes électroniques des deux molécules. Ne connaissant qu'imparfaitement le détail du nuage électronique, la répulsion intermoléculaire peut être approchée par une expression empirique proposée par Artman et Gordon {1954}:

$$V_{ech} \propto \exp(-r/a) [1 + 3\gamma_1 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{r}_0)^2] \quad (4-35)$$

où r est la distance intermoléculaire, a le rayon d'action des forces d'échange, γ_1 le coefficient d'anisotropie de la polarisabilité, \mathbf{e}_1 le vecteur unitaire de l'ellipsoïde de polarisabilité et \mathbf{r}_0 le vecteur unitaire de l'axe intermoléculaire.

Vue l'importance des interactions à longue distance dues au dipôle important de la molécule active dans les cas qui nous intéressent ($\mu \approx 3$ Debye pour HC^{15}N , ≈ 1.85 Debye pour CH_3F), il nous est possible de négliger le potentiel d'échange dans la suite de ce traitement.

II-2 Calcul explicite de $\text{Re}\{S_2(b, j_2, \nu_r)\}$

Le résultat de la substitution des diverses contributions du potentiel intermoléculaire dans les équations (4-21), (4-22) et (4-23) peut être exprimé en terme de produits d'harmoniques sphériques comme suit {Tsao et Curnutte 1962}:

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | P | j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 \rangle &= \sum_{\beta} \sum_{\ell_1 \ell_2} a_{\beta(k)}^{\ell_1 \ell_2} \\ &\times \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | Y_{\ell_1}^{\ell_1(1)} Y_{\ell_2}^{\ell_2(2)} | j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 \rangle \quad (4-36) \end{aligned}$$

où les $Y_{\ell_i}^{\ell_i(i)}$ sont les harmoniques sphériques dépendant uniquement des coordonnées internes de la molécule i . La sommation est effectuée sur tous les types d'interaction envisagés

qui sont repérés par l'indice β . ℓ_1 et ℓ_2 sont les ordres des harmoniques sphériques relatives à la molécule i . Un type particulier d'interaction est caractérisé par des valeurs particulières de ℓ_1 et ℓ_2 : $\ell_1=\ell_2=1$ pour dipôle-dipôle; $\ell_1=1, \ell_2=2$ pour dipôle-quadripôle; $\ell_1=2, \ell_2=1$ pour quadripôle-dipôle et $\ell_1=\ell_2=2$ pour quadripôle-quadripôle. Pour une interaction particulière, Le coefficient $a_{\beta}(k) \frac{\ell_1 \ell_2}{\ell_1 \ell_2}$ dépend uniquement du paramètre:

$$k = \omega_{mn} b / v_r \quad (4-37)$$

avec

$$\omega_{mn} = (E_m - E_n) / \hbar \quad (4-38)$$

où E_m et E_n correspondent respectivement au niveau d'énergie du hamiltonien non perturbé pour les états $|j_i m_i j_2 m_2\rangle$ et $|j'_i m'_i j'_2 m'_2\rangle$. Le paramètre k , proportionnel au défaut d'énergie interne par la durée caractéristique de la collision, décrit le caractère résonant de la collision.

Les propriétés des harmoniques sphériques des toupies symétriques simplifient grandement le problème. Le calcul de $\text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r) \right\}$ à partir des éléments de matrice de P conduit aux résultats suivants {Tsao et Cornut 1962}:

$$\begin{aligned} \text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{outer}, i} \right\} &= \frac{1}{32\pi^2} \sum_{\beta\beta'} \sum_{j'_1 j'_2} \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell_1 \ell_2} a_{\beta}(k) \frac{\ell_1 \ell_2}{\ell_1 \ell_2} a_{\beta'}(k) \frac{\ell_1 \ell_2}{\ell_1 \ell_2} \\ &\times \left(\langle j_i \ell_1 k_i 0 | j'_i k_i \rangle \right)^2 \left(\langle j_2 \ell_2 k_2 0 | j'_2 k_2 \rangle \right)^2 \end{aligned} \quad (4-39)$$

$\text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{outer}, f} \right\}$ est défini de la même façon en changeant tous les indices i par f .

$$\begin{aligned} \text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{middle}} \right\} &= (-1)^{j_i + j_f} \frac{((2j_i + 1)(2j_f + 1))^{1/2}}{16\pi^2} \\ &\times \sum_{\beta\beta'} \sum_{j'_2} \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell_1 \ell_2} (-1)^{\ell_1 + \ell_1 + \ell_2} \langle j_i \ell_1 k_i 0 | j_i k_i \rangle \langle j_f \ell_1 k_f 0 | j_f k_f \rangle \\ &\times \left(\langle j_2 \ell_2 k_2 0 | j'_2 k_2 \rangle \right)^2 W(j_i j_f j_i j_f | 1 \ell_1) a_{\beta}(k) \frac{\ell_1 \ell_2}{\ell_1 \ell_2} a_{\beta'}(k) \frac{\ell_1 \ell_2}{-\ell_1 - \ell_2} \end{aligned} \quad (4-40)$$

Les expressions (4-39) et (4-40) font intervenir une sommation sur β' pour tenir compte de l'éventuelle apparition de termes croisés {Robert et al. 1969}. Les paramètres k_i , k_f et k_2 correspondent au nombre quantique k habituel pour des toupies symétriques. $W(j_i j_f j_i j_f | 1 k_1)$ est un coefficient de Racah {Racah 1942, Biedenharn et al. 1952}.

En considérant les équations (4-20), (4-39) et (4-40), on peut donc écrire $\text{Re}\{S_2(b, j_2, v_r)\}$ sous la forme:

$$\text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r) \right\} = \sum_{k_1 k_2 \beta \beta'} \text{Re} \left\{ k_1 k_2 S_{2\beta}^{\beta'}(b, j_2, v_r) \right\} \quad (4-41)$$

Les différentes fonctions $k_1 k_2 S_{2\beta}^{\beta'}(b, j_2, v_r)$ ont été calculées et répertoriées par Robert et al. {1969}. Il est important de noter que ces contributions sont purement additives, seulement si le développement de ces termes en harmoniques sphériques ne contient pas de produit de même ordre, c'est-à-dire du type $Y_{\ell_1}^{k_1}(1) Y_{\ell_2}^{k_2}(2)$ avec $k_1 = k_2$. En effet des termes croisés peuvent apparaître provenant de la non additivité des différents types d'interaction {Robert et al. 1969}.

Dans ce travail, nous utilisons dans le cadre du formalisme d'Anderson, Tsao et Curnutte les contributions électrostatiques ($\mu_1 \mu_2$, $\mu_1 \theta_2$, $\theta_1 \mu_2$, $\theta_1 \theta_2$), d'induction et de dispersion. A titre d'exemple, citons la contribution dipôle-dipôle à la partie réelle de la fonction d'interruption dans le cas de deux molécules linéaires. Cette contribution peut se mettre sous une forme particulièrement simple à partir des coefficients de Clebsch-Gordan et d'une fonction de résonance $f_1(k)$ où le paramètre k est défini par l'équation (4-37):

$$\begin{aligned} \text{Re} \left\{ {}^{1,1} S_{2\text{outer},i} \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 \mu_2} (b, j_2, v_r) \right\} &= \left(\frac{4}{9} \right) \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar v_r} \right)^2 \frac{1}{b^4} \\ &\times \sum_{j'_1} \sum_{j'_2} (\langle j_i 100 | j'_1 0 \rangle)^2 (\langle j_2 100 | j'_2 0 \rangle)^2 f_1(k) \end{aligned} \quad (4-42)$$

$$\begin{aligned} \text{Re} \left\{ {}^{1,1}S_{2\text{outer},f} \frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1\mu_2} (b, j_2, v_r) \right\} &= \left(\frac{4}{9} \right) \left(\frac{\mu_1\mu_2}{\hbar v_r} \right)^2 \frac{1}{b^4} \\ &\times \sum_{j'_f} \sum_{j'_2} (\langle j'_f 100 | j'_f 0 \rangle)^2 (\langle j'_2 100 | j'_2 0 \rangle)^2 f_1(k) \end{aligned} \quad (4-43)$$

$$\text{Re} \left\{ {}^{1,1}S_{2\text{middle}} \frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1\mu_2} (b, j_2, v_r) \right\} = 0 \quad (4-44)$$

avec $f_1(k) = \frac{k^4}{4} (4 K_1^2 + K_2^2 + 3 K_0^2)$

où dans cette expression, les $K_n(k)$ sont les fonctions de Bessel modifiées {Abramowitz et Stegun 1970}.

Ce procédé peut être généralisé à tous les types d'interaction et $\text{Re}\{S_2(b, j_2, v_r)\}$ peut s'écrire comme une somme de termes de la forme:

$$\begin{aligned} \text{Re} \left\{ S_2^{(\beta)}(b, j_2, v_r) \right\} &= \frac{A_\beta}{b^s} \times \\ &\left\{ \sum_{j'_i} \sum_{j'_2} C_{j'_i}^{\ell_1} C_{j'_2}^{\ell_2} f_\beta(k) + \sum_{j'_f} \sum_{j'_2} C_{j'_f}^{\ell_1} C_{j'_2}^{\ell_2} f_\beta(k) + D \sum_{j'_2} C_{j'_2}^{\ell_2} f_\beta(k) \right\} \end{aligned} \quad (4-45)$$

où $C_{j'}^{\ell} = (\langle j \ell 00 | j' 0 \rangle)^2$

et

$$D = (-1)^{j_i + j_f} 2 \left\{ (2j_i + 1) C_{j_i}^2 C_{j_f}^2 \right\}^{1/2} W(j_i j_f j_i j_f | 1 2)$$

W est le coefficient de Racah.

Les termes A_β évoluent en v_r^{-2} et dépendent de la nature du potentiel d'interaction. Leurs expressions analytiques sont données dans l'article de revue de Birnbaum {1967} pour les

interactions d'origine électrostatique, inductive et dispersive. Les valeurs du paramètre s sont reportées dans le tableau suivant pour les différents types d'interaction moléculaire.

Type d'interaction	Potentiel $\propto r^{-p}$ p	$S_2(b) \propto b^{-s}$ s
$\mu \mu$	3	4
$\mu \theta$	4	6
$\theta \theta$	5	8
$\mu \mu_{\text{induit}}$	6	10
sphère dure	∞	∞

Tableau (4-1)

Le premier terme entre crochets dans l'équation (4-45) provient de $\text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{outer}, i} \right\}$, le second de $\text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{outer}, f} \right\}$ et le troisième de $\text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r)_{\text{middle}} \right\}$. Les fonctions de résonance $f_\beta(k)$ (notées $g_\beta(k)$ pour les interactions non électrostatiques) sont évaluées pour k positif en termes de fonctions de Bessel modifiées. Elles sont tabulées dans l'article de Tsao et Curnutte {1962}. La signification physique de $f_\beta(k)$ est assez simple. Cette fonction, égale à 1 pour $k=0$, tend rapidement vers zéro pour k supérieur à quelques unités. Le paramètre k est proportionnel à ω_{mn} qui n'est autre que le bilan d'énergie rotationnelle de la collision. Les collisions pour lesquelles le transfert d'énergie entre la molécule perturbatrice et la molécule active est résonant ou quasi-résonant (collisions résonantes) vont contribuer plus que les autres aux fonctions d'interruption $S_2(b, j_2, v_r)$.

II-3 Calcul explicite de $\text{Im}\{S_2(b, j_2, \nu_r)\}$

Le principe de calcul de la contribution imaginaire d'ordre 2 à la fonction d'interruption est le suivant. Rappelons tout d'abord que pour une transition i-f purement rotationnelle, la contribution d'ordre 1 est nulle de sorte que {Boulet et al. 1976}:

$$\text{Im}\{S_2(b, j_2, \nu_r)\} = \text{Im}\{S_2(b, j_2, \nu_r)_{\text{outer},f}\} - \text{Im}\{S_2(b, j_2, \nu_r)_{\text{outer},i}\} \quad (4-46)$$

En effet, le terme $S_2(b, j_2, \nu_r)_{\text{middle}}$ reste purement réel lorsque l'on introduit la non commutativité du potentiel $H_c(t)$, il en résulte que ce terme contribue uniquement à la largeur de raie.

La partie imaginaire de $S_2(b, j_2, \nu_r)$ liée aux contributions $S_2(b, j_2, \nu_r)_{\text{outer},i}$ et $S_2(b, j_2, \nu_r)_{\text{outer},f}$ se déduit facilement de sa partie réelle en remplaçant les fonctions de résonance $f_\beta(k)$ associées à l'interaction β par des fonctions notées $\text{If}_\beta(k)$ {Boulet et al. 1976}.

Ces fonctions, qui sont réelles, sont couplées par la relation:

$$\text{If}_\beta(k) = (1/\pi) \text{pp} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_\beta(k')}{k-k'} dk' \quad (4-47)$$

où la notation pp signifie la partie principale de Cauchy.

Les fonctions de résonance $\text{If}_\beta(k)$ correspondant aux diverses contributions d'origine électrostatique ($\beta=1,2,3$) ont été évaluées analytiquement par Frost {1976} et tabulées par Boulet et al. {1976}. Elles s'expriment en termes de fonctions de Bessel modifiées $\mathbf{K}_n(k)$ et $\mathbf{I}_n(k)$ {Abramowitz et Stegun 1970}.

A titre d'exemple, donnons l'expression de la contribution dipôle-dipôle à la fonction $\text{Im} \left\{ S_2(b, j_2, \nu_r) \right\}$ dans le cas de deux molécules linéaires:

$$\begin{aligned} \text{Im} \left\{ {}^{1,1}S_{2\text{outer},i} \frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1\mu_2} (b, j_2, \nu_r) \right\} &= \left(\frac{4}{9} \right) \left(\frac{\mu_1\mu_2}{\hbar\nu_r} \right)^2 \frac{1}{b^4} \\ &\times \sum_{j'_i} \sum_{j'_2} (\langle j_i 100 | j'_i 0 \rangle)^2 (\langle j_2 100 | j'_2 0 \rangle)^2 \text{If}_1(k) \end{aligned} \quad (4-48)$$

où k est le paramètre de résonance introduit précédemment (éq.4-37).

L'expression de $\text{Im} \left\{ {}^{1,1}S_{2\text{outer},f} \frac{\mu_1\mu_2}{\mu_1\mu_2} (b, j_2, \nu_r) \right\}$ s'obtient de celle de outer,i en changeant i en f .

La fonction $\text{If}_1(k)$ s'exprime par:

$$\text{If}_1(k) = \pi \frac{k^4}{4} (K_2 I_2 - 4 K_1 I_1 + 3 K_0 I_0)$$

La procédure de calcul qu'on vient de présenter se généralise également à toutes les interactions électrostatiques et la partie imaginaire de la fonction d'interruption peut encore s'écrire comme une somme de termes de la forme (analogue de l'équation (4-45)):

$$\begin{aligned} \text{Im} \left\{ S_2^{(\beta)}(b, j_2, \nu_r) \right\} &= \frac{A_\beta}{b^s} \\ &\times \left\{ \sum_{j'_f} \sum_{j'_2} C_{j'_f}^{\ell_1} C_{j'_2}^{\ell_2} \text{If}_\beta(k) - \sum_{j'_i} \sum_{j'_2} C_{j'_i}^{\ell_1} C_{j'_2}^{\ell_2} \text{If}_\beta(k) \right\} \end{aligned} \quad (4-49)$$

Dans ce travail, le calcul des déplacements de fréquence de raies millimétriques a été effectué en approchant l'énergie potentielle par sa seule partie électrostatique développée en

fonction des moments multipolaires. Nous avons en effet négligé les énergies d'induction et de dispersion pour lesquelles nous ignorons les expressions analytiques des fonctions de résonance. Il est évident que pour des molécules fortement dipolaires (HCN, CH₃F, CH₃Br dans notre étude), c'est l'énergie électrostatique qui va nettement prédominer du fait de sa plus longue portée ($\mu_1\mu_2$ en r^{-3} , $\mu_1\theta_2$ en r^{-4}) alors que le premier terme de dispersion est en r^{-6} et d'amplitude beaucoup plus faible.

II-4 Calcul explicite de la section efficace de collision

Connaissant les parties réelle et imaginaire de $S_2(b, j_2, \nu_r)$, il nous est désormais possible d'obtenir pour un j_2 donné le paramètre de coupure b_0 tel que:

$$\operatorname{Re} \left\{ S_2(b_0, j_2, \nu_r) \right\} + \left| \operatorname{Im} \left\{ S_2(b_0, j_2, \nu_r) \right\} \right| = 1$$

et les sections efficaces partielles d'élargissement et de déplacement de fréquence, c'est-à-dire:

$$\sigma_r(j_2, \nu_r) = \operatorname{Re} \left\{ \tilde{\sigma}(j_2, \nu_r) \right\} \quad \text{et} \quad \sigma_i(j_2, \nu_r) = \operatorname{Im} \left\{ \tilde{\sigma}(j_2, \nu_r) \right\}$$

peuvent être calculées à partir des équations (4-29) et (4-30). Ce calcul fait intervenir les fonctions de résonance "intégrées" $F_\beta(k)$ ($G_\beta(k)$ pour les interactions non électrostatiques) pour l'élargissement et $IF_\beta(k)$ pour les déplacements de fréquence. Ces fonctions de résonance liées aux interactions d'origine électrostatique s'expriment à l'aide des fonctions de Bessel et sont également tabulées {Tsao et Curnutte 1962, Frost 1976, Boulet et al. 1976}.

La section efficace totale de collision est obtenue en effectuant la moyenne sur tous les niveaux possibles de la molécule perturbatrice. On fait alors la somme des différents $\tilde{\sigma}(j_2, \nu_r)$ ($= \sigma_r(j_2, \nu_r) + i \sigma_i(j_2, \nu_r)$) affectés de la distribution de population et le taux de collision est calculé ensuite à partir de la relation (4-7).

Pour illustrer ces développements, nous reprenons le cas de deux molécules linéaires pour l'exemple de l'interaction dipôle-dipôle. A partir des expressions de $\text{Re} \left\{ S_2(b, j_2, v_r) \right\}$ (éq.(4-42) à (4-44)) et $\text{Im} \left\{ S_2(b, j_2, v_r) \right\}$ (éq.(4-46) et (4-48)), en tenant compte de la procédure de coupure de Herman et Tipping {1970}, et après intégration sur le paramètre d'impact b , la contribution dipôle-dipôle aux parties réelle et imaginaire de la section efficace de collision peut s'écrire:

$$\sigma_r(v_r) = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \left\{ \pi b_0^2 \left(1 + \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar v_r} \right)^2 \frac{1}{b_0^4} \times \right. \right. \\ \left. \left. \left[\sum_{j'_i} \sum_{j'_2} \langle j_i 100 j'_i 0 \rangle^2 \langle j_2 100 j'_2 0 \rangle^2 F_1(k_0) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \sum_{j'_f} \sum_{j'_2} \langle j_f 100 j'_f 0 \rangle^2 \langle j_2 100 j'_2 0 \rangle^2 F_1(k_0) \right] \right) \right\} \quad (4-50)$$

$$\sigma_i(v_r) = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \left\{ \pi b_0^2 \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar v_r} \right)^2 \frac{1}{b_0^4} \times \right. \\ \left. \left[\sum_{j'_f} \sum_{j'_2} \langle j_f 100 j'_f 0 \rangle^2 \langle j_2 100 j'_2 0 \rangle^2 IF_1(k_0) - \right. \right. \\ \left. \left. \sum_{j'_i} \sum_{j'_2} \langle j_i 100 j'_i 0 \rangle^2 \langle j_2 100 j'_2 0 \rangle^2 IF_1(k_0) \right] \right\} \quad (4-51)$$

où

$$F_1(k) = K_1^2 + 2k K_1 K_0$$

$$IF_1(k) = \pi k^2 (-K_1 I_1 + 2k K_1 I_0 - 1)$$

et

$k_0 = (b_0/v_r) \omega_{mn}$ est défini de la même façon que k pour la valeur particulière $b=b_0$.

III- Mise en oeuvre de la théorie d'Anderson, Tsao, Curnutte et Frost

III-1 Programme de calcul numérique

Les calculs des paramètres d'élargissement et de déplacement de fréquence induits par pression ont été effectués à l'aide d'un programme écrit en FORTRAN IV et exploité sur ordinateur HP-Appolo série 735. Ce programme a été réalisé à partir d'un programme initial adapté uniquement au cas d'une molécule linéaire interagissant avec des molécules diatomiques non polaires ou des atomes de gaz rares; cette version initiale permet d'obtenir le coefficient d'élargissement collisionnel $C_w(T)$ à la température considérée et pour la classe de vitesse relative moyenne en moins d'une seconde.

De manière à permettre le traitement des collisions dans des mélanges de molécules polaires, il était nécessaire d'incorporer dans le programme le calcul des contributions qui émanent du dipôle de la molécule tampon ($\mu_1\mu_2$ et $\theta_1\mu_2$). En plus, nous avons réadapté le programme au cas général des raies de rotation d'une toupie symétrique subissant des collisions avec des toupies symétriques. Finalement, le programme comporte maintenant le calcul des coefficients de déplacement de fréquence $C_s(T)$ de la transition considérée à partir de l'évaluation de la partie imaginaire de la fonction d'interruption associée à la contribution électrostatique du potentiel intermoléculaire.

Le programme réalisé envisage le calcul des taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par collision pour un ensemble de classes de vitesses relatives v_r . Les calculs de la section efficace partielle complexe $\tilde{\sigma}(j_2, k_2, v_r)$, associée à chaque niveau j_2, k_2 de la molécule perturbatrice, sont alors faits pour des classes de vitesses relatives qui couvrent "entièrement" la distribution de Maxwell-Boltzmann correspondante. La moyenne statistique sur les vitesses relatives pour différentes classes de vitesses absolues de la molécule active

(voir éq. (1-24)) est ensuite effectuée en utilisant la méthode d'intégration de Gauss {Press et al. 1986}.

Le programme est organisé selon les trois parties suivantes:

i/ Partie centrale du programme exécutée pour une classe v_r :

Dans un premier temps, on détermine par dichotomie ou par la méthode de Newton la valeur du paramètre d'impact de coupure b_0 selon le "cut-off" choisi (Anderson ou Herman et Tipping). On calcule ensuite les contributions des paramètres d'impact $b > b_0$ aux parties réelle et imaginaire de la section efficace partielle de collision $\tilde{\sigma}(j_2, v_r)$ liée au niveau j_2 (implicitement j_2, k_2) de la molécule perturbatrice (voir les éq.(4-29) et (4-30)). Finalement, en combinant les sections efficaces partielles $\tilde{\sigma}(j_2, v_r)$ avec les populations relatives des niveaux moléculaires associés (qui dépendent de la température), on obtient les taux d'élargissement et de déplacement de fréquence induits par pression relatifs à la classe moléculaire v_r considérée.

Cette partie fondamentale s'articule autour de sous programmes utilisés pour le calcul des coefficients de Clebsch-Gordan, des fonctions de résonance $f_\beta(k)$, $F_\beta(k)$, $If_\beta(k)$, $IF_\beta(k)$ nécessaires au traitement des interactions d'origine électrostatique et des fonctions de résonance $g_\beta(k)$ et $G_\beta(k)$ utilisées dans le traitement des interactions d'induction et de dispersion.

ii/ La deuxième étape consiste à exécuter la partie centrale pour tout un groupe de classes de vitesses relatives de manière à parcourir la distribution Maxwellienne associée.

iii/ La fin du calcul permet d'obtenir le comportement des taux de relaxation complexe par rapport aux vitesses absolues des molécules actives à partir d'une simple intégration numérique sur toutes les vitesses relatives. Ceci est accompli pour un ensemble de vitesses absolues v_a de façon à parcourir également la distribution de Maxwell-Boltzmann.

III-2 Paramètres moléculaires

L'ensemble des paramètres moléculaires nécessaires au calcul des largeurs et des déplacements de fréquence est donné dans le tableau (4-2). Les valeurs présentées du moment quadripolaire des diverses molécules correspondent à la définition de Buckingham {1967}. Il faut souligner que pour décrire le potentiel d'interaction des couples impliquant CH_3F comme molécule active ou tampon, nous avons supposé que le moment quadripolaire de CH_3F est nul car, à notre connaissance, il n'a pas été mesuré. En raison de l'importance du dipôle des molécules polaires étudiées ici (HC^{14}N , HC^{15}N , CH_3F et CH_3Br), l'interaction prédominante serait l'interaction dipôle-dipôle pour des mélanges où CH_3F se trouve en présence de l'une de ces molécules. Dans le cas du couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$, deux calculs réalisés, le premier avec une valeur nulle du moment quadripolaire de CH_3F , le deuxième avec une valeur égale à celle du moment de CH_3Br , conduisent à un écart entre les taux calculés sur l'intervalle [150-300] Kelvin de l'ordre de 3% en valeur relative.

Les valeurs des paramètres σ_{LJ} et ϵ/k associés à la molécule CH_3F n'étant pas disponibles, nous avons reporté dans la table (4-2) les paramètres du potentiel de Stockmayer qui présentent une légère différence d'interprétation par rapport à ceux du potentiel de Lennard-Jones {Hirschfelder et al. 1954}.

Gaz	A, B cm ⁻¹	μ Debye	θ Debye Å	α Å ³	γ	U_i eV	σ_{LJ} Å	ϵ/k K
He		0	0	0.21 (a)	0	24.481(b)	2.556 (c)	10.22 (c)
Ne		0	0	0.39 (a)	0	21.56 (b)	2.78 (c)	34.9 (c)
Ar		0	0	1.64 (a)	0	15.76 (b)	3.405 (c)	119.8 (c)
Kr		0	0	2.48 (a)	0	14.00 (b)	3.60 (c)	171 (c)
Xe		0	0	4.01 (a)	0	12.13 (b)	4.10 (c)	221 (c)
H ₂	60.84 (e)	0	0.662 (f)	0.79 (c)	0.093 (c)	15.427(d)	2.928 (c)	37.00 (c)
D ₂	30.45 (e)	0	0.649 (f)	0.7749 (c)	0.115 (c)	15.46 (d)	2.928 (c)	37.00 (c)
N ₂	2.01 (e)	0	-1.4 (g)	1.76 (c)	0.176 (c)	15.576(d)	3.698 (c)	95.05 (c)
O ₂	1.4377(m)	0	-0.39 (f)	1.60 (c)	0.239 (n)	12.063(d)	3.46 (c)	118 (c)
HCl ¹⁴ N	1.4782 (j)	3.00 (j)	3.1 (i)	2.59 (c)	0.257 (c)	13.8 (d)	3.630(e)	569.1 (e)
HCl ¹⁵ N	1.4352(h)	2.985 (h)	3.1*	2.59*	0.257*	13.8*	3.630 *	569.1*
CH ₃ F	A=5.182 B=0.851 (j)	1.85 (d)	0***	2.59 (k)	-	12.85 (d)	3.36 (c)**	207(c)**
CH ₃ Br	A=5.082 B=0.3192 (j)	1.81 (d)	3.55 (l)	5.25 (k)	-	10.53 (d)	-	-

Tableau (4-2)

Paramètres utilisés pour le calcul des potentiels intermoléculaires

Notes concernant le tableau (4-2):

- * Les valeurs retenues pour HC^{15}N sont celle de HC^{14}N .
- ** Les valeurs de σ_{LJ} et ϵ/k correspondent ici au potentiel de Stockmayer.
- *** Le quadripôle θ de CH_3F est supposé égal à 0 (voir texte).

Les valeurs des paramètres moléculaires de chacun des gaz étudiés (tableau (4-2)) sont tirées des références bibliographiques suivantes:

- (a) Landolt-Börnstein, 6.aufl., Springer Verlag, Berlin 1950, 1.Band 1.Teil S.211.
- (b) Landolt-Börnstein, 6.aufl., Springer Verlag, Berlin 1950, 1.Band 1.Teil S.401.
- (c) Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., Molecular theory of gases and liquids, J.wiley editor, New York 1954.
- (d) Handbook of chemistry and physics, edited by R.C. Weast, CRC press, 1978.
- (e) Herzberg G., Spectra of diatomic molecules, Van Nostrand (Princeton), 1963.
- (f) Stogryn D.E., Stogryn A.P., Mol. Phys., **11**, 371, 1966.
- (g) Mulder F., Van Dijk G., Van Deravoid A., Adv. Mol. Phys., **39**, 407, 1980.
- (h) Maki A.G., J. Phys.Chem., **45**, 409, 1974.
- (i) Hartford S.L., Allen W.C., Worris C.L., Pearson E.F., Flygare W.M., Chem. Phys.Lett., **18**, 153, 1973.
- (j) Townes C.H., Schawlow A.L., Microwave Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New-York, 1944.
- (k) Boyd R.H., Kesner L., J. Chem. Phys., **72**, 2179, 1980.
- (l) Vanderhart D.L, Flygare W.H., Mol. Phys., **18**, 77, 1970.
- (m) Amano T., Hirota E., J. Mol. Spectrosc., **53**, 346, 1974.
- (n) Labani B., Bonamy J., Robert D., Hartman J.M. et Taine J., J. Chem. Phys., **84**, 4256, 1986.

IV- Interprétation théorique dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse

IV-1 Cas classique: $v_r = \bar{v}_r$

Pour rendre les calculs plus simples, Anderson {1949} suppose que, pour toutes les collisions, les molécules ont la même vitesse relative moyenne donnée par:

$$\bar{v}_r = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et μ la masse réduite des partenaires de collision.

Dans le cadre de cette approximation, dont nous étudions ensuite la validité, l'expression de la fonction de corrélation $\phi(t)$ s'écrit:

$$\phi(t) = \exp \{-n_b \bar{v}_r \tilde{\sigma}(\bar{v}_r) t\} \quad (4-52)$$

avec

$$\tilde{\sigma}(\bar{v}_r) = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \int_0^{+\infty} 2\pi b S(b, j_2, \bar{v}_r) db \quad (4-53)$$

La substitution de (4-52) dans (4-1) conduit à une forme de raie Lorentzienne {Tsao et Curnutte 1962}:

$$I(\omega) = \frac{n_b \bar{v}_r \sigma_r(\bar{v}_r)}{\pi} \frac{1}{\left(\omega - \omega_{if} - n_b \bar{v}_r \sigma_i(\bar{v}_r) \right)^2 + \left(n_b \bar{v}_r \sigma_r(\bar{v}_r) \right)^2} \quad (4-54)$$

où la demi-largeur à mi-hauteur $(\delta\nu)_{\text{coll}}$ et le déplacement de fréquence $(\delta\nu)_s$ s'expriment, respectivement, à partir des parties réelle et imaginaire de la section efficace de collision $\tilde{\sigma}(\bar{\nu}_r)$:

$$(\delta\nu)_{\text{coll}} = \frac{n_b \bar{\nu}_r}{2\pi} \text{Re} \left\{ \tilde{\sigma}(\bar{\nu}_r) \right\} \quad (4-55)$$

$$(\delta\nu)_s = \frac{n_b \bar{\nu}_r}{2\pi} \text{Im} \left\{ \tilde{\sigma}(\bar{\nu}_r) \right\} \quad (4-56)$$

où n_b est le nombre de molécules perturbatrices par unité de volume.

IV-2 Confrontation des résultats théoriques et expérimentaux

Le modèle présenté ci-dessus, et qui est le plus couramment utilisé, a été appliqué à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N et la transition $J=1 \rightarrow 2$, $K=1$ de CH_3F perturbées par l'ensemble des gaz tampons étudiés expérimentalement (à l'exception de NH_3 et H_2O pour lesquels nous ne disposons pas de programme de calcul approprié). Tous les calculs ont été effectués pour un ensemble de valeurs de température réparties dans l'intervalle [150-300] Kelvin de façon à caractériser l'évolution en température des différents paramètres.

IV-2-1 Elargissement collisionnel de l'acide cyanhydrique

Les résultats des calculs effectués dans le cadre du formalisme d'Anderson, Tsao et Curnutte pour les différents gaz tampons sont reportés dans le tableau (4-3). Ils correspondent aux procédures de "cut-off" d'Anderson {1949} et de Herman et Tipping {1970} utilisées pour la détermination du paramètre d'impact de coupure b_0 (voir I-3). Nous reportons également dans ce tableau, à titre de comparaison, les mesures expérimentales déterminées précédemment. $C_w(T_0)$ est le paramètre moyen d'élargissement collisionnel à la température de référence $T_0=300$ Kelvin et α est l'exposant de dépendance en température. Ces deux paramètres sont déterminés par un calcul de moindres carrés qui ajuste les résultats théoriques

Résultats expérimentaux sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N			Critère de "Cut-off": $\text{Re}\{S_2(b_0)\}=1$				Critère de "Cut-off": $\text{Re}\{S_2(b_0)\}+ \text{Im}\{S_2(b_0)\} -1$			
			Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta+$ Dispersion + induction		Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta$		Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta+$ Dispersion + induction		Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta$	
Gaz tampon	$C_w^{\text{exp}}(T_0)$ MHz/Torr	α	$C_w^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	α_{th}	$C_w^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	α_{th}	$C_w^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	α_{th}	$C_w^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	α_{th}
He	1.84 (1)	0.46 (2)	2.06	0.69	-	-	-	-	-	-
Ne	1.93 (1)	0.80 (2)	1.80	0.67	-	-	-	-	-	-
Ar	2.88 (3)	0.78 (2)	2.69	0.63	-	-	-	-	-	-
Kr	2.85 (2)	0.78 (2)	2.84	0.61	-	-	-	-	-	-
Xe	3.15 (4)	0.78 (3)	3.23	0.60	-	-	-	-	-	-
H ₂	5.13 (5)	0.70 (3)	6.30	0.74	5.80	0.66	6.30	0.74	5.80	0.66
D ₂	4.49 (1)	0.65 (1)	5.13	0.71	4.73	0.58	5.13	0.71	4.73	0.58
N ₂	5.92 (4)	0.80 (2)	6.99	0.83	6.96	0.84	6.99	0.84	6.96	0.84
O ₂	3.32 (3)	0.76 (2)	3.46	0.76	3.08	0.83	3.46	0.76	3.08	0.83
HC ¹⁴ N	21.11 (16)	1.18 (2)	25.22	1.09	25.22	1.09	25.44	1.12	25.44	1.12
CH ₃ F	27.74 (29)	0.79 (3)	36.18	0.68	36.17	0.68	36.46	0.73	36.45	0.73
CH ₃ Br	24.92 (19)	1.11 (2)	34.95	0.96	34.95	0.96	35.33	0.99	35.32	0.99

Tableau (4-3): Elargissement collisionnel de HC^{15}N

Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques concernant la transition rotationnelle $J=0 \rightarrow 1$ de la molécule HC^{15}N : $C_w(T_0)$ est le coefficient d'élargissement collisionnel à la température de référence $T_0=300$ K, α est l'exposant de dépendance en température. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

(ou expérimentaux) sur la loi empirique usuelle qui décrit l'évolution en température de $C_w(T)$:

$$C_w(T) = C_w(T_0) (T/T_0)^{-\alpha} \quad (4-57)$$

Les comportements théoriques (trait continu) et expérimentaux (trait discontinu) des paramètres moyens de relaxation en fonction de la température sont illustrés sur la figure (4-1) pour les divers gaz étrangers considérés: l'évolution linéaire obtenue en coordonnées logarithmiques confirme bien la loi donnée par l'équation (4-57) dans le domaine de température étudié.

a/ Elargissement de $HC^{15}N$ induit par les gaz rares

Les atomes de gaz rares existent dans leur état électronique fondamental. Les processus de relaxation de $HC^{15}N$ en présence de ces différents perturbateurs se trouvent gouvernés par les potentiels de dispersion et d'induction alors qu'il n'y a aucune interaction d'origine électrostatique. Les calculs des coefficients d'élargissement ont été effectués en utilisant le "cut-off" d'Anderson.

Les valeurs reportées dans le tableau (4-3) et qui sont relatives à l'exposant α de dépendance en température sont systématiquement plus petites que les valeurs expérimentales pour le néon, l'argon, le krypton et le xénon. Ces écarts (≈ 15 à 25 %) sont peut être liés à la modélisation simplifiée des trajectoires. En fait, le modèle classique d'ATC qui consiste à considérer des trajectoires rectilignes parcourues à vitesse constante n'est justifié que dans la limite où les collisions efficaces se produisent avec un paramètre d'impact b grand comparé à la portée du potentiel ($b \gg \sigma_{LJ}$). Si, par contre, les collisions se produisent avec de faibles valeurs de b ($b < \text{ou} \approx \sigma_{LJ}$), la déviation de la molécule perturbatrice lorsqu'elle passe à proximité de la molécule active devient sensible et l'approche des trajectoires rectilignes n'est alors plus du tout valable. Le tableau (4-4) regroupe les valeurs de la distance de plus courte approche b_0 à 100 et 300 Kelvin. On reporte également pour comparaison les valeurs du diamètre cinétique de collision σ_{LJ} associé à chaque atome perturbateur.

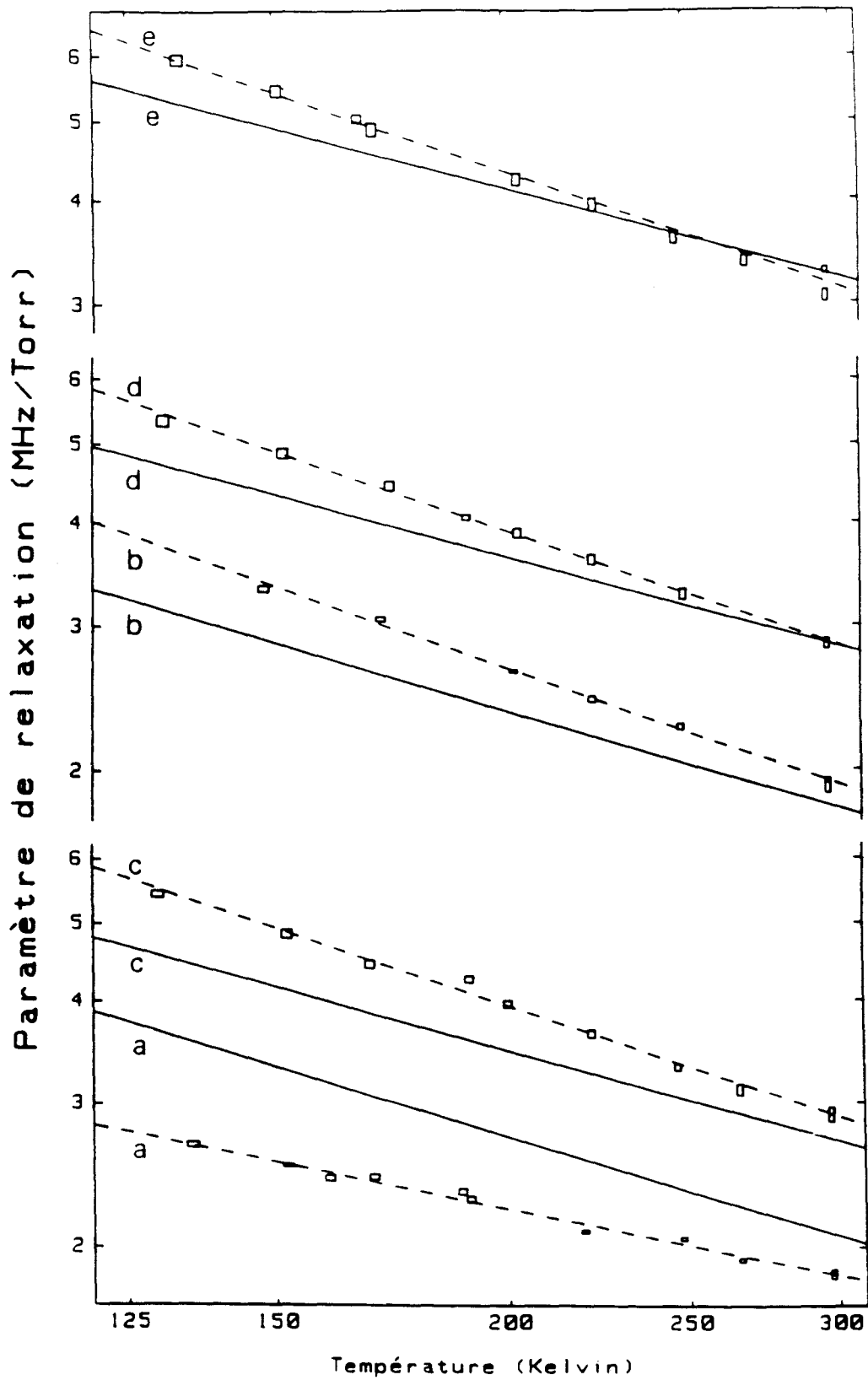


Fig. (4-1-A): Evolution en température des coefficients d'élargissement collisionnel C_w de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse. Résultats expérimentaux (traits discontinus) et théoriques (traits continus) sont représentés sur une double échelle logarithmique pour les mélanges avec: (a) He. (b) Ne. (c) Ar. (d) Kr. (e) Xe.

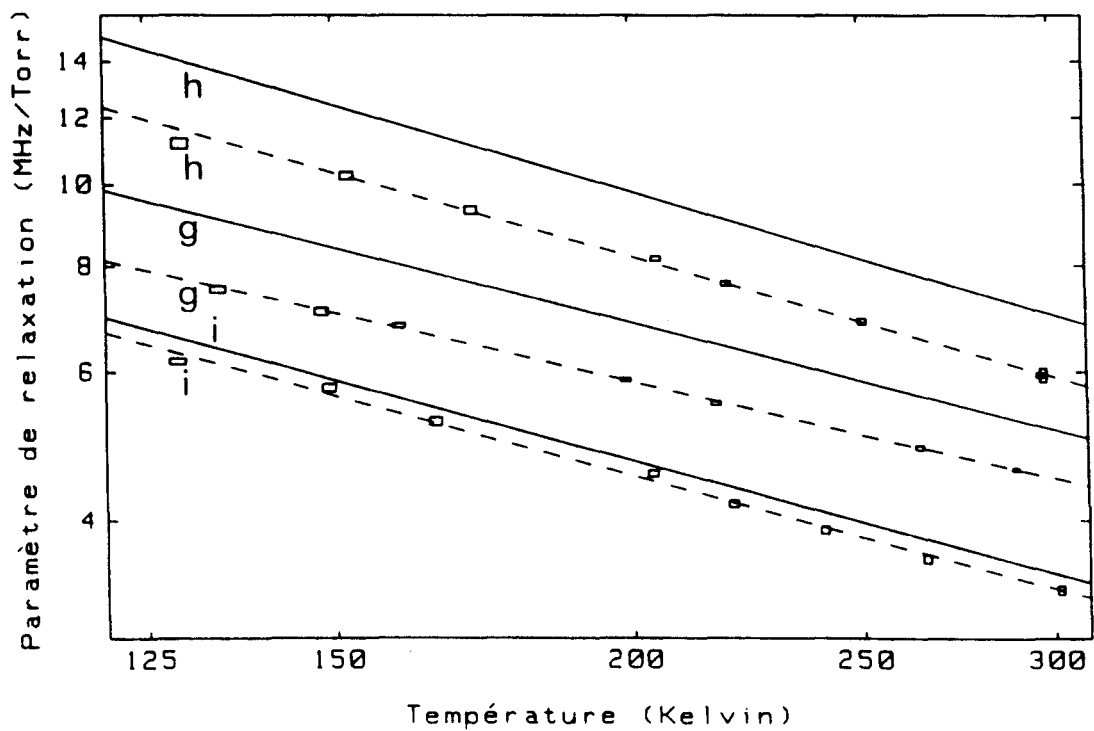
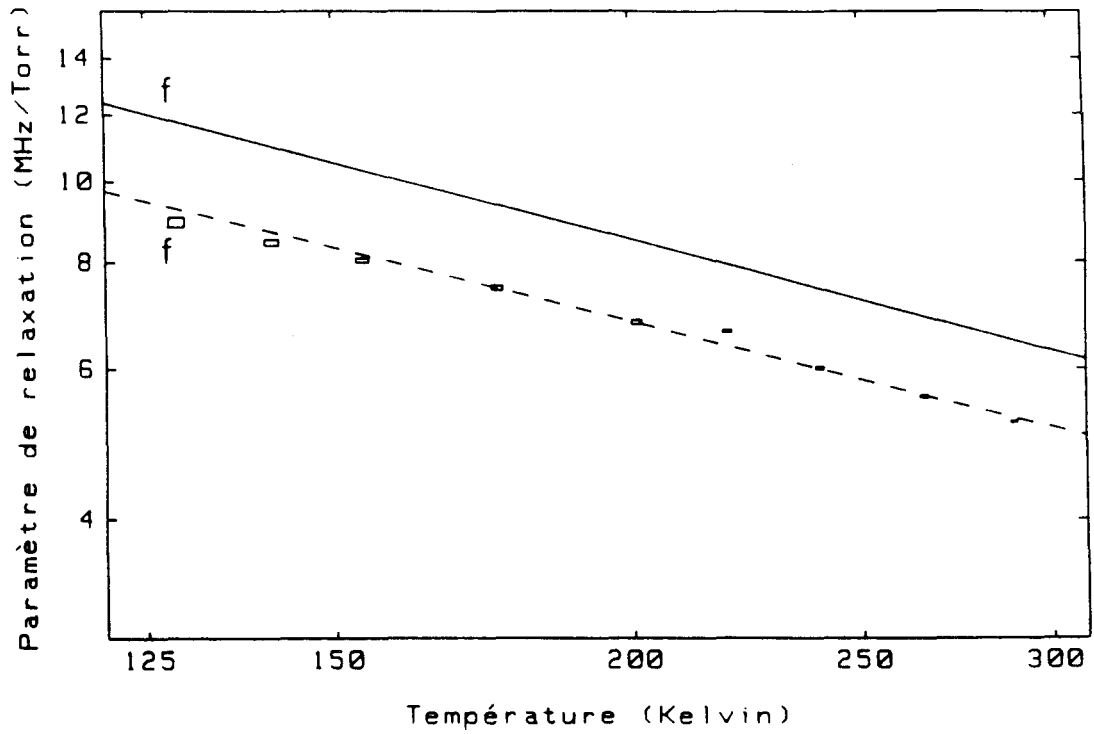


Fig. (4-1-B): Evolution en température des coefficients d'élargissement collisionnel C_w de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse. Résultats expérimentaux (traits discontinus) et théoriques (traits continus) sont représentés sur une double échelle logarithmique pour les mélanges avec: (f) H_2 , (g) D_2 , (h) N_2 , (i) O_2 .

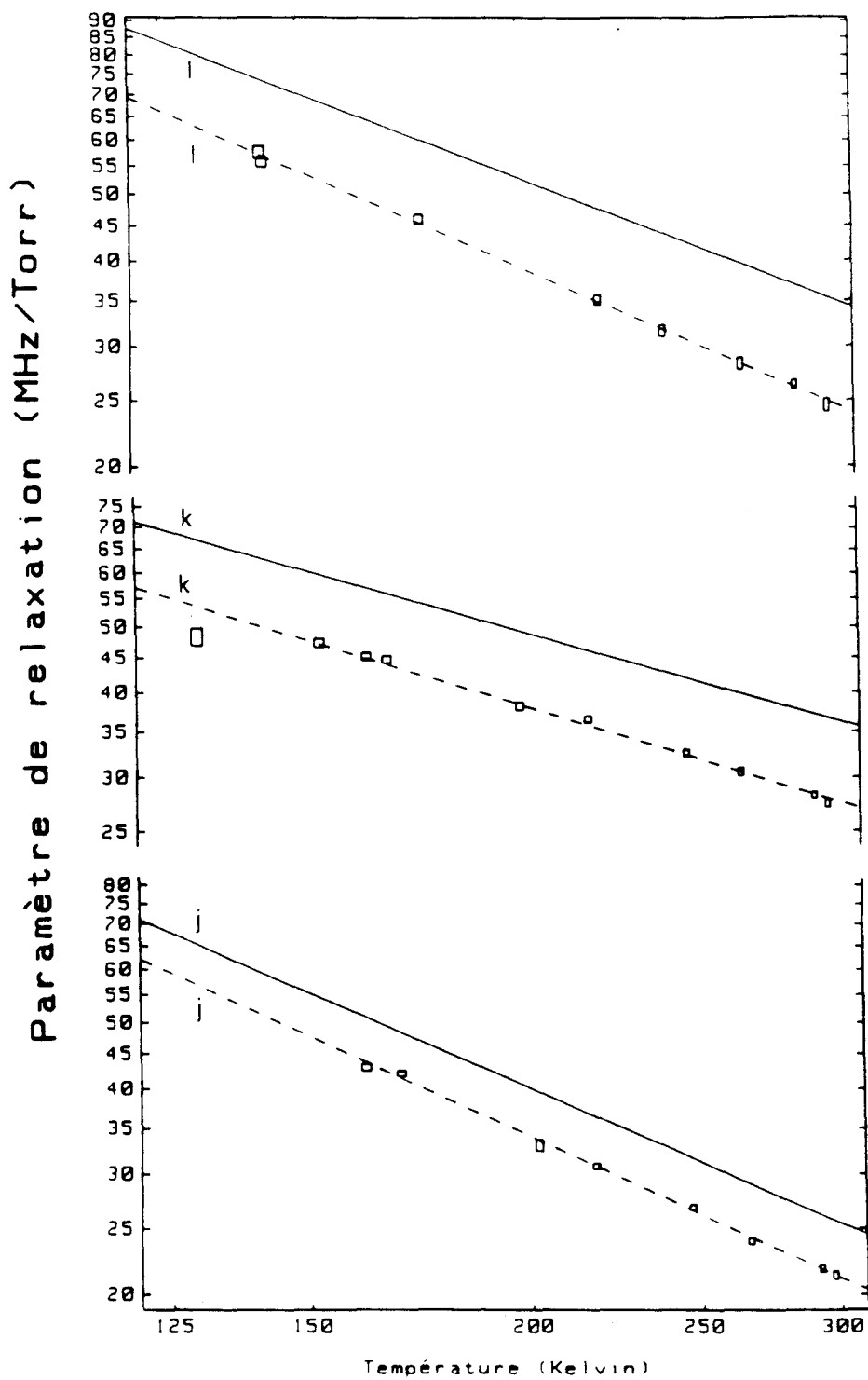


Fig. (4-1-C): Evolution en température des coefficients d'élargissement collisionnel C_w de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse. Résultats expérimentaux (traits discontinus) et théoriques (traits continus) sont représentés sur une double échelle logarithmique pour les mélanges avec: (j) HC^{14}N . (k) CH_3F . (l) CH_3Br .

Gaz perturbateur	100 Kelvin	300 Kelvin	σ_{LJ} (Å)
	b_0 (Å)	b_0 (Å)	
He	3.07	2.78	2.556 (a)
Ne	3.84	3.50	2.78 (a)
Ar	5.02	4.66	3.405 (a)
Kr	5.44	5.12	3.60 (a)
Xe	5.91	5.59	4.10 (a)

Tableau (4-4):

Paramètre d'impact de coupure b_0 associé aux atomes de gaz rares à 100 et 300 K.

(a) Hirschfelder et al. (1954).

Compte tenu du fait que les collisions sont caractérisées par une valeur de b_0 comparable au paramètre de Lennard-Jones σ_{LJ} (tableau (4-4)), l'influence de la courbure des trajectoires devrait être sensible pour l'ensemble des gaz atomiques étudiés. L'approximation des trajectoires rectilignes décrites à vitesse constante commence à être mise en défaut. Il s'avérerait nécessaire dans ce cas d'utiliser un modèle qui présente une description plus réaliste des trajectoires au voisinage des collisions. En effet, Robert et Bonamy (1979) avaient développé un modèle de trajectoire parabolique qui rend mieux compte de l'influence de la courbure pour des collisions à courte approche. Toutefois, comme nous ne disposons pas de programme de calcul dans ce formalisme, nous avons utilisé le formalisme semi-classique d'Anderson pour calculer les coefficients d'élargissement de la transition moléculaire $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ en collision avec les atomes de gaz rares.

Dans le cas de l'hélium, la valeur calculée du paramètre α s'écarte très fortement de celle observée. Cette importante déviation peut être attribuée à l'invalidité de l'approche semi-classique qu'on a utilisé pour calculer les coefficients d'élargissement. En effet, cette formulation n'est en toute rigueur valable que dans le cas de trajectoires moléculaires caractérisées par une distance de courte approche grande vis-à-vis de la longueur d'onde de De Broglie associée au perturbateur. Dans le cas du couple $HC^{15}N/He$, cette longueur d'onde est

relativement grande ($\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ à 100 K) car l'atome d'hélium est très léger. La valeur du paramètre d'impact critique b_0 utilisé dans le "cut-off" d'Anderson, de l'ordre de 3.07 \AA à 100 K, n'est pas très grande devant λ , la théorie semi-classique apparaît alors inadéquate et il faudrait avoir recours à des approches purement quantiques {Green 1975, Palma et Green 1986}.

Les valeurs obtenues pour les coefficients d'élargissement par les atomes de gaz rares sont en bon accord avec l'expérience. Bien que l'hypothèse de la trajectoire classique soit mal appropriée pour la paire $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$, on obtient un accord satisfaisant entre largeur observée et celle calculée sur la base du formalisme ATC. Cette concordance est sans aucun doute fortuite puisque l'utilisation d'un modèle de trajectoire irréaliste (modèle ATC) liée à une description incomplète du potentiel (absence de la partie répulsive) devrait conduire à un désaccord important avec l'expérience.

b/ Elargissement de HC^{15}N induit par les gaz diatomiques

Les molécules étudiées ici (H_2 , D_2 , N_2 et O_2) ne possèdent pas de moment dipolaire permanent et l'interaction électrostatique prédominante est l'interaction dipôle-quadrupôle. Les calculs ont été menés en considérant les contributions des molécules perturbatrices avec des valeurs de j_2 allant jusqu'à $j_{2\text{max}}=10$ pour H_2 et D_2 et 60 pour N_2 et O_2 . Ces contributions sont pondérées par la fonction de partition rotationnelle de Boltzmann et le facteur de spin nucléaire (voir tableau (4-5)).

Molécule perturbatrice	Facteur de spin nucléaire
H_2	$2+(-1)^{j_2+1}$
D_2	$(3+(-1)^{j_2})/2$
N_2	$(3+(-1)^{j_2+1})/2$
O_2	$(1-(-1)^{j_2+1})/2$

Tableau (4-5)

ii/ Couples HC¹⁵N/N₂ et HC¹⁵N/O₂

Dans le cas de l'élargissement de HC¹⁵N induit par N₂, la procédure de coupure d'Anderson conduit à un paramètre d'impact critique assez important ($b_0 \approx 8.00 \text{ \AA}$ à 100 Kelvin et 6.51 \AA à 300 Kelvin) compte tenu de l'importance de l'interaction dipôle-quadrupôle. Ce paramètre de coupure étant bien supérieur au diamètre cinétique de collision ($\sigma_{LJ} \approx 3.7 \text{ \AA}$), l'approximation des trajectoires rectilignes classiques est tout à fait justifiée.

Nous avons examiné l'influence des diverses contributions du potentiel intermoléculaire à l'élargissement collisionnel. L'importance du moment quadrupolaire de N₂ et du moment dipolaire de HC¹⁵N fait intervenir de façon prédominante un terme d'interaction dipôle-quadrupôle, alors que les contributions non électrostatiques d'induction et de dispersion ne modifient pas significativement les coefficients moyens d'élargissement pour une température considérée dans l'intervalle [150-300] Kelvin (voir tableau (4-3)). La valeur observée de $C_w(T_0)$ est en relativement bon accord avec la valeur calculée théoriquement avec toutefois un écart de 15%.

On se souvient qu'un simple calcul approché implique que l'on puisse caractériser la dépendance en température de $C_w(T)$, dans le cas d'une énergie d'interaction en r^{-p} , par un exposant $\alpha = \frac{p+1}{2(p-1)}$ (voir § III-2-1(b) au premier chapitre). Dans le cas de la forte interaction dipôle-quadrupôle ($p=4$) existant entre HC¹⁵N et N₂, on obtient, comme on pouvait s'y attendre, un paramètre d'élargissement $C_w(T)$ proportionnel à $T^{-\alpha}$ avec $\alpha=5/6 \approx 0.83$. Le modèle théorique utilisé rend donc bien compte de l'évolution en température de l'élargissement collisionnel induit par N₂, la théorie ATC étant parfaitement adaptée pour des interactions fortes à longue distance.

Le quadrupôle de O₂ étant nettement plus faible que celui de N₂, les interactions à longue distance entre les deux molécules sont moins fortes et la valeur du paramètre b_0 est plus faible dans le cas de HC¹⁵N/O₂ ($b_0 \approx 5.66 \text{ \AA}$ à 100 Kelvin et 4.88 \AA à 300 Kelvin) que dans le

cas de $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{N}_2$. Compte tenu du fait que cette distance de courte approche n'est plus très grande devant le diamètre cinétique de collision ($\sigma_{\text{LJ}} \approx 3.46 \text{ \AA}$), on peut dans ce cas s'interroger sur la validité du modèle de la trajectoire rectiligne de la théorie ATC.

L'examen du tableau (4-3) montre cependant une excellente concordance entre les résultats théoriques et les données expérimentales pour O_2 en dépit des réserves mises vis-à-vis du modèle de trajectoire utilisé. Compte tenu des remarques émises à propos de la valeur plus faible du moment quadripolaire de O_2 , il est bien logique d'observer une modification assez marquante, contrairement au cas de l'azote, des valeurs calculées de $C_w(T_0)$ et α lorsqu'on rajoute les composantes inductive et dispersive du potentiel d'interaction moléculaire. La prise en compte de ces contributions conduit à un bien meilleur accord entre valeurs calculée et observée de α dans le cas de O_2 , alors qu'elles sont quasiment égales dans le cas de N_2 .

iii/ Couples $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{H}_2$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{D}_2$

Le "cut-off" d'Anderson conduit à un paramètre de coupure b_0 de l'ordre de 4 \AA comparable au diamètre cinétique de collision ($\sigma_{\text{LJ}} \approx 3 \text{ \AA}$). L'hypothèse de la trajectoire rectiligne n'est alors plus légitime, surtout à basse température, et une modélisation plus réaliste des trajectoires serait nécessaire pour mieux rendre compte des processus de relaxation moléculaire {Robert et Bonamy 1979}. Par contre, la longueur d'onde de De Broglie associée au mouvement de la molécule perturbatrice ($\lambda \approx 2.18 \text{ \AA}$ à 100 K, $\approx 1.26 \text{ \AA}$ à 300 K pour H_2 , $\approx 1.54 \text{ \AA}$ à 100 K, $\approx 0.89 \text{ \AA}$ à 300 K pour D_2) reste modeste devant cette même distance de courte approche des trajectoires dans le domaine des hautes températures: la théorie semi-classique, dans laquelle le mouvement de translation relève d'une description par les équations de la mécanique classique, reste alors appropriée pour le calcul des largeurs de raie. En revanche, elle peut se révéler mal adaptée à ce calcul à très basse température particulièrement pour H_2 . Dans ce cas, il faudrait utiliser une approche purement quantique {Green 1975, Palma et Green 1986}. Une telle situation a été mentionnée par Beaky et al. {1995} qui ont réalisé des expériences sur CH_3F perturbé par l'hydrogène et l'hélium jusque 1 Kelvin.

Les coefficients d'élargissement induit par H_2 et D_2 ont été calculés sur l'intervalle [150-300 K] en utilisant le formalisme ATC. Les résultats obtenus (tableau (4-3)) montrent un bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de $C_w(T_0)$ et α malgré une certaine mise en défaut des hypothèses de l'approximation semi-classique à très basse température et de l'approximation de la trajectoire rectiligne. Par ailleurs, l'hydrogène et le deutérium présentent un moment quadripolaire plus faible comparé à celui de l'azote. L'étude des différents termes de l'énergie d'interaction moléculaire révèle que des termes autre que dipôle-quadripôle (quadripôle-quadripôle, induction, dispersion) contribuent de façon non négligeable à l'élargissement collisionnel de la raie considérée. Comme on peut le voir sur le tableau (4-3), la prise en compte de la partie inductive et dispersive du potentiel intermoléculaire modifie de façon significative les coefficients d'élargissement calculés ainsi que les paramètres α de dépendance en température associés.

c/ Elargissement de $HC^{15}N$ induit par les gaz polaires $HC^{14}N$, CH_3F et CH_3Br

L'acide cyanhydrique présente un dipôle μ_1 important; on peut donc s'attendre, pour les divers couples étudiés, à un terme d'interaction $\mu_1\mu_2$ qui domine fortement dans le calcul de la fonction d'interruption. Pour ces mélanges fortement polaires, le paramètre d'impact de coupure b_0 utilisé dans le procédé de "cut-off" d'Anderson ou celui de Herman et Tipping est de l'ordre d'une dizaine d'Angströms. Il est donc grand devant le paramètre de Lennard-Jones σ_{LJ} associé à chaque perturbateur. En d'autres termes, les collisions moléculaires peuvent être décrites par le modèle simple de la trajectoire rectiligne qui est tout à fait valide.

Nous avons retenu pour la sommation sur les états du perturbateur, tous les niveaux correspondant à $j_2 \leq j_{2max} = 60$ et $k_2 \leq j_{2max}$. Les différentes contributions sont pondérées par le facteur de Boltzmann et le facteur de spin nucléaire. Au delà de la valeur $j_2 = j_{2max}$, les niveaux moléculaires sont quasiment dépeuplés et leur population relative peut être négligée.

Afin de tester l'importance des diverses interactions impliquées dans les processus de collision, nous avons d'abord calculé les coefficients d'élargissement $C_w(T_0)$ et de dépendance en température α en ne considérant que les interactions électrostatiques. Nous avons ensuite considéré un potentiel incluant les termes provenant de l'énergie d'induction et de dispersion. On constate à partir des résultats regroupés dans le tableau (4-3) que les largeurs de raie obtenues sont insensibles aux forces non électrostatiques, un résultat tout à fait attendu dans la mesure où, pour ces mélanges polaires, les collisions résonantes auxquelles est attribuée une contribution très importante à la fonction d'interruption sont induites par l'interaction dipôle-dipôle.

D'un autre côté, l'examen du tableau (4-3) révèle que les valeurs calculées des coefficients d'élargissement $C_w(T_0)$ induit par $HC^{14}N$, CH_3F et CH_3Br sont systématiquement plus élevées que les valeurs mesurées, l'écart restant inférieur à 30% en valeur relative quelque soit le "cut-off" utilisé. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de $HC^{14}N$ en collision avec lui même par Lemaire {1995}. Elle avait noté que les valeurs calculées, à partir du formalisme ATC, du coefficient d'auto-élargissement de $HC^{14}N$ sont nettement supérieures aux valeurs mesurées et ceci pour des valeurs de $m=j+1$ comprises entre 1 et 31. Cette tendance est renforcée pour les valeurs de m situées autour de $m=10$ correspondant au niveau le plus peuplé de la distribution de Maxwell-Boltzmann, c'est à dire au maximum d'efficacité de la relaxation. Un calcul mené à partir du formalisme de Robert et Bonamy conduit à des résultats plus proches des mesures sur l'ensemble des valeurs de m étudiées {Lemaire 1995}.

La comparaison de nos valeurs expérimentales relatives aux exposants α avec les valeurs prédites par le formalisme ATC (voir tableau (4-3)) montre un excellent accord qui est encore amélioré lorsqu'on utilise le "cut-off" de Herman et Tipping. Dans le cas de tels couples, cette procédure de coupure permet une meilleur approche du comportement limite de $S_2(b, j_2, \bar{v}_r)$ par rapport à celle d'Anderson. Signalons que, dans le cas du mélange $HC^{15}N/CH_3F$, les valeurs calculée et observée du paramètre α sont inférieures à 1, ce qui est probablement lié à la structure des niveaux présentée par CH_3F . Une valeur de α inférieure à 1

à été également observée pour l'ammoniac ($\alpha=0.63$ (6), voir 3^{ième} chapitre). Enfin, le calcul rend bien compte de la valeur expérimentale de α bien que le moment quadripolaire de CH_3F est choisi nul.

d/ Influence du "cut-off"

Il est évident que l'importance de la contribution imaginaire d'ordre deux à la fonction d'interruption dépend de l'énergie d'interaction entre les deux molécules en collision. Cette contribution ne prend de proportions relativement importantes que lorsque l'interaction dipôle-dipôle est prépondérante. Ceci a été confirmé par les résultats de mesure des déplacements de fréquence dans les mélanges avec les gaz diatomiques non polaires et les gaz polaires étudiés (voir 3^{ième} chapitre).

Pour les systèmes HC^{15}N /gaz diatomiques, les résultats des demi-largeurs $C_w(T_0)$ obtenues ne varient pas quand on passe du "cut-off" d'Anderson à celui de Herman et Tipping. A noter également que l'évolution des largeurs en fonction de la température reste aussi indépendante des "cut-off" utilisés. Ceci peut se comprendre en se rappelant que pour de tels mélanges, l'interaction prédominante existant entre les deux molécules est une interaction électrostatique à longue portée de type dipôle-quadripôle, donc de faible contribution à la partie imaginaire de la fonction d'interruption.

A l'opposé, dans le cas des mélanges polaires, les valeurs numériques de $C_w(T_0)$ et α dépendent légèrement du "cut-off" employé. Ceci est compréhensible eu égard au comportement du potentiel qui peut être limité à sa composante dominante dipôle-dipôle. Il en résulte que $S_2(b, j_2, \bar{v}_r)$ comporte une contribution imaginaire qui n'est plus négligeable.

e/ Conclusion

Les calculs théoriques effectués dans le cadre du formalisme ATC reproduisent parfaitement nos résultats expérimentaux relatifs au paramètre α de dépendance en température, particulièrement pour l'hydrogène, l'azote et l'oxygène pour lesquels les résultats obtenus se recoupent à une ou deux erreurs standard près. Pour les gaz tampons polaires HC^{14}N , CH_3F et CH_3Br , l'accord entre les valeurs calculées de l'exposant α et les valeurs expérimentales est également très bon. Cependant, dans le cas des gaz tampons atomiques, l'accord avec les valeurs expérimentales est moins satisfaisant: un écart systématique avec les valeurs mesurées est présenté par le néon, l'argon, le krypton et le xénon, alors que dans le cas de l'hélium, la valeur du paramètre α s'écarte très fortement de la valeur observée. Il est certain que des problèmes théoriques subsistent encore en particulier ceux des interactions à courtes distances, de la description classique et de la courbure des trajectoires moléculaires.

IV-2-2 Déplacement de fréquence de raie de l'acide cyanhydrique perturbé par les gaz diatomiques et les gaz polaires

Le calcul des déplacements de fréquence de raie a été mené en utilisant le modèle d'Anderson, Tsao, Curnutte et Frost (ATCF) et en approchant l'énergie potentielle d'interaction par sa seule contribution électrostatique développée en fonction des moments multipolaires. Nous avons en effet négligé les énergies d'induction et de dispersion dont les fonctions de résonance associées ne sont pas à notre connaissance disponibles. Dès lors, puisque nous ne pouvons pas calculer la partie imaginaire de la fonction d'interruption pour les mélanges avec les atomes de gaz rares, les calculs n'ont alors pas été réalisés pour de tels mélanges.

La dépendance en température des coefficients moyens de déplacement de fréquence a été analysée en utilisant la loi empirique usuelle donnée par l'équation (3-6).

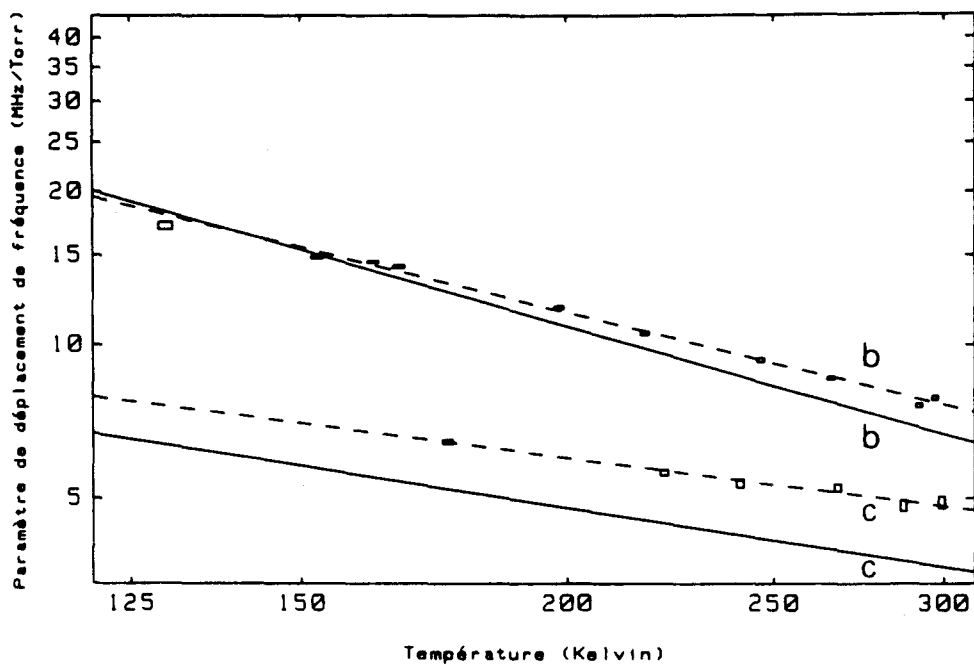
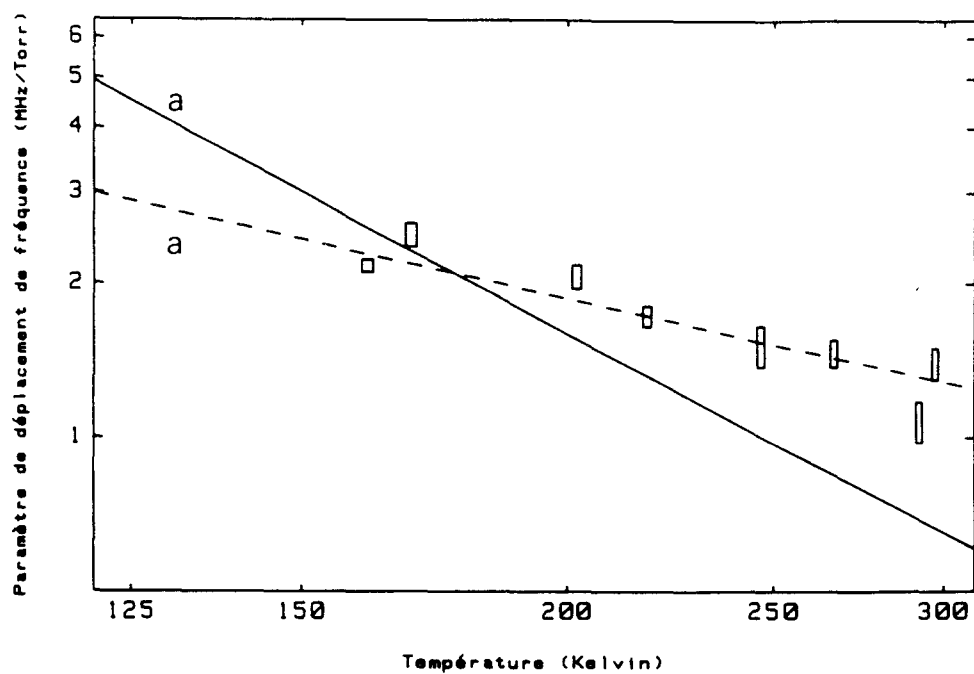


Figure (4-1-D): Evolution en température des coefficients C_s de déplacement de fréquence induit par collision de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N dans un modèle de relaxation complexe indépendante de la vitesse. Résultats expérimentaux (traits discontinus) et théoriques (traits continus) sont représentés sur une double échelle logarithmique pour les mélanges avec: (a) HC^{14}N . (b) CH_3F . (c) CH_3Br .

La figure (4-1-D) illustre les évolutions expérimentale et théorique en fonction de la température de $C_s(T)$ pour les perturbateurs polaires étudiés.

Les résultats obtenus (tableau (4-6)) dans le cas de $HC^{15}N$ perturbé par H_2 , D_2 , N_2 et O_2 montrent que, pour ces types de mélanges, la théorie ATCF prévoit de très faibles valeurs négatives des déplacements de fréquence de raie. Les valeurs mesurées sont également faibles mais présentent le signe opposé. On peut tenter d'expliquer ce désaccord

-i/ par le fait que les contributions provenant du potentiel d'origine non électrostatique, et qui ne sont pas prises en compte dans le calcul présenté, ne sont pas négligeables. Une approche réaliste nécessiterait une modélisation correcte du potentiel dans le cas des couples où les interactions électrostatiques ne sont pas prédominantes.

ii/ On peut aussi penser aux effets de dépendance en vitesse des taux de déplacement de fréquence. Comme nous le verrons ultérieurement (§ V-3 et V-4 de ce chapitre), la prise en considération de ces effets peut montrer une modification du signe de déplacement avec la variation de la vitesse relative des molécules partenaires ou de la vitesse absolue de la molécule active.

Concernant les mélanges $HC^{15}N/CH_3F$ et $HC^{15}N/CH_3Br$, les résultats obtenus (tableau (4-6)) sont assez satisfaisants: l'accord entre la théorie et l'expérience est raisonnable sur le plan qualitatif surtout lorsqu'on utilise la coupure de Herman et Tipping. A l'inverse, dans le cas du système "auto-perturbé" $HC^{15}N/HC^{14}N$, on constate un désaccord assez important: la théorie prévoit un déplacement nettement inférieur à celui qui a été observé. Lemaire {1995} avait déjà observé des écarts importants entre les valeurs expérimentales de l'auto-déplacement de fréquence de HCN et les valeurs calculées à partir du formalisme de Robert et Bonamy {1979}, pour des valeurs de $m=j+1$ comprises entre 1 et 13. Son calcul a été accompli en considérant les interactions électrostatiques, la partie attractive de l'interaction de dispersion en r^{-6} et en modélisant la partie isotrope du potentiel par un potentiel de Lennard-Jones. Ce désaccord a été expliqué par l'insuffisance du traitement perturbatif limité à l'ordre deux puisque les contributions d'ordre supérieur à deux à la fonction d'interruption n'ont pas

Résultats expérimentaux sur la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N			Critère de "Cut-off": $\text{Re}\{S_2(b_0)\}=1$				Critère de "Cut-off": $\text{Re}\{S_2(b_0)\}+ \text{Im}\{S_2(b_0)\} =1$			
			Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta+$ dispersion + induction		Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta$		Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta+$ dispersion + induction		Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta$	
Gaz tampon	$C_s^{\text{exp}}(T_0)$ MHz/Torr	β	$C_s^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	β_{th}	$C_s^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	β_{th}	$C_s^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	β_{th}	$C_s^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	β_{th}
H ₂	0.13 (1)	-	-0.001	-	-0.001	-	-0.001	-	-0.001	-
D ₂	0.08 (2)	-	-0.003	-	-0.004	-	-0.003	-	-0.004	-
N ₂	0.10 (2)	-	-0.101	-	-0.103	-	-0.100	-	-0.100	-
O ₂	0.09 (2)	-	-0.016	-	-0.019	-	-0.016	-	-0.019	-
HC ¹⁴ N	1.29 (9)	0.92 (15)	0.53	2.58	0.53	2.58	0.65	2.21	0.65	2.21
CH ₃ F	7.65 (11)	1.02 (3)	7.22	1.51	7.23	1.51	6.67	1.20	6.67	1.20
CH ₃ Br	4.81 (6) *	0.54 (3) *	3.97	0.95	3.97	0.95	3.65	0.66	3.65	0.66

Tableau (4-6): Déplacement de fréquence de raie de HC^{15}N

Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques concernant la transition rotationnelle $J=0-1$ de la molécule HC^{15}N : $C_s(T_0)$ est le coefficient de déplacement de fréquence induit par collision à la température de référence $T_0=300$ K, β est l'exposant de dépendance en température. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

* Dans la gamme de température [175-300 K]

été prises en compte {Lemaire 1995}. Cet argument avait déjà été donné par Boulet {1979}: pour des mélanges de molécules fortement polaires, il est indispensable de tenir compte des termes d'ordre supérieur à deux (toutefois pratiquement inaccessibles à un calcul analytique) pour les collisions correspondant à des paramètres d'impact inférieurs à une dizaine d'Angströms.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution des coefficients de déplacement de fréquence avec la température, on s'aperçoit que lorsqu'on applique le "cut-off" d'Anderson, les valeurs expérimentales de l'exposant β montrent d'importantes déviations par rapport à celles prédites par la théorie ATCF particulièrement dans le cas de HC^{15}N auto-perturbé. Wensink et al. {1981} avaient observé un comportement similaire, voir des écarts encore plus substantiels dans le cas de OCS (une molécule linéaire polaire) perturbé par lui même. Avec l'utilisation du "cut-off" de Herman et Tipping, les écarts constatés par rapport à nos expériences sont nettement réduits et l'on peut être satisfait des résultats obtenus dans le cas de CH_3F et CH_3Br (un écart ≈ 18 à 24 %)

IV-2-3 Calcul théorique des taux d'élargissement et de déplacement de fréquence du fluorure de méthyle

Des calculs théoriques ont été également réalisés sur la transition $J=1 \rightarrow 2$, $K=1$ de CH_3F en présence des différents gaz étrangers. Compte tenu des remarques que nous avons déjà formulées au sujet de HC^{15}N mais également en vue de ne pas trop alourdir le présent chapitre, nous présenterons ici les résultats succinctement commentés. Le tableau (4-7) présente les valeurs calculées, comparées aux résultats expérimentaux disponibles. Il donne le coefficient moyen d'élargissement à 300 Kelvin et le coefficient α de dépendance en température pour les deux "cut-off" utilisés (Anderson ou Herman et Tipping). Dans les deux cas, nous avons testé l'influence des interactions faisant intervenir les forces d'origine non électrostatique et l'on s'aperçoit que celles-ci deviennent significatives pour des mélanges avec H_2 , D_2 et O_2 , des molécules diatomiques qui présentent un moment quadripolaire plus faible comparé à celui d'azote. Signalons aussi que, comme pour le cas de HC^{15}N , les calculs menés avec ou sans ces différentes contributions donnent des résultats pratiquement identiques pour l'ensemble des gaz tampons polaires étudiés.

Nous pouvons noter, à partir de ces résultats, le très bon accord obtenu sur l'évolution en température pour les perturbateurs atomiques et diatomiques avec toutefois un léger écart inférieur à 12% pour N_2 et O_2 . Dans le cas de CH_3F perturbé par CH_3Br , les coefficients d'élargissement observés et calculés sont proportionnels à $T^{-\alpha}$ où α est très proche de 1. Ce résultat n'est pas étonnant puisque l'interaction très nettement dominante pour un tel couple est l'interaction dipôle-dipôle caractérisée par une dépendance en r^{-p} avec $p=3$ (voir tableau (1-3)). De même, la valeur obtenue pour le coefficient moyen d'élargissement de CH_3F par N_2 est en excellent accord avec l'expérience. Le cas des atomes de gaz rares et des autres molécules diatomiques se présente moins favorablement: il y a un décalage systématique à peu près constant (≈ 1 MHz/Torr) entre les valeurs expérimentales et théoriques. Dans le cas de H_2 , D_2 et O_2 , la prise en considération des interactions faisant intervenir le moment quadripolaire de

Résultats expérimentaux sur la transition $J,K=1,1 \rightarrow 1,2$ de CHF			Critère de "Cut-off": $\text{Re}\{S_2(b_0)\}=1$				Critère de "Cut-off": $\text{Re}\{S_2(b_0)\}+ \text{Im}\{S_2(b_0)\} =1$			
			Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta+$ Dispersion + induction		Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta$		Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta+$ Dispersion + induction		Contributions: $\mu\mu+\mu\theta+\theta\mu+\theta\theta$	
Gaz tampon	$C_w^{\text{exp}}(T_0)$ MHz/Torr	α	$C_w^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	α_{th}	$C_w^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	α_{th}	$C_w^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	α_{th}	$C_w^{\text{th}}(T_0)$ MHz/Torr	α_{th}
He	2.69 (6) (a)	0.64 (5) (a)	1.65	0.70	-	-	-	-	-	-
Ne	-	-	1.45	0.69	-	-	-	-	-	-
Ar	3.24 (3) (a)	0.68 (3) (a)	2.20	0.66	-	-	-	-	-	-
Kr	-	-	2.32	0.64	-	-	-	-	-	-
Xe	3.40 (4) (a)	0.62 (3) (a)	2.63	0.63	-	-	-	-	-	-
H_2	5.36 (5) (a)	0.74 (2) (a)	4.34	0.75	3.73	0.66	4.34	0.75	3.81	0.73
D_2	4.60 (4) (a)	0.71 (2) (a)	3.56	0.72	3.07	0.59	3.56	0.72	3.14	0.69
N_2	4.58 (5) (a)	0.74 (3) (a)	4.56	0.84	4.49	0.85	4.56	0.84	4.49	0.85
O_2	3.54 (2) (a)	0.66 (1) (a)	2.51	0.74	1.98	0.83	2.51	0.74	1.98	0.83
HC^{14}N	-	-	16.08	1.03	16.07	1.03	16.17	1.05	16.16	1.05
CH_3F	17.6 (2) (b)	1.10 (5) (b)	21.75	0.73	21.73	0.73	21.77	0.75	21.75	0.75
CH_3Br	15.46 (14) (c)	0.98 (3) (c)	21.07	0.96	21.06	0.96	21.13	0.97	21.12	0.98

Tableau (4-7): Elargissement collisionnel de CH_3F

Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques concernant la transition rotationnelle $J=1-2$; $K=1$ de la molécule CH_3F : $C_w(T_0)$ est le coefficient moyen d'élargissement collisionnel à la température de référence $T_0=300$ K, α est l'exposant de dépendance en température. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

(a) Nicolaisen (1993), Rohart et al. (1994).

(b) Ellendt et al. (1991).

(c) Ellendt (1993), Kaghat (1992).

Résultats expérimentaux sur la transition J=1→2; K=1 de CH ₃ F			Critère de "Cut-off": Re{S ₂ (b ₀)}=1				Critère de "Cut-off": Re{S ₂ (b ₀)}+ Im{S ₂ (b ₀) =1			
Gaz tampon	C _s ^{exp} (T ₀) MHz/Torr	β	Contributions: μμ+μθ+θμ+θθ + dispersion + induction		Contributions: μμ+μθ+θμ+θθ		Contributions: μμ+μθ+θμ+θθ + dispersion + induction		Contributions: μμ+μθ+θμ+θθ	
			C _s th (T ₀) MHz/Torr	β _{th}	C _s th (T ₀) MHz/Torr	β _{th}	C _s th (T ₀) MHz/Torr	β _{th}	C _s th (T ₀) MHz/Torr	β _{th}
H ₂	-	-	0.07	0.95	0.52	2.99	0.07	0.95	0.14	1.23
D ₂	-	-	0.09	1.26	0.39	2.91	0.07	1.30	0.14	1.54
N ₂	-	-	-0.009	-	-0.01	-	-0.012	-	-0.013	-
O ₂	-	-	0.004	-	0.005	-	0.004	-	0.004	-
HC ¹⁴ N	-	-	0.019	-	0.019	-	-0.009	-	-0.009	-
CH ₃ F	-	-	1.78	1.73	1.78	1.74	1.75	1.56	1.75	1.56
CH ₃ Br	1.56 (4) (a)	1.31 (6) (a)	0.99	1.28	0.99	1.27	0.97	1.08	0.97	1.07

Tableau (4-8): Déplacement de fréquence de raie de CH₃F

Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques concernant la transition rotationnelle J=1-2; K=1 de la molécule CH₃F: C_s(T₀) est le coefficient de déplacement de fréquence induit par collision à la température de référence T₀=300 K, β est l'exposant de dépendance en température. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

(a) Ellendt (1993).

CH_3F (ce qui n'est pas le cas ici puisque le quadripôle de CH_3F , inconnu, a été toujours pris égal à 0) devrait réduire l'écart théorie-expérience.

Pour les déplacements moyens de fréquence de raie, les seules données expérimentales dont on dispose concerne le mélange $\text{CH}_3\text{F}/\text{CH}_3\text{Br}$. Ces mesures sont reportées dans le tableau (4-8) ainsi que les valeurs calculées à partir du formalisme ATCF pour l'ensemble des couples moléculaires étudiés. Il convient de noter que pour CH_3F perturbé par CH_3Br , l'accord entre la valeur calculée du coefficient β et celle mesurée, excellent dans le cas du "cut-off" d'Anderson, est moins bon dans le cas du "cut-off" de Herman et Tipping. Ce comportement est différent de celui observé dans le cas de HC^{15}N . On peut signaler enfin la forte influence des termes de dispersion et d'induction dans le calcul du coefficient β pour H_2 et D_2 .

V- Modélisation théorique de l'effet de la distribution des vitesses moléculaires sur la relaxation complexe

V-1 Dépendance des taux de relaxation avec les vitesses relatives des deux partenaires

La dépendance $\gamma(v_r)$ des taux de relaxation par rapport à la vitesse relative v_r des molécules partenaires est directement liée au mécanisme de collision entre la molécule active et la molécule tampon. Une telle dépendance est prédite par les théories de collision en terme de section efficace "d'élargissement" $\sigma_r(v_r)$ tel que $\gamma(v_r) = n_b v_r \sigma_r(v_r)$ où n_b est la densité des molécules perturbatrices. Pour une collision donnée, la trajectoire relative des molécules, supposée rectiligne dans l'approche ATC, est parcourue à une vitesse relative v_r et la section efficace de collision $\sigma_r(v_r)$ évolue plus ou moins significativement avec v_r selon la nature des molécules.

V-1-1 Gaz rares

Nous allons tout d'abord examiner le cas simple mais fort intéressant d'un perturbateur atomique très léger (He) et celui d'un perturbateur atomique très lourd (Xe). Pour ces atomes de gaz rares, les contributions à la section efficace de collision proviennent principalement des interactions dispersive et inductive. La figure (4-2) illustre la variation du taux $\gamma(v_r)/2\pi$, calculé théoriquement à partir du formalisme ATC, en fonction de la vitesse relative v_r des molécules partenaires. Comme nous l'avons mis en évidence auparavant, le rapport des masses du perturbateur et de l'absorbeur joue un rôle critique dans les effets de corrélation entre les taux de relaxation et les vitesses moléculaires. La figure (4-2) traduit bien l'importance de ce rapport dans les deux cas limites considérés ici (la limite de l'absorbeur quasi-stationnaire ($\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$))

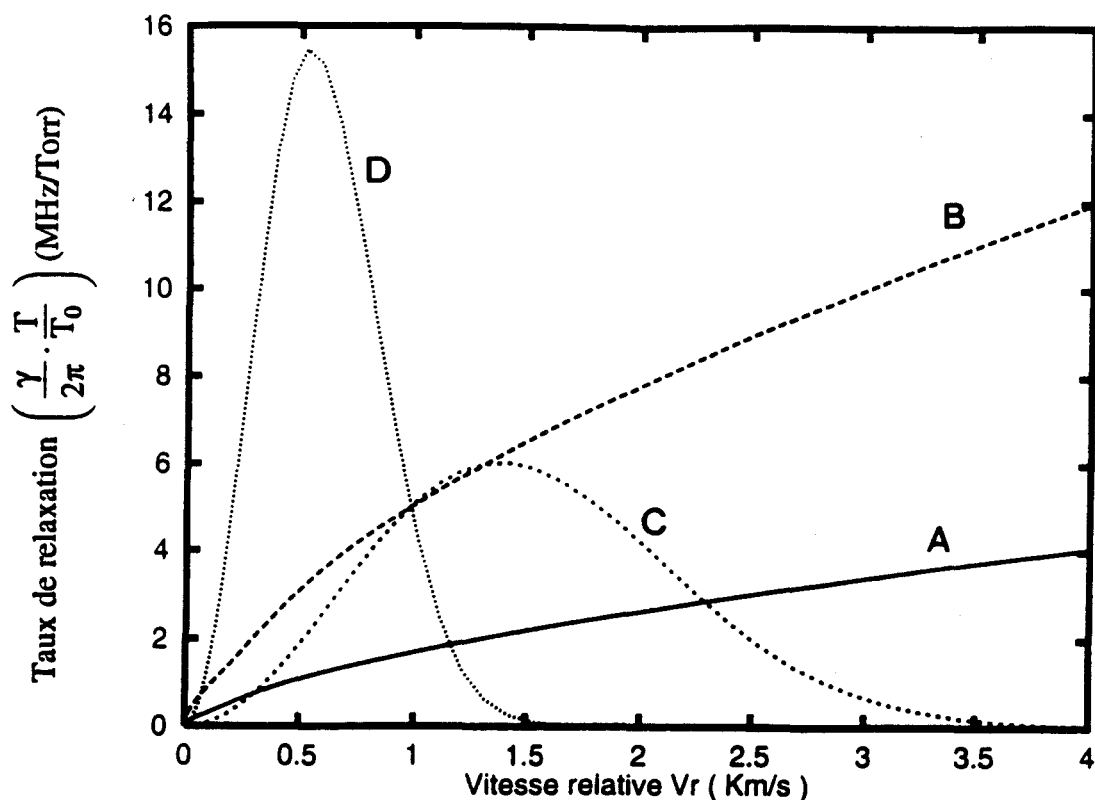


Figure (4-2): Evolution du taux de relaxation $\gamma(v_r)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N en fonction de la vitesse relative des molécules partenaires.

(A) Forme théorique prédite à partir du formalisme ATC pour le couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$. (B) Forme théorique prédite à partir du formalisme ATC pour le couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$. (C) et (D) Fonctions de distribution de Maxwell des vitesses relatives à 400 Kelvin respectivement pour $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$.

Remarque

qui concerne toutes les courbes théoriques de relaxation et de déplacement de fréquence en fonctions des vitesses

En spectroscopie millimétrique, les taux de relaxation sont généralement exprimés en (MHz/Torr) au lieu d'être rapportés à la densité moléculaire qui apparaît dans les analyses théoriques et est donc plus significative. Pour éliminer la contribution linéaire de la température dans le terme de pression, on a en fait multiplié les taux par T/T_0 ($T_0 = 300$ K) et représenté les quantités $\left(\frac{\gamma}{2\pi} \cdot \frac{T}{T_0}\right)$ et $\left(\frac{\eta}{2\pi} \cdot \frac{T}{T_0}\right)$ en (MHz/Torr), ce qui revient à utiliser pour unité de densité celle correspondant à une pression de 1 Torr à 300 K, soit $1,45 \cdot 10^{-3}$ amagat.

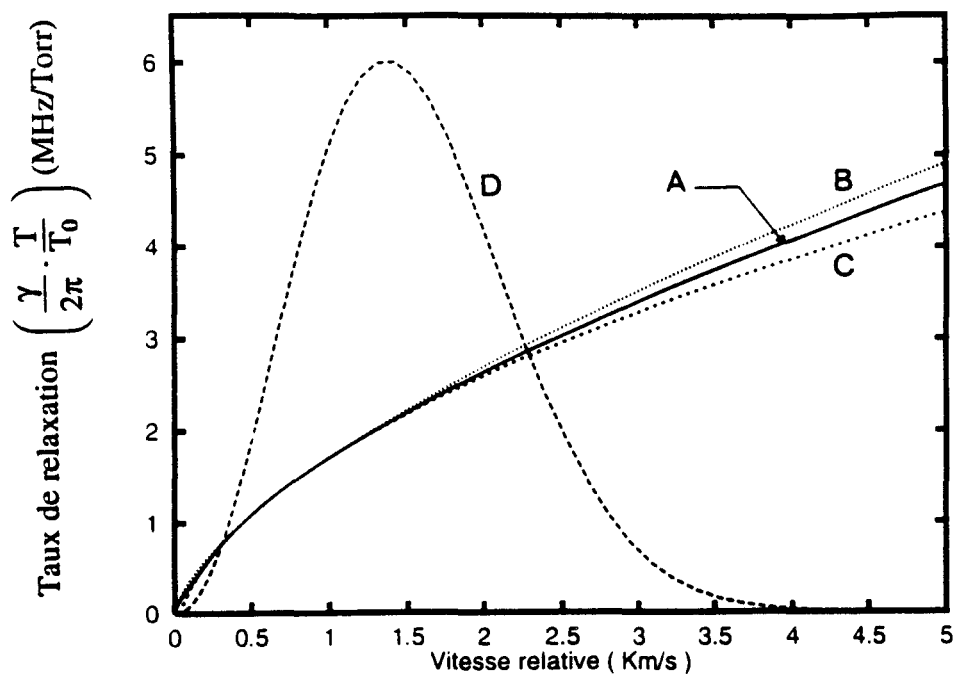


Figure (4-3): Evolution du taux de relaxation $\gamma(v_r)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ en fonction de la vitesse relative des molécules partenaires.

(A) Forme théorique prédite à partir du formalisme ATC pour le couple $HC^{15}N/He$. (B) Courbe de régression de $\gamma(v_r)/2\pi$ selon le modèle donné par l'équation (4-58). (C) Courbe de régression de $\gamma(v_r)/2\pi$ selon le modèle donné par l'équation (4-59). (D) Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses relatives à $T=400$ Kelvin.

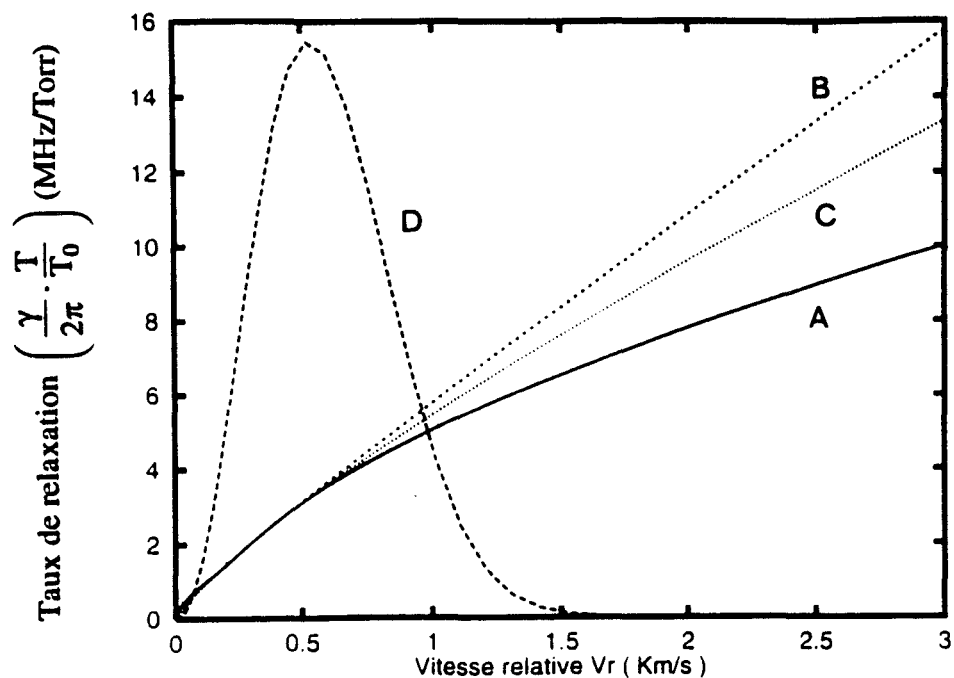


Figure (4-4): Evolution du taux de relaxation $\gamma(v_r)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ en fonction de la vitesse relative des molécules partenaires.

(A) Forme théorique prédite à partir du formalisme ATC pour le couple $HC^{15}N/Xe$. (B) Courbe de régression de $\gamma(v_r)/2\pi$ selon le modèle donné par l'équation (4-58). (C) Courbe de régression de $\gamma(v_r)/2\pi$ selon le modèle donné par l'équation (4-59). (d) Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses relatives à $T=400$ Kelvin.

et la limite du perturbateur quasi-stationnaire ($\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$). De plus, elle montre une évolution en puissance des taux en fonction de v_r ($\gamma \propto v_r^n$ où l'exposant $0 < n < 1$).

Nous reprenons sur les figures (4-3) et (4-4) les courbes représentant le comportement des taux $\gamma(v_r)/2\pi$ par rapport à v_r , respectivement dans les cas de HC^{15}N perturbé par l'hélium et le xénon. Ces deux figures illustrent aussi l'ajustement, par une procédure de moindres carrés, des taux calculés sur deux modèles phénoménologiques donnés par les expressions:

$$\gamma(v_r) = g_r v_r^n \quad (4-58)$$

et

$$\gamma(v_r) = \gamma_{0r} + g_r v_r^n \quad (4-59)$$

où γ_{0r} , g_r et n sont les paramètres à ajuster. Dans ce procédé de lissage, les taux sont pondérés par la distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses relatives. On peut remarquer que les modèles utilisés s'accordent bien avec les calculs théoriques exacts dans la bande des faibles vitesses relatives. Dans le cas de l'hélium, les valeurs prises par le paramètre n sont 0.655 et 0.519 respectivement pour les deux modèles utilisés. Dans le cas du xénon, l'exposant n (égal à 0.938 avec le modèle donné par (4-58) et 0.816 avec celui donné par (4-59)) est voisin de 1, le potentiel intermoléculaire est proche d'un modèle de collision type sphère dure pour lequel on prévoit un caractère linéaire du taux $\gamma(v_r)$ par rapport à v_r .

V-1-2 Gaz polaires

Sur la figure (4-5) nous avons visualisé un autre exemple de l'évolution, en fonction de la vitesse relative des deux partenaires, du taux calculé $\gamma(v_r)/2\pi$ défini selon l'expression:

$$\gamma(v_r) = n_b(300 \text{ K}, 1 \text{ Torr}) v_r \sigma(v_r) \quad (4-60)$$

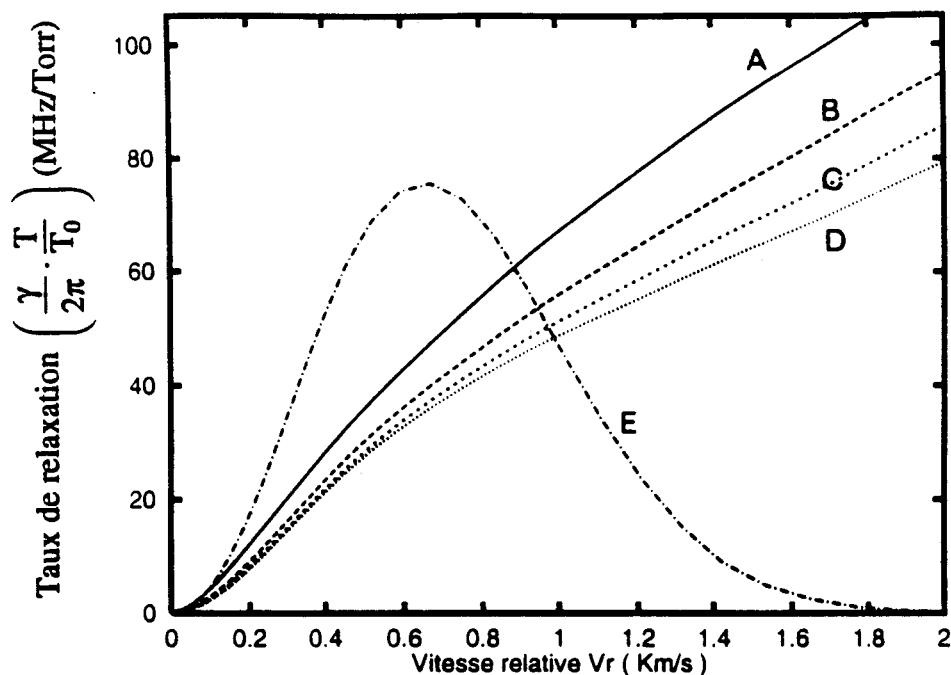


Figure (4-5): Evolution du taux de relaxation $\gamma(v_r)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N en fonction de la vitesse relative des molécules partenaires. Ces courbes représentent la forme théorique prédite à partir du formalisme ATC pour le couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$ à: (A) $T=100$ Kelvin. (B) $T=200$ Kelvin. (C) $T=300$ Kelvin. (D) $T=400$ Kelvin. (E) Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses relatives à $T=400$ Kelvin.

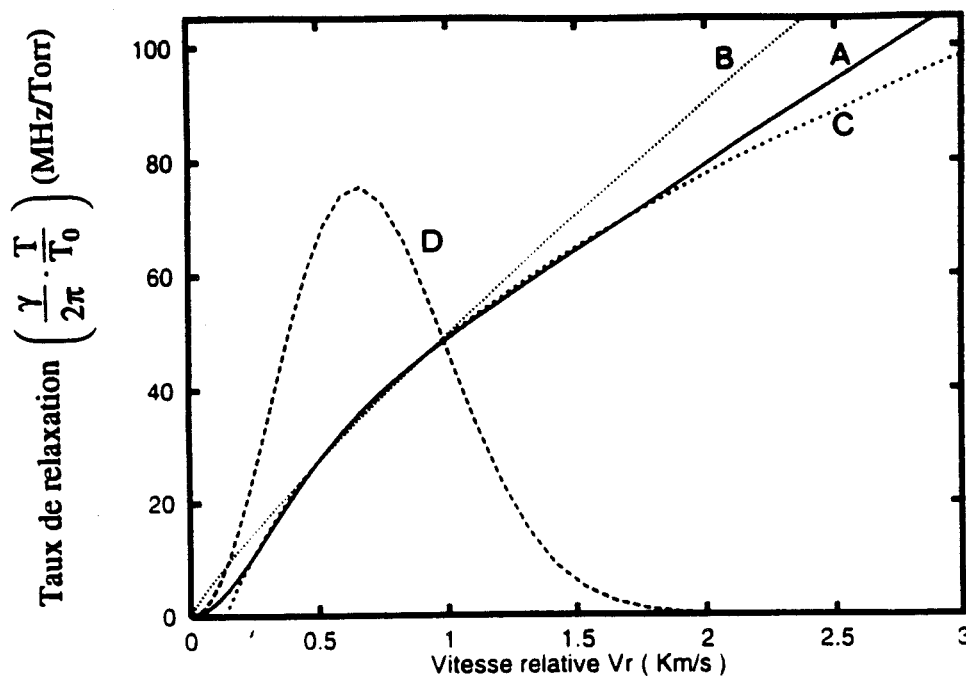


Figure (4-6): Evolution du taux de relaxation $\gamma(v_r)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N en fonction de la vitesse relative des molécules partenaires. (A) Forme théorique prédite à partir du formalisme ATC pour le couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$ à $T=400$ Kelvin. (B) Courbe de régression de $\gamma(v_r)/2\pi$ selon le modèle donné par l'équation (4-58). (C) Courbe de régression de $\gamma(v_r)/2\pi$ selon le modèle donné par l'équation (4-59). (D) Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses relatives à $T=400$ Kelvin.

et ceci pour quatre valeurs de la température 100, 200, 300 et 400 Kelvin. Les calculs reportés correspondent au cas du couple de collision $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$. On peut voir sur cette figure que les taux présentent une dépendance en v_r^n où le paramètre n est d'autant plus important que la température est plus basse. Cet effet, spécifique des perturbateurs non atomiques, est évidemment dû à la modification des populations des niveaux des molécules perturbatrices avec la température.

Nous présentons sur la figure (4-6) les courbes de régression obtenues par ajustement des taux calculés à $T=400$ Kelvin sur les modèles en vitesse relative donnés par les expressions (4-58) et (4-59). Le modèle en $\gamma_{0r} + g_r v_r^n$ est bien concordant sur "toute" la distribution Maxwellienne des vitesses relatives avec cependant un écart pour les faibles vitesses. L'exposant n , égal à 0.862 lorsque les taux calculés sont ajustés sur le premier modèle, est différent de zéro. Le modèle simple de Berman-Pickett ($\gamma(v_r) \propto v_r^n$), dans le cadre duquel la corrélation entre les vitesses moléculaires et les taux de relaxation est nulle pour des partenaires polaires, est en contradiction avec les résultats théoriques obtenus par le formalisme ATC.

V-2 Dépendance des taux de relaxation avec les vitesses absolues des molécules actives

Présentation et discussion des résultats

La dépendance avec les vitesses relatives des taux de relaxation découle directement des calculs de dynamique de collision, alors que les taux exprimés en terme de vitesse absolue résultent d'une moyenne sur toutes les vitesses relatives. Pour un potentiel d'interaction intermoléculaire donné entre deux molécules partenaires, on a calculé théoriquement, à partir du formalisme ATC, le taux $\gamma(v_r)$ pour chaque classe de vitesse relative v_r et le taux $\gamma(v_a)$ a été déduit par intégration numérique de l'équation:

$$\gamma(v_a) = \int_0^{+\infty} \gamma(v_r) f(v_r|v_a) dv_r \quad (4-61)$$

où $f(v_r|v_a)$, donné par l'équation (1-25), est la probabilité de trouver la vitesse relative v_r pour la paire de molécules active/perturbatrice pour une vitesse absolue v_a de l'absorbeur.

L'évolution du taux de relaxation $\gamma(v_a)$ en fonction de la vitesse absolue v_a de l'absorbeur est représentée sur la figure (4-7) pour les couples $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$. Cette figure met en évidence un comportement qualitatif analogue à celui observé expérimentalement: l'inhomogénéité induite par la dépendance en vitesse est d'autant plus significative que la molécule active entre en collision avec un perturbateur plus lourd. Une interprétation simple est la suivante: si la molécule active se trouve dans un "bain" d'atomes perturbateurs qui se déplacent rapidement (cas de l'hélium), la distribution des vitesses relatives est statistiquement quasi-indépendante de celle des vitesses absolues et le taux de collision est pratiquement déterminé par la vitesse relative moyenne du perturbateur, ce qui explique sa quasi-indépendance par rapport à v_a . Dans l'autre cas extrême où la molécule active se meut rapidement dans un milieu d'atomes perturbateurs quasi-stationnaires (cas du xénon), les vitesses relatives et absolues sont fortement corrélées et une importante dépendance en vitesse absolue des taux de relaxation est prévue.

Les courbes illustrant la dépendance des taux $\gamma(v_a)$ par rapport à v_a et qui sont relatives aux couples $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{HC}^{14}\text{N}$, $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{Br}$ sont reportées sur la figure (4-8) pour quatre valeurs de la température: 100, 200, 300 et 400 Kelvin. Cette figure donne un aperçu complet des effets de dépendance en vitesse absolue pour les trois perturbateurs polaires étudiés: contrairement à ce que prévoit le modèle simple de Berman-Pickett, il existe une très forte dépendance des taux de relaxation avec les vitesses absolues des molécules actives, plus forte si le gaz perturbateur est plus lourd, mais avec des comportements qui peuvent différer avec la température puisque les facteurs de population dépendent des structures rotationnelles.

Il ressort de ces résultats que la dépendance en vitesse absolue suit une tendance parabolique qui apparaît ici comme une loi asymptotique valable pour les faibles vitesses et les

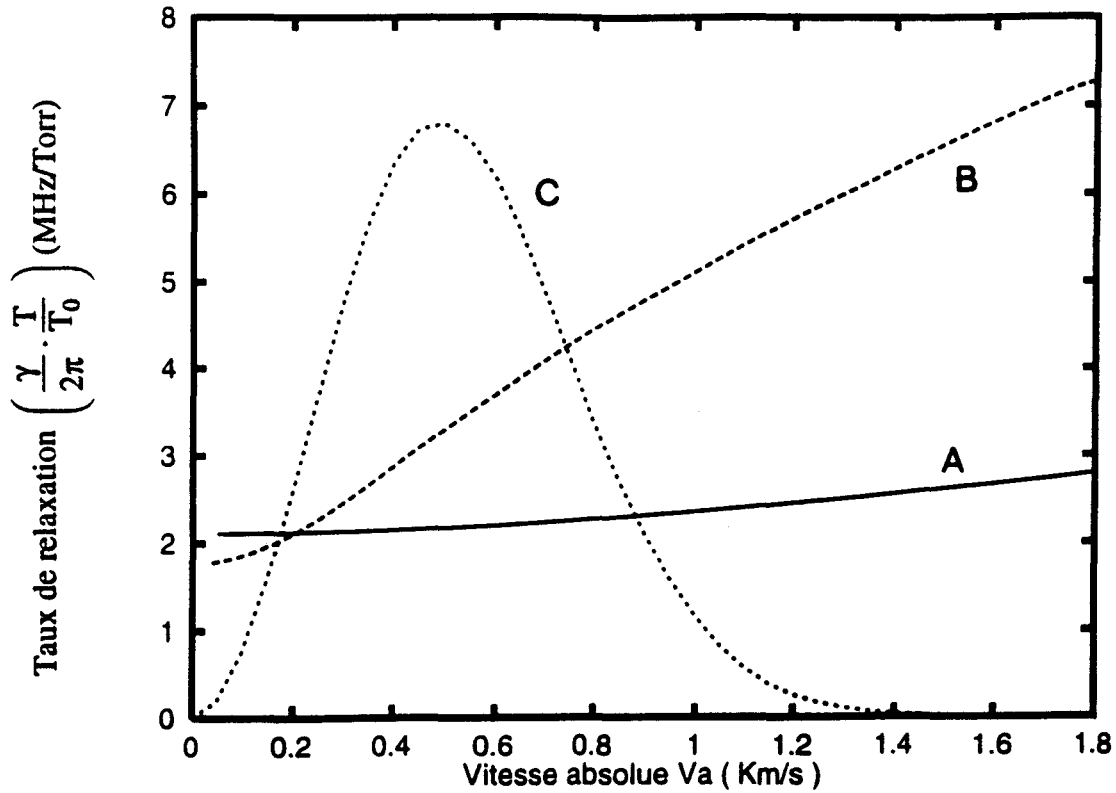
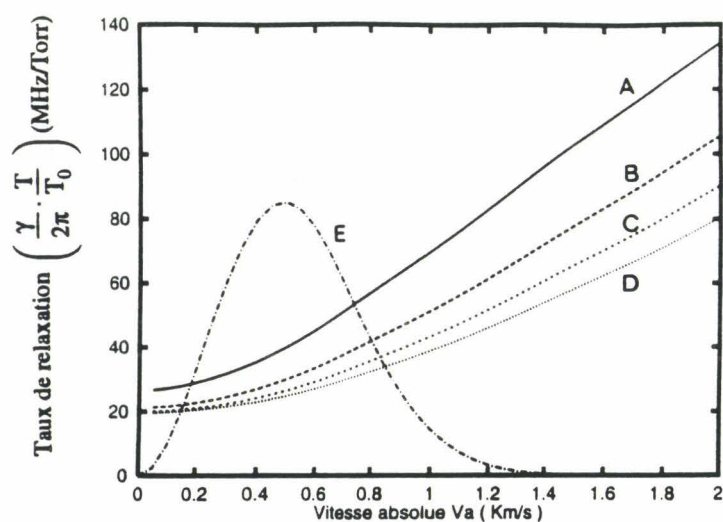
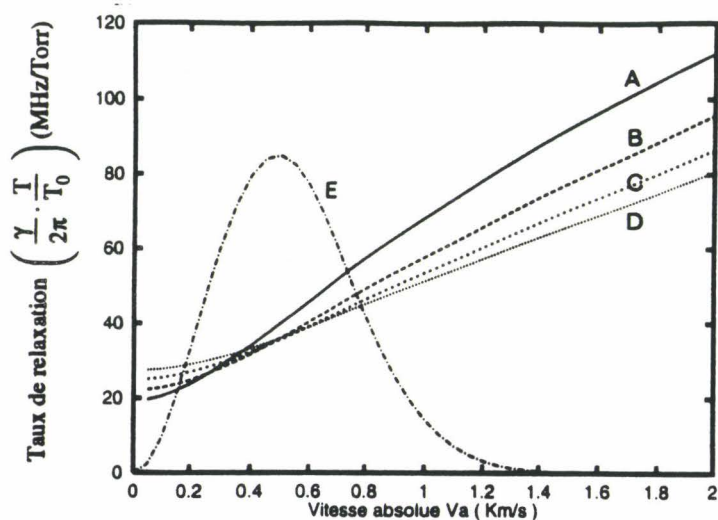


Figure (4-7): Evolution du taux de relaxation $\gamma(v_a)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N en fonction de la vitesse absolue des molécules actives.

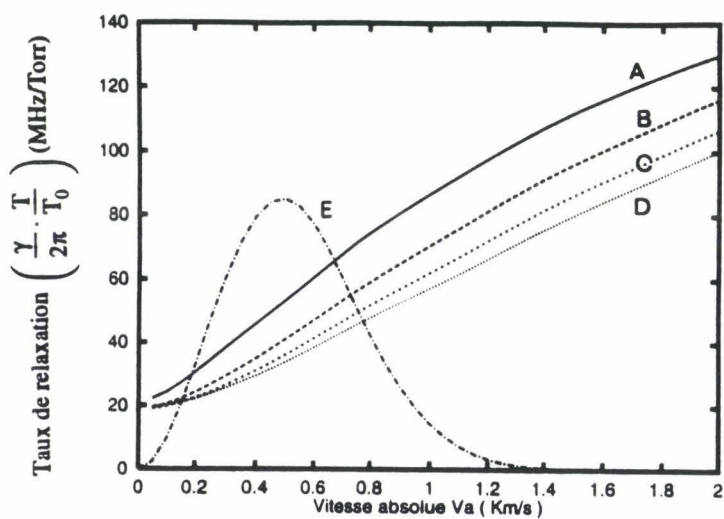
(A) Forme théorique prédite à partir du formalisme ATC pour le couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$ à $T=400$ Kelvin. (B) Forme théorique prédite à partir du formalisme ATC pour le couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$ à $T=400$ Kelvin. (C) Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses absolues des molécules actives à $T=400$ Kelvin.



4-8-a



4-8-b



4-8-c

Figure (4-8): Evolution du taux de relaxation $\gamma(v_a)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N en fonction de la vitesse absolue des molécules actives.

Fig.(4-8-a) Couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{HC}^{14}\text{N}$. Fig.(4-8-b) Couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$. Fig(4-8-c) Couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{Br}$.

Ces courbes représentent la forme théorique prédite à partir du formalisme ATC à: (A) $T=100$ Kelvin. (B) $T=200$ Kelvin. (C) $T=300$ Kelvin. (D) $T=400$ Kelvin.

(E) Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses absolues des molécules actives à $T=400$ Kelvin.

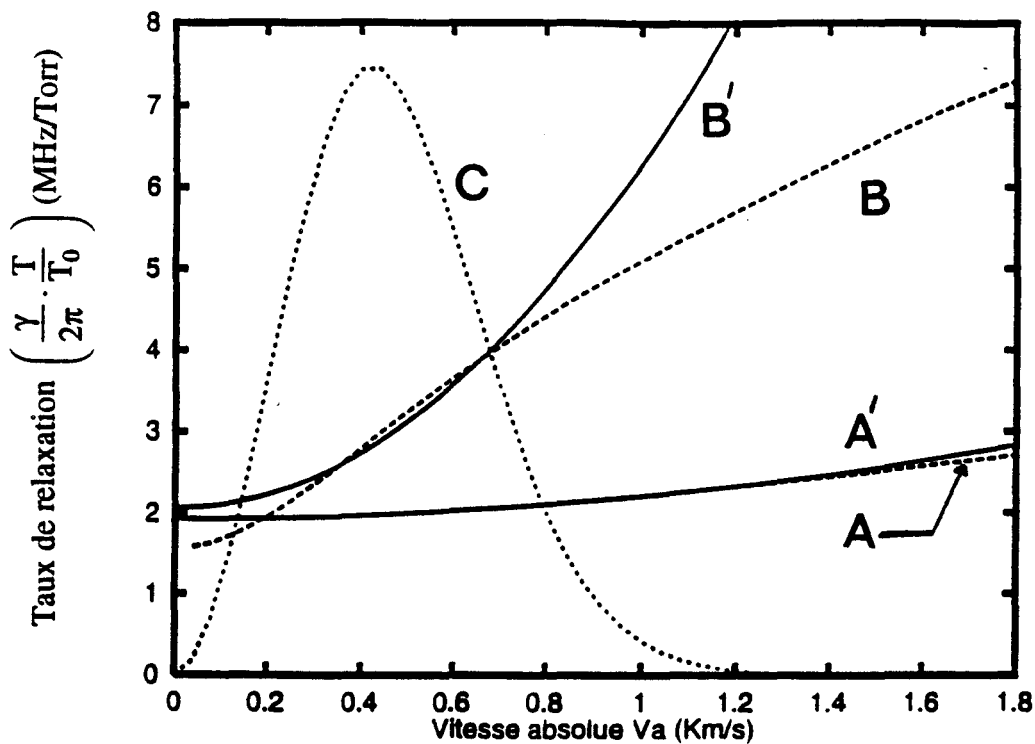
vitesse correspondant au maximum de la distribution de Maxwell. Une analyse plus détaillée de ces comportements nécessite le recours à une modélisation simple qui permet une comparaison entre expérience et théorie. Compte tenu du modèle quadratique de dépendance en vitesse absolue que nous avons utilisé pour observer le rôle de la distribution des vitesses moléculaires sur les signaux expérimentaux, l'évolution des taux calculés $\gamma(v_a)$ a été approchée, à partir d'un calcul de moindres carrés pondéré par la distribution de Maxwell, par la loi quadratique donnée par:

$$\gamma(v_a) = \gamma_{0q} + \gamma_{1q} \frac{v_a^2 - v_{a0}^2}{v_{a0}^2} \quad (4-62)$$

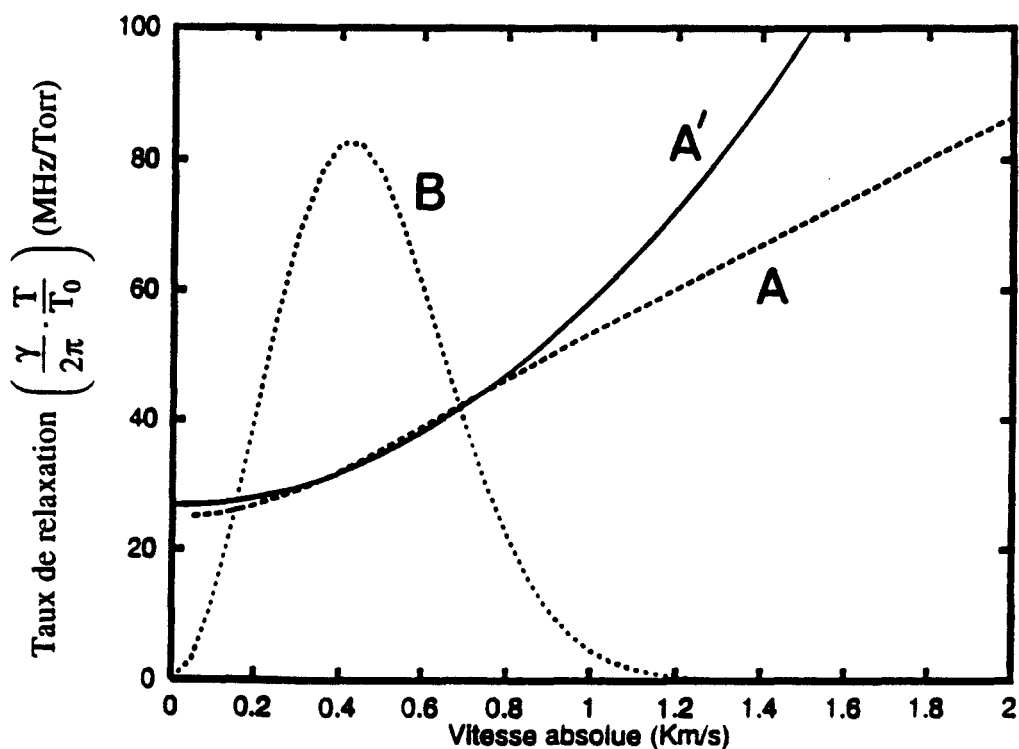
Sur la figure (4-9), nous présentons la dépendance, prédite théoriquement, du taux de relaxation $\gamma(v_a)$ avec les vitesses absolues pour les mélanges $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$, $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$ à $T=300$ Kelvin, ainsi que les courbes associées correspondant au lissage sur la forme quadratique. Cette figure montre que le modèle quadratique que nous avons adopté reproduit convenablement l'évolution théorique de $\gamma(v_a)$ sur un domaine de vitesses correspondant aux niveaux les plus peuplés dans la distribution de Maxwell-Boltzmann. Si la vitesse v_a devient trop élevée, on s'écarte progressivement de ce modèle, néanmoins, le désaccord observé peut être parfaitement ignoré puisqu'il correspond à une gamme de vitesses pour laquelle la distribution Maxwellienne est très proche de zéro.

La procédure de régression linéaire, utilisée pour approcher la forme théorique exacte par la forme phénoménologique quadratique, permet d'accéder aux paramètres recherchés à la température considérée: $(C_w^{0q})_{\text{th}} = (1/2\pi) \frac{d\gamma_{0q}}{dp}$ et $(C_w^{1q})_{\text{th}} = (1/2\pi) \frac{d\gamma_{1q}}{dp}$. La dépendance en température de ces paramètres est analysée avec les lois phénoménologiques habituelles (voir les équations (3-8) et (3-9)).

Les résultats théoriques relatifs à l'acide cyanhydrique et au fluorure de méthyle, comparés aux résultats expérimentaux, sont groupés respectivement dans les tableaux (4-9) et (4-10). Nous reportons les coefficients $C_w^{0q}(T_0)$, $C_w^{1q}(T_0)$ à la température de référence $T_0=300$



4-9-a



4-9-b

Figure (4-9): Evolution du taux de relaxation $\gamma(\nu_j)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N en fonction de la vitesse absolue des molécules actives.

Fig (4-9-a):

(A) et (B) Formes théoriques prédites à partir du formalisme ATC à $T=300$ Kelvin respectivement pour les couples $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$. (A') et (B') Courbes de régression de $\gamma(\nu_j)/2\pi$ selon le modèle quadratique respectivement pour $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{He}$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{Xe}$.

(C) Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses absolues des molécules actives à $T=300$ Kelvin.

Fig (4-9-b):

(A) Forme théorique prédite à partir du formalisme ATC à $T=300$ Kelvin pour le couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$. (A') Courbe de régression de $\gamma(\nu_j)/2\pi$ selon le modèle quadratique.

(B) Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses absolues des molécules actives à $T=300$ Kelvin.

Gaz tampon	Expérience				Théorie d'Anderson, Tsao et Curnutte			
	$C_w^{0q}(T_0)$ MHz/Torr	α_{0q}	$C_w^{1q}(T_0)$ MHz/Torr	α_{1q}	$(C_w^{0q}(T_0))_{th}$ MHz/Torr	$(\alpha_{0q})_{th}$	$(C_w^{1q}(T_0))_{th}$ MHz/Torr	$(\alpha_{1q})_{th}$
He	1.88 (1)	0.46 (2)	0.11 (2)	-	1.98	0.68	0.05	-
Ne	1.99 (2)	0.77 (2)	0.21 (1)	0.31 (12)	1.66	0.66	0.17	0.75
Ar	2.99 (2)	0.74 (2)	0.60 (2)	0.38 (7)	2.42	0.63	0.40	0.72
Kr	3.07 (4)	0.71 (3)	0.93 (2)	0.36 (5)	2.50	0.61	0.58	0.70
Xe	3.38 (1)	0.71 (1)	1.18 (2)	0.46 (3)	2.82	0.61	0.75	0.67
H ₂	5.10 (4)	0.69 (2)	0.02 (1)	-	5.57	0.63	0.05	-
D ₂	4.48 (1)	0.63 (1)	0.14 (3)	-	4.57	0.66	0.09	-
N ₂	5.96 (3)	0.78 (2)	0.68 (2)	0.53 (6)	6.52	0.79	0.56	1.02
O ₂	3.42 (1)	0.73 (1)	0.56 (1)	0.30 (6)	2.93	0.80	0.31	0.86
HC ¹⁴ N	21.12 (12)	1.14 (2)	3.97 (9)	0.51 (7)	25.02	1.10	4.35	0.74
CH ₃ F	27.60 (15)	0.77 (2)	6.05 (13)	0.53 (5)	32.74	0.75	5.88	0.89
CH ₃ Br	26.02 (13)	1.02 (2)	9.77 (22)	0.59 (7)	32.03	0.98	8.89	0.87

Tableau (4-9)

comparaison des résultats expérimentaux et théoriques relatifs à la transition rotationnelle J=0-1 de la molécule de HC¹⁵N: $C_w^{0q}(T_0)$ et $C_w^{1q}(T_0)$ sont les paramètres de relaxation, à la température de référence $T_0=300$ K, introduits dans le modèle quadratique de dépendance en vitesse des taux de relaxation. α_{0q} et α_{1q} sont les exposants de dépendance en température correspondants. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

Gaz tampon	Expérience				Théorie d'Anderson, Tsao et Curnutte			
	$C_w^{0q}(T_0)$ MHz/Torr	α_{0q}	$C_w^{1q}(T_0)$ MHz/Torr	α_{1q}	$(C_w^{0q}(T_0))_{th}$ MHz/Torr	$(\alpha_{0q})_{th}$	$(C_w^{1q}(T_0))_{th}$ MHz/Torr	$(\alpha_{1q})_{th}$
He	2.62 (6) (a)	0.68 (5) (a)	0.13 (2) (a)	0.68 (a)	1.60	0.69	0.03	-
Ar	3.16 (3) (a)	0.69 (2) (a)	0.67 (3) (a)	0.59(9) (a)	2.00	0.66	0.28	0.75
Xe	3.38 (4) (a)	0.61 (2) (a)	1.14 (4) (a)	0.62 (6) (a)	2.32	0.63	0.55	0.74
H ₂	5.26 (5) (a)	0.75 (2) (a)	0.11 (3) (a)	0.75 (a)	3.69	0.70	0.03	-
D ₂	4.49 (3) (a)	0.74(2) (a)	0.10 (3) (a)	0.74 (a)	3.08	0.67	0.05	-
N ₂	4.51 (6) (a)	0.73 (3) (a)	0.60 (5) (a)	0.88 (18) (a)	4.27	0.80	0.33	1.00
O ₂	3.48 (3) (a)	0.67 (2) (a)	0.57 (7) (a)	0.49 (18) (a)	1.90	0.81	0.19	0.81
CH ₃ F	18.17 (57) (b)	0.80 (13) (b)	-	-	19.92	0.83	3.01	0.78
CH ₃ Br	15.57 (25) (c)	0.98 (4) (c)	5.28 (82) (c)	0.43 (38) (c)	19.39	0.97	4.93	0.84

Tableau (4-10)

Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques relatifs à la transition rotationnelle J=1-2; K=1 de la molécule de CH₃F: $C_w^{0q}(T_0)$ et $C_w^{1q}(T_0)$ sont les paramètres de relaxation, à la température de référence $T_0=300$ K, introduits dans le modèle quadratique de dépendance en vitesse des taux de relaxation. α_{0q} et α_{1q} sont les exposants de dépendance en température correspondants. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

(a) Rohart et al. {1994}.

(b) Ellendt et al. {1991}.

(c) Ellendt {1993}, Kaghat {1992}.

Kelvin et les coefficients α_{0q} et α_{1q} pour chacun des gaz étudiés expérimentalement et théoriquement.

Sur un plan quantitatif, l'examen des tableaux (4-9) et (4-10) montre que les résultats théoriques et expérimentaux concernant les paramètres $C_w^{0q}(T_0)$ et α_{0q} présentent des aspects analogues (accord-désaccord) à ceux observés pour les paramètres C_w et α , obtenus dans le cadre du modèle habituel d'une relaxation exponentielle. Par ailleurs, il convient de noter que les valeurs théoriques de $C_w^{1q}(T_0)$ obtenues grâce à l'approche ATC sont systématiquement inférieures aux valeurs expérimentales pour pratiquement l'ensemble des mélanges avec $HC^{15}N$ et CH_3F . L'écart est important dans le cas des atomes de gaz rares, alors que dans le cas des perturbateurs polaires, on obtient un bon accord entre paramètres de dépendance en vitesse observés et calculés. D'autre part, on peut remarquer une mauvaise concordance entre les résultats théoriques et les données expérimentales se rapportant aux exposants α_{1q} de dépendance en température, les valeurs calculées étant nettement plus grandes que celles observées.

Notons cependant que les prédictions du modèle ATC sont qualitativement en accord avec l'expérience sur deux points:

- Les écarts au profil de Voigt (rétrécissement de raie) sont plus sensibles dans le cas des perturbateurs lourds, alors qu'il n'y a quasiment aucun effet dans le cas des perturbateurs très légers.
- Les effets de rétrécissement sont observés expérimentalement et bien expliqués théoriquement dans le cas des perturbateurs polaires. Ceci constitue un élément sur lequel on peut fonder une critique vis-à-vis du modèle de Berman-Pickett. En effet, dans cette approche, aucun effet de dépendance en vitesse ne devrait être perceptible pour des perturbateurs polaires.

Pour expliquer le désaccord évoqué ci dessus, l'hypothèse qui vient à l'esprit concerne les procédés utilisés pour déterminer les différents paramètres. A la différence des expériences, où les paramètres $C_w^{0q}(T_0)$ et $C_w^{1q}(T_0)$ aux différentes températures sont déterminés par

ajustement des signaux observés sur la forme théorique représentant le profil temporel de Voigt dépendant de la vitesse, les valeurs théoriques de ces mêmes paramètres sont calculées à partir d'une procédure de régression linéaire permettant d'approcher les taux exactement calculés par la forme quadratique de dépendance en vitesse. Toutefois, il faut se rappeler que ce modèle quadratique présente un domaine de validité assez large qui correspond à des vitesses moléculaires liées aux populations les plus abondantes dans la répartition de Maxwell-Boltzmann. Etant donné que les résultats se rapportant aux coefficients $C_w^{0q}(T_0)$ et α_{0q} montrent des tendances similaires à celles obtenues dans un modèle de relaxation indépendante de la vitesse, il est légitime de penser que le désaccord systématique observé pour $C_w^{1q}(T_0)$ et α_{1q} ne peut pas être imputable aux procédures de calcul, mais qu'il s'agit réellement d'un phénomène physique qu'on va par la suite élucider.

V-3 Dépendance des taux de déplacement avec les vitesses relatives

L'analyse théorique des corrélations entre les taux de déplacement de fréquence $\eta(v_r)$ et les vitesses relatives v_r des molécules partenaires a été réalisée à partir de la formulation ATCF. On rappelle que les taux de déplacement sont liés à la partie imaginaire de la section efficace de collision $\sigma_i(v_r)$ comme suit:

$$\eta(v_r) = n_b v_r \sigma_i(v_r) \quad (4-63)$$

où n_b est la densité des molécules perturbatrices. Tous les calculs ont été effectués en utilisant la procédure de coupure de Herman et Tipping. Nous présentons ici les résultats relatifs au mélange $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$ qui se révèle comme un cas très intéressant compte tenu du fort déplacement de fréquence constaté pour un tel couple. La figure (4-10) montre l'évolution des taux calculés $\eta(v_r)/2\pi$ en fonction de la vitesse relative pour quatre valeurs particulières de la température 100, 200, 300 et 400 Kelvin. On peut noter que dans les quatre cas de simulation, les courbes obtenues suivent une même tendance globale et présentent un maximum pour des vitesses relatives proches de la vitesse relative moyenne. Il ressort de ces résultats que

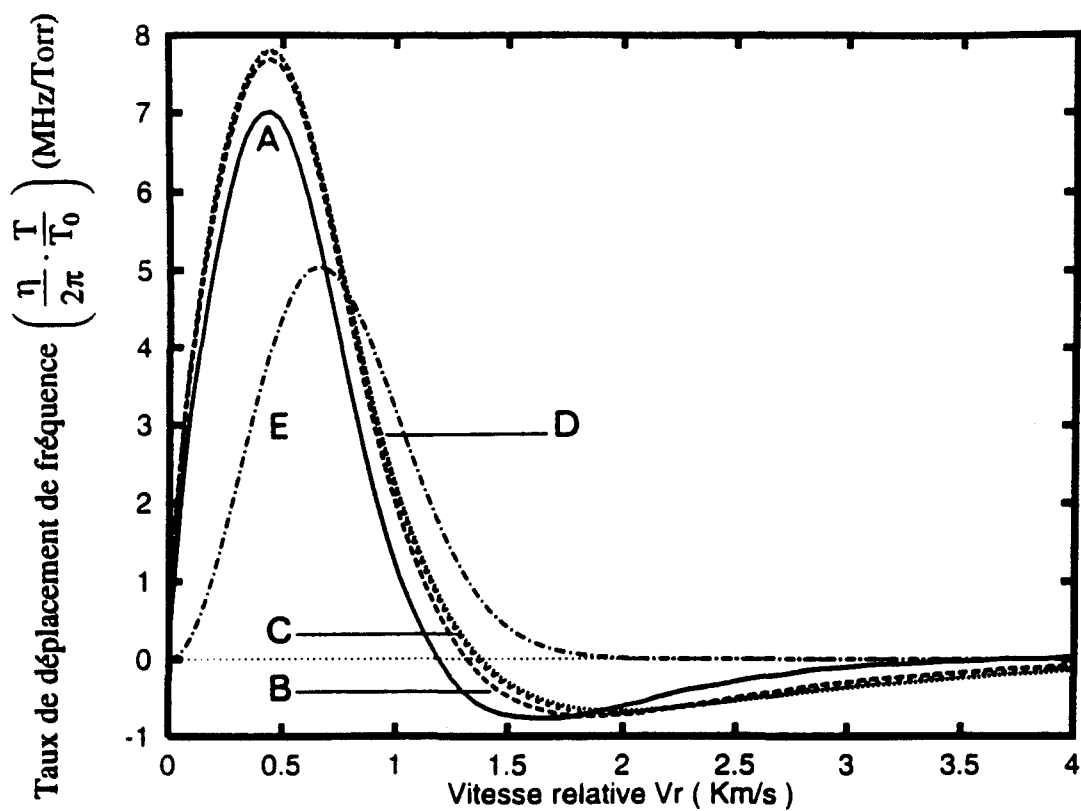


Figure (4-10): Evolution du taux de déplacement de fréquence induit par collision $\eta(v_r)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N en fonction de la vitesse relative des molécules partenaires.

Ces courbes représentent la forme théorique prédite à partir du formalisme ATCF pour le Couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$ à: (A) $T=100$ Kelvin. (B) $T=200$ Kelvin. (C) $T=300$ Kelvin. (D) $T=400$ Kelvin.

(E) Distribution de Maxwell -Boltzmann des vitesses relatives à $T=400$ Kelvin.

l'expression empirique ($\eta(v_r) \propto v_r^m$ où $m < 0$) du modèle de Berman-Pickett n'apparaît réaliste qu'au delà de ce maximum. Le comportement des taux de déplacement aux faibles vitesses, se traduisant par un accroissement en fonction de v_r , peut s'interpréter à partir d'un calcul approché faisant intervenir les expressions asymptotiques des parties imaginaires des fonctions de résonance. En effet, reprenons l'exemple de l'interaction dipôle-dipôle dont la contribution à la section différentielle $S_2(b, j_2, v_r)$ est la plus importante dans le cas considéré. Un simple calcul d'ordre de grandeur montre que pour les faibles vitesses relatives, le paramètre de résonance k ($\propto 1/v_r$) est bien supérieur à 10. Pour de telles valeurs de k , le comportement asymptotique de la fonction de résonance $IF_1(k)$, qui apparaît dans l'expression de $\sigma_i(v_r)$ (voir éq.(4-51)), se présente sous la forme {Frost 1976}:

$$IF_1(k) \# \sum_{l=1}^6 a_l k^{-2l+1}$$

où tous les coefficients a_l sont positifs. Les taux de déplacement de fréquence présentent un comportement polynomial valable pour les faibles vitesses relatives:

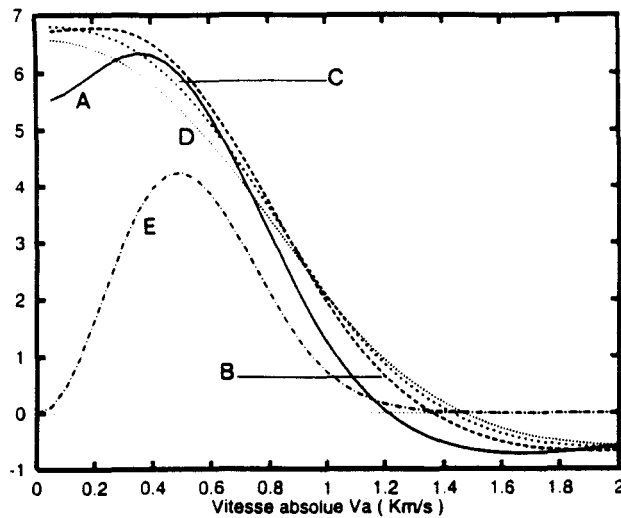
$$\eta(v_r) \# \sum_{l=1}^6 c_l v_r^{2(l-1)}$$

où les coefficients c_l , indépendants de v_r , sont positifs.

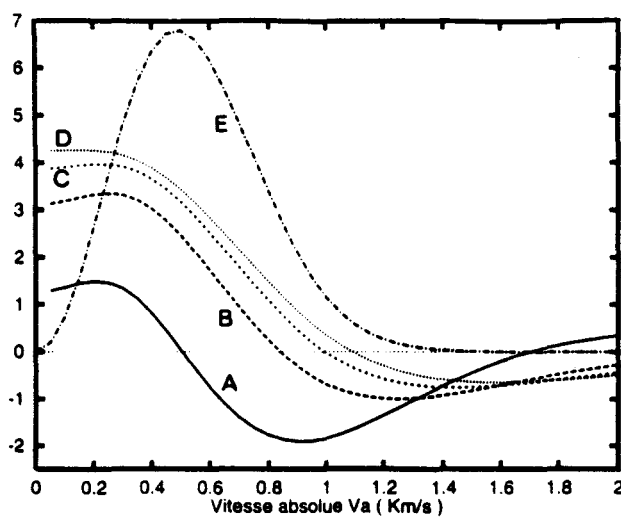
V-4 Dépendance des taux de déplacement avec les vitesses absolues

De la même façon que pour les taux de relaxation, c'est la dépendance théorique des taux de déplacement de fréquence de raie avec les vitesses absolues des molécules actives qui peut être étroitement liée aux résultats expérimentaux. L'évolution des taux de déplacement $\eta(v_r)$ en fonction des vitesses relatives v_r étant prédite théoriquement dans le cadre du

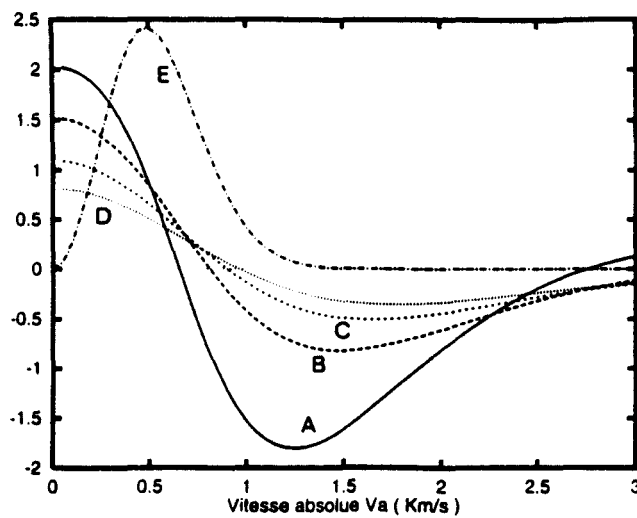
$$\left(\frac{\eta}{2\pi} \cdot \frac{T}{T_0} \right) \text{ (MHz/Torr)}$$
 Taux de déplacement de fréquence



4_11_a



4_11_b



4_11_c

Figures (4-11-a), (4-11-b) et (4-11-c): Evolution du taux de déplacement de fréquence induit par collision $\eta(v_a)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N en fonction de la vitesse absolue des molécules actives.

Fig.(4-11-a) Couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$. Fig.(4-11-b) Couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{Br}$. Fig(4-11-c) Couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{HC}^{14}\text{N}$.

Ces courbes représentent la forme théorique prédite à partir du formalisme ATCF à: (A) $T=100$ Kelvin. (B) $T=200$ Kelvin. (C) $T=300$ Kelvin. (D) $T=400$ Kelvin.

(E) Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses absolues des molécules actives à $T=400$ Kelvin.

formalisme ATCF, on décrit la dépendance des taux $\eta(v_a)$ avec les vitesses absolues v_a à partir d'une simple moyenne statistique sur toutes les vitesses relatives:

$$\eta(v_a) = \int_0^{+\infty} \eta(v_r) f(v_r|v_a) dv_r \quad (4-64)$$

où la fonction de distribution conditionnelle $f(v_r|v_a)$ est donnée par l'équation (1-25). Cette intégrale a été évaluée numériquement. Nous avons représenté sur les figures (4-11-a), (4-11-b) et (4-11-c) les résultats des calculs ainsi réalisés pour les quatre valeurs de température 100, 200, 300, 400 K et pour les trois couples $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$, $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{Br}$ et $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{HC}^{14}\text{N}$.

L'analyse théorique présentée ci-dessus permet, ici encore, de décrire de façon phénoménologique la dépendance en vitesse des taux de déplacement de fréquence par la loi du modèle quadratique:

$$\eta(v_a) = \eta_{0q} + \eta_{1q} \frac{v_a^2 - v_{a0}^2}{v_{a0}^2} \quad (4-65)$$

Il est clair que le domaine de validité strict de cette forme quadratique sera ici relativement limité comparé au cas de la relaxation. Une régression linéaire simple permet d'accéder aux paramètres théoriques η_{0q} et η_{1q} . L'ajustement a été fait en utilisant la distribution de Maxwell-Boltzmann comme facteur de pondération. La figure (4-12) présente les résultats du calcul ATCF relatifs à la dépendance des taux de déplacement de fréquence avec la vitesse absolue pour le couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$ à 300 Kelvin, ainsi que la courbe de régression obtenue par lissage des taux calculés sur la forme quadratique. Pour cet exemple particulier, le modèle quadratique montre un bon accord avec la forme exacte de $\eta(v_a)$ sur un large domaine de vitesses. Pour d'autres cas, on a noté que la description phénoménologique proposée n'est satisfaisante que sur un domaine assez restreint du profil Maxwellien. Néanmoins, nous avons ajusté les taux de déplacement calculés pour les différents couples de molécules sur la forme

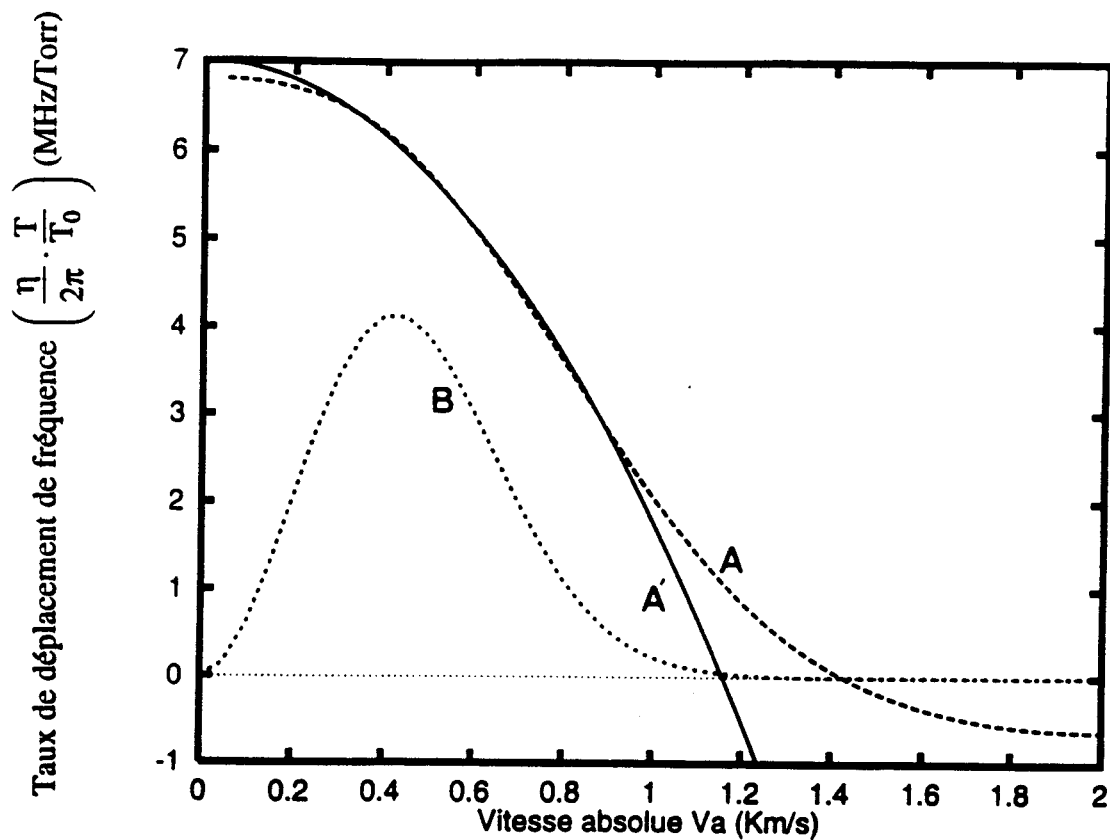


Figure (4-12): Evolution du taux de déplacement de fréquence induit par collision $\eta(v_a)/2\pi$ de la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N en fonction de la vitesse absolue des molécules actives.

(A) Forme théorique prédite à partir du formalisme ATCF à $T=300$ Kelvin pour le couple $\text{HC}^{15}\text{N}/\text{CH}_3\text{F}$. (A') Courbe de régression de $\eta(v_a)/2\pi$ selon le modèle quadratique.

(B) Distribution de Maxwell -Boltzmann des vitesses absolues des molécules actives à $T=300$ Kelvin.

quadratique à partir de la procédure de moindres carrés évoquée ci-dessus. Les résultats relatifs aux paramètres $(C_s^{0q})_{th} = (1/2\pi) \frac{d\eta_{0q}}{dp}$ et $(C_s^{1q})_{th} = (1/2\pi) \frac{d\eta_{1q}}{dp}$ sont rassemblés dans les tableaux (4-11), (4-12), (4-13) et (4-14) respectivement pour les mélanges $HC^{15}N/N_2$, $HC^{15}N/HC^{14}N$, $HC^{15}N/CH_3F$ et $HC^{15}N/CH_3Br$.

T (Kelvin)	$(C_s^{0q})_{th}$ (MHz/Torr)	$(C_s^{1q})_{th}$ (MHz/Torr)
100	0.210	-0.260
200	-0.052	-0.045
300	-0.055	-0.008
400	-0.042	-0.002

Tableau (4-11): $HC^{15}N/N_2$

T (Kelvin)	$(C_s^{0q})_{th}$ (MHz/Torr)	$(C_s^{1q})_{th}$ (MHz/Torr)
100	5.38	-0.84
200	1.77	-0.46
300	0.77	-0.26
400	0.39	-0.16

Tableau (4-12): $HC^{15}N/HC^{14}N$

T (Kelvin)	$(C_s^{0q})_{th}$ (MHz/Torr)	$(C_s^{1q})_{th}$ (MHz/Torr)
100	18.20	0.59
200	9.89	-0.77
300	6.07	-0.93
400	4.06	-0.87

Tableau (4-13): $HC^{15}N/CH_3F$

T (Kelvin)	$(C_s^{0q})_{th}$ (MHz/Torr)	$(C_s^{1q})_{th}$ (MHz/Torr)
100	4.20	-0.90
200	4.68	-0.89
300	3.48	-0.90
400	2.59	-0.83

Tableau (4-14): $HC^{15}N/CH_3Br$

L'évolution des coefficients $(C_s^{0q})_{th}$ avec la température a été analysée en utilisant une loi phénoménologique du type:

$$(C_s^{0q}(T))_{th} = (C_s^{0q}(T_0))_{th} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-(\beta_{0q})_{th}} \quad (4-66)$$

où T_0 est la température de référence égale à 300 Kelvin. Nous avons reporté dans le tableau (4-15) les valeurs calculées du coefficient $(C_s^{0q}(T_0))_{th}$ et de l'exposant $(\beta_{0q})_{th}$ de dépendance en température, qui sont comparées aux résultats expérimentaux relatifs au déplacement moyen de

Gaz tampon	<i>Expérience</i>			<i>Théorie d'Anderson, Tsao, Curnutte et Frost</i>		
	$C_s(T_0)$ MHz/Torr	β	$C_s^{1q}(T)$ MHz/Torr	$(C_s^{0q}(T_0))_{th}$ MHz/Torr	$(\beta_{0q})_{th}$	$(C_s^{1q}(T_0))_{th}$ MHz/Torr
N ₂	0.10 (2)	-	-0.2 à -0.35	-0.055	-	-0.008
HC ¹⁴ N	1.29 (9)	0.92 (15)	-1 à -1.5	0.77	1.84	-0.26
CH ₃ F	7.65.(11)	1.02 (3)	-1.5 à -2.5	5.94	1.29	-0.93
CH ₃ Br	4.81 (6)	0.54 (3)	-2 à -3.5	3.37	0.85	-0.90

Tableau (4-15)

Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques relatifs à la transition rotationnelle $J=0 \rightarrow 1$ de la molécule de HC¹⁵N: $C_s^{0q}(T_0)$ et $C_s^{1q}(T_0)$ sont les paramètres de déplacement de fréquence, à la température de référence $T_0=300$ K, introduits dans le modèle quadratique de dépendance en vitesse des taux de déplacement. L'incertitude indiquée correspond à un écart type.

fréquence (C_s et β). Ce tableau regroupe également les résultats des calculs de $(C_s^{1q})_{th}$ ainsi que les valeurs expérimentales déjà présentées dans le troisième chapitre.

Remarquons que les résultats théoriques relatifs à $(C_s^{0q}(T_0))_{th}$, obtenus par le formalisme ATCF, sont systématiquement inférieurs aux mesures expérimentales de $C_s(T_0)$ pour les trois gaz polaires considérés. Toutefois, le comportement du calcul réalisé est tout à fait cohérent avec celui observé expérimentalement: dans le cas des mélanges $HC^{15}N/CH_3F$ et $HC^{15}N/CH_3Br$, les taux de déplacement de fréquence sont d'autant plus forts que le perturbateur est plus léger. De plus, ces taux sont plus importants que celui relatif au cas de $HC^{15}N$ en présence de $HC^{14}N$.

Les résultats obtenus sur la dépendance en température montrent un relativement bon accord entre paramètre observé et calculé dans le cas de CH_3F . Il n'en va pas de même des cas de CH_3Br et surtout $HC^{14}N$ pour lesquels le modèle ne rend pas compte des valeurs expérimentales trouvées.

Concernant les paramètres C_s^{1q} décrivant l'asymétrie du profil de raie induite par la dépendance en vitesse des taux de déplacement de fréquence, on s'aperçoit que les valeurs calculées $(C_s^{1q}(T_0))_{th}$ sont systématiquement inférieures en valeur absolue aux valeurs expérimentales pour tous les gaz étudiés. On pense que les causes de ce désaccord peuvent être liées aux insuffisances du traitement théorique qui se trouvent ici renforcées puisque la forme quadratique présente un domaine de validité assez restreint contrairement au cas de la relaxation.

Cependant, il convient de noter que, sur un plan purement qualitatif, les résultats ATCF sont en accord avec l'expérience sur les points suivants:

- La corrélation entre le taux de déplacement de fréquence et la vitesse absolue des molécules actives est appréciable dans le cas des perturbateurs polaires, particulièrement CH_3F et CH_3Br qui sont responsables de forts déplacements de fréquence induits par pression.

- Cet effet est quasiment absent dans le cas d'un perturbateur diatomique non polaire comme la molécule d'azote.
- L'évolution des coefficients d'asymétrie C_s^{1q} en fonction de la température reste légère pour les couples $HC^{15}N/CH_3F$ et $HC^{15}N/CH_3Br$.

En conclusion, cette étude de l'asymétrie du profil de raie liée à l'influence de la distribution des vitesses moléculaires sur les taux de déplacement est relativement satisfaisante. Le modèle utilisé rend bien compte des tendances qualitatives observées expérimentalement.

VI- Mécanismes de rétrécissement couplés à la dépendance en vitesse

Dans le premier chapitre, nous avons montré qu'une dépendance en vitesse des taux de relaxation entraîne, même en l'absence d'effet Doppler, une décroissance non exponentielle des signaux d'émission transitoire, ce qui se traduit par un rétrécissement du profil spectral des raies.

Un autre mécanisme physique qui pourrait être responsable de l'affinement observé des raies est celui du rétrécissement de Dicke induit par les collisions avec changement de vitesse. Si une molécule subit de nombreuses collisions qui changent la vitesse sans détruire la cohérence et si, de plus, le libre parcours moyen entre deux collisions successives reste faible devant la longueur d'onde de la radiation émise par la particule, le déplacement global de celle-ci est réduit par comparaison au cas du vol libre. On a alors un effet de diffusion et une largeur Doppler effective réduite: c'est ce qu'on appelle le rétrécissement par le mouvement de Dicke (motional ou Dicke narrowing) {Dicke 1953}.

Par ailleurs, dans le cadre de la modélisation ATC, les calculs réalisés ont conduit à des paramètres de "rétrécissement" $C_w^{1q}(T_0)$ systématiquement inférieurs à ceux obtenus expérimentalement. L'effet est particulièrement marqué pour les atomes de gaz rares les plus

lourds. Ceci exprime le fait que les effets observés, correspondant à un profil rétréci, résultent de la dépendance en vitesse des taux de relaxation mais aussi partiellement d'un autre processus de rétrécissement. Le mécanisme auquel on pense est bien entendu celui du rétrécissement de Dicke induit par les collisions avec changement de vitesse. Deux questions se posent alors:

- L'effet de rétrécissement par le mouvement peut-il intervenir dans nos expériences ?

(A priori, cet effet devrait être négligeable à cause de la valeur modérée de l'effet Doppler du domaine millimétrique).

- Si oui, permet-il d'expliquer les écarts observés, principalement importants dans le cas des gaz rares lourds ?

Le problème d'une éventuelle corrélation entre les collisions qui changent les vitesses moléculaires et le processus de dépendance en vitesse des taux de relaxation a été esquissé dans le troisième chapitre (§ VI). A partir de calculs basés sur le type d'interaction collisionnelle, il est apparu que l'affinement observé du profil de raie ne peut pas être attribué complètement aux effets de dépendance en vitesse et qu'il faudrait considérer la possibilité de déformations apportées par le rétrécissement de Dicke.

Dans cette section, nous allons discuter de ce processus et de sa contribution plus ou moins significative à un écart de la forme de raie par rapport au profil de Voigt.

VI-1 Modélisation du rétrécissement par le mouvement de Dicke

L'effet des collisions avec changement de vitesse sur la forme de raie peut être modélisé dans les deux cas limites des collisions "douces" et des collisions "dures" (voir { Varghese et Hanson 1984}).

Dans le premier cas (modèle de Galatry { 1961}), les effets individuels des collisions changeant la vitesse sont faibles et c'est uniquement l'action cumulative de plusieurs collisions qui montre un effet observable. La vitesse post-collisionnelle est fortement corrélée avec la vitesse avant collision.

Dans le modèle des collisions dures de Rautian et Sobel'man {1967}, on suppose que la vitesse moléculaire après une seule collision est complètement décorrélée de la vitesse avant collision. La molécule perd donc toute mémoire de sa vitesse pré-collisionnelle et la distribution des vitesses reste Maxwellienne après chaque collision.

Dans un traitement purement classique, Galatry {1961} modélise le processus de rétrécissement par le mouvement en supposant la non corrélation entre les collisions douces qui changent la vitesse de la molécule absorbante et celles qui perturbent son état quantique interne. L'effet est donc indépendant de la structure moléculaire contrairement au cas opposé de l'élargissement collisionnel qui est dû à des perturbations d'état interne induites par collision. Le profil obtenu, appelé profil de Galatry, est formellement symétrique autour de la fréquence centrale de la raie. Une généralisation de ce modèle est obtenue en incluant l'effet de corrélation statistique entre les deux processus, c'est à dire, en supposant que les perturbations de vitesse et d'état moléculaire proviennent de la même collision. Le profil qui en résulte est un profil de Galatry "généralisé" ou "corrélé". Il est asymétrique pour des raies déplacées en fréquence. De la même façon, deux profils de raie sont obtenus dans le modèle des collisions dures de Rautian selon qu'on suppose l'indépendance ou la dépendance statistique entre les collisions qui changent la vitesse et les collisions qui perturbent l'état de la molécule. Ils sont désignés respectivement par le profil de Rautian et de Rautian "corrélé". Ces deux profils sont respectivement symétrique et asymétrique autour de la fréquence centrale de la raie.

Une autre formulation du problème a été proposée par Robert et al. {1993} pour particulièrement interpréter des déviations de forme de raie observées à haute pression en spectroscopie Raman par Farrow et al. {1989} pour H_2 en collision avec l'argon et par Berger et al. {1994} pour H_2 auto-perturbé et en collision avec le néon, l'argon et le xénon. Ce modèle inclut non seulement le rôle des collisions avec changement de phase et des collisions avec changement de vitesse mais aussi de celles qui changent simultanément la phase et la vitesse (comme ceci a été suggéré au préalable par Rautian et Sobel'man {1967}). Nous pouvons résumer l'effet de ces trois types de collisions sur les profils de raie comme suit: les

collisions avec changement de phase entraînent une inhomogénéité et une asymétrie du profil comme conséquence de la dépendance en vitesse des coefficients d'élargissement et de déplacement de fréquence; celles avec changement de vitesse conduisent à un profil symétrique rétréci, elles sont caractérisées par un taux supposé indépendant de la vitesse des molécules actives. Enfin, les collisions avec changement de vitesse et de phase entraînent également un rétrécissement du profil qui tend vers une forme Lorentzienne lorsque les deux autres types de collisions sont absents.

VI-2 Indiscernabilité des processus de rétrécissement

Nous allons maintenant nous restreindre au modèle de Galatry ("non corrélé") dans le cadre duquel le profil correspondant dans le domaine des temps peut s'exprimer par {Galatry 1961, Varghese et Hanson 1984}:

$$S(t) \propto \exp \left\{ -\gamma t + \frac{(kv_{a0})^2}{2\beta^2} (1-\beta t - \exp(-\beta t)) \right\} \cos((\omega_0 + \eta) t) \quad (4-67)$$

où ω_0 est la fréquence propre de transition, γ le taux de relaxation collisionnelle, η le déplacement de fréquence induit par pression et β le taux associé au rétrécissement qui est proportionnel au taux Γ_{12} des collisions diffusantes. Il faut noter que dans ce modèle, γ et η sont indépendants de la vitesse moléculaire. Un développement limité au 3^{ième} ordre en temps ($\beta t \ll 1$) conduit à:

$$S(t) \propto \exp \left\{ -\gamma t - \frac{(kv_{a0})^2}{4} t^2 + \frac{\beta (kv_{a0})^2}{12} t^3 \right\} \cos((\omega_0 + \eta) t) \quad (4-68)$$

Les termes $\exp(-\gamma t)$ et $\exp\left(-\frac{(kv_{a0})^2}{4} t^2\right)$ représentent respectivement les amortissements homogène dû aux collisions et inhomogène dû à l'effet Doppler. Le terme $\exp\left(\frac{\beta (kv_{a0})^2}{12} t^3\right)$ décrit le rétrécissement induit par les collisions avec changement de vitesse.

De même, le profil temporel de Voigt dépendant de la vitesse, donné par l'équation (1-44) et obtenu dans le cadre du modèle quadratique de dépendance en vitesse (éq.1-36), peut également être développé jusqu'au 3^{ième} ordre en temps ($\gamma_{1q}t \ll 1$), soit:

$$S(t) \propto \exp \left\{ -(\gamma_{0q} + \frac{1}{2} \gamma_{1q}) t - \frac{(kv_{a0})^2}{4} t^2 + \frac{\gamma_{1q} (kv_{a0})^2}{4} t^3 \right\} \cos((\omega_0 + \eta) t) \quad (4-69)$$

Rappelons que le terme $\gamma_{0q} + \frac{1}{2} \gamma_{1q}$ représente la moyenne du taux $\gamma(v_a)$ pondéré par la distribution Maxwellienne des vitesses moléculaires (voir éq.(1-46)).

Des équations (4-68) et (4-69), il découle que ces deux profils, à savoir le profil de Galatry et celui de Voigt dépendant de la vitesse sont très proches, ils coïncident jusqu'au 3^{ième} ordre en temps en posant:

$$\gamma = \gamma_{0q} + \gamma_{1q}/2 \quad (4-70)$$

et

$$\beta/3 = \gamma_{1q} \quad (4-71)$$

Ainsi, le rétrécissement observé dans les profils de raie peut être dû à l'effet combiné de la distribution des vitesses moléculaires et du rétrécissement de Dicke. La simple observation d'un affinement de forme de raie (ou d'une décroissance non exponentielle) ne permet donc pas de discriminer entre ces mécanismes de rétrécissement. Looney {1987} avait déjà montré que ces deux types d'effet, à savoir les changements de vitesse induits par collision et la dépendance en vitesse de la relaxation, entraînent des rétrécissements qui peuvent se produire en même temps et sont donc indiscernables à partir d'une simple analyse du profil de raie.

VI-3 Mise en évidence d'un rétrécissement par le mouvement à partir d'un calcul de diffusion moléculaire

Afin d'obtenir d'autres informations sur le rôle des différents effets collisionnels qui contribuent au rétrécissement observé des raies moléculaires, nous avons entrepris des calculs basés sur la diffusion moléculaire {Bouanich et al. 1991}, ceci permet d'estimer théoriquement le paramètre de rétrécissement par le mouvement C_β lié aux collisions faibles avec changement de vitesse:

$$C_\beta = \frac{1}{2\pi} \frac{d\beta}{dp} \quad (4-72)$$

où le taux de rétrécissement β (proportionnel à l'inverse d'un temps) se déduit facilement du coefficient de diffusion D_{12} {Galatry 1961, Varghese et Hanson 1984}:

$$\beta = \frac{k_B T}{m_a D_{12}} = \frac{\pi}{8} \frac{\mu}{m_a} \frac{\bar{v}_r^2}{D_{12}} \quad (4-73)$$

m_a étant la masse de la molécule active et \bar{v}_r la vitesse relative moyenne des molécules partenaires. Si l'interaction entre deux particules peut être décrite par un potentiel isotrope de Lennard-Jones, le coefficient de diffusion binaire D_{12} peut s'écrire comme {Hirschfelder et al. 1954}:

$$D_{12} = \frac{3}{16} \left(\frac{2\pi k_B^3 T^3}{\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{p \pi \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)} \quad (4-74)$$

$$= \frac{3\pi}{256} \frac{\mu \bar{v}_r^3}{p \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)}$$

où p est la pression, T la température absolue, μ la masse réduite du couple considéré et $T_{12}^* = k_B T / \epsilon_{12}$ la température réduite. σ_{12} et ϵ_{12} sont les paramètres moléculaires de l'énergie

potentielle de Lennard-Jones caractéristique de l'interaction entre les molécules 1 et 2; ils se déterminent à partir de ceux décrivant l'interaction entre des molécules de même espèce à l'aide des relations empiriques habituelles {Ben-Reuven et al. 1961}:

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2)$$

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2}$$

Les "intégrales" $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)$, qui caractérisent la déviation d'un modèle moléculaire par rapport à la théorie des sphères dures, sont tabulées par Hirschfelder et al. {1954}. Elles sont de l'ordre de 1 à 2 pour nos expériences. Leur évolution en fonction de la température peut être représentée par la loi approchée:

$$\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*) = 1.47 (T_{12}^*)^{-0.47} \quad (4-75)$$

déduite des valeurs rapportées par Hirschfelder et al. {1954}.

A partir de (4-73) et (4-74), le taux de rétrécissement s'écrit alors sous cette première forme:

$$\beta = \frac{32}{3} \frac{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)}{m_a \bar{v}_r} p \quad (4-76)$$

L'équation (4-74) peut encore se mettre sous la forme:

$$D_{12} = \frac{3\pi}{32} \frac{\bar{v}_r^2}{\Gamma_{12} \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)} \quad (4-77)$$

où Γ_{12} le taux de collisions diffusantes défini par:

$$\Gamma_{12} = n \pi \sigma_{12}^2 \bar{v}_r = \pi \sigma_{12}^2 \frac{\bar{v}_r}{k_B T} p \quad (4-78)$$

n étant la densité des molécules par unité de volume. Finalement, à partir de (4-73) et (4-77), le taux de rétrécissement peut se mettre sous cette autre forme:

$$\beta = \frac{4}{3} \frac{\mu}{m_a} \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*) \Gamma_{12} \quad (4-79)$$

L'évolution du taux de collisions diffusantes avec la température étant en $T^{-1/2}$ à pression constante (éq. 4-78), il résulte immédiatement des équations (4-75) et (4-79) que l'influence de la température sur le coefficient de rétrécissement par le mouvement peut s'exprimer par la relation approchée:

$$C_\beta \propto T^{-0.97} \quad (4-80)$$

Ce résultat, comparé aux observations expérimentales relatives à l'exposant α_{1q} de dépendance en température de $C_w^{1q}(T)$, ne permet pas d'avoir d'information supplémentaire quand à la discrimination entre les effets liés à la dépendance en vitesse de la relaxation et ceux liés aux collisions avec changement de vitesse.

Application

A partir du modèle cinétique que nous venons de présenter, nous avons évalué les valeurs théoriques du paramètre de rétrécissement par le mouvement C_β à $T_0 = 300$ Kelvin pour $HC^{15}N$ en présence des différents perturbateurs. En comparant ces valeurs aux résultats expérimentaux et théoriques relatifs au coefficient $C_w^{1q}(T_0)$, il serait possible,

- d'une part, de quantifier le rétrécissement attribué aux collisions faibles avec changement de vitesse et celui dû à la dépendance en vitesse de la relaxation des cohérences,
- d'autre part, d'expliquer les écarts observés, notamment pour les perturbateurs atomiques lourds, entre les données expérimentales et les résultats théoriques se rapportant à $C_w^{1q}(T_0)$.

Le tableau (4-16) regroupe les valeurs calculées du coefficient de diffusion D_{12} , de celles du paramètre de rétrécissement par le mouvement C_β ainsi que les valeurs observées et calculées de $C_w^{1q}(T_0)$. Notons que pour CH_3F , les valeurs utilisées de σ_2 et ϵ_2 correspondent au potentiel de Stockmayer {Hirschfelder et al. 1954} puisque les paramètres du potentiel de Lennard-Jones ne sont pas à notre connaissance disponibles. De même, les valeurs de σ_2 et ϵ_2 associées à CH_3Br ne sont pas disponibles, nous avons alors utilisé celles associées à CH_3Cl . Soulignons que, deux calculs réalisés, le premier avec une valeur de ϵ_2 égale à celle relative à CH_3Cl , le deuxième avec une valeur deux fois plus faible, conduisent à un écart entre les paramètres de rétrécissement par le mouvement inférieur à 25 % en valeur relative. Pour les autres gaz perturbateurs, les paramètres du potentiel de Lennard-Jones utilisés résultent d'une moyenne sur les valeurs données par Hirschfelder et al. {1954}.

Les résultats du calcul présenté ici montrent que l'affinement observé du profil de la raie (ou la décroissance non exponentielle de la fonction temporelle de corrélation) est dû à la dépendance en vitesse des taux de relaxation mais aussi à l'effet des collisions avec changement de vitesse.

L'examen du tableau (4-16) montre, en effet, que le processus de rétrécissement de Dicke constitue la principale contribution au faible rétrécissement observé dans le cas des perturbateurs légers (He , H_2 et D_2). Ceci confirme la quasi-absence des effets liés à la dépendance des taux de relaxation avec la vitesse pour de tels perturbateurs.

De plus, les résultats reportés dans ce tableau mettent en évidence le fait qu'une forte proportion ($\approx 60\%$) du rétrécissement observé peut être attribuée au mécanisme de rétrécissement par le mouvement dans le cas des atomes de gaz rares lourds (Kr , Xe).

Gaz tampon	σ_2 Å	ϵ_2/k K	D_{12} $\text{Cm}^2 \text{s}^{-1}$	$C\beta/3$ MHz/Torr	$(C_w^{1q}(T_0))_{\text{exp}}$ MHz/Torr	$(C_w^{1q}(T_0))_{\text{th}}$ MHz/Torr
He	2.63	6.03	0.627	0.099	0.11 (2)	0.05
Ne	2.76	35.25	0.264	0.236	0.21 (1)	0.17
Ar	3.40	120.90	0.144	0.430	0.60 (2)	0.40
Kr	3.60	164.50	0.111	0.559	0.93 (2)	0.58
Xe	4.03	219.00	0.088	0.708	1.18 (2)	0.75
H ₂	2.87	29.20	0.656	0.095	0.02 (1)	0.05
D ₂	2.87	31.10	0.474	0.131	0.14 (3)	0.09
N ₂	3.70	95.48	0.150	0.414	0.68 (2)	0.56
O ₂	3.52	117.75	0.146	0.426	0.56 (1)	0.31
NH ₃	2.60	320	0.177	0.352	4.74 (26)	-
HC ¹⁴ N	3.63	569.1	0.099	0.629	3.97 (9)	4.35
CH ₃ F	3.36	207	0.132	0.472	6.05 (13)	5.88
CH ₃ Br	3.375	855	0.076	0.821	9.77 (22)	8.89

Tableau (4-16)

Comparaison des paramètres $C\beta/3$ et $C_w^{1q}(T_0)$ décrivant respectivement le rétrécissement de raie dû aux collisions avec changement de vitesse et la dépendance en vitesse des taux de relaxation (modèle quadratique). Ils sont donnés à la température de référence $T_0=300$ K pour la transition $J=0 \rightarrow 1$ de HC¹⁵N en présence de différents perturbateurs.

Enfin, pour les perturbateurs polaires, le formalisme ATC rend bien compte des résultats expérimentaux relatifs au coefficient $C_w^{1q}(T_0)$; le calcul de diffusion moléculaire montre que le rétrécissement de Dicke induit par les collisions avec changement de vitesse est dans ce cas comparable à celui observé pour des gaz rares de même masse, mais reste négligeable devant le rétrécissement lié à la dépendance des taux de relaxation avec la vitesse. En utilisant de tels perturbateurs, il est par conséquent possible d'observer le rôle de la distribution des vitesses moléculaires d'une façon quasi-parfaite et sélective sans qu'il soit mélangé avec l'effet du rétrécissement de Dicke.

En conclusion de ce paragraphe, nous avons mis en évidence, grâce à la grande sensibilité de notre technique expérimentale, une contribution de "Dicke narrowing" au rétrécissement global des raies dans le cas des perturbateurs atomiques et diatomiques. Un tel effet a été observé expérimentalement, pour la première fois dans le domaine millimétrique, par Rohart et al. {1994} dans l'étude réalisée sur la transition $J=1 \rightarrow 2$, $K=1$ de CH_3F . Les résultats du calcul présenté ici confirment le fait que les deux mécanismes de rétrécissement observés sont compétitifs. Pour les perturbateurs polaires, les effets de dépendance en vitesse sont "seuls" responsables du rétrécissement observé, ceux liés aux collisions avec changement de vitesse étant très faibles. De ce fait, l'asymétrie du profil de raie observée en présence de ces gaz perturbateurs est, de même, "exclusivement" liée à la distribution des vitesses moléculaires puisque les effets de corrélation statistique entre les collisions avec changement de vitesse et celles avec changement d'état moléculaire sont quasiment absents.

Conclusion

Le travail présenté dans cette thèse a porté sur l'analyse expérimentale et théorique du rôle de la distribution des vitesses moléculaires sur les profils de raies millimétriques, et notamment sur les taux de relaxation et de déplacement de fréquence induits par pression. Les profils de raies correspondant ont été comparés au profil de Galatry décrivant l'effet des collisions faibles avec changement de vitesse. Ces mécanismes de dépendance en vitesse ont été étudiés sur la transition de rotation $J = 0 \rightarrow 1$ de HC^{15}N à 86 GHz en présence de divers gaz étrangers. L'influence de la température sur les taux observés a été systématiquement étudiée dans l'intervalle [130-300] Kelvin.

Les mesures ont été réalisées par une technique de régimes transitoires cohérents (précession optique induite par commutation Stark), dont la validité pour l'étude sélective d'un processus particulier tel que la dépendance des taux de collision avec la vitesse a été établie à partir d'une modélisation numérique des différentes conditions de l'expérience. Grâce au modèle phénoménologique quadratique, utilisé pour décrire la dépendance des taux de relaxation et de déplacement de fréquence avec les vitesses des molécules actives, il a été possible d'obtenir une généralisation du profil de Voigt qui, dans le domaine des temps, se présente sous forme purement analytique.

Sur le plan expérimental, nous avons, dans un premier temps, mesuré les coefficients d'élargissement et de déplacement de fréquence, induits par divers gaz perturbateurs, dans le cadre du modèle habituel de Voigt. Celui-ci néglige les corrélations entre la distribution des vitesses moléculaires et l'efficacité des collisions. L'évolution des différents coefficients avec la température a été bien reproduite par les lois phénoménologiques usuelles. La plus part de ces mesures sont originales et, le cas échéant, les valeurs mesurées montrent en général un bon accord avec les quelques valeurs extraites de la littérature.

D'un autre côté, les expériences réalisées sur HC^{15}N en collision avec différents perturbateurs, choisis en raison de leurs masses et des types d'interactions collisionnelles (gaz

rare, molécules diatomiques, molécules polaires), ont montré des formes de raies qui s'écartent du simple profil de Voigt:

i) Nous avons mis en évidence des distorsions de formes de raie liées à la dépendance de la partie réelle du taux de relaxation complexe avec les vitesses moléculaires. Cet effet entraîne une décroissance temporelle du signal qui est ralentie par rapport à celle correspondant à une pure exponentielle, ce qui se traduit dans le domaine des fréquences par un rétrécissement de la raie et un accroissement de son intensité. Ces écarts au profil de Voigt sont corrélés avec le rapport des masses des molécules partenaires et dépendent fortement du type d'interaction intermoléculaire mise en jeu:

- D'une part, la corrélation entre les taux de relaxation et les vitesses moléculaires est d'autant plus que le partenaire est plus lourd.

- D'autre part, cet effet est plus grand lorsque le potentiel d'interaction est de type sphère dure.

ii) Par ailleurs, nous avons réalisé les premières mises en évidence expérimentales, par spectroscopie millimétrique en temps résolu, d'une dépendance des taux de déplacement de fréquence de raie avec les vitesses moléculaires. Cet effet se manifeste par une variation de la fréquence d'émission du signal temporel de précession optique, ou encore dans le domaine spectral, par une asymétrie du profil de raie. Le choix de toute une variété de gaz perturbateurs a permis de mettre en évidence les conditions dans lesquelles la dépendance en vitesse des taux de déplacement conduit à une asymétrie des raies. Nous avons notamment montré que la corrélation entre les taux de déplacement et la vitesse absolue des molécules actives est plus perceptible lorsque les partenaires de collision sont fortement polaires et de masses comparables.

Après ces mises en évidence qualitatives, l'ensemble des données expérimentales a été analysé à l'aide de la généralisation du profil de Voigt obtenue dans le cadre de la modélisation quadratique adoptée.

Nous avons finalement interprété les résultats par une étude théorique et numérique du phénomène de dépendance des processus collisionnels avec les vitesses moléculaires.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux a été comparé aux valeurs calculées à l'aide du formalisme semi-classique d'Anderson, Tsao, Curnutte et Frost. Cette analyse complétée par un calcul de diffusion moléculaire a permis,

i) d'une part, de montrer que dans le cas d'interaction à longue portée (molécules fortement polaires), le rétrécissement et l'asymétrie observés sont bien expliqués par le mécanisme de dépendance en vitesse des taux de relaxation complexe.

ii) d'autre part, de mettre en évidence la présence simultanée du mécanisme de dépendance en vitesse des taux de relaxation et de celui du rétrécissement de Dicke lié aux collisions avec changement de vitesse dans le cas d'interaction à faible et moyenne portée (atomes de gaz rares et molécules diatomiques).

Afin d'obtenir d'autres informations sur le rôle des différents mécanismes collisionnels qui peuvent contribuer au rétrécissement observé, il serait intéressant d'étendre cette étude à d'autres transitions et d'analyser la dépendance de ces effets par rapport à l'état de rotation de la molécule active. Une étude théorique réalisée par Looney {1987} montre, en effet, que le rétrécissement par le mouvement de Dicke prédomine pour des transitions de grandes valeurs de J , alors que la dépendance en vitesse des taux de relaxation devrait prévaloir pour les faibles valeurs de J .

Bibliographie

- Abragam A., Les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F., Paris, (1961), p. 31.
- Abramowitz M., Stegun I.A., Handbook of Mathematical Functions, Dover Pub. New York, (1970).
- Allen L. et Eberly J.H., Optical Resonance and Two-Level Atoms, Wiley, New York, (1975).
- Anderson P.W., Phys. Rev. **76**, 647, (1949).
- Artman J.O. et Gordon J.P., Phys. Rev. **96**, 1237, (1954).
- Avan P. et Cohen-Tannoudji C., J. Phys. B **10**, 155, (1977).
- Beaky M.M., Flatin D.C., Holton J.J., Goyette T.M. et De Lucia F.C., J. Mol. Struct. **352/353**, 245, (1995).
- Ben-Reuven A., Kimel S., Hirschfeld M.A. et Jaffe J.H., J. Chem. Phys. **35**, 955, (1961).
- Ben-Reuven A., Phys. Rev. **145**, 7, (1966).
- Berger J.Ph., Saint-Loup R., Berger H., Monamy J. et Robert D., Phys. Rev. A **49**, 3396, (1994).
- Berman P.R., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **12**, 1331, (1972).
- Berman P.R., Levy J.M. et Brewer R.G., Phys. Rev. A **11**, 1668, (1975).
- Biedenharn L.C., Blatt J.M. et Rose M.E., Rev. Mod. Phys. **24**, 249, (1952).
- Birnbaum G., Advances in Chemical Physics **12**, 487, (1967).
- Bouanich J.P., Boulet C., Blanquet G., Walrand J. et Lambot D., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **46**, 317, (1991).
- Boulet C., Robert D. et Galatry L., J. Chem. Phys. **65**, 5302, (1976).
- Boulet C., Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris sud-Orsay, 1979.
- Brewer R.G. et Shoemaker R.L., Phys.Rev. **6**, 2001, (1972).
- Buckingham A.D., Quant. Rev. (London) **13**, 183, (1967).
- Buffa G., Carocci S., Di Lieto A., Minguzzi P., Quochi F., Tarrini O. et Tonelli M., Phys. Rev. Lett. **74**, 3356, (1995).
- Burns M.J. et Coy S.L., J. Chem. Phys. **80**, 3544, (1984).
- Chan Y.C. et Gelbwachs J.A., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25**, 3601, (1992).
- Cohen-Tannoudji C., Diu B. et Laloë F., Mécanique quantique, Hermann, Paris, (1977).

- Colmont M., *J. Mol. Spectrosc.* **114**, 298, (1985).
- Coy S.L., *J. Chem. Phys.* **73**, 5531, (1980).
- Cutler L.S. et Searle C.L., *Proc. IEEE* **54**, 136, (1966).
- De Lucia F. et Gordy W., *Phys. Rev.* **187**, 58, (1969).
- Derozier D., Thèse de Doctorat de l'Université, Lille 1, (1987).
- Dève H., Thèse de Doctorat de 3^{ième} cycle, Lille 1, (1983).
- De Vreede J.P.M., Mehrotra S.C., Tal A. et Dijkerman H.A., 7th colloquium on high resolution spectroscopy, Reading U.K. (1981).
- Dicke R.H., *Phys. Rev.* **89**, 472, (1953).
- Domenech J.L., Bermejo D., Santos J., Bouanich J.P. et Boulet C., *J. Mol., Spectrosc.* **169**, 211, (1995).
- Duggan P., Sinclair P.M., May A.D. et Drummond J.R., *Phys. Rev. A* **51**, 218, (1995).
- Ebenstein W.L. et Muenster J.S., *J. Chem. Phys.* **80**, 3989, (1984).
- Ellendt A., Haekel J., Mäder H., Nicolaisen H.W. et Rohart F., 12^o Colloque sur la Spectroscopie à Haute Résolution, Dijon, (1991).
- Ellendt A., Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, (1993).
- Farrow R.L., Rahn L.A., Sitz G.O. et Rosasco G.J., *J. Phys. Rev. Lett.* **63**, 746, (1989).
- Feynmann R.P., Vernon F.L. et Hellwarth R.W., *J. Appl. Phys.* **28**, 49, (1957).
- Fitz D.E. et Marcus R.A., *J. Chem. Phys.* **59**, 4380, (1973).
- Fraser G.T. et Coy S.L., *J. Chem. Phys.* **83**, 5687, (1985).
- Frost B.S., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **9**, 1001, (1976).
- Galatry L., *Phys. Rev.* **122**, 1218, (1961).
- Génot B. et Hauptert D., *Le vide* **174**, 407, (1974).
- Georges A.T. et Dixit S.N., *Phys. Rev. A* **23**, 2580, (1981).
- Goyette T.M. et De Lucia F.C., *J. Mol. Spectrosc.* **143**, 346, (1990).
- Gradshteyn I.S. et Ryzhik I.M., *Table of Integrals, Series and Product*, Academic Press, New York, 1965.
- Green S., *J. Chem. Phys.* **62**, 2271, (1975).
- Grossman S.B., Schenzle A. et Brewer R.G., *Phys. Rev. Lett.* **38**, 275, (1977).

- Gudeman C.S., Thesis, University of Wisconsin, Madison, 1982.
- Haekel J. et Mäder H., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **46**, 21, (1991).
- Handbook of chemistry and physics 59th, édité par Weast R.C. (Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1979).
- Harris M., Lewis E.L., Mc Hugh D.R. et Shannon I., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17**, L661, (1984).
- Herbert F., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **14**, 943, (1974).
- Herman R.M., *Phys. Rev.* **132**, 262, (1963).
- Herman R.M. et Tipping H., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **10**, 897, (1970).
- Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd edition, Van-Nostrand-Reinhold, Princeton New Jersey, (1950).
- Hirschfelder J.O., Curtiss C.F. et Bird R.B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Wiley, New York, (1954).
- Hobson J.P., *J. Vac. Sci. Tech.* **6**, 257, (1969).
- Hobson J.P., *J. Vac. Sci. Tech.* **7**, 351, (1969).
- Jaffe J.H., Hirschfeld M.A. et Ben-Reuven A., *J. Chem. Phys.* **40**, 1705, (1964).
- Jaynes E.T., *Phys. Rev.* **98**, 1099, (1955).
- Kaghat F., Rapport de Diplôme d'Etudes Approfondies, Lille 1, (1992).
- Knudsen M., *Ann. Physik* **31**, 205, (1910).
- Köhler T. et Mäder H., *Mol. Phys.* sous presse, (1995).
- Legon A.C., Millen D.J. et Rogers S.C., *Proc. R. Soc. Lond.* **A370**, 213, (1980).
- Le Gouët J.L. et Berman P.R., *Phys. Rev. A* **20**, 1105, (1979).
- Lemaire V., Thèse de Doctorat de l'Université, Lille 1, (1995).
- Liang S.C., *J. Appl. Phys.* **22**, 148, (1951).
- Liu W. et Marcus R.A., *J. Chem. Phys.* **63**, 272, (1975).
- Looney J.P., Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, Philadelphia, (1987).
- Luijendijk S.C.M., Thesis, Utrecht, (1973).
- Luijendijk S.C.M., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **10**, 1735, (1977).
- Macke B., Derozier D. et Rohart F., *Chem. Phys. Lett.* **123**, 9, (1986).

- Mäder H., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **32**, 129, (1984).
- Maki A.G., *J. Phys. Chem. Data* **3**, 221, (1974).
- Malinauskas A.P., Gooch J.W., Annis B.K. et Fuson R.E., *J. Chem. Phys.* **53**, 1317, (1970).
- Mattick A.T., Sanchez A., Kurnit N.A. et Javan A., *Appl. Phys. Lett.* **23**, 675, (1973).
- Messer J.K. et De Lucia F.C., *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2555, (1984).
- Mizushima M., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **7**, 505, (1967).
- Murphy J.S. et Boggs J.E., *J. Chem. Phys.* **47**, 691, (1967).
- Nerf R.B., *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 479, (1975).
- Nicolaisen H.W. et Mäder H., *Mol. Phys.* **73**, 349, (1991).
- Nicolaisen H.W., Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, (1993).
- Palma A. et Green S., *J. Chem. Phys.* **85**, 1333, (1986).
- Pearson E.F., Creswell R.A., Winnewisser M. et Winnewisser G., *Z. Naturforsch* **31**, 1394, (1976).
- Pickett H., *J. Chem. Phys.* **73**, 6090, (1980).
- Pine A.S., *J. Mol. spectrosc.* **82**, 435, (1980).
- Pine A.S. et Looney J.P., *J. Mol. Spectrosc.* **122**, 41, (1987).
- Pine A.S., *J. Chem. Phys.* **101**, 3444, (1994).
- Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A. et Wetterling W.T., *Numerical Recipes, the Art of Scientific Computing.*, Cambridge Univ. Press, (1986).
- Racah G. *Phys. Rev.* **61**, 186, (1942).
- Racah G. *Phys. Rev.* **62**, 438, (1942).
- Rautian S.G. et Sobel'man I.I., *Sov. Phys. Usp.* **9**, 701, (1967).
- Robert D., Giraud M. et Galatry L., *J. Chem. Phys.* **51**, 2192, (1969).
- Robert D. et Bonamy J., *J. Phys. (Paris)* **10**, 923, (1979).
- Robert D., Thuet J.M., Bonamy J. et Temkin S., *Phys. Rev. A* **47**, R 771, (1993).
- Rohart F. et Macke B., *Appl. Phys. B* **26**, 23, (1981).
- Rohart F., Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille 1, 1981.
- Rohart F., *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 622, (1986).
- Rohart F., Dève H. et Macke B., *Appl. Phys. B* **39**, 19, (1986).

- Rohart F., Derozier D. et Legrand J., *J. Chem. Phys.* **87**, 5794, (1987).
- Rohart F. et Macke B., *J. Phys. (Paris)* **41**, 837, (1989).
- Rohart F., Mäder H. et Nicolaisen H.W., *J. Chem. Phys.* **101**, 6475, (1994).
- Rutman J. Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI, éditée par O.N.E.R.A., (1972).
- Rutman J., *Proc. IEEE* **66**, 1048, (1978).
- Schwendeman R.H., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **29**, 537, (1978).
- Ségard B., Macke B., Lugiato L.A., Prati F. et Brambilla M., *Phys. Rev. A* **39**, 703, (1989).
- Shannon I., Harris M., MC Hugh D.R. et Lewis E.L., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19**, 1409, (1986).
- Shoemaker R.L., in *Laser and Coherence Spectroscopy*, édité par Steinfeld J.I., Plenum Press, New York, (1978), pp 197-371.
- Smith A.G., Gordy W., Simmons J.W. et Smith W.V., *Phys. Rev.* **75**, 260, (1949).
- Smith M.A.H., Harvey G.A. et Pellett G.L., *J. Mol. Spectrosc.* **105**, 105, (1984).
- Stull D.R., *Industrial & Engineering Chem.* **39**, 517, (1947).
- Takaishi T. et Sensui Y., *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2503, (1963).
- Thibault R.J., Maki A.G. et Plyler E.K., *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 1255, (1963).
- Townes C.H. et Schawlow A.L., *Microwave Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, New York, (1975).
- Tsao C.J. et Curnutte B., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2**, 41, (1962).
- Varghese P.L. et Hanson R.K., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **31**, 545, (1984).
- Vasilenko L.S., Rubtsova N.N. et Hvorostov E.B., 14^o Colloque sur la Spectroscopie Moléculaire à Haute Résolution, Dijon, (1995).
- Ward J., Cooper J. et Smith E.W., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **14**, 555, (1974).
- Wensink W.A., Noorman C. et Dijkerman H.A., *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14**, 2813, (1981).

Annexe

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ en présence de différents gaz perturbateurs

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
139	2.67 (2)	2.66 (2)	0.10 (1)	0.01 (1)
155	2.52 (1)	2.53 (1)	0.10 (1)	0.06 (1)
163	2.43 (2)	2.46 (2)	0.11 (1)	0.01 (1)
172	2.44 (2)	2.47 (1)	0.13 (1)	0.04 (1)
191	2.34 (2)	2.37 (1)	0.10 (1)	0.06 (1)
193	2.29 (2)	2.32 (2)	0.12 (1)	0.49 (4)
221	2.09 (1)	2.12 (1)	0.13 (1)	0.03 (1)
249	2.05 (1)	2.09 (1)	0.14 (1)	0.07 (1)
267	1.93 (1)	1.97 (1)	0.14 (1)	0.06 (1)
298	1.87 (1)	1.88 (1)	0.08 (1)	0.05 (1)
298	1.85 (2)	1.88 (2)	0.10 (1)	0.01 (1)
298	1.84 (1)	1.87 (1)	0.14 (1)	0.04 (1)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par l'hélium.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
151	3.33 (3)	3.34 (3)	0.25 (1)	0.05 (1)
174	3.06 (2)	3.08 (1)	0.24 (1)	0.06 (1)
204	2.64 (1)	2.69 (1)	0.23 (1)	0.05 (1)
224	2.44 (2)	2.49 (1)	0.24 (1)	0.07 (1)
249	2.26 (2)	2.33 (1)	0.24 (1)	0.00 (1)
298	1.90 (3)	1.93 (4)	0.18 (2)	0.29 (9)
298	1.94 (1)	1.99 (1)	0.19 (1)	0.04 (1)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par le néon.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
133	5.43 (5)	5.52 (2)	1.04 (6)	0.10 (2)
155	4.85 (6)	4.86 (3)	0.74 (1)	0.09 (1)
172	4.45 (5)	4.53 (2)	0.77 (1)	0.11 (2)
193	4.26 (4)	4.33 (2)	0.76 (2)	0.31 (9)
202	3.97 (4)	4.04 (1)	0.71 (1)	0.13 (2)
223	3.65 (4)	3.74 (2)	0.67 (1)	0.10 (1)
248	3.32 (3)	3.44 (1)	0.62 (1)	0.09 (1)
267	3.11 (5)	3.25 (2)	0.64 (2)	0.13 (2)
298	2.93 (3)	3.00 (1)	0.63 (2)	0.21 (3)
298	2.87 (3)	3.02 (1)	0.61 (2)	0.12 (1)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par l'argon.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
134	5.34 (8)	5.43 (3)	1.23 (4)	0.08 (2)
155	4.87 (7)	4.94 (2)	1.16 (2)	0.12 (2)
176	4.44 (6)	4.54 (2)	1.10 (2)	0.13 (1)
193	4.06 (3)	4.37 (1)	1.14 (2)	Instabilité de fréquence
205	3.89 (5)	4.05 (2)	1.10 (1)	0.16 (2)
224	3.61 (5)	3.77 (1)	1.04 (1)	0.18 (2)
251	3.28 (5)	3.49 (1)	0.99 (1)	0.08 (2)
298	2.85 (4)	3.08 (2)	0.90 (2)	0.17 (6)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par le krypton.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
137	5.95 (9)	5.98 (4)	1.66 (6)	0.10 (2)
154	5.44 (9)	5.51 (3)	1.54 (3)	0.16 (2)
170	5.03 (6)	5.13 (1)	1.52 (3)	0.16 (2)
173	4.88 (9)	5.07 (3)	1.56 (1)	0.20 (3)
205	4.23 (7)	4.44 (2)	1.40 (2)	0.15 (3)
225	3.94 (7)	4.16 (1)	1.36 (3)	0.21 (3)
248	3.59 (6)	3.86 (2)	1.31 (2)	0.15 (2)
270	3.36 (5)	3.65 (1)	1.26 (2)	0.15 (2)
298	3.27 (3)	3.41 (1)	1.15 (2)	0.21 (3)
298	3.05 (5)	3.39 (1)	1.20 (3)	0.16 (2)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par le xénon.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
132	8.92 (12)	8.88 (11)	0.09 (12)	0.10 (3)
144	8.45 (7)	8.37 (7)	-0.01 (3)	0.04 (1)
157	8.04 (5)	8.05 (5)	-0.06 (2)	0.10 (2)
178	7.47 (5)	7.45 (5)	0.00 (2)	0.07 (2)
203	6.80 (4)	6.82 (3)	0.04 (2)	0.07 (3)
221	6.46 (2)	6.46 (2)	0.08 (2)	0.11 (2)
242	6.01 (2)	5.97 (3)	-0.05 (3)	0.11 (2)
267	5.57 (2)	5.58 (2)	0.06 (2)	0.11 (2)
290	5.20 (1)	5.18 (1)	0.02 (1)	0.13 (1)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par l'hydrogène.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
137	7.51 (7)	7.43 (7)	0.21 (6)	0.01 (2)
151	7.06 (7)	7.00 (6)	0.07 (3)	0.03 (2)
163	6.79 (4)	6.73 (5)	0.06 (2)	0.04 (1)
201	5.87 (3)	5.83 (3)	0.05 (2)	0.07 (1)
219	5.51 (3)	5.48 (2)	0.05 (2)	0.08 (2)
265	4.88 (3)	4.86 (2)	0.09 (1)	0.10 (1)
290	4.60 (2)	4.59 (3)	0.14 (3)	0.08 (2)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par le deutérium.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
133	11.19 (16)	11.13 (10)	1.26 (17)	0.33 (7)
155	10.23 (11)	10.16 (7)	0.93 (2)	0.23 (4)
174	9.31 (10)	9.29 (5)	0.96 (2)	0.20 (3)
207	8.15 (5)	8.14 (3)	0.87 (4)	0.20 (4)
221	7.62 (5)	7.63 (2)	0.80 (3)	0.08 (1)
252	6.86 (6)	6.87 (2)	0.75 (3)	0.07 (2)
297	5.94 (4)	5.98 (3)	0.72 (3)	0.19 (3)
298	6.00 (5)	6.04 (3)	0.67 (2)	0.12 (10)
298	5.88 (5)	5.95 (3)	0.66 (3)	0.14 (2)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par l'azote.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
132	6.18 (5)	6.29 (3)	0.89 (8)	0.12 (4)
152	5.75 (6)	5.72 (3)	0.66 (2)	0.06 (2)
168	5.25 (6)	5.28 (2)	0.69 (2)	0.10 (2)
206	4.55 (4)	4.58 (2)	0.61 (1)	0.08 (2)
222	4.19 (4)	4.26 (2)	0.62 (1)	0.07 (2)
242	3.90 (4)	3.99 (2)	0.57 (2)	0.09 (2)
267	3.60 (4)	3.72 (1)	0.58 (1)	0.09 (1)
302	3.31 (4)	3.43 (2)	0.56 (2)	0.09 (2)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par l'oxygène.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
216	20.09 (46)	20.11 (48)	2.08 (8)	0.98 (12)
233	19.77 (56)	19.87 (63)	2.27 (10)	0.89 (7)
259	18.03 (30)	18.43 (32)	2.26 (19)	1.20 (10)
271	16.22 (26)	16.51 (29)	1.80 (8)	0.65 (9)
290	15.60 (35)	15.94 (36)	1.96 (10)	0.49 (8)
291	14.55 (56)	14.80 (65)	1.90 (19)	0.70 (10)
292	13.62 (45)	13.97 (49)	2.08 (9)	0.45 (13)
296	14.57 (84)	14.77 (87)	1.72 (18)	0.77 (14)
298	14.44 (38)	14.84 (45)	1.94 (20)	0.84 (8)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par H_2O .

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
169	66.49 (298)	65.32 (299)	6.68 (33)	22.49 (118)
203	56.58 (307)	55.31 (311)	6.58 (25)	17.10 (106)
219	53.71 (108)	52.80 (117)	5.36 (35)	15.27 (60)
248	50.43 (91)	49.72 (96)	5.00 (36)	12.56 (31)
267	45.21 (138)	44.60 (152)	5.78 (44)	11.53 (63)
293	44.75 (63)	44.18 (46)	4.20 (35)	10.39 (13)
298	45.12 (69)	44.06 (52)	4.94 (22)	10.83 (66)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par l'ammoniac.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
164	43.07 (51)	42.19 (38)	5.03 (18)	2.17 (6)
172	42.19 (39)	41.27 (22)	5.54 (15)	2.49 (13)
204	33.09 (63)	32.71 (47)	4.73 (17)	2.07 (11)
220	30.77 (28)	30.29 (13)	4.76 (10)	1.73 (8)
248	26.91 (26)	26.48 (14)	4.37 (9)	1.52 (14)
268	23.98 (28)	24.02 (15)	4.52 (15)	1.47 (9)
293	21.82 (28)	21.63 (13)	3.90 (12)	1.08 (10)
298	21.33 (30)	21.59 (14)	3.94 (8)	1.40 (10)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par $HC^{14}N$.

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
133	48.34 (143)	48.49 (110)	8.89 (71)	17.12 (28)
143	52.16 (104)	50.78 (78)	8.73 (21)	16.70 (25)
156	47.37 (70)	46.17 (43)	8.38 (14)	14.83 (8)
165	45.20 (60)	44.18 (34)	8.33 (14)	14.54 (5)
170	44.74 (56)	44.13 (33)	8.90 (24)	14.24 (9)
201	38.18 (51)	37.83 (22)	7.66 (16)	11.85 (9)
219	36.54 (41)	35.68 (21)	7.34 (10)	10.55 (8)
248	32.56 (39)	32.03 (16)	6.52 (18)	9.34 (8)
267	30.58 (40)	30.64 (20)	6.62 (13)	8.61 (6)
293	28.24 (28)	28.03 (9)	5.80 (18)	7.63 (7)
298	27.44 (33)	27.73 (12)	5.90 (16)	7.88 (7)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par CH_3F .

T (K)	C_w (MHz/Torr)	C_w^{0q} (MHz/Torr)	C_w^{1q} (MHz/Torr)	C_s (MHz/Torr)
146	57.60 (123)	57.03 (66)	15.37 (22)	6.10 (11)
146	55.75 (97)	54.57 (68)	14.27 (37)	5.79 (5)
178	45.87 (74)	45.90 (49)	14.35 (28)	6.45 (6)
224	35.13 (58)	35.34 (24)	11.55 (15)	5.61 (7)
243	31.59 (61)	32.34 (19)	11.09 (25)	5.34 (10)
269	28.25 (57)	29.52 (23)	10.75 (14)	5.22 (9)
288	26.31 (42)	27.09 (15)	9.63 (21)	4.82 (12)
300	24.56 (54)	26.10 (21)	9.70 (17)	4.89 (13)

Résultats expérimentaux relatifs à la transition $J=0 \rightarrow 1$ de $HC^{15}N$ perturbé par CH_3Br .

