

gen 20106958

50374

195

383

N° d'ordre:

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE**

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

spécialité

LASERS, MOLECULES et RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE

par

Ludovic AIME

**REALISATION D'UN SPECTROMETRE MILLIMETRIQUE
EN TRANSFORMEE DE FOURIER ET A JET
SUPERSONIQUE EN CAVITE**

Soutenue le 21 juillet 1995 devant la commission d'examen

Présidente:	M ^{me} C.DEMUYNCK	Professeur. Université de Lille I
Rapporteurs:	M. M.VERVLOET	Directeur de recherches au CNRS, Université Paris XI
	M. W.STAHL	Professeur, Institut Physikalische Chemie Aachen
Examineurs:	M. D.BOUCHER	Professeur. Université du Littoral
	M. F.ROHART	Professeur. Université de Lille I
	M. J.DEMAISON	Directeur de recherches au CNRS, Université de Lille I



**REALISATION D'UN SPECTROMETRE MILLIMETRIQUE
EN TRANSFORMEE DE FOURIER ET A JET
SUPERSONIQUE EN CAVITE**

Ce mémoire est l'aboutissement d'un travail réalisé au Laboratoire de Spectroscopie Hertziennne, associée au CNRS, dirigé par le professeur P.Glorieux.

Je remercie respectueusement Madame le Professeur Claire Demuynck qui me fait l'honneur de présider le jury.

Je suis très reconnaissant à Messieurs Michel Vervloët et W.Stahl d'avoir bien voulu juger ce travail, ainsi que Messieurs Jean Demaison et François Rohart qui ont accepté de participer au jury.

Je remercie chaleureusement M.Boucher, qui est à l'origine de ce travail, M.Bocquet et M.Petitprez pour leur encadrement.

Je remercie également l'équipe de M.Demaison pour son aide précieuse et sa sympathie.

Je remercie très vivement M.Li et M.Poteau tant pour leur soutien moral que scientifique.

Je remercie le personnel administratif et technique du laboratoire et de l'UFR pour leur aimable collaboration. Je remercie en particulier M.Lesage et son équipe.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	9
2. PARTIE THEORIQUE	15
2.1. THEORIE SUR LE CHAMP REEMIS PAR DES MOLECULES IRRADIEES PAR UNE IMPULSION ELECTROMAGNETIQUE DE COURTE DUREE EN CAVITE PEROT FABRY.....	17
2.1.1. LA THEORIE SEMI CLASSIQUE.....	
2.1.2. EXPRESSION DU CHAMP DANS UNE CAVITE PEROT FABRY.....	
2.1.3. LES EQUATIONS DE BLOCH	
2.1.4. LE CHAMP REEMIS.....	
2.1.5. PUISSANCE MILLIMETRIQUE NECESSAIRE.....	
2.2. LE JET SUPERSONIQUE.....	29
2.2.1. DEFINITION DU JET SUPERSONIQUE.....	
a) Description du processus	
b) Jusitification du qualificatif supersonique	
b.1). Hypothèses	
b.2). Equations	
b.3). Description de l'écoulement par rapport à la vitesse du son	
2.2.2. INTERET EN SPECTROSCOPIE.....	
a) Refroidissement rotationnel et vibrationnel	
a.1). Simplification du spectre	
a.2). Intensité des raies restantes	
a.2.1) <i>Fraction des molécules dans l'état fondamental de vibration en fonction de la température</i>	
a.2.2) <i>Fraction des molécules dans un état de rotation donné en fonction de la température</i>	

a.2.3) conclusion

- b) Refroidissement translationnel
 - b.1) Evolution de la température de translation le long de l'expansion du jet
 - b.2). Température de translation limite
 - b.3). Gain en résolution
- c) Création d'espèces à liaisons faibles

2.2.3. DISTRIBUTION DE DENSITES DES MOLECULES.....

2.2.4. CHOIX DU GROUPE DE POMPAGE.....

2.2.5. PEUPLEMENT DES NIVEAUX D'ENERGIES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....

3. PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....47

3.1. LA PARTIE JET SUPERSONIQUE.....50

3.1.1. L'ENCEINTE A VIDE.....

3.1.2. LE DISPOSITIF DE POMPAGE.....

3.1.3. LA PRODUCTION DU JET.....

3.1.4 . L'ALIMENTATION EN GAZ.....

3.2. LA PARTIE SIGNAL.....54

3.2.1. LA CAVITE.....

- a) Performances
- b) Cahier des charges
- c) Conception

- d) Caractérisation
- e) Réalisation

3.2.2. LA SOURCE MILLIMETRIQUE.....

- a) L'impulsion millimétrique
 - a.1). La porteuse
 - b.1). Les bandes latérales.
- b) Estimation de la puissance dans les bandes latérales
 - b.1). Conversion au domaine microonde
 - b.2). Caractérisation du démodulateur
 - b.3). déduction de la puissance de bandes latérales
 - b.4). Puissance des bandes latérales en fonction de la fréquence de modulation

3.2.3. LE RECEPTEUR

- a) Conversion du domaine millimétrique au domaine microonde
 - a.1) Passage de la porteuse par la cavité
 - a.2) Passage de l'oscillateur hors de la cavité
 - a.3) Evaluation des pertes par couplages à la cavité et déduction de la puissance réelle des bandes latérales couplée à la cavité
- b) Le récepteur superhétérodyne
- c) Le controle de la phase
- d) Acquisition du signal

3.3. LE SYSTEME DE CONTROLE..... 81

3.3.1 LES DIFFERENTS TEMPS.....

- a) Le temps d'acquisition
- b) Le temps de l'impulsion excitatrice
- c) Le temps d'ouverture de l'injecteur
- d) Temps entre ouverture de l'injecteur et l'impulsion électrique

3.3.2.	MISE EN OEUVRE TECHNIQUE.....	
3.3.3.	LA MOYENNE.....	
3.3.4.	LE TRAITEMENT DU SIGNAL.....	
4.	APPLICATIONS.....	87
4.1.	INJECTION PERPENDICULAIRE A L'AXE.....	89
4.2.	INJECTION PARALLELE A L'AXE	90
4.2.1.	LE PROPYNE.....	
4.2.2.	L'ACETONITRILE.....	
4.2.3.	LA TRIMETHYLAMINE.....	
5.	CONCLUSION.....	103
6 É	BIBLIOGRAPHIES.....	109
ANNEXE	119

INTRODUCTION

1. INTRODUCTION

Un des buts de la spectroscopie de rotation est de déterminer la structure géométrique des molécules à partir de leur spectre. La précision actuellement atteinte sur cette détermination est de l'ordre de 10^{-3} Å pour les distances inter atomiques et de 0.1 degré pour les angles entre liaisons.

Les techniques classiques de spectroscopie de rotation sont basées sur le même schéma de principe. Le spectre d'absorption de la molécule est enregistré en balayant la fréquence d'émission d'une source de rayonnement électromagnétique monochromatique.

Deux caractéristiques essentielles sont à considérer pour les spectromètres : la sensibilité et la résolution fréquentielle.

Une très bonne sensibilité est nécessaire afin d'observer les spectres des molécules à faibles moments dipolaires dont les intensités d'absorption sont faibles ou des molécules dont les concentrations sont très faibles (complexes de Van der Waals, ions et radicaux par exemple).

Pour déterminer tous les paramètres de structure de la molécule (structure hyperfine par exemple), il est impératif d'observer les transitions de rotation avec la meilleure résolution fréquentielle possible.

Dans les expériences de spectroscopie classique, un des facteurs limitatifs à la sensibilité est principalement le bruit généré par la source. Quant à la résolution, elle est limitée par l'élargissement des raies (par effet Doppler ou de pression).

En 1976 Balle et Flygare (EKK 76) décrivent une nouvelle technique de spectroscopie : la spectroscopie à transformée de Fourier. Elle consiste à polariser le gaz par une brève impulsion électromagnétique, puis à enregistrer l'évolution du signal temporel de réémission en fonction du temps. On effectue ensuite la transformée de Fourier de ce signal pour obtenir le spectre. La source est donc commutée lors de l'observation et ne génère pas de bruit d'où un gain en sensibilité.

Pour améliorer la résolution fréquentielle, les molécules sont étudiées en jet supersonique. L'élargissement des raies par effet Doppler ou par pression est alors beaucoup plus faible qu'en spectroscopie classique. De plus le jet, en refroidissant les niveaux d'énergie élevée permet de simplifier les spectres trop denses à température ambiante. Il favorise aussi la création d'espèces à liaisons faibles.

De nombreux spectromètres en transformée de Fourier et à jet supersonique dans le domaine centimétrique (3 GHz à 30 GHz) ont été développés depuis celui de Balle et Flygare (BAL 81). Nous avons également mis au point au laboratoire un spectromètre de ce type.

Réaliser un tel spectromètre pour le domaine millimétrique (30 GHz à 300 GHz) permettait d'étendre la gamme de fréquence d'observation des transitions de rotation et d'observer les espèces plus légères dont les fréquences des premières transitions de rotation sont millimétriques.

Ce travail présente le spectromètre à transformée de Fourier développé dans la gamme 48-56 GHz au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne.

La difficulté majeure dans le domaine millimétrique est de réaliser une impulsion électromagnétique de qualité suffisante pour de telles expériences. Pour résoudre cette difficulté, des équipes ont recours à la création de bandes latérales ou au doublage de fréquence.

En 1985, Kolbe et Leskovar (KOL 85) ont réalisé un spectromètre à bandes latérales autour de 140 GHz. Ils ont utilisé une source à 70 GHz avec un doubleur de fréquence modulé qui produit des bandes latérales à 30 MHz autour de 140 GHz. Ils utilisent une cavité Pérot Fabry mais étudient le gaz à l'équilibre thermodynamique. Ils détectent en réception hétérodyne subharmonique.

En 1992, Schwartz et col (SCH 92) ont réalisé un spectromètre à transformée de Fourier fonctionnant entre 43 GHz et 51 GHz. Ils utilisent un modulateur bi-phase spécifique pour produire les bandes latérales à 130 et 160 MHz de la porteuse.

En 1994, Merke et col (MER 94) ont étendu leur spectromètre microonde au domaine allant de 26,4 à 40 GHz. Pour ce faire, ils utilisent un doubleur de fréquence. Ils utilisent également un jet supersonique et une cavité Pérot Fabry.

Nous avons également développé un spectromètre à transformée de Fourier millimétrique à bandes latérales, cavité Pérot Fabry et jet supersonique.

Nos atouts initiaux au laboratoire étaient la possession d'un récepteur superhétérodyne qui servait à un spectromètre laser submillimétrique à bandes latérales et que nous avons utilisé pour le spectromètre millimétrique, et l'expérience de la réalisation d'un spectromètre microonde à transformée de Fourier et jet supersonique.

Dans un premier chapitre, nous présentons une description théorique du champ réémis et du jet supersonique afin d'essayer de prévoir la forme de raie et les paramètres expérimentaux optimaux.

Dans un second chapitre est décrit le dispositif expérimental.

Le troisième chapitre est consacré aux applications spectroscopiques.

PARTIE THEORIQUE

2. PARTIE THEORIQUE

Dans ce chapitre, nous essayons de prévoir l'allure du signal de réémission afin de comprendre les raisons de son amortissement et donc les contributions à l'augmentation de la largeur de raie.

Nous essayons de déterminer la puissance millimétrique nécessaire pour polariser de façon optimale l'échantillon afin d'obtenir un signal de réémission maximal.

Nous étudions le jet afin de définir son appellation supersonique, préciser son intérêt spectroscopique, vérifier l'adaptation du groupe de pompage.

2.1. CHAMP REEMIS PAR DES MOLECULES IRRADIEES PAR UNE IMPULSION ELECTROMAGNETIQUE DE COURTE DUREE EN CAVITE PEROT FABRY

Si on soumet un gaz polaire à une impulsion électromagnétique quasi résonante, il se crée une polarisation macroscopique. Lorsque l'on commute le champ exciteur, la polarisation génère un champ de réémission.

Nous étudions le cas où le champ exciteur est couplé dans une cavité Pérot Fabry. Campbell et col (CAM 81, CAM 93) ont développé une théorie qui permet d'exprimer le champ réémis par un gaz polarisé lors d'une impulsion électromagnétique en cavité. Nous nous contenterons d'en exposer les grandes lignes.

2.1.1. LA THEORIE SEMI CLASSIQUE

Le système moléculaire (gaz) est décrit par la mécanique quantique. On simplifie en ne considérant que deux niveaux d'énergie.

Par contre, le champ est décrit par une onde stationnaire classique.

On considère le milieu optiquement fin c'est à dire que la présence du gaz ne perturbe que très faiblement le champ lors de l'impulsion. On travaillera dans le formalisme de la matrice densité.

2.1.2 EXPRESSION DU CHAMP DANS UNE CAVITE PEROT FABRY

Pour polariser le gaz, on utilise une impulsion électromagnétique couplée dans une cavité.

On règle la longueur de cavité à un multiple de la demi longueur d'onde afin d'établir un champ d'ondes stationnaires. Les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires à l'axe de la cavité. Les modes sont ainsi appelés transverses électromagnétiques et notés TEM. L'amplitude du champ dépend de la distance à l'axe de façon Gaussienne.

Afin de préciser nos notations, nous représentons ci-dessous la configuration de notre système expérimental.

Nous verrons plus loin que le gaz est introduit dans la cavité par détente et donc sous forme de jet (voir chapitre jet supersonique)

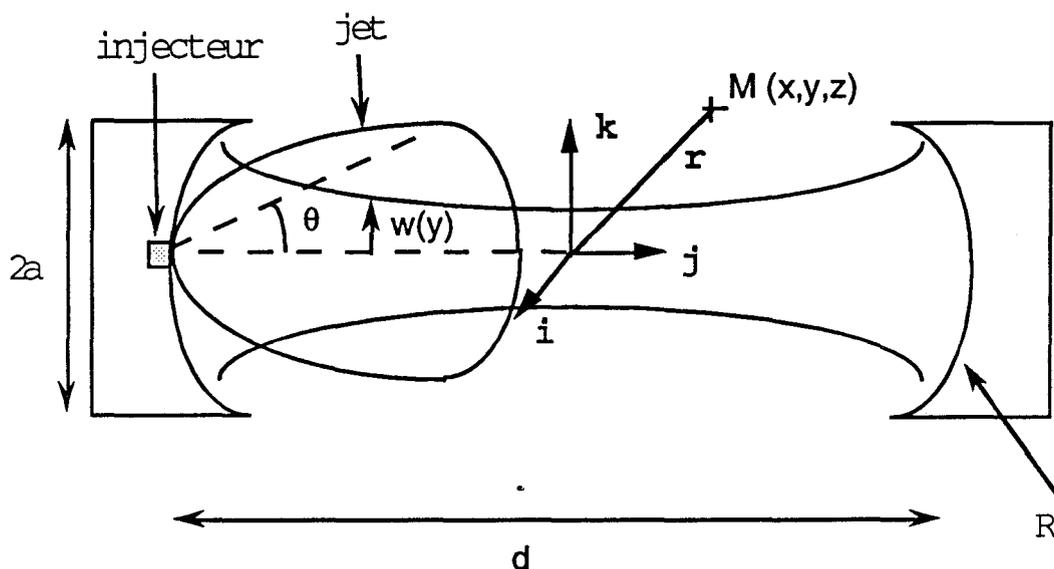


FIG 1

- R : rayon de courbure des miroirs
- d : distance entre les miroirs
- a : rayon du miroir
- (i,j,k): un système d'axe orthogonaux dont l'origine est au centre de la cavité.
- r le vecteur position de coordonnées (x,y,z). $r = xi + yj + zk$
- w(y): rayon du faisceau qui représente la distance à l'axe où l'amplitude du champ est égale à la valeur sur l'axe multipliée par 1/e.

Pour le mode TEM_mn_q, le champ électrique à l'instant t et à la position r est (KOG 66) :

$$E(r,t) = 2 \xi(r) \cos(\omega t) \mathbf{z}$$

avec

$$\xi(r) = \xi_0 H_m\left(\sqrt{2} \frac{x}{w}\right) H_n\left(\sqrt{2} \frac{z}{w}\right) \frac{w_0}{w(y)} \exp\left[-\frac{\rho^2}{w^2(y)}\right] \cos\left[ky + \frac{k\rho^2}{2R} - \phi - \frac{\pi q}{2}\right]$$

- où: - $2 \xi_0$ est le champ maximum
- le - H_m et H_n sont les polynômes d'Hermite égaux à 1 pour mode fondamental ($m=n=0$)

$$w(y) = w_0 \left(1 + \left[\frac{\lambda y}{\pi w_0^2}\right]^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

- $w_0 = \left(\frac{\lambda}{2\pi} [d(2R - d)]^{0.5}\right)^{0.5}$ est le rayon du faisceau au centre de la cavité ($y=0$) appelé rayon de ceinture.

- $\rho^2 = x^2 + z^2$ est le carré de la distance à l'axe de la cavité

- $k = \frac{\omega}{c}$

- ϕ la différence de phase entre une onde de distribution gaussienne et une onde plane

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{\lambda y}{\pi w_0^2}\right)$$
- $\frac{kp^2}{2R}$ le facteur de phase représentant la courbure des fronts d'ondes due à la courbure des miroirs.
- $q+1$ représente le nombre de demi périodes de l'onde stationnaire comprise entre les deux miroirs.

2.1.3. LES EQUATIONS DE BLOCH

Mise en interaction avec un système quantique à deux niveaux d'énergie a et b, l'onde stationnaire décrite ci-dessus crée une polarisation (ou moment dipolaire macroscopique par unité de volume) P :

$$P(\vec{r}, \vec{v}, t) = [P_r(\vec{r}, \vec{v}, t) + i P_i(\vec{r}, \vec{v}, t)] e^{i\omega t} + c.c$$

- où :
- \vec{v} est le vecteur de vitesse de la molécule à la position \vec{r}
 - P_r et P_i sont deux fonctions réelles
 - c.c signifie complexe conjugué

De l'équation vérifiée par la matrice densité σ :

$$i \hbar_b \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \sigma_{\alpha \alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = [H_0 - \mu \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)]_{\alpha \alpha'}$$

- où :
- $\hbar_b = h/2\pi$ avec h la constante de Planck.
 - ∇ est l'opérateur gradient

- H_0 est l'hamiltonien de la molécule libre indépendant du temps

et de l'équation liant P et σ :

$$P = \text{Tr}(\mu\sigma)$$

on déduit le système dont P est solution (ALL 75) (SHO 78):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \right) P_r + \Delta\omega P_i + \frac{P_r}{T_2} &= 0 \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \right) P_i - \Delta\omega P_r + \kappa^2 \xi(\vec{r}, t) \frac{\hbar_b \Delta N}{4} + \frac{P_r}{T_2} &= 0 \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \right) \frac{\hbar_b \Delta N}{4} - \xi(\vec{r}, t) P_i + \frac{\hbar_b (\Delta N - \Delta N_0)}{4 T_1} &= 0 \end{aligned}$$

où:

- $\kappa = \frac{2 \mu_{ab}}{\hbar_b}$ avec μ_{ab} l'élément de matrice dipolaire
- $\Delta N(\vec{r}, \vec{v}, t)$ représente la différence de population entre les niveaux d'énergie a et b, par unité de volume.
- $\Delta N_0(\vec{r}, \vec{v})$ la différence de population en l'absence de champ, par unité de volume, entre les niveaux d'énergie a et b.
- T_1 et T_2 sont les temps de relaxations collisionnels introduits phénoménologiquement.

* T_1 se rapporte à ΔN qui relaxe vers ΔN_0 .

* T_2 se rapporte à la polarisation qui relaxe vers 0.

- $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, où ω_0 est la fréquence angulaire de transition de la molécule, est l'écart à la résonance.

Pour déterminer les solutions des équations pendant l'impulsion, les approximations suivantes ont été faites:

- on suppose que l'on est en résonance soit $\Delta\omega=0$
- on néglige le mouvement des molécules lors de l'impulsion

Pour que ces approximations soient strictement justifiées, on doit avoir:

$$\begin{aligned} \kappa\zeta_0 &\gg \Delta\omega \\ \tau_p &\ll \kappa\zeta_0 / \Delta\omega^2 \\ k v_0 \tau_p &\ll 1 \end{aligned}$$

où v_0 est la vitesse des molécules.

On travaille généralement expérimentalement avec $\kappa\zeta_0\tau_p \approx 3$, $\tau_p = 2 \mu s$ et $\Delta\omega$ de l'ordre de 300 kHz ce qui vérifie les deux premières inéquations.

Dans notre jet, la vitesse typique des molécules est de 600 m/s et la fréquence de 50 GHz, ce qui ne permet pas de vérifier la dernière inéquation. Cette inéquation permet d'établir que les molécules subissent un champ d'amplitude constante, or elles parcourent 1,2 mm lors d'une impulsion et la demi longueur d'onde est de 3 mm à 50 GHz. Nous ferons néanmoins cette grossière approximation pour mener à bien le calcul. Par ailleurs, Flygare et Campbell ne constatent expérimentalement pas de changements significatifs lorsqu'ils ne vérifient pas ces inéquations (CAM 81).

Les solutions des équations après l'impulsion peuvent être résolues exactement.

2.1.4. LE CHAMP REEMIS

En prenant la polarisation comme terme source dans les équations électromagnétiques de Maxwell :

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{4 \pi \sigma_2}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) E = \frac{4 \pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - 4 \pi \nabla (\nabla \cdot P)$$

où: - σ_2 est la conductivité du milieu

on peut déduire le champ réémis.

On utilise la méthode de Lamb (LAM 64) qui ajuste σ_2 pour tenir compte de l'amortissement de la cavité.

On suppose que les molécules vont à la vitesse v_0 sur des chemins radiaux originaires de l'injecteur longitudinal.

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = v_0 \frac{x \mathbf{i} + (y+d/2) \mathbf{j} + z \mathbf{k}}{\sqrt{(x^2 + (y+d/2)^2 + z^2)}}$$

Pour effectuer le calcul pour l'injecteur transversal, il suffit d'adapter $\mathbf{v}(\mathbf{r})$.

On ne tient compte que du mode TEM₀₀ lors de l'impulsion. Flygare et Campbell ne constatent d'ailleurs expérimentalement pas de variations significatives dans l'allure des raies lorsqu'ils utilisent d'autres modes (CAM 81).

On néglige également les contributions mineures à la phase dues à la courbure des miroirs et à la distribution gaussienne.

Suivant ces hypothèses, l'allure du champ réémis est:

$$E(\mathbf{r}, t) = 8 \pi Q_L \frac{4}{\pi w_0^2 d} \frac{-\kappa h_b \Delta n_0}{4} U_0(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos(\omega_0 t + (\omega - \omega_0) \tau_p) \int_v \sin[\kappa \zeta_0 \tau_p U_0(\mathbf{r}' - \mathbf{v}(\mathbf{r}')t)] U_0(\mathbf{r}') d_i D^2 \frac{\cos^m \theta}{(r' - r'_{inj})^2} d^3 r' \quad (1)$$

où :

$$U_0(\mathbf{r}) = \sin(ky) \left(\frac{w_0}{w(y)} \right) \exp\left(\frac{-x^2 - z^2}{w^2(y)} \right)$$

- Q_L est le facteur de qualité de la cavité tenant compte de la dissipation d'énergies dûes aux couplages d'entrée et de sortie.
- Δn_0 est la différence de population entre les deux niveaux d'énergie sans champ divisé par la population totale
- $\int d^3 r \frac{\cos^m \theta}{(r-r_{inj})^2}$ est la distribution de densité des molécules dans le jet de gaz (voir chapitre jet supersonique paragraphe 2.2.3),
- l'intégration se fait sur le volume V de la cavité.

La première partie devant l'intégrale représente le champ à distribution Gaussienne amorti par la relaxation en T_2 et à la fréquence de la transition moléculaire.

L'intégrale représente la projection de la polarisation sur le mode fondamental comme l'ont montré F Rohart et B.Macke (ROH 80) pondérée par la distribution de densité des molécules. Seule cette projection contribue appréciablement au signal réémis.

Pour savoir ce que devient cette expression dans le cadre d'un modèle simple, nous prenons le cas d'un jet monocinétique, non divergent et d'une onde plane. L'expression du champ se simplifie et devient:

$$E(r,t) \propto \sin(ky) \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) [\cos[(\omega_0 - kv)t] + \cos[(\omega_0 + kv)t]] J_1(k \zeta_0 \tau)$$

où J_1 est la fonction de Bessel.

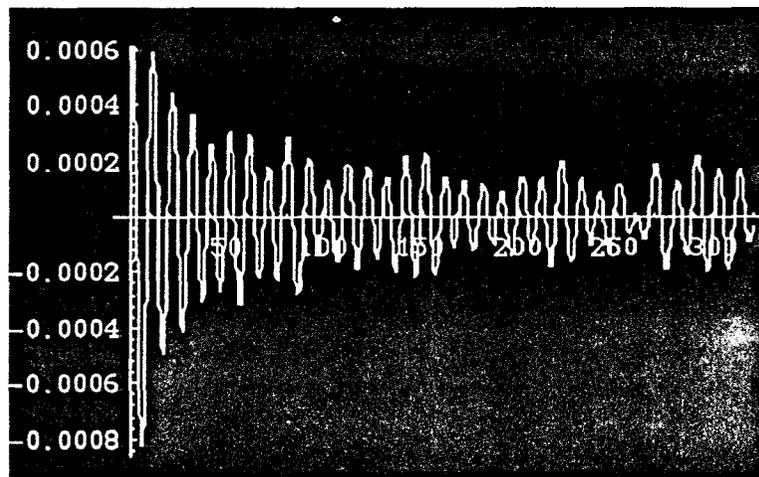
Le champ est donc composé de deux ondes stationnaires de pulsation $\omega_0 \pm kv$.

Revenons à l'expression (1). L'intégrale ne peut se simplifier analytiquement. On peut par contre interpréter les différentes contributions par simulation numérique. Deux types d'amortissement peuvent ainsi être distingués sous l'intégrale:

- celui dû au mouvement des molécules suivant le plan transverse, c'est à dire hors de la cavité, représenté par les termes $(x-v_x t)^2, (z-v_z t)^2$ dans les exponentielles. Il est également appelé amortissement dû au temps de transit
- celui dû au déphasage Doppler représenté par le terme $k(y-v_y t)$

Les simulations numériques montrent que l'amortissement, donc la largeur de raie due au temps de transit est négligeable devant celui dû au déphasage Doppler.

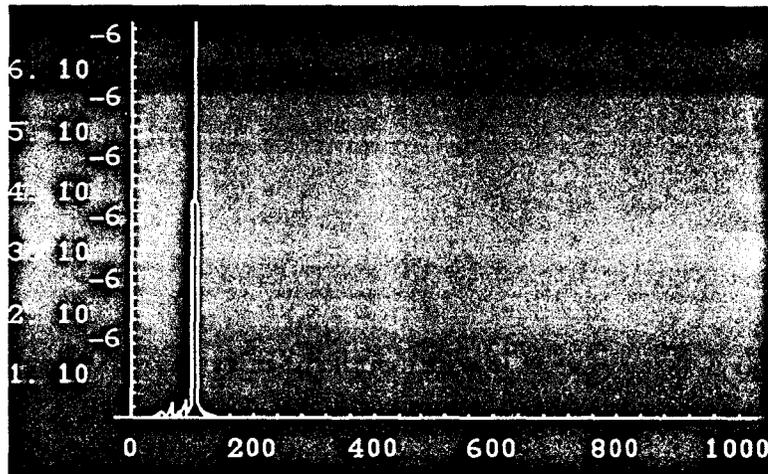
Nous avons représenté ci-dessous une simulation numérique de l'intégrale à une fréquence d'excitation de 50 GHz, une vitesse v_0 de 600 m/s, $m=1$, $\kappa \zeta_0 \tau_p = 3$, et les caractéristiques expérimentales de notre dispositif présenté plus loin. Pour l'intégration, par raison de symétrie par rapport à l'axe de la cavité nous sommes passés en coordonnées cylindriques et avons sommé les contributions sur les éléments de volume définis par $dy=d/500$ (soit 5 points par demi-période) et $d\rho=w_0/10$ pour y variant de $-d/2$ à $+d/2$ et ρ de 0 à w_0 . Nous avons calculé 640 points avec un point toutes les 0,5 microsecondes.



L'axe des abscisses est en microsecondes.

La courbe représente une sinusoïde amortie.

La transformée de Fourier de la courbe a été représentée ci-dessous.



L'axe des ordonnées est en kHz. L'écart entre chaque point est de 3 kHz. La raie est référencée par rapport à la fréquence nulle, car on n'a pas tenu compte du $\cos(\omega_0 t)$ précédent l'intégrale. Si on en avait tenu compte, on aurait bien obtenu par la propriété de convolution de la transformée de Fourier les deux pics Doppler centrés autour de la fréquence $\omega_0/2\pi$.

La raie est référencée à 100 kHz du zéro, ce qui correspond bien à l'écart Doppler dû à v_0 .

Quand on multiplie l'intégrale par la fonction cosinus et qu'on effectue ensuite la transformée de Fourier, on obtient par convolution deux pics Doppler autour de la fréquence du cosinus.

La largeur du pic à mi-hauteur est inférieure à 10 kHz. On trouve expérimentalement une largeur de raie de 20 kHz. La différence ne peut s'expliquer par le terme en T_2 . Dans un jet dès que l'on s'éloigne de l'injecteur, les collisions sont faibles. Flygare a mesuré des T_2 de l'ordre de 130 microsecondes (CAM 81). Par contre dans notre simulation nous n'avons pas tenu compte de la distribution du module de la vitesse qui contribue peut-être significativement à la largeur de raie. Nous n'avons également pas tenu compte de la variation de la distribution de la concentration moléculaire en fonction du temps, c'est à dire que nous avons fait l'approximation d'un jet continu.

2.1.5 PUISSANCE MILLIMETRIQUE NECESSAIRE

Dans le cas où l'impulsion est une onde progressive, on montre (DRE 86) que le signal d'émission maximum est obtenu pour la polarisation induite maximale.

Ceci revient à remplir la condition dite de l'impulsion $\Pi/2$, c'est à dire satisfaire l'équation suivante (SCH 78):

$$\kappa 2 \zeta_0 \tau_p = \pi \quad (1)$$

Dans notre cas où l'impulsion est créée par une onde stationnaire dont l'amplitude varie spatialement, on ne peut déduire aisément une telle relation. Par contre, Rohart et Macke (ROH 80) ont montré théoriquement que l'on avait une relation analogue:

$$\kappa \zeta_0 \tau_p \approx 3 \quad (2)$$

Par commodité et analogie, dans la suite de l'exposé nous appellerons remplir la condition dite de l'impulsion $\Pi/2$ le fait de satisfaire l'équation précédente.

Il est nécessaire d'approcher cette condition pour atteindre la sensibilité maximum.

Afin d'estimer l'amplitude du champ nécessaire pour réaliser cette condition, nous avons pris l'exemple de la transition $J=2 \rightarrow 3$, $K=0$ de CH_3CN étudiée au chapitre 4.

Pour le cas d'une toupie symétrique de moment dipolaire μ , on a pour une transition $J,K \rightarrow J+1,K$ (GOR 84):

$$\mu_{ab} = \sqrt{\frac{\mu^2 [(J+1)^2 - K^2]}{(J+1)(2J+1)}}$$

Comme CH_3CN est une toupie symétrique, de moment dipolaire $\mu=3.9$ Debye, pour $K=0$ $J=2$ on a :

$$\mu_{ab} = \sqrt{\frac{3}{5}} \mu$$

Pour $\tau_p = 2 \mu\text{s}$, l'équation (2) donne:

$$\xi_0 = 31,6 \text{ V/m}$$

La théorie du circuit équivalent (KOG 66) nous permet d'exprimer le champ électrique maximum E_0 en fonction de la puissance à l'entrée de la cavité P_0 :

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{8P_0 Q_L^2}{\epsilon_0 \omega_0 Q_{c1} V'}} \quad (3)$$

où : - ϵ_0 est la permittivité du vide

- $V' = \pi d \left(\frac{w_0}{2}\right)^2$ le volume du mode

- Q_{c1} le facteur de qualité traduisant la dissipation d'énergie par le couplage d'entrée ou de sortie.

Pour notre dispositif expérimental, on a (voir chapitre dispositif expérimental):

$$Q_L = 22620, w_0 (\nu = 55 \text{ GHz}) = 1,84 \text{ cm}, d = 33 \text{ cm}$$

En prenant $Q_{c1} = 3 Q_L$ (BUX 81), et $\nu \approx 55 \text{ GHz}$, la valeur de la puissance d'entrée est d'après (2):

$$P_0 = 8 \mu\text{W} \quad (\mu\text{W} = \text{microwatts})$$

2.2. LE JET SUPERSONIQUE

Les spectromètres classiques étudient le gaz au repos à l'intérieure d'une cellule. Nous produisons un jet de gaz.

Dans ce chapitre nous précisons les avantages de l'utilisation du jet supersonique en spectroscopie en terme de simplification du spectre et de résolution.

Nous précisons également la distribution moléculaire nécessaire au calcul théorique du champ réémis, et la quantité de molécules libérées lors d'une impulsion pour vérifier l'adéquation du groupe de pompage.

Dans un premier temps nous définirons le terme jet supersonique.

2.2.1. DEFINITION DU JET SUPERSONIQUE

a) DESCRIPTION DU PROCESSUS

Le jet supersonique est le résultat de la détente d'un gaz d'une chambre où il est à la pression P_0 proche de la pression atmosphérique vers une chambre où il est à la pression P_1 basse typiquement inférieure à 0,1 Torr.

b) JUSTIFICATION DU QUALIFICATIF SUPERSONIQUE

Dans ce paragraphe, nous précisons théoriquement l'aspect supersonique du jet.

b.1) Hypothèses

Afin de modéliser le jet, nous avons besoin de faire les hypothèses suivantes (CAM 70):

- la détente isentropique

On néglige les interactions du gaz avec la tuyère tels que les frottements pour la canalisation courte. On néglige également les phénomènes d'ondes de choc. La détente est alors adiabatique et réversible, donc isentropique.

- l'hypothèse unidimensionnelle

Les propriétés du gaz sur une section perpendiculaire aux lignes de courant subissent des variations négligeables par rapport à celles le long d'une ligne de courant. Les grandeurs physiques dépendent donc uniquement de l'abscisse comptée sur une ligne de courant.

- le régime permanent

On le considère établi même si dans le cadre du jet pulsé ce n'est pas rigoureux. Cela permet d'utiliser la relation de conservation de la masse.

- gaz parfait

On suppose le gaz parfait.

b.2) Equations

Des hypothèses précédentes, on peut déduire les équations suivantes.

- l'équation de conservation de la masse

Pour un tube de courant de section A, de vitesse hydrodynamique U constante sur la section et normale à celle-ci:

$$\rho UA = \text{constante} \quad (1)$$

ou

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{dU}{U} + \frac{dA}{A} = 0 \quad (2)$$

où : - ρ est la masse volumique

• **L'équation de conservation de l'énergie**

Nous noterons les grandeurs physiques dans l'état générateur où le gaz est au repos par l'indice 0

L'équation de conservation de l'énergie est:

$$h_0 = h + \frac{U^2}{2} \quad (3)$$

où : - h est l'enthalpie massique

• **L'équation dynamique traduisant le principe fondamental de la dynamique**

$$d\left[\frac{U^2}{2}\right] + \frac{dP}{\rho} = 0$$

ou

$$dU = -\frac{dP}{\rho U} \quad (4)$$

où : - P est la pression.

• **L'équation d'état du gaz parfait**

$$\frac{P}{\rho} = r T \quad (5)$$

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

- R constante des gaz parfaits

- M masse molaire.

- T la température équivalente à la température de translation

b.3) Description de l'écoulement par rapport à la vitesse du son

Pour une détente isentropique on a :

$$\frac{dP}{d\rho} = a^2 \quad (6)$$

où a est la vitesse du son:

$$a = \sqrt{\gamma r T} \quad (7)$$

Des équations précédentes (2), (4) et (6), on déduit:

$$\frac{dA}{A} = - \frac{dU}{U} - \frac{d\rho}{\rho} = \frac{dP}{\rho U^2} (1 - M^2) \quad (8)$$

où : -on a posé $M = \frac{U}{a}$

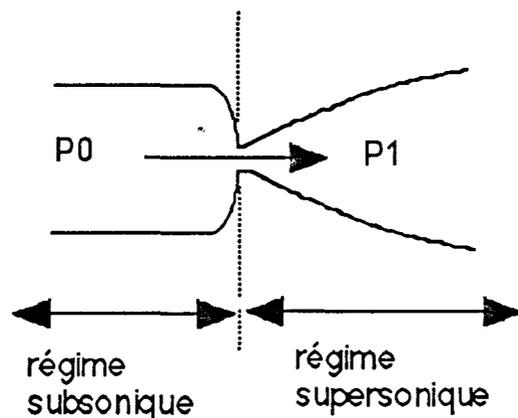
-M est appelé nombre de Mach.

On déduit donc de (8), comme $dP < 0$ le long de l'expansion :

-en amont de l'orifice où $dA < 0$, $M < 1$: l'écoulement est subsonique

-à l'orifice $dA = 0$, $M = 1$: l'écoulement est sonique

-en aval de l'orifice $dA > 0$; $M > 1$: l'écoulement est supersonique



2.2.2. INTERET EN SPECTROSCOPIE

Les avantages que procure le jet supersonique sont liés au refroidissement et la directivité des molécules.

Au début de la détente, il se produit de nombreuses collisions binaires qui ont pour conséquences de convertir les mouvements de rotations et de vibrations des molécules en mouvement de translation d'ensemble, et de restreindre la distribution de vitesse des molécules autour de cette vitesse de translation d'ensemble. Le jet favorise également la direction de propagation des molécules suivant l'axe d'expansion.

Ce phénomène présente deux intérêts en spectroscopie:

- les états d'énergies haut de rotations et de vibrations sont dépeuplés au profit des états d'énergies bas. A la distribution des populations des états d'énergies de rotations ou de vibrations on peut associer une température. Il y a refroidissement des températures rotationnelles et vibrationnelles. Ceci simplifie à la fois le spectre par suppression des raies correspondant aux transitions entre niveaux de rotation et de vibration élevés et

augmente l'intensité des raies restantes par augmentation des populations pour les plus bas niveaux. Une étude quantitative sur CH₃CN est proposée plus loin.

- Les molécules ont des vitesses proche en module. La direction des molécules dépend de la nature du jet. On peut limiter l'effet Doppler dans les trois cas suivants:

Le jet est à faible angle de divergence par exemple en utilisant un écorceur

La composante de vitesse colinéaire au rayonnement électromagnétique est faible par exemple en utilisant un jet transversal à fente. La fente doit être placée parallèle à l'axe optique. Les directions des molécules sont alors contenues dans les plans perpendiculaires à la fente, excepté aux bords.

Les molécules qui divergent sont éliminées de l'interaction avec le faisceau électromagnétique par exemple par utilisation d'un jet parallèle à l'axe optique.

La température de translation décrit la distribution des vitesses des molécules.

a) REFROIDISSEMENT ROTATIONNEL ET VIBRATIONNEL

a.1) Simplification du spectre

Les températures de rotation et de vibration caractérisent la simplification du spectre.

Comme la section efficace de collisions pour la rotation est plus grande que pour la vibration (DAV 85), on atteindra des températures plus faibles pour la rotation que pour la vibration.

La mesure des températures rotationnelles dans un jet supersonique a été réalisée par fluorescence induite (SMA 74). Le rapport d'intensité de la composante centrale d'un triplet sur les

deux autres composantes a fourni une température rotationnelle de 3 K (K = Kelvin) pour un mélange de 5% de NO₂ dans Ar.

Enfin la température vibrationnelle a été mesurée à 50 K (SMA 76).

b.1) Intensité des raies restantes

Afin d'estimer le gain en sensibilité obtenu par refroidissement du gaz lors du jet, nous avons étudié le peuplement des niveaux d'énergies en fonction de la température de la molécule CH₃CN étudiée au chapitre 4.

b.1.1) Fraction des molécules dans l'état fondamental de vibration en fonction de la température

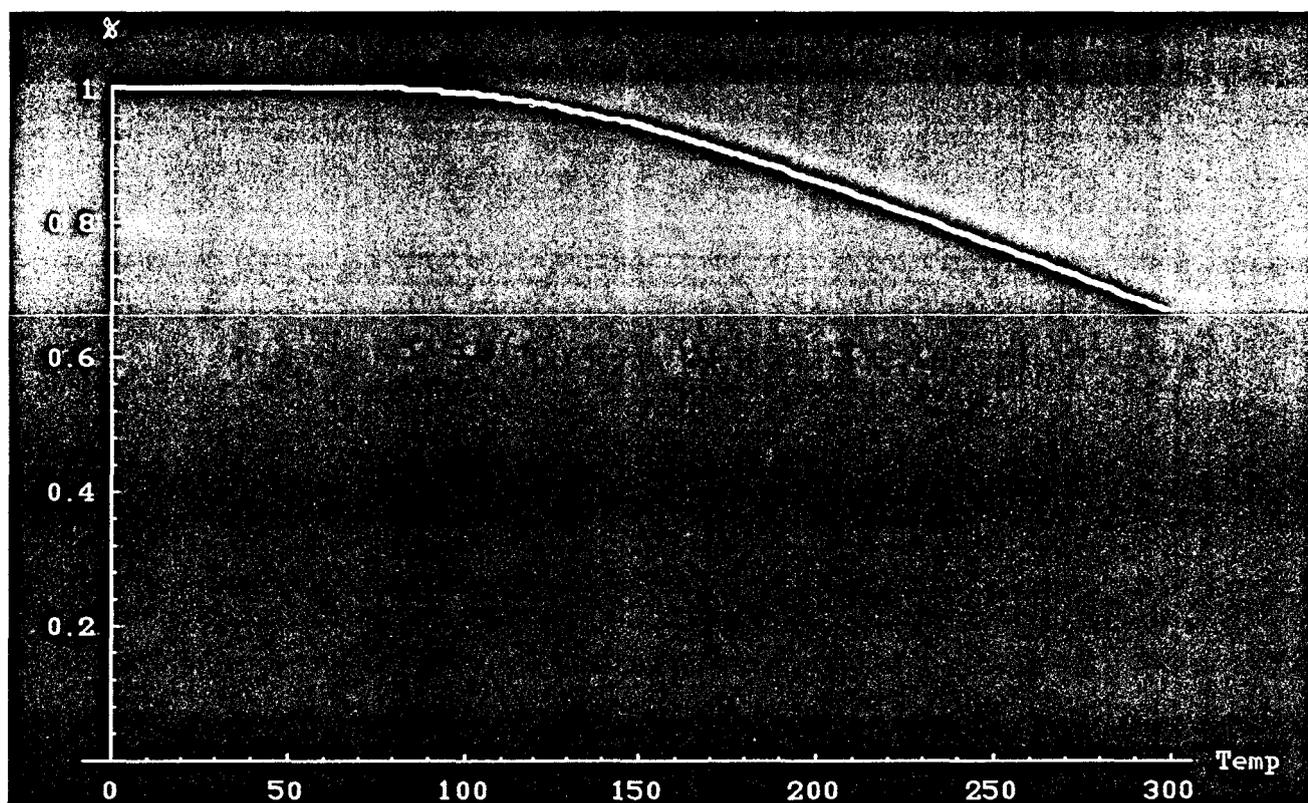
La fraction des molécules dans l'état fondamental de vibration est donnée par (GOR 84):

$$F_{V=0} = \prod_{i=1}^{i=8} \left[1 - \exp\left(-1,44 \frac{\omega_i}{T}\right) \right]^{d_i}$$

où ω_i sont les fréquences de vibration harmonique exprimées en cm⁻¹, d est la dégénérescence. Pour CH₃CN, nous avons (78):

n	d	ω
1	1	3044
2	1	2294
3	1	1418
4	1	929
5	2	3135
6	2	1476
7	2	1062
8	2	365

Nous avons représenté ci-dessous $F_{v=0}$ en fonction de la température:



b.1.2) Fraction des molécules dans un état de rotation donné en fonction de la température

La fraction des molécules dans l'état de rotation J,K est donné par (GOR 84):

$$F_{J,K} = \frac{F_v(2J+1) g_k g_i e^{-\frac{h[BJ(J+1)+(A-B)K^2]}{kT}}}{1,78 \cdot 10^6 \left(\frac{T^3}{B^2 A}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

- où:
- $g_i = 1/2$ pour $K=3n$ où n est un entier naturel
 $1/4$ sinon
 - B,A sont les constantes de rotation en MHz
 $A=157,3$ MHz, $B=9198,899$ MHz (DUN 74)

F admet un maximum F_{\max} pour une température optimale notée T_{opt} . Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les valeurs calculées de $F(T)/F_{\max}$ où T est la température pour les niveaux $J=2$, $K=0$ et $K=1$

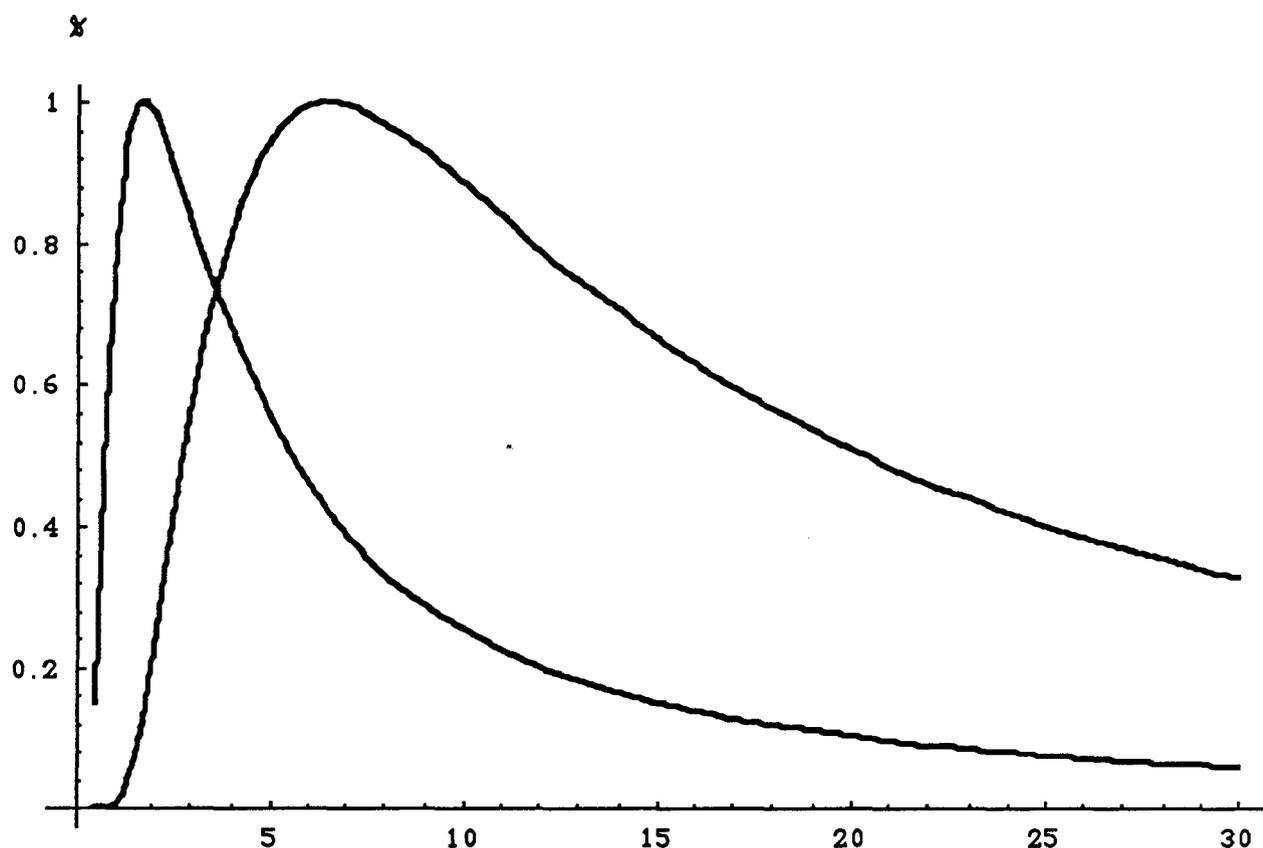
Pour $K=0$:

T (K)	->0	$T_{\text{opt}}=1,66$	10	70	150	298	-> ∞
F(T)/ F_{\max} (%)	->0	100	24	1,6	0,52	0,18	-> 0

Pour $k=1$:

T (K)	-> 0	$T_{\text{opt}}=6,146$	10	20	30	70	298	-> ∞
F(T)/ F_{\max} (%)	-> 0	100	85,62	48,6	30,6	10,2	0,85	-> 0

Nous avons tracé ci-dessous les évolutions de $F_{2,0}$ et $F_{2,1}$ pour T variant de 0 à 30 K:



b.1.3) Conclusion

Pour les deux transitions $K=0$ et $K=1$, on déduit des courbes précédentes qu'en refroidissant autour de 3 K on peut obtenir un gain de sensibilité de l'ordre de 100 par rapport à la température ordinaire.

Des mesures de températures rotationnelles rapportées plus haut montre qu'il est possible de descendre à une telle température, à condition de diluer à 5% notre échantillon à un gaz rare (HEN 92).

Le gain en sensibilité effectif est donc de 5.

Ce gain ne prend en compte que le refroidissement translationnel et rotationnel. La limitation de l'effet Doppler par diminution de la largeur des raies et par conséquent de la conservation de la surface de la raie augmente de leurs hauteurs accroît la sensibilité. La sensibilité est également

proportionnelle aux nombre de molécules qui interagissent avec le rayonnement.

b) REFROIDISSEMENT TRANSLATIONNEL

La bibliographie rapporte que la mesure de la distribution de vitesse des molécules d'un jet supersonique d'argon pur a conduit a une température de translation équivalente de 2 K (DET 70).

Il est possible de prévoir théoriquement l'évolution de la température translationnelle et de calculer sa valeur limite.

b.1) Evolution de la température de translation le long de l'expansion du jet

Notons $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ le rapport des chaleurs massiques respectivement à pression et à volume constant.

Pour un gaz parfait:

$$\Delta h = C_p \Delta T = \frac{\gamma}{\gamma - 1} r \Delta T$$

De la conservation de l'énergie (3), on déduit:

$$U = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} r (T_0 - T)} \quad (9)$$

On déduit de (9) et (7):

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

On a vu que M augmentait le long de l'expansion. T diminue donc le long de l'expansion.

b.2) Température de translation limite

La raréfaction du gaz dès que l'on s'éloigne de l'orifice stoppe les collisions binaires et le processus de refroidissement.

Le nombre de Mach atteint une valeur limite donnée par (CLE 79):

$$M_T = \epsilon \left(\frac{\lambda'}{D} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (11)$$

où : - λ'/D est le nombre de Knudsen, λ' est le libre parcours moyen et D le diamètre de l'injecteur

- ϵ la constante d'efficacité collisionnelle

Pour l'argon, on obtient:

$$M_T = 133(P_0 D)^{0,4}$$

On en déduit:

$$T = T_0(1 + 5896(P_0 D)^{0,8})^{-1}$$

Pour $T_0 = 298K$, $P_0 = 1 \text{ atm}$, $D = 1 \text{ mm}$ cela donne:

$$T = 0,3K$$

b.3) Gain en résolution

Pour évaluer le gain en résolution, nous comparons au cas classique.

Pour un gaz à l'équilibre thermodynamique, les molécules ont une distribution de vitesse de Maxwell Boltzmann conduisant à une largeur de raie à mi-hauteur (TOW 55) :

$$(2\Delta v)_d = 2 \frac{v_0}{c} \left(\frac{2 N_{av} k T \ln 2}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où : - N_{av} : nombre d'Avogadro

- k : constante de Boltzmann

- ν_0 la fréquence centrale de la raie
- T la température
- M la masse molaire

Donc à température ambiante $T=300\text{K}$ pour une molécule de masse molaire $M=40\text{g}$ (cas de CH_3CN) ceci conduit à une largeur de raie en ne tenant compte que de l'effet Doppler d'au minimum 100kHz .

Nous obtenons avec le jet supersonique une largeur de raie à mi-hauteur de 20kHz . La contribution de l'effet Doppler à la largeur de raie est donc inférieure à 20kHz .

Bien que la formule présentée ci-dessus soit établie pour un gaz à l'équilibre thermodynamique, pour fixer les ordres de grandeur appliquons celle-ci pour notre jet. A 20kHz de largeur de raie et pour CH_3CN , correspond une température de $12,5\text{K}$.

La résolution de notre appareil permet de résoudre les structures hyperfines.

c) CREATION D'ESPECES A LIAISONS FAIBLES

Le refroidissement favorise la création d'espèces instables, à liaisons faibles. De nombreuses équipes ont étudié des complexes par spectroscopie microonde à transformée de Fourier et à jet supersonique. Citons pour exemple l'étude des complexes OC-HI (WAN 93), $\text{Ar}_2\text{-OCS}$ (XU 93), Hg-OCS (IDA 91).

2.2.3. DISTRIBUTION DE DENSITÉ DES MOLÉCULES

Celle-ci est utile pour le calcul théorique du signal réémis.

La distribution de densité des molécules est donnée par

(ASK 66):

$$d(r,\theta) = d_i \frac{D^2}{r^2} \cos^m \theta$$

où: - r et θ sont les coordonnées polaires

- D le diamètre du trou de l'injecteur

- d_i densité à l'orifice

- $m=1$ pour une source où $\lambda' > D$, avec λ' le libre parcours moyen

Le libre parcours moyen est :

$$\lambda' = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_i D_m}$$

où D_m est le diamètre de la molécule. Avec $D_m = 4$ Angströms, $M = 40g$ et la pression à l'orifice $P_i \approx P_o/2$ (voir paragraphe suivant) avec $P_o = 1$ atmosphère

$$\lambda' = 8,8 \cdot 10^{-5} \text{ mm} < D = 1 \text{ mm}$$

Pour Campbell et col (CAM 81), m est un paramètre qui varie en fonction des conditions expérimentales et de l'espèce considérée quand l'échantillon est un mélange gazeux. Ils le déterminent en ajustant le signal réémis au signal théorique prévu.

2.2.4. CHOIX DU GROUPE DE POMPAGE

Nous allons calculer le volume de gaz à évacuer par la pompe lors d'une impulsion.

Pour cela, nous allons calculer la vitesse et la densité des molécules à l'orifice.

Pour une transformation isentropique, on a:

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma$$

D'où avec (5) et (10):

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{(\gamma-1)}{2} M^2 \right)^{\frac{-1}{\gamma-1}}$$

A l'orifice, $M=1$. On en déduit donc pour l'argon pur ($\gamma=5/3$):

$$\rho_i = (3/4)^{1,5} \rho_0$$

$$U_i = a_i = (3/4)^{0,5} a_0$$

où l'indice i signifie valeur à l'orifice de l'injecteur.

Le nombre de molécules injectées lors d'une impulsion est:

$$N = C d_i U_i A_i \tau$$

où: - $d_i = \rho_i (N_{av}/M)$ est la concentration des molécules

- N_{av} : nombre d'Avogadro

- C est le coefficient de décharge qui traduit l'effet de viscosité le long des parois et dont la valeur utilisée par Balle et Flygare qui utilise un injecteur similaire au nôtre avec $P_0=1\text{atm}$ et $T_0=298\text{K}$ vaut $C=0,55$ pour $\gamma=5/3$ (BAL 80).

Pour $T_0=298\text{K}$, $\tau=300\ \mu\text{s}$ et $A_i=1\text{mm}$:

$$N = 5.78 \cdot 10^{17} \text{ molécules}$$

Le volume à évacuer V_1 est donné par:

$$P_1 V_1 = (N/N_{av}) RT_0$$

où P_1 est la pression résiduelle dans l'enceinte voisine de $5 \cdot 10^{-6}$ torr.

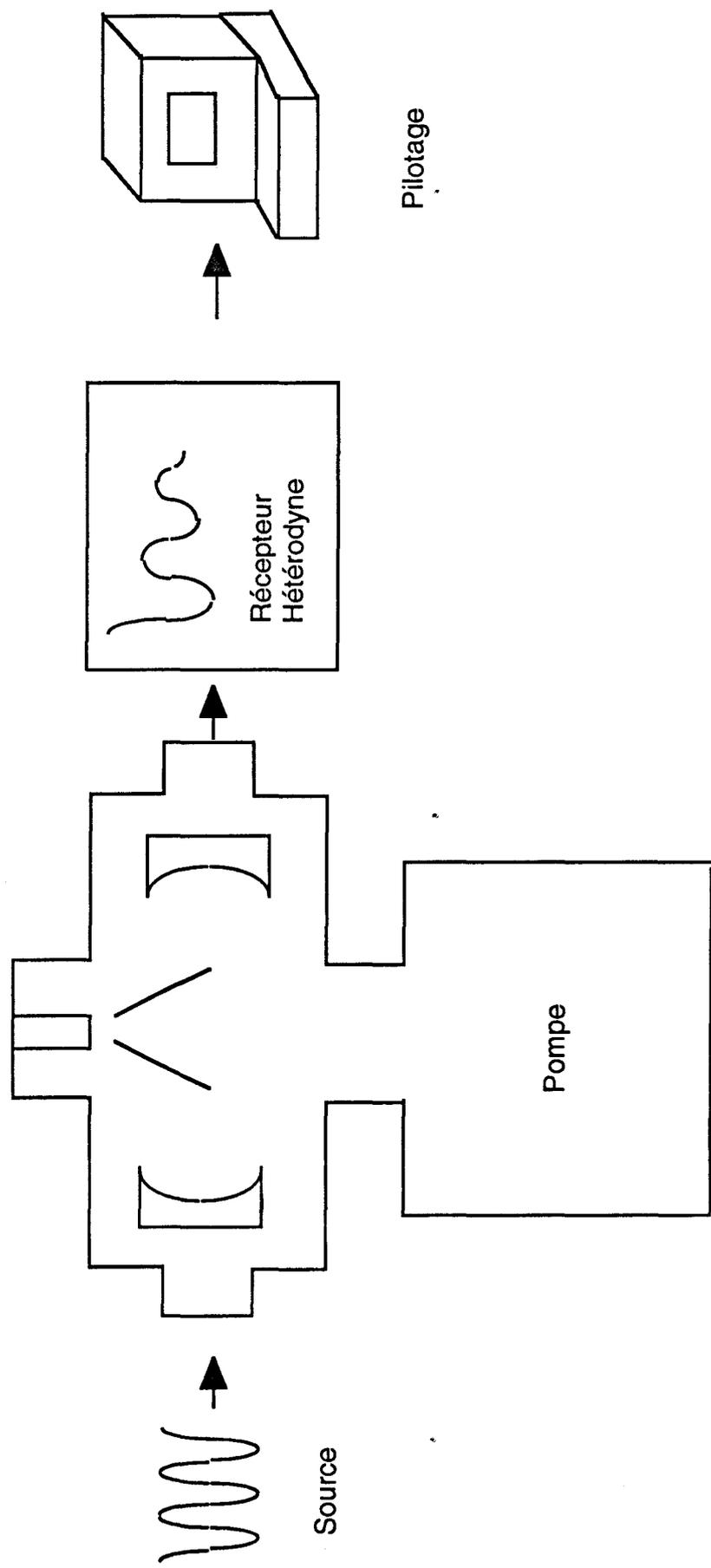
On en déduit:

$$V_1 = 3577 \text{ litres}$$

La pompe a un débit air de 8000 l/s. Une fréquence approximative de 2 Hz peut donc être mise en oeuvre.

Pratiquement nous avons travaillé jusqu' à 8 Hz avec une pression P_1 de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5}$ Torr.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL



3. PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental est composé de trois grandes parties:

- La partie jet supersonique comprenant le système à vide et le système d'injection.

- La partie rayonnement comprenant la source, la cavité et le récepteur.

- La partie informatique qui gère l'exploitation du spectromètre.

Ces trois éléments sont schématisés ci-contre pour le cas du jet transversal.

3.1. LA PARTIE JET SUPERSONIQUE

Dans cette partie, nous décrivons le matériel utilisé pour réaliser le jet. Pour créer le jet, il nous faut une enceinte où on fait le vide, et un injecteur pour commander l'entrée de gaz. Un système annexe permet de préparer l'échantillon.

3.1.1. L'ENCEINTE A VIDE

L'enceinte à vide en acier inoxydable est munie de six flasques permettant de coupler le rayonnement millimétrique, d'injecter le gaz sous étude perpendiculairement à l'axe optique et de pomper. Les deux ouvertures supplémentaires permettront de coupler le laser submillimétrique pour des expériences de jet. La taille de l'enceinte est directement liée aux dimensions de la cavité optique. Cette enceinte forme un bâti qui repose directement sur la pompe secondaire.

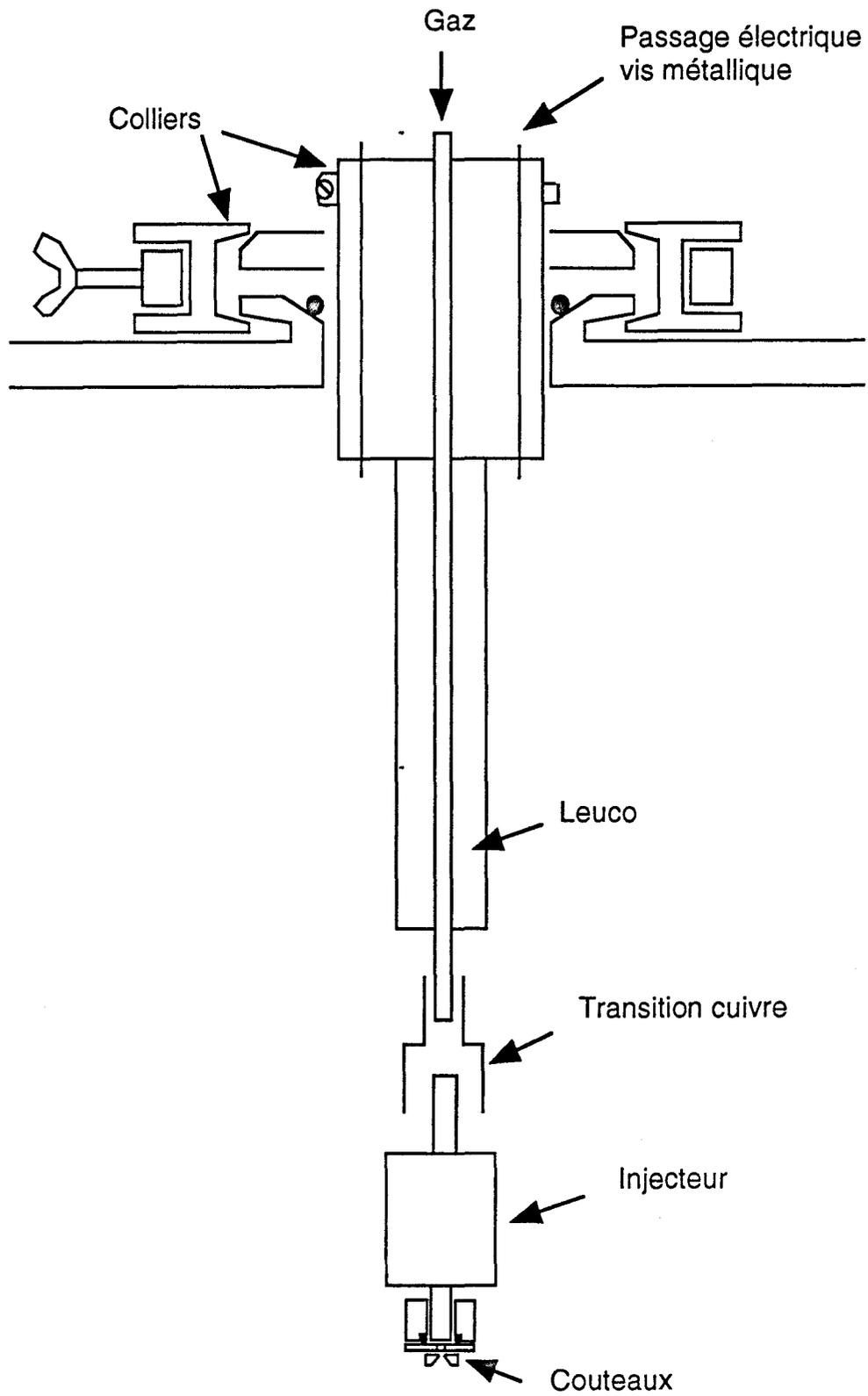
3.1.2. LE DISPOSITIF DE POMPAGE

La pompe secondaire est du type à diffusion d'huile (modèle Alcatel type 6400) refroidi par eau d'un débit de 8000 l/s. Celle-ci est évacuée par une pompe primaire mécanique type Alcatel 2063 d'un débit de $65 \text{ m}^{-3}/\text{h}$. Le vide limite observé est de 5.10^{-6} torr.

3.1.3. LA PRODUCTION DU JET

Nous avons utilisé deux systèmes d'injection différents.

Le premier est composé d'un injecteur de voiture Nissan commandé par une source de courant. Il a été monté



perpendiculairement à l'axe de la cavité optique au moyen du dispositif représenté ci-dessus. L'injecteur de diamètre de sortie de 1mm débouche sur un trou de diamètre 5mm et de profondeur de 3mm. A la sortie de ce dernier un système de couteaux crée une fente de 1 mm de large et de 5 mm de long. La fente est montée parallèlement à l'axe du faisceau optique.

Le second est composé d'un injecteur de type Général Valve commandé par un système de contrôle Iota One spécialement conçu pour la spectroscopie. Le système peut être commandé soit par l'intermédiaire d'un signal TTL, soit manuellement. Le temps minimum d'ouverture est de l'ordre de la microseconde. La cadence de répétition maximum est 250 Hz. Ce système peut être monté perpendiculairement ou parallèlement à l'axe du faisceau électromagnétique. Pour le système permettant d'injecter parallèlement à l'axe de la cavité, l'injecteur est placé au centre du dos du miroir. Il est représenté au paragraphe 3.2.1.e. Le diamètre de sortie de l'injecteur est également de 1 mm.

3.1.4 L'ALIMENTATION EN GAZ

Comme nous l'avons rapporté au chapitre 2, l'adjonction d'un gaz porteur permet de refroidir davantage le jet.

Le mélange entre le gaz porteur et l'échantillon s'effectue dans une enceinte annexe. Un circuit de distribution est utilisé pour acheminer les gaz. Les proportions du mélange sont déterminés par mesure des pressions partielles.

Préliminairement à l'expérience, le mélange est transféré dans une baudruche, à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

3.2. LA PARTIE SIGNAL

Cette partie signal décrira la source de rayonnement, la cavité, et le système de réception.

La cavité doit être conçue pour que ses pertes en énergie soient suffisamment limitées pour obtenir un champ élevé pendant la polarisation, et soit suffisamment grandes pour amortir le champ excitateur pendant la réémission. Nous précisons comment réaliser une cavité vérifiant ses critères. Nous décrivons la cavité que nous avons réalisée, son montage dans l'enceinte et son réglage. Puis nous caractériserons expérimentalement ses performances et nous vérifierons qu'elles coïncident avec les besoins.

La source de rayonnement doit pouvoir être commutée rapidement pour pouvoir réaliser l'impulsion. Elle doit également être commutée avec une grande isolation, car le signal de réémission est très faible et ne doit pas être perturbé par le signal de source résiduel. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de commutateurs adaptés à la fonction requise dans le domaine millimétrique au-delà de 40 GHz. Les quelques dispositifs décrits dans la littérature, encore au stade de prototypes de laboratoire, possèdent des performances très insuffisantes, à la fois en termes de temps de réponse et d'isolation en position fermée. C'est pourquoi nous avons recours à la création de bandes latérales commutées.

La source de rayonnement doit également être suffisamment puissante. Nous déterminerons approximativement la puissance dans les bandes latérales.

Pour la réception, nous ne disposons pas d'appareil opérant dans le domaine millimétrique capable de saisir la réponse temporelle. Il nous est donc nécessaire de convertir le signal obtenu en un signal radiofréquence.

Le signal est dans un premier temps converti du domaine millimétrique au domaine microonde. Nous présentons deux

configurations et comparons leurs performances. Puis le signal est converti au domaine radiofréquence. Nous présentons le récepteur hétérodyne qui y pourvoit.

3.2.1. LA CAVITE

Pour les notations, on se réfère à la figure du paragraphe 2.1.2.

a) PERFORMANCES

Dans une cavité les pertes sont de deux natures. Les pertes sur les miroirs et les pertes par diffraction.

Les pertes globales sont caractérisées par le coefficient de qualité Q qui est défini par:

$$Q = \omega \frac{W}{\frac{dW}{dt}}$$

où: - W est l'énergie moyenne contenue dans la cavité

- $-\frac{dW}{dt}$ la puissance moyenne dissipée

Si on note I l'intensité du champ dans la cavité, on a aussi:

$$Q = \omega \frac{I}{\frac{dI}{dt}}$$

L'intensité est donc solution de l'équation:

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{\omega I}{Q}$$

Lorsque l'on commute le champ à l'entrée de la cavité, l'intensité va décroître selon:

$$I = I_0 e^{-t \frac{\omega}{Q}}$$

Cette expression décrit le profil de résonance de la cavité. La largeur à mi-hauteur est $\Delta\nu$. Q est alors donné par:

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu}$$

Le temps de relaxation :

$$\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu} = 1\mu s$$

b) CAHIER DES CHARGES

La valeur de notre coefficient de qualité doit satisfaire des exigences contradictoires:

- Elle doit être suffisamment petite pour deux raisons:

à la fin de l'impulsion excitatrice, l'amortissement de la réponse de cavité doit être rapide. Ceci permet d'isoler la réponse du gaz, dont le temps de relaxation typique est de l'ordre de 8 μs (voir paragraphe 3).

il est préférable d'éclairer la cavité avec une grande largeur spectrale. Ceci permet lors d'une seule impulsion d'irradier une gamme de fréquence égale à la largeur de la cavité.

- Elle doit être suffisamment grande pour assurer les conditions de l'impulsion $\Pi/2$ par une puissance suffisante. Nous avons vu chapitre 2 que le champ dans la cavité était proportionnel $Q^{0.5}$

c) CONCEPTION

Les pertes sur les miroirs dépendent de la nature du matériau. Dans notre cas où il s'agit d'alliages, elles sont difficilement quantifiables.

Afin de limiter les pertes par diffraction, la cavité a été choisie confocale. Cette configuration minimise les pertes par rapport à une cavité à miroirs plans.

On minimise l'angle de divergence du faisceau en choisissant $d=R$. On prend $R = 40$ cm.

D'après les équations vues au chapitre 2, le rayon de ceinture à 55 GHz est égal à : 18.4 mm.

Le rayon du faisceau au niveau des miroirs à 55 Ghz est :

$$\omega_m = 23.8 \text{ mm}$$

On choisit alors le rayon du miroir a de telle sorte que $\omega_m < a$. On prend $a=50$ mm.

Les pertes par diffraction peuvent être estimées par le nombre de Fresnel :

$$N = \frac{a^2}{d \lambda}$$

où : a est le rayon des miroirs

d est la distance entre les miroirs

Lorsque $N > 1$, la diffraction est négligeable.

Dès 38 Ghz, on a $N \geq 1$

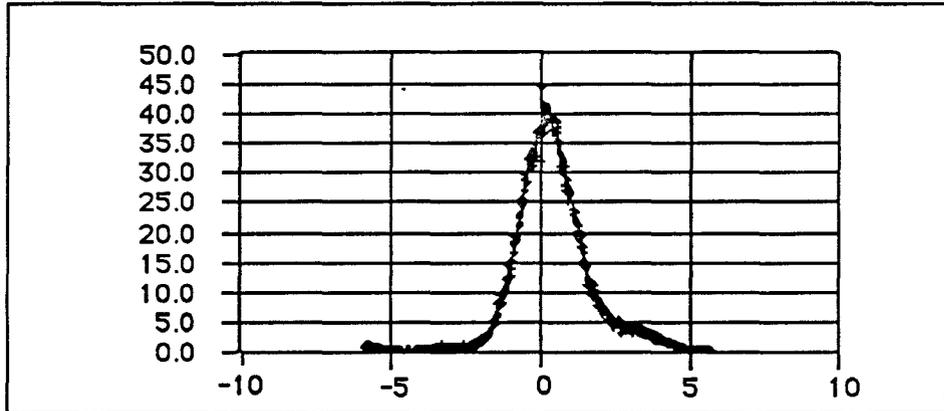
Les conditions de stabilité, qui garantissent que le rayon lumineux sera périodiquement refocalisé, nous imposent $0 \leq g_1 g_2 \leq 1$

où $g_1 = g_2 = \left(1 - \frac{d}{R}\right)$. Nous devons donc avoir $0 \leq d \leq 2R_1$. Notre choix $d \approx R_1$, permet de remplir cette condition.

d) CARACTERISATION

Le coefficient de qualité de la cavité a été déterminé expérimentalement. La réponse de la cavité est présentée ci-

dessous pour une fréquence d'excitation de 55 GHz. Les unités sont arbitraires selon l'axe des ordonnées. L'axe des abscisses est gradué en MHz.



On a : $Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} \Rightarrow \Delta\nu = 2.44 \text{ MHz}$, d'où $Q=22620$.

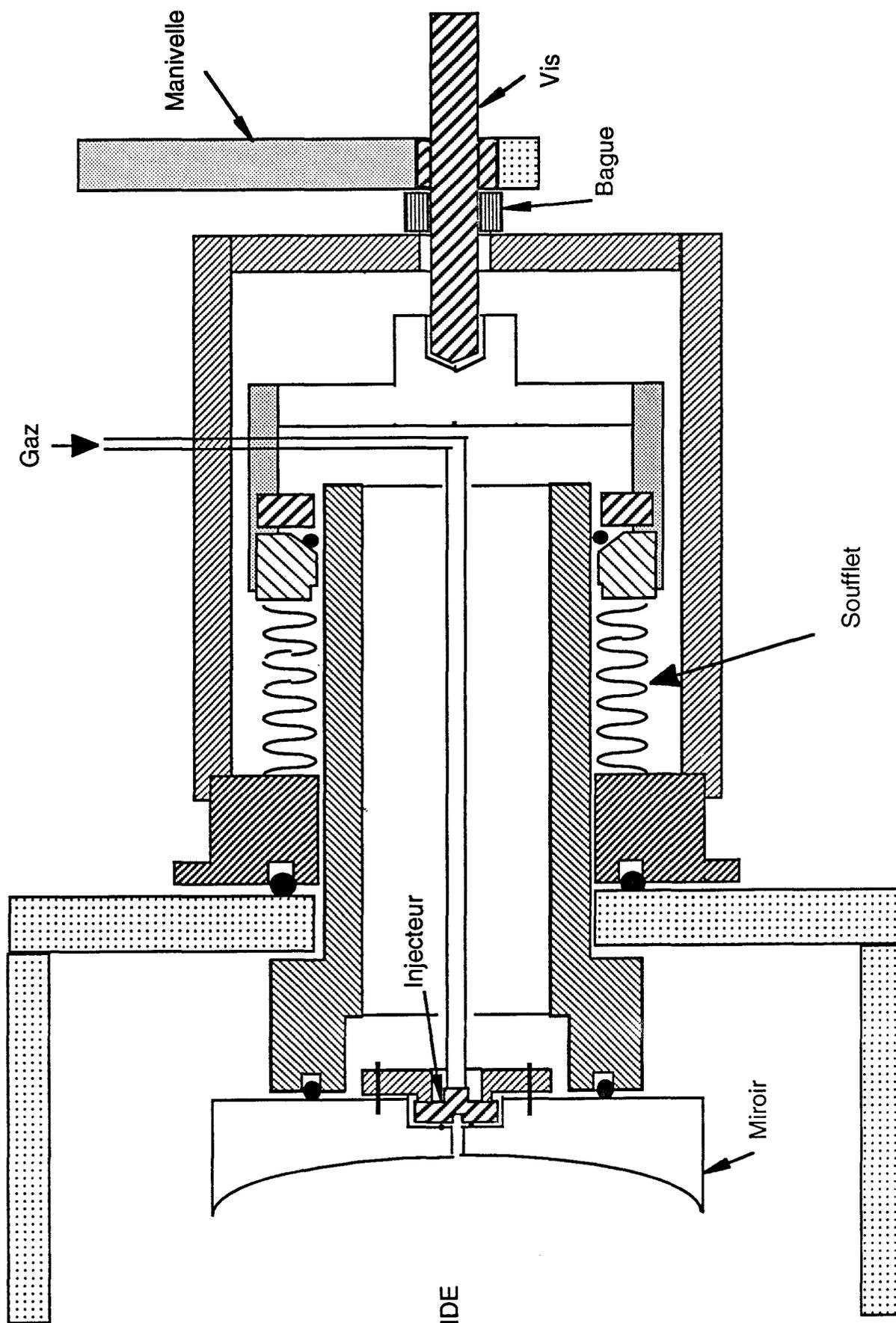
Le temps de relaxation :

$$\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu} = 1\mu\text{s}$$

Notre valeur expérimentale apparaît comme un bon compromis. Ceci permet lors d'une seule impulsion d'irradier une gamme de fréquence égale à la largeur de la cavité, soit ici 2,44 MHz. La réponse de la cavité d'un temps de relaxation de 1 μs est beaucoup plus courte que la réponse du gaz d'un temps de relaxation typique de 8 μs . Enfin, nous avons vu au chapitre 2 que pour $Q_L = 22620$, il nous fallait pour réaliser les conditions de l'impulsion $\Pi/2$ une puissance d'entrée de $P_0=8\mu\text{W}$ pour CH_3CN . Nous verrons plus loin que nous disposerons de cette puissance d'entrée.

e) REALISATION

• La cavité est composée de deux miroirs sphériques réalisés à l'atelier de mécanique de l'UFR de physique.



L'un des miroirs est fixe, taillé dans l'une des flasques de fermeture de l'enceinte. Ce miroir fixe est en duralumin. L'autre miroir est en laiton. Ce dernier est solidaire d'un banc de translation représenté ci-dessus. Un soufflet permet de régler la longueur de cavité tout en conservant l'étanchéité de l'enceinte. Le vide dans l'enceinte tend à comprimer le soufflet. La manivelle vissée sur la vis vient buter contre la bague. La rotation de la manivelle permet de régler la compression du soufflet.

Le réglage du parallélisme entre les miroirs est peu critique, en raison de la configuration confocale. Ce réglage peut être effectué par écrasement du joint en silicone d'un centimètre d'épaisseur qui assure l'étanchéité entre l'enceinte et le miroir fixe.

Le couplage d'entrée du champ électromagnétique dans la cavité se fait par un trou circulaire percé au centre du miroir fixe. Son diamètre est de 4 mm.

Le couplage de sortie est effectué par un trou identique, percé dans le même miroir, mais excentré de 1 cm. Une feuille de mylar assure l'étanchéité tout en laissant passer le rayonnement millimétrique.

3.2.2. LA SOURCE MILLIMETRIQUE

Nous décrirons dans ce paragraphe le dispositif qui permet de réaliser l'impulsion millimétrique.

Il n'est pas immédiat d'évaluer la puissance disponible dans les bandes latérales: nous le ferons au moyen d'un analyseur de spectre. L'analyseur de spectre fonctionnant dans le domaine microonde, il est nécessaire de convertir le signal millimétrique en un signal microonde dont on mesurera la puissance. Pour en

déduire la puissance millimétrique initiale, il nous faudra caractériser les pertes dues à la conversion.

a) L'IMPULSION MILLIMÉTRIQUE

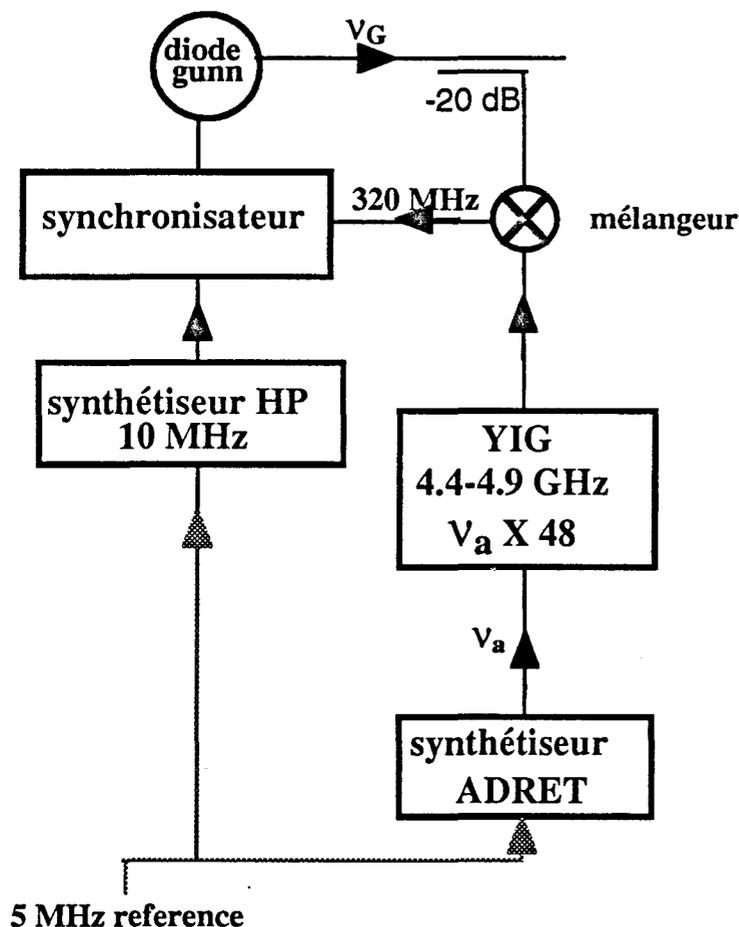
Comme nous l'avons précisé, pour réaliser l'impulsion millimétrique, nous avons recours à la création de bandes latérales.

La technique consiste en l'addition (et soustraction) d'une radiofréquence comprise entre 2-20 GHz provenant d'un synthétiseur et de la fréquence d'émission d'une source millimétrique, appelée aussi porteuse.

a.1) La porteuse

L'oscillateur primaire est une diode Gunn. La fréquence d'oscillation est ajustable entre 48 GHz et 56 GHz. Pour délivrer une fréquence stable, la phase de la diode Gunn doit être contrôlée.

Cet oscillateur est synchronisé en phase selon les techniques habituelles du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne. Nous avons représenté le schéma de synchronisation ci-dessous. ν_G et ν_a représentent respectivement la fréquence de la diode Gunn et celle du synthétiseur de référence Adret. Une partie de la puissance de l'oscillateur Gunn est dérivée par un coupleur -20 dB. On mélange sur un détecteur microonde la puissance de Gunn dérivée et celle d'une source Yig. Le battement obtenu entre la diode Gunn et la dixième, ou onzième, ou douzième harmonique de la Yig est asservi en phase par le synchronisateur à 320 MHz sur le 32^e harmonique d'un synthétiseur HP. La fréquence de la Yig correspond à l'harmonique 48 du signal fourni par le synthétiseur Adret. Le synthétiseur HP et le synthétiseur Adret sont référencés à une source 5 MHz très stable.



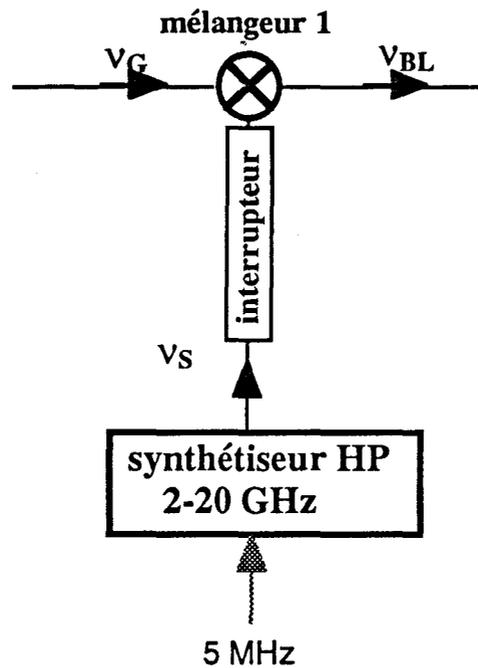
a.2) Les bandes latérales

Nous mélangeons le signal de diode Gunn avec le signal d'un synthétiseur.

Le synthétiseur est un HP 2-20GHz, référencé au 5 MHz.

Le mélangeur n'est autre qu'un détecteur microonde dont le piston d'accord a été supprimé, ce qui permet une utilisation en transmission. Pour clarifier l'exposé, nous appellerons mélangeur 1 ce mélangeur

Un interrupteur permet de commuter la puissance émise par le synthétiseur pour réaliser l'impulsion.



L'interrupteur utilisé est un modèle commercial Général Microwave modèle F9114A. Le temps de montée et de descente est d'environ 10 ns. L'isolation est de l'ordre de 70dB. Compte tenu du faible taux de conversion du mélangeur 1 en configuration petit signal, l'émission des bandes latérales peut être considérée comme totalement négligeable lorsque le commutateur de source est en position fermée.

La méthode utilisée présente l'avantage de permettre l'utilisation de la diode Gunn comme oscillateur local celle-ci n'étant pas commutée, c'est à dire transmise en permanence.

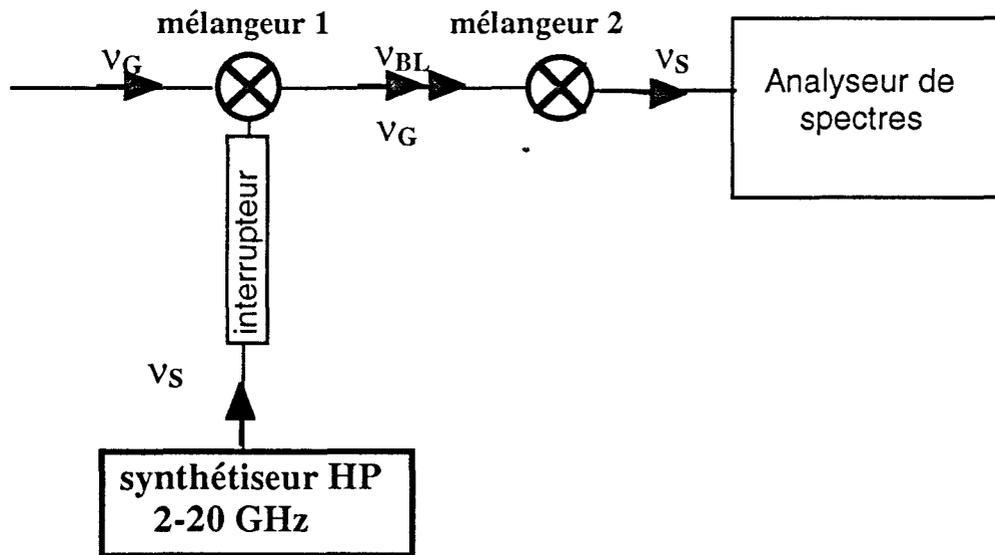
b) ESTIMATION DE LA PUISSANCE DANS LES BANDES LATÉRALES

b.1) Conversion au domaine microonde

La puissance disponible dans les bandes latérales a été estimée au moyen d'un analyseur de spectre par conversion de la puissance millimétrique vers les fréquences accessibles à

l'instrumentation disponible (2 - 20 GHz). Pour cette mesure, un détecteur millimétrique est placé à la sortie du mélangeur 1. Celui-ci effectue le mélange entre les bandes latérales et la fraction non modulée de la porteuse Gunn. Par souci de clarté, nous appellerons mélangeur 2 ce mélangeur.

Le montage est schématisé ci-dessous. Nous nous y référerons sous le nom expérience 1.



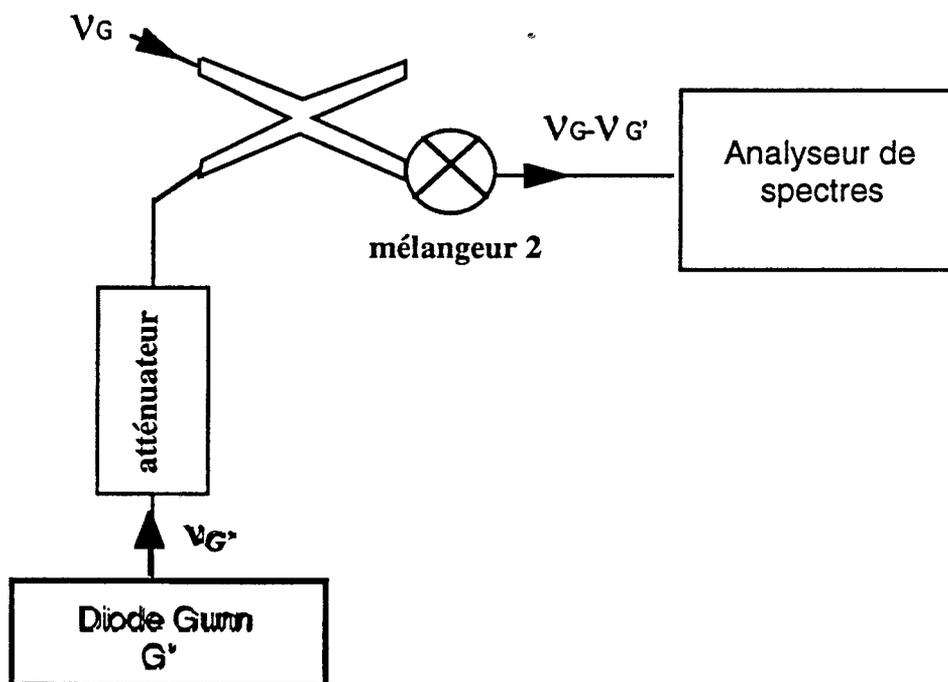
Nous avons représenté ci-dessous le spectre du battement à la fréquence $V_S=4$ GHz, $V_G=50$ GHz. La puissance de synthétiseur est de 24 dBm et celle de la diode Gunn d'environ 18 dBm. On obtient une puissance de sortie de - 24 dBm.

b.2) caractérisation du mélangeur 2

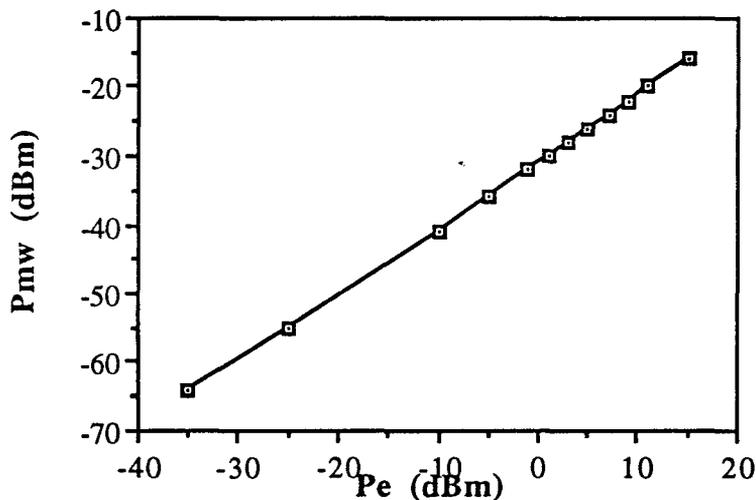
Un paramètre indispensable à l'interprétation de l'expérience 1 est le taux de conversion du mélangeur 2. Celui-ci a été estimé par la méthode suivante.

Nous avons mélangé à l'émission de la diode Gunn précédente celle d'une autre diode Gunn G' , au moyen d'un coupleur 3 dB et du mélangeur 2. Les diodes Gunn utilisées ont une puissance d'environ 60 mW, soit 18 dBm.

Le montage est schématisé ci-dessous. Nous nous y référeront sous le nom expérience 2.



Un atténuateur permet d'examiner la dépendance de la puissance microonde de sortie (P_{mw}) mesurée à l'analyseur de spectre en fonction de la puissance d'entrée (P_e).



b.3) déduction de la puissance de bandes latérales

A l'expérience 1, on avait obtenu une puissance de sortie du mélangeur 2 de -24 dBm en mélangeant la partie non modulée du signal de diode Gunn et les bandes latérales.

A l'expérience 2, on avait obtenu une puissance de sortie du mélangeur 2 de -24 dBm en mélangeant le signal de diode Gunn auquel est soustrait 3 dB par couplage et un signal d'entrée d'une puissance de 6 dBm, comme cela est indiquée sur le graphique.

On peut raisonnablement estimer que la puissance de la partie non modulée de la Gunn de l'expérience 1 est du même ordre que la puissance de la Gunn auquel est soustrait 3 dB par couplage.

On en déduit que la puissance des bandes latérales est d'environ 6 dBm, ce qui est largement suffisant pour satisfaire les conditions de l'impulsion $\Pi/2$.

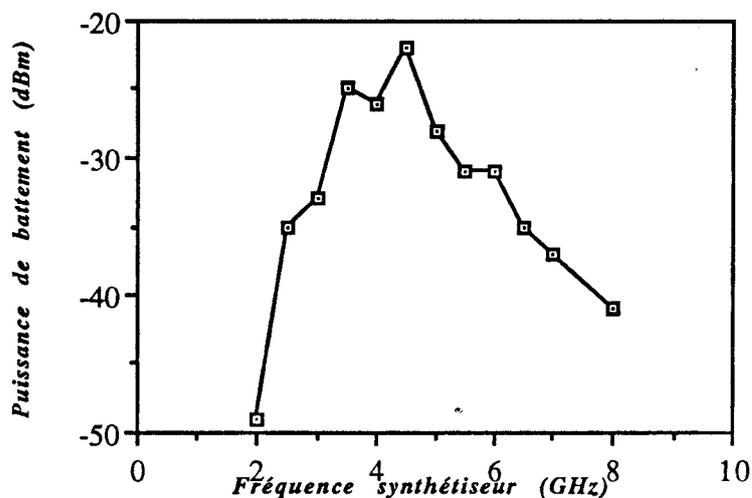
Compte tenu des diverses marges d'incertitude, ce résultat présente un caractère hautement approximatif et ne situe que l'ordre de grandeur. Il est cependant d'une importance capitale. L'ensemble de l'expérience repose sur la capacité de réaliser la condition d'impulsion $\Pi/2$. L'estimation de puissance dans les

bandes latérales obtenue ci-dessus nous a convaincus de la faisabilité de l'expérience de spectroscopie en temps résolu dans le domaine millimétrique.

b.4) Puissance de bandes latérales en fonction de la fréquence de modulation

Nous avons ensuite étudié la variation de la puissance de bandes latérales en fonction de la fréquence de modulation, c'est à dire de la fréquence du synthétiseur.

Pour ce faire nous avons repris le dispositif de l'expérience 1 (voir paragraphe b.1), et étudié la puissance de sortie en fonction de la fréquence de synthétiseur. Les résultats sont représentés ci-dessous.



Une étude parallèle grâce au dispositif de l'expérience 2 (voir paragraphe b.2) de la variation de puissance du battement entre les deux diodes Gunn en fonction de l'écart de fréquence entre celles-ci montre une puissance de battement sensiblement constante.

Par conséquent, les variations de la puissance de battement en fonction de la fréquence de synthétiseur représentées ci-dessus peuvent être attribuées au mélangeur 1. En conséquence, au

maximum de puissance de battement correspond un maximum de puissance de bandes latérales. La fréquence d'émission de la source microonde a ainsi généralement été fixée autour de 4 GHz, soit dans la plage de fonctionnement optimale du mélangeur 1. Elle ne présente aucun caractère pénalisant, le récepteur pouvant, sans dégradation de performance notable, être accordé en tout point situé entre 2 et 20 GHz.

Nous noterons par ailleurs que la puissance maximum dans les bandes latérales est atteinte pour une puissance d'émetteur Gunn située très en deçà de sa limite.

3.2.3. LE RECEPTEUR

Le récepteur capte en fonction du temps le signal de réémission et le mémorise numériquement.

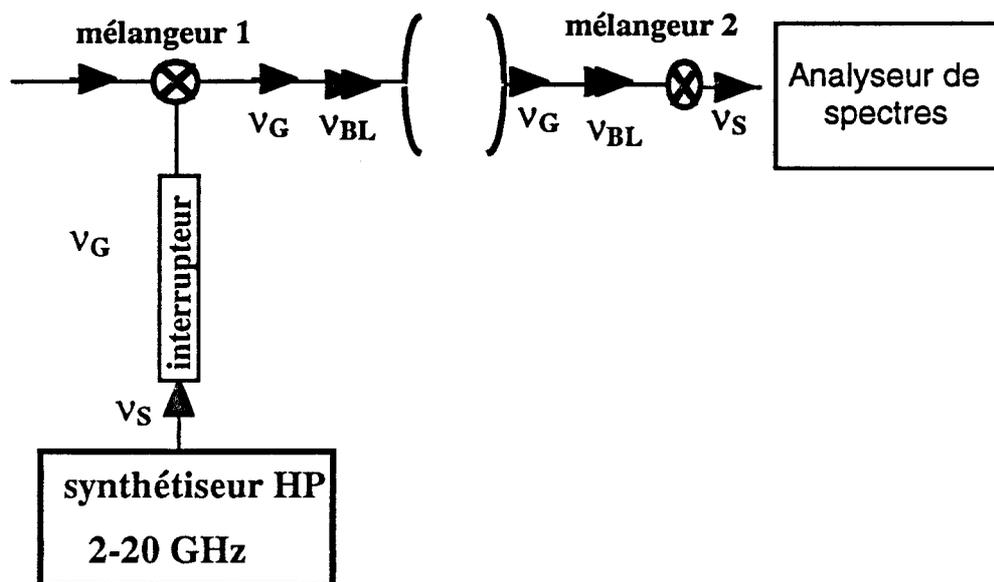
Le signal est dans un premier temps converti du domaine millimétrique au domaine microonde.

a) CONVERSION DU DOMAINE MILLIMÉTRIQUE AU DOMAINE MICROONDE

Pour convertir le signal du domaine millimétrique au domaine microonde, on utilise l'émission Gunn appelée pour cette fonction oscillateur local. Deux configurations d'oscillateur local ont été testées. Pour la première, l'oscillateur local passe par la cavité. Pour la seconde, l'oscillateur local passe hors de la cavité.

a.1) Passage de la porteuse par la cavité

Cette expérience, d'apparence la plus facile à mettre en oeuvre, a été réalisée la première. Le schéma de construction est élémentaire. Les réglages se sont révélés d'une extrême complexité.



Dans cette version, la bande latérale utile et la puissance Gunn non modulée sont transmises ensemble à travers la cavité. Ceci impose de régler la longueur de cavité pour que les fréquences de la porteuse et de la bande latérale soient simultanément résonnantes. Il faut satisfaire au système d'équations suivant:

$$L = n_1 \lambda_{BL}/2 \quad (\text{avec } \lambda_{BL} = c/v_{BL})$$

$$L = n_2 \lambda_G /2 \quad (\text{avec } \lambda_G = c/v_G)$$

où λ_{BL} et λ_G sont les longueurs d'ondes respectives de la bande latérale utile et de la porteuse, n_1 et n_2 sont des entiers naturels, L la longueur de cavité.

En pratique, toute expérience devait débiter par la résolution du système (L, λ_G, n_1, n_2).

choix du couple (L, n_1):

On choisit $\lambda_{BL} = \lambda_{raie}$. La longueur de cavité est $L = n_1 (\lambda_{BL}/2)$. La longueur de cavité doit être ajustée dans un intervalle de 30 cm +/- 3cm. λ_{BL} est de l'ordre de 6 mm (50 GHz). On trouve donc une dizaine de solutions pour (L, n_1).

choix de (λ_G, n_2) :

On doit choisir λ_G en respectant deux contraintes:

- la fréquence de modulation $\nu_s = \nu_{BL} - \nu_G \approx 4 \text{ GHz}$

- $L = n_2 \lambda_G / 2$

Aux différentes solutions pour L correspond au moins une solution (n_2, λ_G) .

On obtient toujours une solution (L, λ_G, n_1, n_2) compatibles avec les possibilités de réglage du dispositif expérimental.

Le passage de l'oscillateur local dans la cavité présentait les inconvénients suivants:

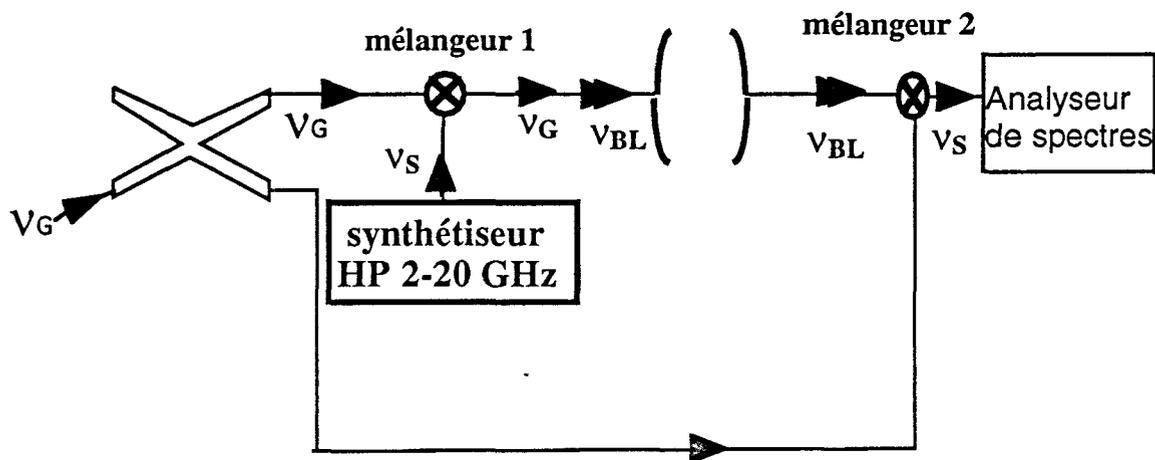
- balayage en fréquence complexe car il faut pour chaque raie à observer ajuster un triplet de paramètres (ν_{Gunn}, ν_s, L)

- L'oscillateur local subissait les pertes dues au passage dans la cavité.

C'est pourquoi nous avons cherché une autre solution.

a.2) PASSAGE DE L'OSCILLATEUR LOCAL HORS DE LA CAVITE

Le schéma du dispositif est représenté ci-dessous



On utilise un coupleur 4 branches qui sépare la puissance d'émission de la diode Gunn en deux parties égales: l'une vers la création des bandes latérales, l'autre vers le mélangeur de sortie. La partie guide d'onde et le T-hybride sont détaillés ci-dessous.

Une petite partie de l'émission Gunn rétrocedée à la dernière branche du coupleur 3 dB fournit le signal nécessaire à la boucle de phase stabilisant la Gunn.

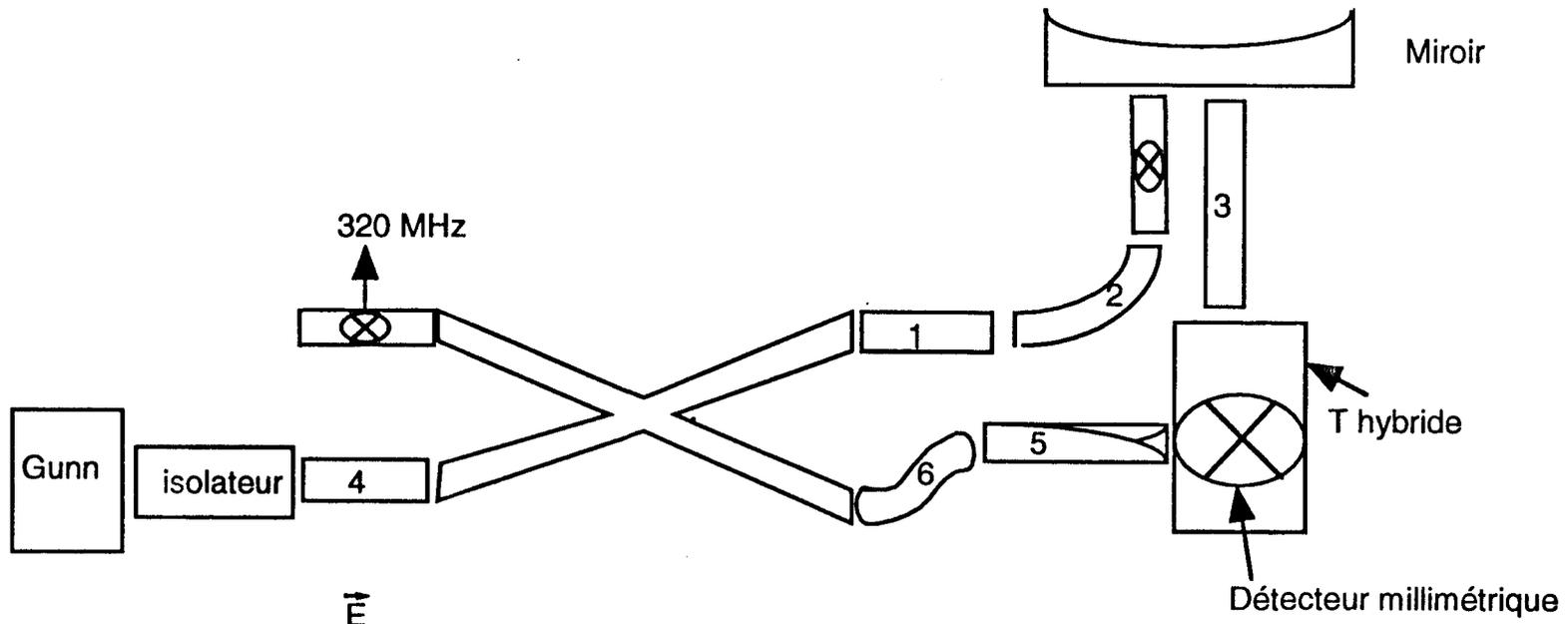
A la sortie de la cavité, le couplage entre le signal de sortie et l'oscillateur local s'effectue au moyen d'un T-hybride.

En raison d'une configuration d'expérience compliquée, nous avons dû recourir à l'utilisation momentanée d'un guide souple en téflon pour fermer le circuit. Il va de soi que le remplacement de ce guide souple par un composant rigide sur mesure permettra dans l'avenir de suppléer aux pertes créées par cet élément.

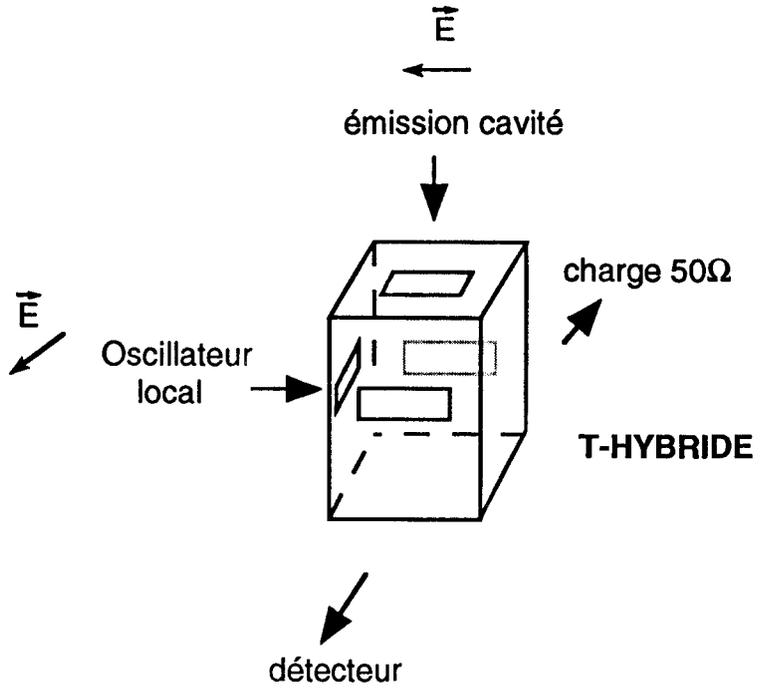
Un détecteur millimétrique placé sur le T-hybride effectue le mélange entre l'oscillateur local et le signal provenant de la cavité.

La voie non utilisée du T hybride est fermée par une charge 50 Ohms afin de minimiser les réflexions.

Vis a vis de la précédente, cette configuration présente l'inconvénient de diviser par deux la puissance microonde fournie



- 1-2-3-4: guide d'onde métallique
- 6: guide d'onde en téflon
- 5: guide d'onde torsadé à 90°



au mélangeur 1. Par contre la puissance d'oscillateur local ne subit pas les pertes liées au passage dans la cavité. Mais l'avantage majeur est que la cavité n'a plus alors qu'à être réglée sur la seule résonance des bandes latérales.

Nous avons mesuré avec un analyseur de spectre le battement obtenu à la sortie du mélangeur 2. Les deux configurations fournissent un battement de l'ordre de -40dBm après optimisation des réglages des mélangeurs et détecteurs et de leur polarisation. Nous avons représenté ci-dessous le spectre du battement à la fréquence $\nu_S=4,8$ GHz, $\nu_G=50$ GHz pour la seconde configuration. On obtient une puissance de sortie de - 42 dBm.

Les deux configurations ont donc des performances comparables. Puisque la deuxième est beaucoup plus pratique, c'est celle que nous avons finalement retenue.

a.3) évaluations des pertes par couplages à la cavité et déduction de la puissance réelle des bandes latérales couplée à la cavité

Nous appuyant sur la caractérisation du mélangeur 2 et sur le fait que le T-hybride ne couple sur le mélangeur 2 que la moitié de la puissance de chaque voie, nous pouvons déduire qu'au battement de l'ordre de -40dBm précédent correspond une puissance des bandes latérales en amont du T-hybride de l'ordre de -3 dBm.

Sans cavité, on obtenait une puissance de bandes latérales de 6 dBm.

Les pertes dûes au passage par la cavité sont donc de:

$$6 - (-3) = 9 \text{ dB}$$

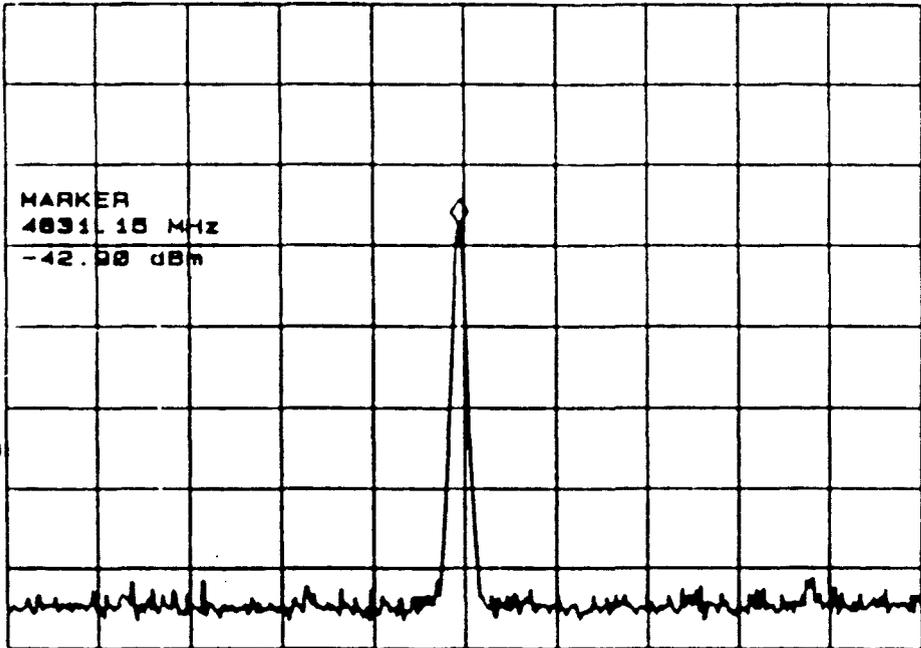
10

MKR-TRK 4631.15 MHz

REF -15.4 dBm ATTN 0 dB

-42.98 dBm

PEAK
LOG
10
dB/



NA SB
FC
CORR

CENTER 4631 MHz

SPAN 20.00 MHz

RES BW 100 kHz

VBW 30 kHz

BWP 20 msec

D'après la symétrie des deux couplages d'entrée et de sortie, on peut majorer les pertes dues à chaque couplage à 4,5 dB. C'est une majoration car on ne tient pas compte des pertes dues à la cavité.

La puissance des bandes latérales en amont du T-hybride est de l'ordre de -3 dBm. On peut donc estimer que la puissance réelle de bandes latérales couplée dans la cavité est comprise entre :

$$-3 \text{ dBm} < P_{\text{réelle}} < 1,5 \text{ dBm}$$

b) LE RÉCEPTEUR SUPERHÉTÉRODYNE

Il permet de réaliser la conversion du domaine microonde au domaine radiofréquence. Il est représenté avec l'ensemble du schéma de réception ci-dessous.

A la sortie du mélangeur 2, le signal passe par un commutateur qui garantit par sa fermeture lors de l'impulsion d'excitation la non saturation du récepteur hétérodyne. Le commutateur est identique à celui utilisé pour réaliser l'impulsion.

Le signal est ensuite amplifié par un premier amplificateur de 30 dB de gain.

Il est ensuite converti vers les radiofréquence par mélange avec l'émission d'une source Yig. Celle ci est asservie en phase, avec un écart de fréquence constant égal à 10 MHz, sur le synthétiseur de modulation.

La largeur utile du profil de résonance de cavité est de l'ordre de 2MHz. Aucun signal ne peut donc, quelles que soient les circonstances, être émis avec un écart de plus de 2MHz par rapport à la fréquence d'excitation.

La valeur $10 \text{ MHz} \pm \Delta v$ est donc toujours positive. Il n'y a aucune ambiguïté de signe et en conséquence aucune ambiguïté de détermination de la valeur de la fréquence moléculaire.

Le signal est de nouveau amplifié par un amplificateur de 30 dB de gain.

c) le contrôle de la phase

Il est nécessaire de moyenner plusieurs signaux d'émission pour extraire le signal du bruit.

La démodulation doit se faire de telle manière que le signal capté débute toujours à la même phase.

La phase du signal d'émission démodulé ne dépend pas de la phase du signal de diode Gunn. Ceci s'explique par le fait que le signal de diode Gunn intervient lors de la polarisation et de la démodulation.

Par contre, la phase du signal d'émission radiofréquence est fonction du battement entre le synthétiseur et la source Yig. Pour moyenner, il est donc nécessaire de déclencher l'oscilloscope sur ce signal de battement, ou une sous harmonique. C'est pourquoi le 10 MHz du battement entre Yig et synthétiseur divisé par dix sert d'horloge à l'ordinateur.

d)Acquisition du signal

Le signal est saisi, converti numériquement et mémorisé par un oscilloscope numérique de 200 Mhz de largeur de bande.

La période d'échantillonnage de l'oscilloscope doit être suffisamment petite pour pouvoir observer le 10 MHz. On prend généralement un point toutes les dix nanosecondes, la fréquence maximum observable est alors de $\frac{1}{2 \times 10ns} = 50 \text{ MHz}$ ce qui convient.

On doit acquérir le signal suffisamment longtemps pour pouvoir avoir une bonne résolution. L'oscilloscope prenant au maximum 32000 points, le signal total a une durée de 320

microsecondes. La résolution est donnée par $\frac{1}{320\mu s}$ soit 3 kHz ce qui est suffisant car bien inférieur à la largeur de raie.

Lorsque l'ordinateur commande à l'oscilloscope d'acquérir le signal, suivant l'état de l'horloge interne de l'oscilloscope le premier point est acquis dans l'intervalle compris entre 0 et 10 nanosecondes. On effectue donc par la suite la moyenne de signaux décalés d'au maximum 10 nanosecondes.

3.3. LE SYSTÈME DE CONTRÔLE

Il est chargé de piloter le spectromètre. C'est à dire qu'il doit commander:

- la production du jet de gaz
- l'impulsion électrique polarisante
- l'acquisition du signal de réémission
- la reconstitution du spectre.

Ces différentes opérations doivent s'effectuer en des temps bien précis.

3.3.1 LES DIFFÉRENTS TEMPS

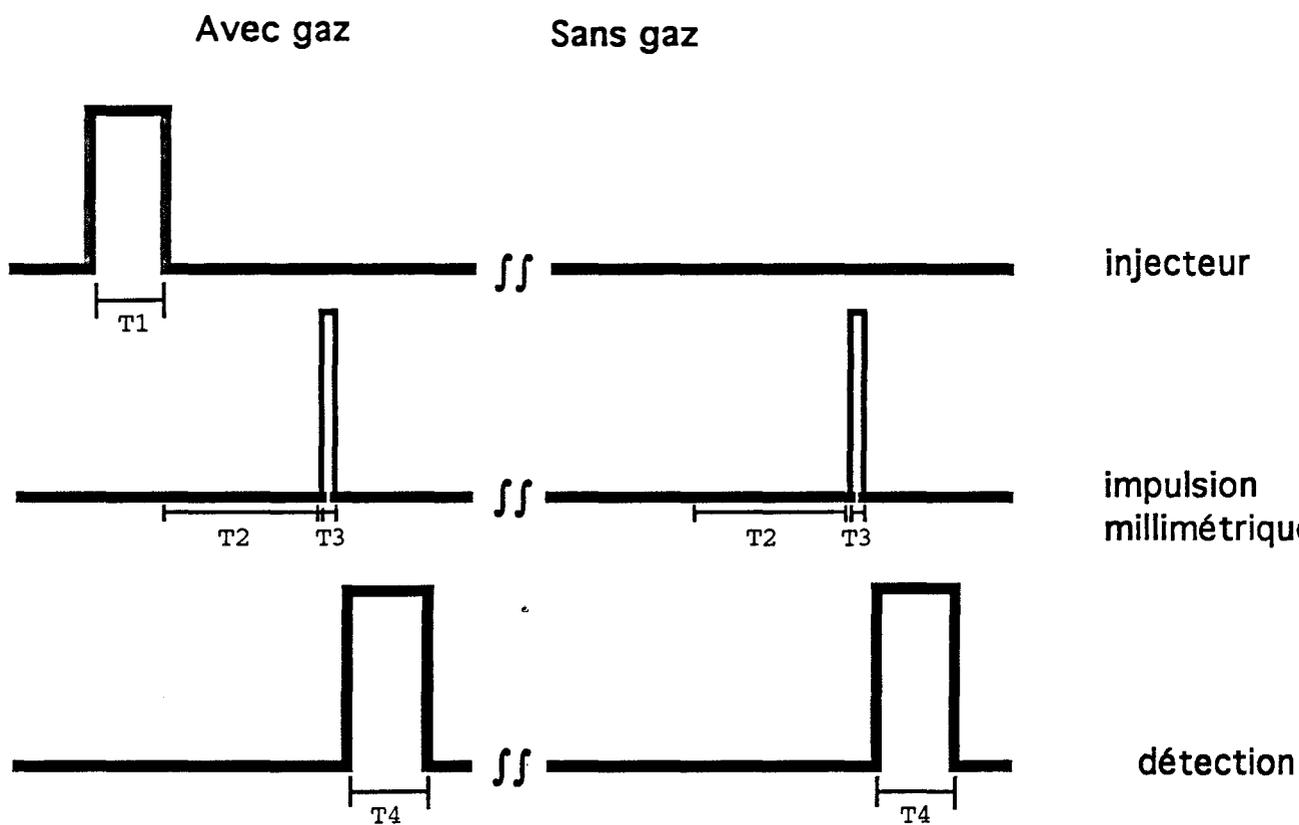
Nous avons représenté ci-dessous le diagramme des temps. Les différents temps discutés ici sont ceux concernant le jet parallèle à l'axe optique.

a) Le temps d'acquisition T_4

La durée du signal d'émission est très court en raison de l'amortissement collisionnel et de l'amortissement inhomogène (effet Doppler). En considérant un amortissement uniquement de la forme $\exp(-t/\tau)$ (forme de l'amortissement collisionnel), la largeur de raie est donnée par: $\Delta\nu = 1/(2\pi\tau)$. En prenant $\Delta\nu = 20$ KHz (c'est notre résultat expérimental, voir chapitre applications), cela conduit à un temps d'amortissement $\tau = 8 \mu\text{s}$.

Dans notre cas où on analyse le signal non pas en fonction du temps mais après transformation de Fourier, le temps d'acquisition doit être suffisamment long pour ne pas accroître artificiellement la largeur de raie. Quand on fait la transformée de Fourier d'un signal de durée T , la largeur induite par la durée limitée est de $1/T$. En choisissant $T_4=320 \mu\text{s}$, on a $1/T \approx 3\text{kHz}$, bien inférieur à 20 kHz..

Séquence



$$T1 = 300 \mu\text{s}$$

$$T2 = 900 \mu\text{s}$$

$$T3 = 2 \mu\text{s}$$

$$T4 = 320 \mu\text{s}$$

$$\text{Taux de répétition} = 8 \text{ Hz}$$

b) Le temps de l'impulsion excitatrice T₃

Le temps de l'impulsion d'excitation doit être très court comparé au temps de relaxation si on veut éviter que les molécules en cours de polarisation perdent leur mémoire de phase par collision. De plus, comme nous l'avons vu au chapitre 1, il doit satisfaire aux conditions de l'impulsion $\pi/2$. Enfin, il doit être suffisamment petit pour éclairer le profil de cavité permettant de polariser le gaz dans la largeur spectrale de la résonance de cavité. Un temps de l'ordre de la microseconde peut satisfaire ces trois conditions.

c) le temps d'ouverture de l'injecteur T₁

La vitesse des molécules étant d'environ 600 m/s (voir chapitre applications), il leur faut 500 μ s pour traverser la cavité. Une durée d'impulsion notée T₁ inférieure à 500 μ s est donc souhaitable pour ne pas perturber le jet par les molécules réfléchies par le miroir ou les parois de l'enceinte. De plus, on captera les molécules polarisées pendant 320 microsecondes, donc il leur faut aussi avoir le temps de réémettre avant de rencontrer le miroir. Nous avons trouvé expérimentalement qu'un temps T₁=300 μ s était le plus souvent adapté. Ceci est parfaitement cohérent avec l'analyse précédente.

d) temps entre l'ouverture de l'injecteur et l'impulsion électrique T₂

En raison de l'inertie mécanique entre le temps où est commandée l'ouverture de l'injecteur et le temps où il ouvre, il est nécessaire d'attendre un temps T₂ avant de déclencher l'impulsion électrique polarisante. Nous avons trouvé qu'un temps T₂ égal à 900 μ s pour une durée d'impulsion de T₂ = 300 μ s était typiquement le plus adapté, ce qui suggère que le temps d'inertie mécanique est de 600 μ s.

Les diverses valeurs proposées ci-dessus fixent les ordres de grandeur. Elles doivent évidemment être ajustées pour chaque molécule.

3.3.2 MISE EN OEUVRE TECHNIQUE

Pour mettre en oeuvre cette séquence représentée ci-dessus, il est nécessaire de piloter les commutateurs, l'injecteur et l'oscilloscope qui fait l'acquisition du signal par informatique.

Le logiciel informatique Labview associé à une carte électronique National Instruments peut générer une telle séquence. Il faut ensuite transformer le signal délivré par la carte en un signal de commande.

- la commande d'ouverture de l'injecteur.

Avec l'injecteur automobile Nissan, le signal TTL délivré par la carte électronique doit être amplifié en courant.

L'injecteur Général Valve dispose d'un boîtier de commande spécifique auquel il suffit d'appliquer le signal TTL.

- la commande d'ouverture des interrupteurs radiofréquence

Cette commande s'effectue par l'intermédiaire d'un circuit d'interface réalisé au laboratoire.

- la commande de déclenchement de l'oscilloscope

Ensuite l'ordinateur commande à l'oscilloscope de capter le signal par l'intermédiaire d'un bus IEEE.

3.3.3 LA MOYENNE

Le signal d'émission est faible. Pour améliorer le rapport signal sur bruit deux méthodes sont utilisées:

- On réalise une séquence sans gaz que l'on soustrait à la séquence avec gaz. Cela permet d'éliminer les effets non aléatoires.

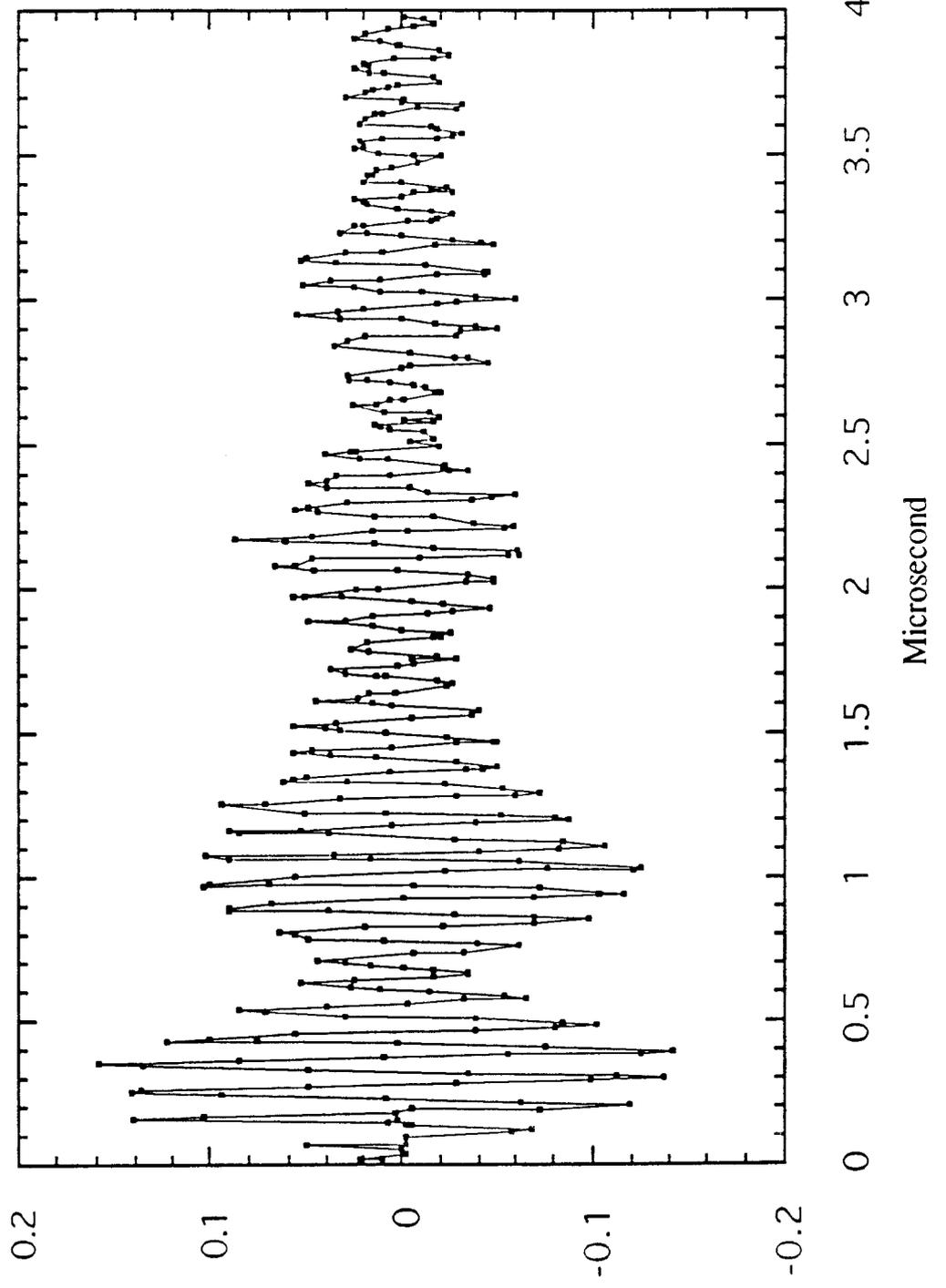
- On fait plusieurs acquisitions qu'on moyenne. Cela permet d'éliminer les effets aléatoires. Ainsi que nous l'avons précédemment montré, le système de pompage autorise une cadence de répétition de 8 Hz. Les injections d'échantillon et donc les séquences d'acquisition de signal sont effectuées à cette cadence. Pour des mesures précises, on fait en général 128 cycles.

3.3.4 LE TRAITEMENT DU SIGNAL

L'oscilloscope effectue la moyenne des séquences. Puis il transfère ces résultats à l'ordinateur au moyen d'un bus IEEE.

L'ordinateur effectue finalement la transformée de Fourier du signal temporel moyenné.

APPLICATIONS
SPECTROSCOPIQUES



4. APPLICATIONS

4.1. INJECTION PERPENDICULAIRE A L'AXE OPTIQUE.

Nous avons testé la première version du spectromètre, injection perpendiculaire à l'axe optique et passage de la porteuse dans la cavité, avec la transition $J=3 \leftarrow 2$ de l'acétonitrile CH_3CN .

Compte tenu du spin nucléaire de l'azote, cette transition présente une structure hyperfine. ce qui rend l'observation individuelle des raies impossible par des spectromètres classiques par manque de résolution.

La fréquence de la transition $J+1, K, F \leftarrow J, K, F'$ est donnée par (BOU 80):

$$\nu = \nu_0 + E_Q(J+1, K, F) - E_Q(J, K, F') \\ - E_{SR}(J+1, K, F) - E_{SR}(J, K, F')$$

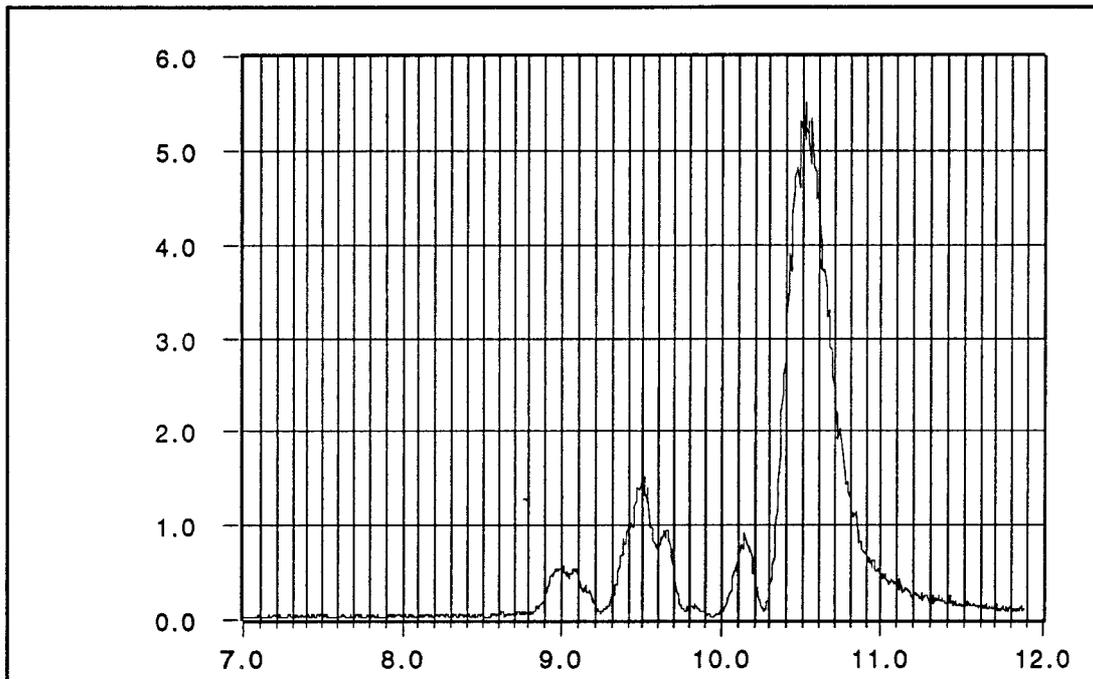
où : E_Q est l'énergie d'interaction quadripolaire

E_{SR} est l'énergie d'interaction spin rotation

$$\nu_0 = 2 B_0 (J+1) - 4 D_J (J+1)^3 - 2 D_{JK} (J+1) K^2 \\ + H_{JJJ} (J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3] + 4 H_{JJK} (J+1)^3 K^2 \\ + 2 H_{KKJ} (J+1) K^4$$

Le signal de réponse d'un jet de gaz produit avec une ouverture d'injecteur de 2 ms, excité après une attente de 3,5ms par une impulsion à 55193 GHz de 8 μs , accumulé 640 fois, est représenté ci-contre.

Le spectre de ce même signal obtenu après transformation de Fourier est représenté ci-dessous.



L'axe des ordonnées est dans une unité arbitraire, tandis que l'axe des abscisses est en MHz. La valeur de 10MHz représente la fréquence intermédiaire obtenu par le récepteur hétérodyne et correspond à la fréquence $\nu_G + \nu_S$

La largeur des raies à mi hauteur est de 150 kHz. Cette résolution est insuffisante pour pouvoir observer la structure hyperfine. C'est pourquoi nous avons par la suite injectée parallèlement à l'axe de la cavité.

4.2. INJECTION PARALLELE A L'AXE OPTIQUE.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec la version du spectromètre comprenant l'oscillateur local passant hors de la cavité et l'injection parallèle à l'axe de la cavité.

L'avantage du jet parallèle à l'axe est qu'il permet d'augmenter la sensibilité et la résolution. Les molécules restent plus longtemps dans la cavité, donc le signal d'émission est plus long. De plus, davantage de molécules interagissent avec le faisceau,

donc la sensibilité est meilleure. Enfin l'effet Doppler est limité car les molécules divergentes sont rapidement éloignées de l'axe optique, les pics sont donc plus étroits et plus hauts.

Nous avons d'abord testé notre spectromètre sur le propyne, ne présentant pas de structure hyperfine, facilitant l'attribution des raies, puis sur l'acétonitrile qui présente une structure hyperfine. Ces études, dont les résultats étaient déjà connus, ont permis de valider le fonctionnement de notre spectromètre.

Nous avons ensuite étudié la triméthylamine.

4.2.1 Le propyne CH₃CCH

Le propyne comporte trois transitions de rotation $J=3 \leftarrow 2$ correspondant à $K=0,1,2$. Des valeurs calculées très précisément à partir de constantes moléculaires déterminées en fonction de nombreuses mesures de raies sont représentées ci-dessous (BAU 79).

Transition $J',K' \leftarrow J'',K''$	Fréquences observées (MHz)	Fréquences calculées (MHz)	Force de raie (bibliographies)	Energie du niveau le plus bas en cm^{-1}
30 \leftarrow -20	51274.946	51274.945 0(6)	3.000	1.710
31 \leftarrow -21	51273.965	51273.964 6(6)	2.667	6.562
32 \leftarrow -22		51271.023 7(6)	1.667	21.116

Elles proviennent de l'expression suivante:

$$\begin{aligned}
\nu = & 2 B_0 (J+1) - 4 D_J (J+1)^3 - 2 D_{JK}(J+1) K^2 \\
& + H_{JJJ}(J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3] + 4 H_{JJK}(J+1)^3 K^2 \\
& + 2 H_{KKJ}(J+1) K^4
\end{aligned}$$

avec

Bo (MHz)	8 545 , 877 12
DJ(KHz)	2,942 3
DJK(KHz)	163,423
DK(KHz)	2 983
HJJJ(Hz)	0,0097
HJJK(Hz)	0,935
HJKK(Hz)	5,23

Sur les 3 raies correspondant à $K=0,1$ et 2 , deux des raies d'énergies les plus basses ont seules pu être observées, alors qu'elles devraient présenter quasiment la même intensité en spectroscopie à température ordinaire (BAU 79). Comme l'énergie du niveau $J=2$ $K=2$ est la plus élevée, on peut supposer que le refroidissement a dépeuplé ce niveau et que c'est pour cette raison que l'on n'a pas pu voir la raie.

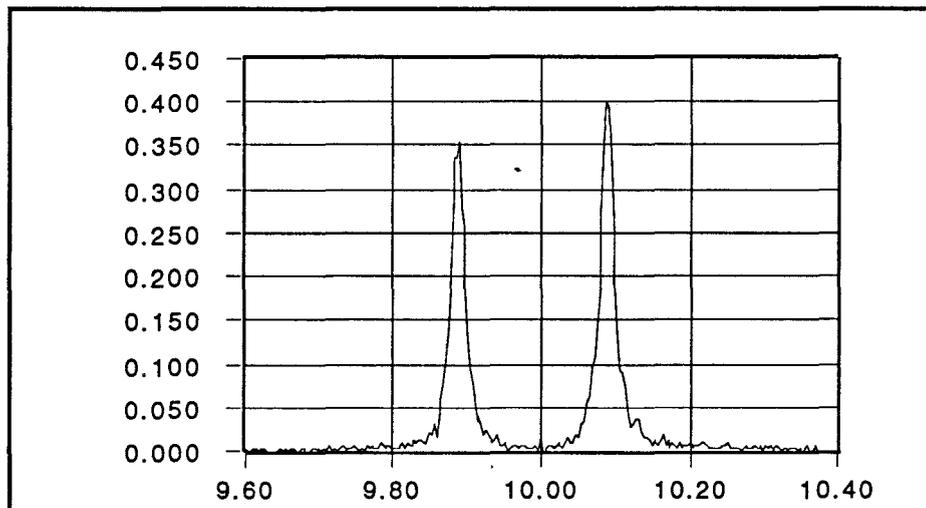
Compte tenu de l'échantillonnage, la distance entre deux points de l'espace fréquentiel est de 3 kHz. A l'aide d'une régression polynomiale, la mesure du sommet de la raie est précise au kHz.

Nos deux mesures sont en excellent accord avec les valeurs calculées.

Pour réaliser l'expérience, nous avons dilué 4% du propyne avec de l'argon. L'échantillon était à la pression extérieure de 1 Bar. Nous avons effectué 128 acquisitions. La séquence utilisée est celle présentée dans le diagramme des temps. Nous avons dû atténuer la

puissance de synthétiseur à l'entrée du mélangeur 1 de 17dBm. Il est logique de devoir atténuer puisque sans atténuation la puissance à l'entrée de la cavité a été estimée précédemment à environ 6 dBm. Or la puissance nécessaire calculée pour la réalisation de l'impulsion $\pi/2$ pour le propyne de moment dipolaire égal à 0,78 Debye est de 200 μ W soit -7 dBm.

La figure représente la raie $J=3 \leftarrow 2$ $K=0$ à la fréquence de 51274.946 MHz.



Le dédoublement correspond à l'effet Doppler.

La séparation en fréquence entre les deux pics Doppler permet de calculer la vitesse des molécules. On mesure 200 kHz, soit une vitesse de 583 m/s.

La demi-largeur à mi-hauteur des pics est de 10 kHz. Le temps d'acquisition du signal contribue pour 3 kHz à la largeur de raie.

Les contributions à la largeur sont de deux types:

- l'amortissement dû aux molécules qui quittent la cavité

- l'amortissement dû à l'effet Doppler. Chaque classe de vitesse à sa propre polarisation et réémet un champ à la fréquence de transition. Vu du détecteur, la réémission est à la fréquence de transition corrigée de la composante Doppler due au déplacement de la molécule.

Toutefois, cette spéculation reste hasardeuse d'après Merke et col (MER 94). Ils ont en effet mesuré deux largeurs de raies pour OCS à 11,8 GHz et 34,2 GHz avec un spectromètre équivalent au nôtre. En faisant l'hypothèse d'une contribution Doppler, ils ne retrouvent pas le facteur 3 en fréquence.

On peut aussi remarquer qu'en raison de la faible largeur des pics Doppler les molécules participant au champ réémis ont toutes quasiment même composante de vitesse selon l'axe, compris entre 583 ± 50 m/s

On peut interpréter ce résultat de deux manières différentes:

- Les molécules qui divergent par rapport à l'axe sont rapidement éloignées du champ électromagnétique. Elles ne contribuent donc que faiblement au signal réémis, voir pas du tout si la durée d'écart entre la fermeture de l'injecteur et l'impulsion polarisante est suffisamment longue.

- La divergence spatiale du jet est faible.

En tous cas, toutes les molécules qui sont sur l'axe contribuent au champ réémis. Donc, elles ont toutes à peu près même vitesse.

Avant l'injecteur, les molécules sont à l'équilibre thermodynamique. Leur vitesse est donnée par:

$$\sqrt{\frac{8rT}{\pi}}$$

où rappelons $r=R/M$, soit 397 m/s.

Il apparait donc que les molécules atteignent leur vitesse finale en tout début de cavité. Ceci laisse supposer que les collisions ont lieu en tout début de cavité. puis cessent.

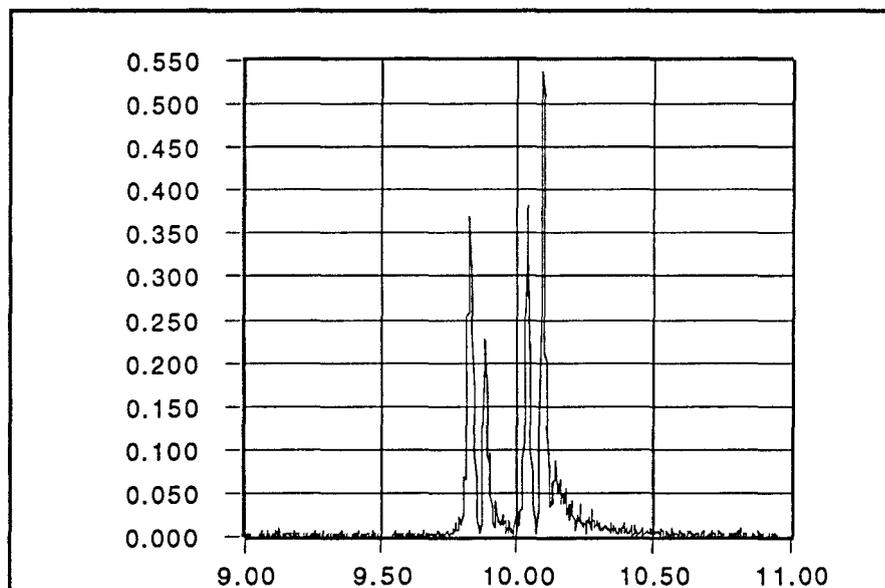
Avec une vitesse de 583 m/s, la relation $U = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} r (T_0 - T)}$ établie au chapitre description théorique reliant la vitesse à la température avec $\gamma=5/3$ qui est la valeur pour l'argon, on trouve une température inférieure à 0K. En réalité, prendre $\gamma=5/3$ constitue une approximation puisque même si c'est l'argon qui prédomine pour fixer les caractéristiques du jet car il représente 96% du mélange, pour le propyne $\gamma=4/3$.

Compte tenu des résultats précédents, on peut déjà estimer la contribution en largeur due au temps de transit pour le cas de l'injection perpendiculaire à l'axe pour le cas d'une analyse par transformée de Fourier. Compte tenu d'une vitesse de l'ordre de 600 m/s et d'un rayon de ceinture de l'ordre de 20 mm, la molécule restera $T=67$ microsecondes dans le faisceau. Un signal temporel limité à T donnera lieu en transformée de Fourier à une demi largeur de $1/T$ à mi hauteur soit 15 kHz. On n'obtiendra donc pas une meilleure résolution avec l'injecteur placé perpendiculairement. Par contre on évitera la complexité du spectre due au doublet.

4.2.2 L'acétonitrile

Nous avons étudié de nouveau la transition $J=3-2$.

Sur les douzes raies théoriques prévues correspondant à $K=0$ et 1, seules deux n'ont pu être vues car trop faibles en intensité. Chaque raie étant dédoublée, le spectre a une allure plus compliquée. Un exemple est représenté ci-dessous. Le premier pic est attribué à la raie de fréquence 55192,771 MHz, le deuxième pic et le quatrième sont attribués à la raie de fréquence 55193,036 MHz, le troisième pic est attribué à la raie de fréquence 55192,986 MHz.



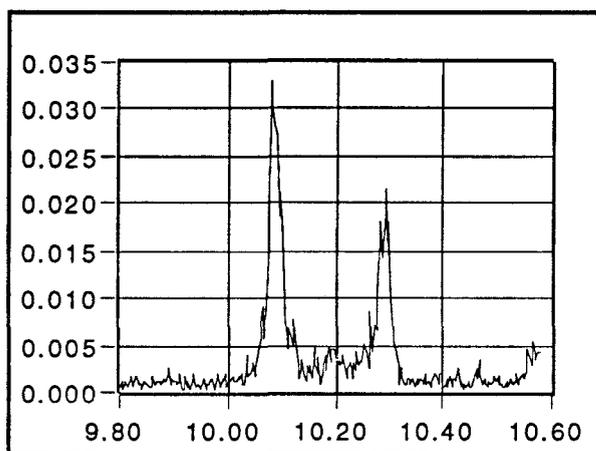
Afin d'accréditer la validité de nos résultats, nous avons incorporé 9 raies mesurées précisément par d'autres équipes (KUK 73) (BOU 77) à six de nos raies et effectuer une régression. Ces résultats sont présentés ci-dessous. Elle est de bonne qualité puisque la différence entre fréquence observée et fréquence calculée est de l'ordre de précision de mesure.

J	"J'	K	F'	F"	Fréquences observées	Fréquences calculées	Obs- Calc
					MHz	MHz	kHz
1	0						
	0	1	1		18396.725(1)	18396.725	0
	0	1	2		18397.995(1)	18397.996	1
	0	1	0		18399.892(1)	18399.892	0
3	2						
	1	3	3		55190.967(2)	55190.968	1
	1	2	3		55191.652(2)	55191.652	0
	1	3	4		55192.032(2)	55192.031	- 1
	0	1	2		55192.772(2)	55192.771	- 1
	0	2	3		55192.986(2)	55192.984	- 2
	0	3	4		55193.036(2)	55193.036	0
4	3						
	0	2	3		73590.127(2)	73590.128	1
	0	3	4		73590.221(2)	73590.220	- 1
	0	4	5		73590.254(2)	73590.254	0
	1	3	4		73588.695(2)	73588.691	- 4
	1	2	3		73588.804(3)	73588.803	- 1
	1	4	5		73588.864(3)	73588.861	- 3

4.2.3 La triméthylamine (CH₃)₃N

Notre contribution à l'étude de la triméthylamine s'inscrit dans un travail plus large où le spectre rotationnel a été étudié entre 8 et 700 GHz. Trois types de spectromètres du laboratoire ont été utilisés pour cette tâche: un spectromètre à transformée de Fourier microonde et à jet supersonique, le spectromètre décrit dans cette thèse, un spectromètre laser submillimétrique à bandes latérales. Les raies obtenues sont présentées dans les tables ci-dessous. Celles obtenues par notre spectromètre sont celles autour de 52 GHz.

Grâce à la haute résolution des spectromètres à transformée de Fourier, la structure hyperfine due au couplage entre le moment cinétique du spin du noyau d'azote et le moment cinétique de la rotation a pu être résolue. La figure ci-dessous représente la raie à 52326,156 MHz.



J	K	F'	F''	Exp. (MHz)	o-c	σ^a
0	0	1	1	17440.370	0.003	3
0	0	2	1	17442.019	0.002	3
0	0	0	1	17444.493	0.001	3
1	0	2	2	34881.680 ^b	0.021	50
1	0	1	0	34881.940 ^b	0.006	50
1	0	3	2	34883.420 ^b	-0.007	50
1	0	1	1	34886.040	-0.020	50
2	1	4	3	52324.734	-0.003	3
2	1	3	2	52324.247	0.001	3
2	2	2	1	52326.156	0.001	3
2	2	4	3	52325.172	0.001	3
2	2	3	2	52323.404	0.001	3
2	0	4	3	52324.591	-0.001	3
2	0	3	2	52324.525	-0.001	3

^{a)} Experimental accuracy in kHz.

^{b)} D R Lide et D. E Mann J chem Phys 28 572-576 (1958)

J	K	Exp. (MHz)	o-c	σ^a	J	K	Exp. (MHz)	o-c	σ^a
19	2	348604.100	0.026	50	25	13	453066.667	-0.007	30
19	3	348606.184	0.005	30	25	14	453081.450	0.004	30
19	4	348609.130	0.005	30	25	15	453097.319	0.000	30
19	5	348612.917	0.003	30	25	16	453114.285	-0.008	30
19	6	348617.550	0.005	30	25	17	453132.370	-0.001	30
19	7	348623.022	0.003	30	25	18	453151.550	-0.004	30
19	8	348629.339	0.003	30	25	19	453171.857	0.015	30
19	9	348636.502	0.004	30	35	2	626550.090	0.142	500
19	10	348644.507	0.003	30	35	3	626553.910	0.205	500
19	11	348653.359	0.004	30	35	4	626558.840	-0.126	500
19	12	348663.054	0.002	30	35	5	626565.470	-0.260	500
19	13	348673.596	0.000	30	35	6	626574.220	0.221	500
19	14	348684.986	-0.001	30	35	7	626583.580	-0.193	500
19	15	348697.227	0.000	30	35	8	626595.000	-0.053	500
19	16	348710.318	0.001	30	35	9	626607.780	-0.059	500
19	17	348724.284	0.026	200	35	10	626622.000	-0.134	500
19	18	348739.096	0.046	200	36	2	643875.860	0.101	500
20	2	366009.246	0.028	30	36	3	643879.516	-0.102	500
20	3	366011.431	0.004	30	36	4	643885.020	-0.001	500
20	4	366014.523	0.004	30	36	5	643892.070	0.101	500
20	5	366018.501	0.005	30	36	7	643910.620	0.120	500
20	6	366023.360	0.004	30	36	8	643922.130	0.044	500
20	7	366029.106	0.004	30	36	9	643934.890	-0.329	500
20	8	366035.739	0.006	30	36	10	643949.820	-0.081	500
20	9	366043.258	0.008	30	36	11	643966.040	-0.092	500
20	12	366071.124	0.003	30	37	2	661195.300	0.148	500
20	15	366106.981	-0.011	30	37	3	661198.880	-0.233	500
20	18	366150.880	-0.010	30	37	4	661204.650	-0.008	500
25	2	452976.509	-0.011	30	37	7	661230.780	-0.028	500
25	3	452979.234	-0.015	30	37	9	661256.370	0.193	500
25	4	452983.060	-0.010	30	37	12	661306.080	-0.076	500
25	5	452987.961	-0.022	30	38	2	678507.819	-0.138	500
25	6	452993.985	-0.003	30	38	3	678511.833	-0.186	500
25	7	453001.087	0.000	30	38	4	678517.448	-0.258	500
25	8	453009.288	0.009	30	39	2	695814.570	0.567	500
25	9	453018.561	-0.005	30	39	3	695818.670	0.504	500
25	10	453028.947	-0.001	30	39	4	695824.430	0.435	500
25	11	453040.423	-0.003	30	39	6	695840.850	0.197	500
25	12	453053.008	0.007	30					

^{a)} Experimental accuracy in kHz.

B / MHz	8 720.885552(73)
D _J / kHz	7.28753(19)
D _{JK} / kHz	-10.5586(17)
H _J / Hz	0.008846(140)
H _{JK} / Hz	-0.04733(126)
H _{KJ} / Hz	0.0738(41)
cQq / MHz	-5.5002(18)

Paramètres rotationnels calculés.

Pour l'analyse de la structure, la théorie des perturbations au second ordre a été utilisée. Elle établit que l'énergie quadripolaire est sous la forme

$$E_Q = \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] Y(I, J, F) eQq + \frac{E_Q^{(2)}}{B}$$

où:- $Y(I, J, F)$ est la fonction de Casimir,

-le nombre quantique $F = J+1, J, \text{ou } J-1$,

- $E_Q^{(2)}$ est la contribution de la perturbation au second ordre.

- eQq est la constante de couplage quadripolaire

La fréquence de transition $J+1, K, F' \leftarrow J, K, F''$ peut s'écrire:

$$\begin{aligned} \nu = & 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 + H_J(J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3] \\ & + 4H_{JK}(J+1)^3 + 2H_{KJ}(J+1)K^4 \\ & + E_Q(J+1, K, F') - E_Q(J, K, F'') \end{aligned} \quad (1)$$

où D_J, D_{JK} sont les constantes centrifuges quartiques, H_J, H_{JK}, H_{KJ} sont les constantes centrifuges sextiques.

Un programme des moindres carrés pondérés permet de faire correspondre les valeurs expérimentales aux paramètres de l'expression (1) et d'en déduire les paramètres rotationnels. Ainsi:

$$eQq(^{14}\text{N}) = 5,5012(24) \text{ MHz}$$

CONCLUSION

CONCLUSION

Nous avons construit un spectromètre à transformée de Fourier et à jet supersonique dans le domaine millimétrique. Nous avons présenté un calcul théorique du champ réémis. Celui-ci n'a pas permis d'explicitier toutes les contributions à la largeur de raie. Nous avons vérifié que notre spectromètre disposait de suffisamment de puissance pour polariser de façon optimale l'échantillon dans le cas de CH_3CN . Nous avons testé deux versions d'oscillateur local. Celle où l'oscillateur local passe hors cavité est la plus pratique. Nous avons testé deux versions d'injection, la première transversale et la seconde longitudinale. La seconde version présente d'excellents résultats en résolution. On a appliqué notre spectromètre à la résolution de la structure hyperfine du triméthylamine.

Pour pouvoir observer des espèces de faible abondance telles des isotopes ou des complexes, il serait préférable d'augmenter la sensibilité. Pour cela, il faudrait améliorer le taux de conversion du mélangeur en sortie de cavité, par exemple en utilisant un mélangeur Schottky.

On pourrait alors produire des espèces instables (ions, radicaux libres) par décharge. Un système de décharge à monter entre l'injecteur en position transversal et une fente est déjà réalisé.

Il est également possible d'étendre la gamme de fréquence de notre spectromètre. Pour ce faire, il suffit de changer de diode Gunn.

Pour améliorer la procédure de recherche de raie, notre spectromètre devra être automatisé. Il est aisé de mettre en place un tel système. Pour balayer notre spectromètre en fréquence, il suffit de balayer la fréquence du synthétiseur et de régler la longueur de cavité au moyen d'un moteur pas à pas. Ces deux

éléments sont facilement interfaçables par le logiciel Labview que l'on utilise déjà pour générer les séquences.

BIBLIOGRAPHIES

BIBLIOGRAPHIE

(BOU 94) D. Boucher, R.Bocquet, D.Petitprez, L.Aimé
Internat.J.IR and mm.waves 15 , 1481-1496 (1994)

(MER 94) I.Merke, W.Stahl, H.Dreizler
Z.Naturforsch.A 49(3), 490-496 (1994)

(CAM 93) E.J.Campbell
RSI 64,8, 1993

END(93) Y.ENDO, Y.OHSHIMA
J.Chem Phys 98,6618-6623(1993)

(XU 93) Y.Xu, M.C.L.Gerry
J.Chem Phys.98,2735(1993)

(WAN 93) Z.Wang, R.R.Lucchese et J.W.Bevan
J.Chem Phys.98,1761(1993)

(HEN 92) J.F.Henninot
Thèse

(SCH 92) R.Schwartz, A.Guarnieri, J.U.Grabow, J.Doose
Rev.Sci.Instrum.63,4108-4111 (1992)

(IDA 91) M.Ida, Y.Ohshima, Y.Endo
J.Chem.Phys 94,6989 (1991)

(AND 90) U.Andresen, H.Dreizler, J.U.Grabow, W.Stahl
Rev.Sci.Instrum.61,3694-3699 (1990)

(SUE 88) R.D.Surenam and F.J.Lovas
J.Chem.Phys.88, 687-690 (1988)

(LOV 87) F.J.Lovas, R.D.Surenam
J.Chem.Phys.87, 2010-2020 (1987)

(DRE 86) H.Dreizler
Molecular Physics, vol 59, sept 1986

(DAV 85) P.B.Davies, A.J.Morton
Appl.Phys.B38,117(1985)

(KOL 85) W.F.Kolbe, B.Leskovar

Rev.Sci.Instrum.56, 97-102 (1985)

(GOR 84) W.Gordy et R.L.Cook

Microwave molecular spectra.

Wiley, New York 1984, vol XVIII, chap X

(LEV 84) D.Levy

Pour la science, Avril 84.

(BAL 81) T.J.Balle, W.H.Flygare

Rev.Sci.Instrum 62, 33-45 (1981)

(BUX 81) E.J.Campbell, L.W.Buxton, T.J.Balle and W.H.Flygare

J.Chem.Phys 74, 813-828

(CAM 81) E.J.Campbell, L.W.Buxton, T.J.Balle and W.H.Flygare

J.Chem.Phys 74, 829-840

(BAL 80) T.J.Balle and W.H.Flygare

Rev.Sci.Instrum.52(1), Jan.1981

(BOU 80) D.Boucher, J.Burie, A.Bauer, A.Dubrulle, J.Demaison
J.Phys.Chem.RefData 9,659-719 (1980)

(ROH 80) F.Rohart, B.Macke
J.Phys.41,837(1980)

(BAL 79) T.J.Balle, E.J.Campbell, M.R.Keenan, and W.H.Flygare
J.Chem.Phys 71, 2723-2724 (1979)

(BAU 79) A.Bauer, D.Boucher, J.Burie, J.Demaison, A.Dubrulle
J.Phys.Chem.Ref.Data 8,537-558 (1979)

(CLE 79) G.M.McClelland, K.L.Saenger, J.J.Valentini, and
D.R.Herschbach
J.Phys.Chem, 83, 947 (1979)

(SCH 78) Schwendeman R.H.(1978)
Ann.Rev.Phys.Chem. 29. 537-558

(SHO 78) Shoemaker R.L.(1978)
"Laser and Coherence Spectroscopy", (édité par J.I.Stenfelf, Plenum
Press, New York) 197-371.

(78)

J.Mol.Spectrosc.69,123-140 (1978)

(BOU 77) D.Boucher, J.Burie, J.Demaison, A.Dubrulle, J.Legrand,
B.Segard

J.Mol.Spectrosc.64,290 (1977)

(EKK 76) J.Ekkers, W.H.Flygare

Rev.Sci.Instrum 47, 448-454 (1976)

(SMA.76) R.E.Smalley, B.L.Ramakrishna, D.H.Lévy, and L.Wharton

The Journal of Chemical Physics, vol 64,(1976)

(ALL 75) Allen et Eberly J.H.(1975) "Optical Resonance and Two-
Level Atoms"(Wiley, New York)

(AND 74) J.B.Anderson.

Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics

Edité par P.P.Wegener(Marcel Dekker, New York, 1974)

(DUN 74) J.L.Duncan, D.C.McKean and N.D.Michie

J.Mol.Struct,21,405 (1974).

(SMA 74) R.E.Smalley, B.L.Ramakrishna, D.H.Lévy, and L.Wharton
The Journal of Chemical Physics, vol 61,(1974)

(KUL 73) S.G.Kukolich, D.J.Rubén, J.H.S.Wang, J.R.Williams
J.Chem.Phys.58,3155 (1973)

(DET 70) C.Detz
Ph. D.Thesis , The University of Chicago (1970).

(CAM 70) R.Campargue
Thèse d'état Paris (1970)

(ASK 66) H.Ashkenas et F.S.Sherman
Rarefied Gaz Dynamics vol 2.

(KOG 66) H.Kogelnik et T.Li
Proc.IEEE 54, 1312 (1966)

(LAM 64) W.E.Lamb
Phys.Rev.73.134, A1429 (1964)

(TOW 55) C.H.Townes et A.L.Schawlow

Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1955

ANNEXE

MOLECULAR BEAM MILLIMETER SIDEBANDS FOURIER TRANSFORM SPECTROMETER (MB-MMSBFT)

D. Boucher, R. Bocquet, D. Petitprez, and L. Aime

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne
URA 249 CNRS*

*Universite des Sciences et Technologies de Lille
59655 Villeneuve d'Ascq, France*

Received July 5, 1994

Abstract: The high resolution Fourier transform technique has been extensively applied in the centimeter range. In the past few years great progress have been made in observing molecular complexes. Most instruments operate between 2 and 26 GHz. So, very light interesting molecular species cannot be observed. The extension of the method towards the millimeter range suffers important technological shortcomings. A sidebands generation technic allowing the generation of very short pulses, all over the millimeter wave range, is described. For the first time, the experiment is performed in a resonant cavity and on a supersonic nozzle beam.

Key words: Fourier transform, sidebands, molecular beam

1. Introduction

In a recent paper (1) Schwarz and al have reported Fourier transform experiments around 29 and 49 GHz. These experiments were performed using progressive waves. They are very similar, in their principle, to other ones currently in use in the group of Kiel (2). When described in short, the basic principle of Fourier transform spectroscopy consists, at first, of an adequate excitation of the molecular sample ($\Pi/2$ pulse). The transient relaxation of this sample is recorded just after the excitation extinction. A Fourier transform of temporal relaxation signal provides the frequency spectrum of the molecular emission.

The experiment can be performed under various conditions, among which two classes have given rise to effective molecular applications.

In the first category, the molecular sample is contained, under thermodynamic equilibrium conditions, in a section of waveguide. The excitation pulse propagates in this waveguide section. The standard pulse duration is usually in the range of a few microseconds, allowing the single run examination of a reasonable spectral width. Under standard spectroscopic conditions, the needed peak pulse power, allowing an optimal saturation of the sample, scales in the range of at least some watts. As a consequence, the microwave power, usually delivered by a highly stable synthesizer, has to be amplified by a TWT or any equivalent device. Up to now, adequate amplifiers for such an application are not available in the millimeter wave range. So, this method cannot be easily extended from the centimeter range to the millimeter one.

Another major difficulty lies with the need of very fast switching devices for the excitation pulse shaping. The required rise and fall times, compatible with transient molecular responses durations, are in the range of some tens of nanosecond at most. For sensitivity and bandwidth purposes, the experiments use very sensitive heterodyne receivers. So, a high source isolation is required during the signal acquisition, corresponding to the off switch regime. Systems exhibiting the needed performances are still at the laboratory demonstration stage, especially beyond 50 GHz.

An alternate method consists of producing modulation sidebands of the millimeter waves source. In such a case, fast switching of the modulation generator can be made easily feasible. Short pulses with adequate shaping can then be produced at the expense of a non negligible loss in useful power. This losses will result from the poor conversion rates of available sidebands modulators.

At the summary of this various realistic ascertainments, the Fourier transform method, in progressive waves, appears as extremely critical to do. Nevertheless, this method has been checked by Schwarz and al (1) on the examples of SO_2 at 29.3 GHz and OC^{32}S at 48.6 GHz. Due to the rather poor saturation rates effectively achieved, the signals are very weak, even when observing very intense rotational transitions.

In a second class of experiments in the centimeter range, a supersonic expansion of the sample is performed (3) (4) (5). The molecular beam travels perpendicularly to the axis of a confocal microwave cavity. In a very schematic approach, a cavity resonance is made nearly coincident with an expected frequency transition of the sample. The cavity is excited by microwave pulses. The pulse duration is adjusted for a spectral extension equating approximately the width of the cavity resonance profile. Beyond these differences in experimental configurations, both kind of experiments operate under similar conditions. The molecular signal consists of the transient response of the sample under $\Pi/2$ pulse excitation. In every case, the efficiency of the method depends essentially on the possibility of approaching this optimal excitation condition.

When the available source powers are weak, the intracavity supersonic molecular expansion method clearly appears as the most favourable for several reasons. At first, the effective radiation intensity seen by the sample corresponds to the incident coupled intensity reinforced by the quality factor of the cavity. Second, resulting from the negligible probability of collisions in molecular beams, reasonably long interaction times can be achieved without excessive sacrifices in absorber densities.

As an additional advantage, when the observed transitions correspond to low rotational energy states, the level occupation probabilities are reinforced by the cooling mechanism attached to supersonic expansion conditions.

Taking into account the experimental constraints and in particular, assuming the generation of short pulses by a sidebands technic, the method of supersonic expansion in a resonant cavity appears as ideally suited for achieving the best sensitivity.

Kolbe and Leskovar (6) tested such a technic at 140 GHz, using a 70 GHz source and a specific modulated frequency doubler. They produced sidebands at 30 MHz from the doubled frequency carrier (140 GHz). Starting from a 19 dBm klystron, a 1 dBm power in each sideband is reported. Their spectrometer incorporated a Fabry Perot cavity and subharmonically pumped heterodyne receiver. The spectroscopic work was performed on samples at the thermal equilibrium.

More recently, Andresen and al (7) tested a sidebands technic in the centimeter range, mainly for automatisation purposes of a pulsed molecular beam set-up.

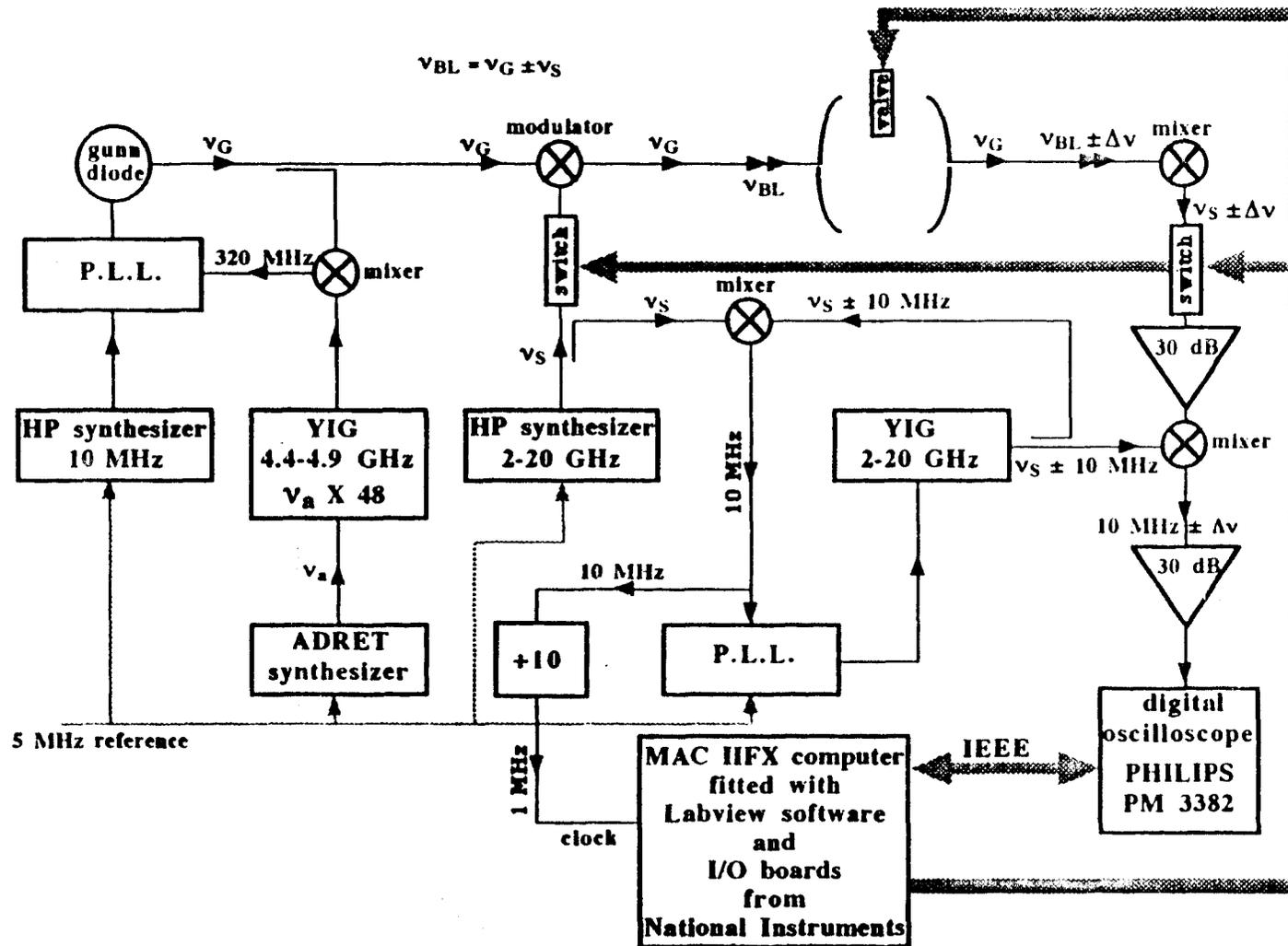


Fig 1: schematic view of the spectrometer

In the present experiment, we demonstrate the feasibility of a molecular beam millimeter waves sidebands Fourier transform (MB-MMSBFT) without using any specific device.

2. Experimental

A schematic view of the experimental set-up is given at Fig1. Basically, the experiment consists of three essential parts.

2.1 First part: the pulsed millimeter waves source.

The primary oscillator is a phase locked Gunn diode. In the present experiment this Gunn diode can be tuned between 48 and 56 GHz. The tunable diode mount is lab made. The phase lock loop is of a very classical design. A 320 MHz beat note is produced, on a microwave detector, between a -20dB derived fraction of the Gunn emission and the appropriate harmonic of a 4.4-4.9 GHz CTI programmable source. The CTI source is internally locked on the 48th harmonic of a ADRET synthesizer (6100B model). The 320 MHz beat note enters a labmade synchroniser system and is phase locked on the 32th harmonic of a Hewlett Packard synthesizer (3324 A model) at a 10 MHz fixed frequency. The 2 synthesizers are synchronized on the laboratory frequency standard reference.

The synthesized millimeter wave enters the modulator. This modulator is of very simple design. It consists in fact of a microwave detector, the terminal plug-in of which being removed. The device is inserted in the line. The modulation is coupled through the coaxial port of the detector. The frequency modulation is usually chosen close to 4GHz and is provided by a Hewlett-Packard frequency synthesizer model HP83624A. The 4Ghz value has been retained for two principal reasons. At first, as will be seen below, in the actual experiment, the cavity is tuned for simultaneous resonance on the carrier and one selected sideband. A high modulation frequency makes easier the realisation of the simultaneous resonance condition. Second, this frequency modulation has to correspond to an acceptable sidebands conversion rate. A 4Ghz value realises the best compromise between the previous constraints. The maximum synthesizer output power is 20dBm. Under typical experimental conditions the

Microwave pulses are obtained by a fast switching process of the 4GHz signal. The switch is a General microwave model F9114 A. The rise and fall times are approximately equivalent, of the order of 10 nanoseconds. When switched off, the isolation of the device is 70 dB.

Let us point out some particular features of the system.

At first we can observe the independence between the switching and frequency synthesis sections. So, the accuracy in frequency measurement, for both carrier and sidebands, remains totally unaffected by the switching process.

Second, the carrier power is available at any time, in particular even during the sidebands extinction phase. So this carrier can be used as local oscillator for heterodyne purposes. This opportunity is fully exploited in the spectroscopic experiment.

As a third remark, considering the high switch isolation at off position combined with the low modulator efficiency when operating under reduced signal conditions, the sideband power is negligible outside the effective pulse duration. The delicate constraint of high source power rejection encountered in centimeter wave Fourier transform spectrometers is avoided in the actual case.

All previous considerations result from the use of the pulsed sidebands principle.

2.2 Second part: the resonator and molecular beam systems

The resonator consists of a Fabry - Perot interferometer in a near confocal configuration. The spherical mirror diameters are 10 cm. Their radius of curvature is 20 cm. The mean cavity length can be continuously tuned over the range 27.5 to 32.5 cm.

The microwave power is coupled through a 4mm hole drilled at the center of the fixed mirror. The output coupling is performed using a second 4mm diameter hole located 1cm off axis in the same mirror.

The measured Q factor, at 50 GHz is about 25000 as shown at Fig3. One can see the fast Fourier transform of the cavity response at 50 GHz with a half width at half maximum of about 1 MHz. The beam waist diameter is of the order of 2 cm.

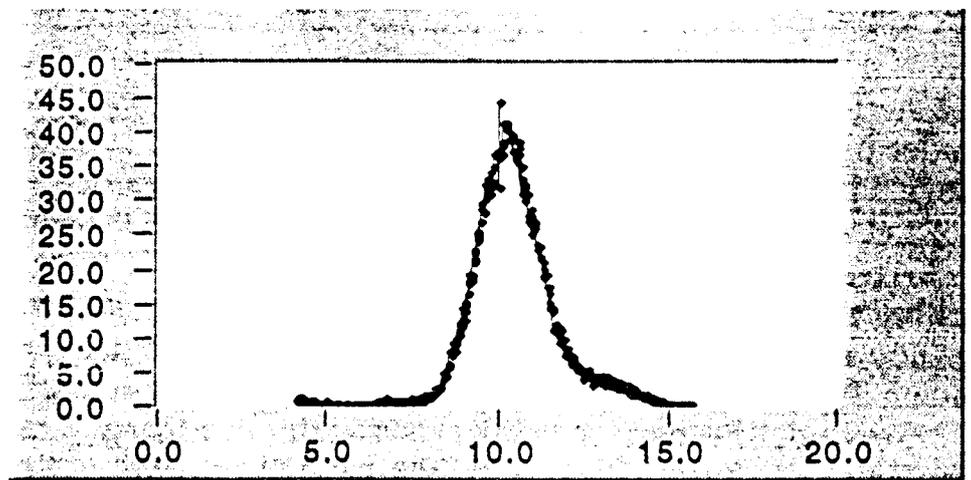


Fig 3: Fourier transform of the cavity response

In real spectroscopic conditions, the molecular signal is extracted from the cavity and the local oscillator (consisting of the already defined carrier), is transmitted through this cavity. So the system has to be made simultaneously resonant on both. It is probably the most critical adjustment in this experiment.

It is determined using a computer routine based on the obvious following set of equations.

$$v_c = n_1 c/2a$$

$$v_{BL} = n_2 c/2a$$

$$v_{BL} = v_L$$

Where:

n_1 and n_2 are integer values

v_c is the carrier frequency

v_{BL} is the selected sideband frequency

v_L is the line frequency

a is the cavity length

c is the speed of light

For a given pair of parameters v_c and v_{BL} , a resolution of this set of equations provides a series of solutions $\{n_1, n_2\}$. Each individual solution corresponds to the particular value given to the parameter a . Among the general set of solutions, the final step consists of selecting those corresponding to a cavity length compatible with the tuning capabilities. With the previously mentioned parameters, the number of possibility is usually of the order of 5 and anyway always greater than one.

A precise adjustment in cavity length corresponding to one particular set $\{n_1, n_2\}$ usually allows an immediate observation of the beat note between the carrier and the sideband. Final adjustments are finally performed by the optimisation of the beat note amplitude level. A Hewlett - Packard model HP8592A spectrum analyser is used for these final adjustments.

A typical beat note observation is presented at Fig 4.

The sample is injected perpendicular to the resonator axis. The molecular beam is pulsed at about 10 Hz.

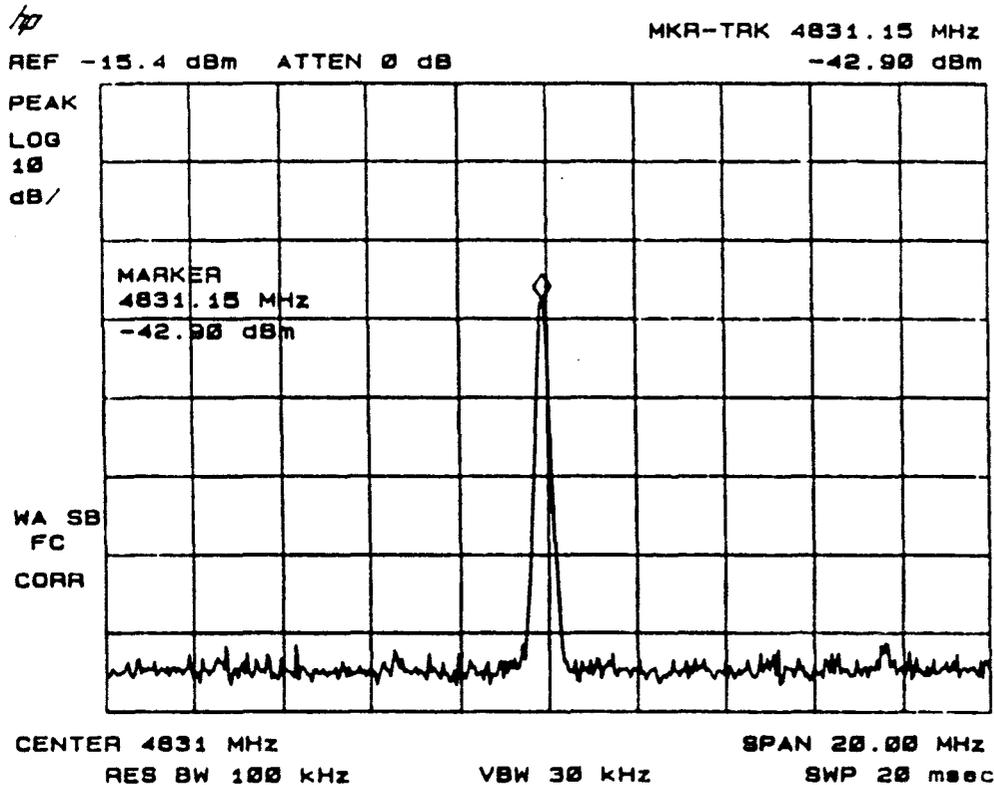


Fig 4: beat note through the cavity between a 50 GHz carrier and 4.8 GHz frequency modulation sideband

2.3 Third part: the heterodyne receiver and data acquisition system.

A typical experiment sequence begins with the excitation of the molecules by a millimeter wave pulse. The pulse duration is adjustable. During this excitation phase, the receiver system is isolated by a microwave switch located between the mixer and the first amplifier.

Just after the microwave pulse extinction, the switch is opened. In case of molecular resonance, the microwave mixer provides a signal, the frequency of which being close to ν_{BL} . This signal results from the beating process between the always present primary Gunn oscillation and the molecular relaxation response.

At first, the beat note is amplified. After that it is down converted towards a value close to 10 MHz. The down conversion is performed by mixing the input signal with the frequency delivered by a YIG oscillator. This YIG oscillator is actively locked on the modulation frequency with a constant 10 MHz difference.

The resulting 10 MHz signal is amplified again. It is finally sampled using a 200 MHz digital oscilloscope (Philips PM 3382). Under typical operating conditions, a digital averaging process is performed by the oscilloscope on 16 consecutive signal acquisitions. The result of the digital averaging is finally transferred to the Macintosh IIFX computer.

The computer is fitted with the LabView system. A secondary averaging process is performed by the computer. Two modes are allowed. In the first mode, successive data blocks transferred from the oscilloscope are averaged prior to the Fourier transform operation. In the second mode, a Fourier transform is performed after every transfer and the successive results are averaged. No general significant difference can be observed between these two operating modes.

Full experimental details will be given in further publications. Let us only describe a very important particular point. For a correct observation of molecular signals, a rigorous timing has to be respected. In particular, the sampling must imperatively start at constant phase in the molecular relaxation signal. In the actual experiment the 10 MHz intermediate frequency of the heterodyne phase lock loop is divided in order to provide a 1 MHz reference. This 1 MHz reference synchronizes the computer clock through the LabView system.

Finally, the injection valve, the modulation switch, the heterodyne isolation switch and oscilloscope trigger are driven by the LabView interface. All synchronisation needs can obviously be satisfied using this technic.

3. Spectroscopic results

For demonstration purposes we observed the $J=3-2$ transitions in CH_3CN . Due to the nitrogen nuclear spin, this transition exhibits a very complicated hyperfine structure. Resulting from broadening processes, conventional microwave spectrometers do not allow individual observation of hyperfine components.

In the actual version of our experiment the line width is approximately 75 kHz (HWHM). The hyperfine structure is then partially resolved.

A typical time resolved molecular response at 55.193 GHz is shown at Fig 5.

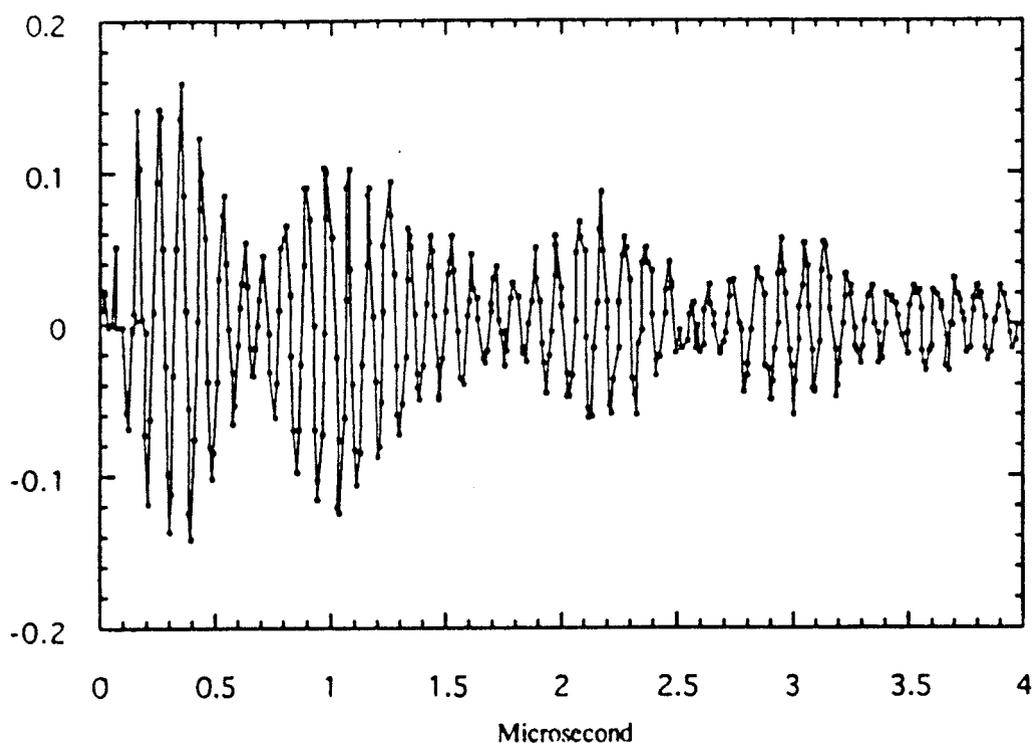


Fig 5: time resolved response of CH_3CN at 55.193 GHz

Fig 6 represents the corresponding frequency resolved signal.

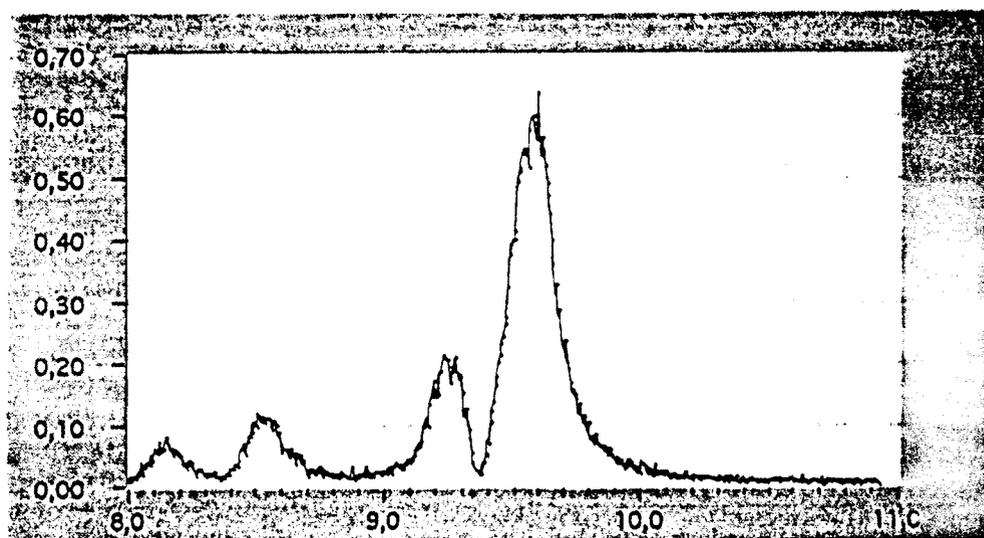
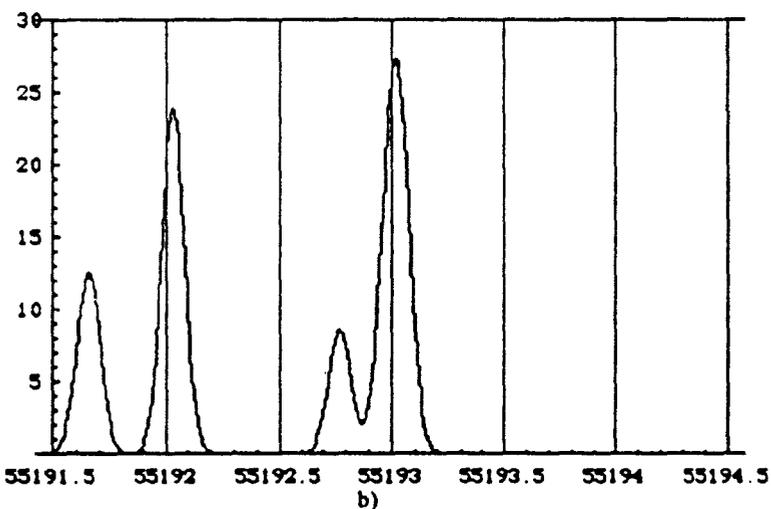
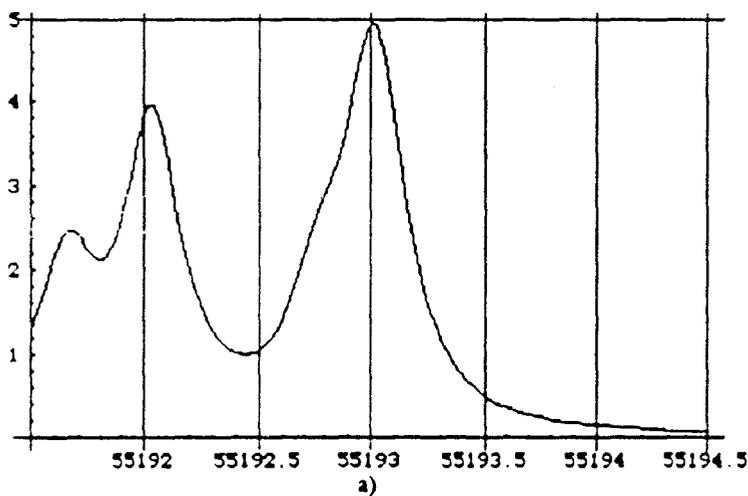


Fig 6: Fourier transform of CH₃CN time response

A simulated spectrum allowing, in particular, a comparison of expected observations for 150 kHz (standard conditions) and 75 kHz (actual experiment) line widths is given at Fig 7.

Some discrepancies are noticed between experimental and calculated spectra, the origin of which are not fully understood. The feature observed, for the doublet ($J=3-2$ $K=1$ $F=2-1$; $J=3-2$ $K=1$ $F=4-3$), is in particular very troublesome. Computations have been performed using data from (8). The nuclear coupling constants were derived from ultra high resolution measurements and are expected very reliable. On the other hand, relative intensities of hyperfine components are well known, with uncertainties of the order of few percent at most.

Endo and al (9) encountered similar discrepancies in the line intensities.



$J' - J''$	K	$F' - F''$	calc Freq. MHz	line strength
3-2	0	3-3	55191.6212	0.111
3-2	1	3-2	55191.6563	0.789
3-2	1	2-1	55192.0241	0.533
3-2	1	4-3	55192.0356	1.144
3-2	0	2-1	55192.7717	0.600
3-2	0	3-2	55192.9849	0.888
3-2	0	4-3	55193.0370	1.287

c)

Fig 7: simulated spectrum of CH₃CN lines, assuming:
 a) a lorentzian line shape with 150 kHz HWHM
 b) a gaussian line shape with 75 kHz HWHM
 c) data are taken from (8)

As a well established fact, intensity comparisons are rather hazardous in actual type of Fourier transform experiment. The position occupied on the resonance curve of the resonator is different for each individual components of a given multiplet, so are different the line strengths. The simultaneous realisation of an exact $\pi/2$ pulse excitation, for every transition in the multiplet, is obviously impossible. Although anomalous intensity effects result usually from previous circumstances, actual observed features are assumed to have an other origin. Changes either in excitation conditions or in cavity tuning never allow to experimentally approach the calculated feature. The intensity reversal between the mainly involved doublet components is in particular never observed.

As can be shown on the basis of elementary analysis, the measured 75 kHz linewidth originates mainly from the finite transit time of molecules across the resonator beam. The intracavity beam waist diameter is of the order of 2cm. Using such hypothesis, the resulting calculated linewidth corresponds approximately to observed values.

4. Conclusion

In this paper we describe a supersonic molecular beam experiments in the millimeter wave range. These experiments are performed on molecular beams in the resonant cavity configuration. Compared to previously reported set-ups, the technic has the major advantage of modest power requirements. A sidebands modulation method allows an easy shaping of short millimeter wave power pulses.

The actual experiment can be largely improved on several major characteristics. In this first version the millimeter wave mixer is a conventional silicium device. The sensitivity can be enhanced using low noise Schottky diodes mixers. Other sensitivity improvements can be expected from modifications of the receiver front end. It will be advantageous to use separate oscillators for the source and local oscillator functions.

The very short time spent by molecules in the microwave field limits both resolution and sensitivity. A good solution would consist in injecting the molecular sample along the cavity axis. This

method has been successfully experimented in similar experiments in the centimeter range.

5. REFERENCES

- (1) R. Schwarz, A. Guarnieri, J.-U. Grabow, J. Doose
A new Fourier transform millimeter wave spectrometer
Rev. Sci. Instrum. **63**, 4108-4111 (1992)
- (2) G. Bestmann, H. Dreizler, H. Mäder, U. Andresen
Experiences with Ku-band microwave Fourier transform spectrometer
Z. Naturforsch. **35a**, 392-402 (1980)
- (3) T. J. Balle, W. H. Flygare
Fabry Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source
Rev. Sci. Instrum. **62**, 33-45 (1981)
- (4) E. J. Campbell, L. W. Buxton, T. J. Balle, M. R. Keenan, W. H. Flygare
The gas dynamics of a pulsed supersonic nozzle molecular source as observed with a Fabry Perot cavity microwave spectrometer
J. Chem. Phys. **74**, 829-840 (1981)
- (5) F. J. Lovas, R. D. Suenram
Pulsed beam Fourier transform microwave measurements on OCS and rare gas complexes with Ne, Ar and Kr
J. Chem. Phys. **87**, 2010-2020 (1987)
- (6) W. F. Kolbe, B. Leskovar
140 GHz pulsed Fourier transform microwave spectrometer
Rev. Sci. Instrum. **56**, 97-102 (1985)
- (7) U. Andresen, H. Dreizler, J. U. Grabow, W. Stahl
An automatic molecular beam microwave Fourier transform spectrometer
Rev. Sci. Instrum. **61**, 3694-3699 (1990)

(8) D. Boucher, J. Burie, A. Bauer, A. Dubrulle, J. Demaison
Microwave spectra of molecules of astrophysical interest. XIX
Methyl Cyanide
J. Phys. Chem. Ref Data **9**, 659-719 (1980)

(9) Y. Endo, Y. Ohshima
Fourier transform microwave spectroscopy of the HCCN radical.
Determination of hyperfine coupling constants
J. Chem. Phys. **98**, 6618-6623 (1993)

MOLECULAR BEAM MILLIMETER SIDEBANDS FOURIER TRANSFORM SPECTROMETER II INJECTION ALONG THE CAVITY AXIS

R. Bocquet,¹ X. Li,¹ L. Aime,¹ D. Petiprez,¹
and D. Boucher²

¹*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA 249
CNRS, Université des Sciences et Technologies de Lille,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

²*Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère
Université du Littoral, Quai Freycinet, 59375 Dunkerque, France*

Received January 3, 1995

Abstract: We have recently described a molecular beam millimeter sidebands Fourier transform spectrometer. (MB-MMSBFT) (1). Basically this spectrometer makes use of a sidebands technic to move the delicate switching problem towards the centimeter range.

This brief communication, reports an enhancement of the previously described spectrometer. In the actual version the molecular sample is injected along the cavity axis instead of perpendicular to this axis. The time spent by the molecules in the field is then enlarged, contributing to the enhancement in resolution. Trials have been driven with propyne and methyl cyanide, showing an ultimate linewidth of 10 kHz (HWHM) at 51 GHz.

1. Introduction

Up to now, the high resolution Fourier transform technic has been extensively applied in the centimeter range (2) (3) (4). It has proved to be a very accurate and sensitive tool for molecular rotational measurements. Unfortunately, very light interesting molecular species cannot be observed with this type of instrument. That is the reason for the interest in extending the method towards the millimeter range.

In 1985 (5) Kolbe and Leskovar tested a sidebands technic at 140 GHz. They used a 70 GHz source and a specific modulated frequency doubler to produce sidebands at 30 MHz from the doubled frequency carrier. They worked with molecular samples at thermal equilibrium contained in a Perot-Fabry cavity and subharmonic heterodyne receiver.

More recently, Schwarz and al (6) have reported Fourier transform experiment up to 50 GHz, using progressive waves. A sidebands technic was also retained. Sidebands at 130 and 160 MHz were produced using a specific bi-phase modulator.

Lastly, Merke and al (7) extended the range of their microwave spectrometer (4) from 26.5 to 40 GHz. They used a frequency doubler and an amplifier. They worked on the second harmonic of the frequency synthesizer (2-20 GHz). For the receiver, a subharmonic heterodyne scheme was employed.

Our spectrometer retains a sidebands technic to produce the pulsed polarizing wave. The technic has been described in details in our precedent paper (1). As a simple remark, the molecular beam millimeter waves sidebands Fourier transform (MB-MMSBFT) does not need any specific device.

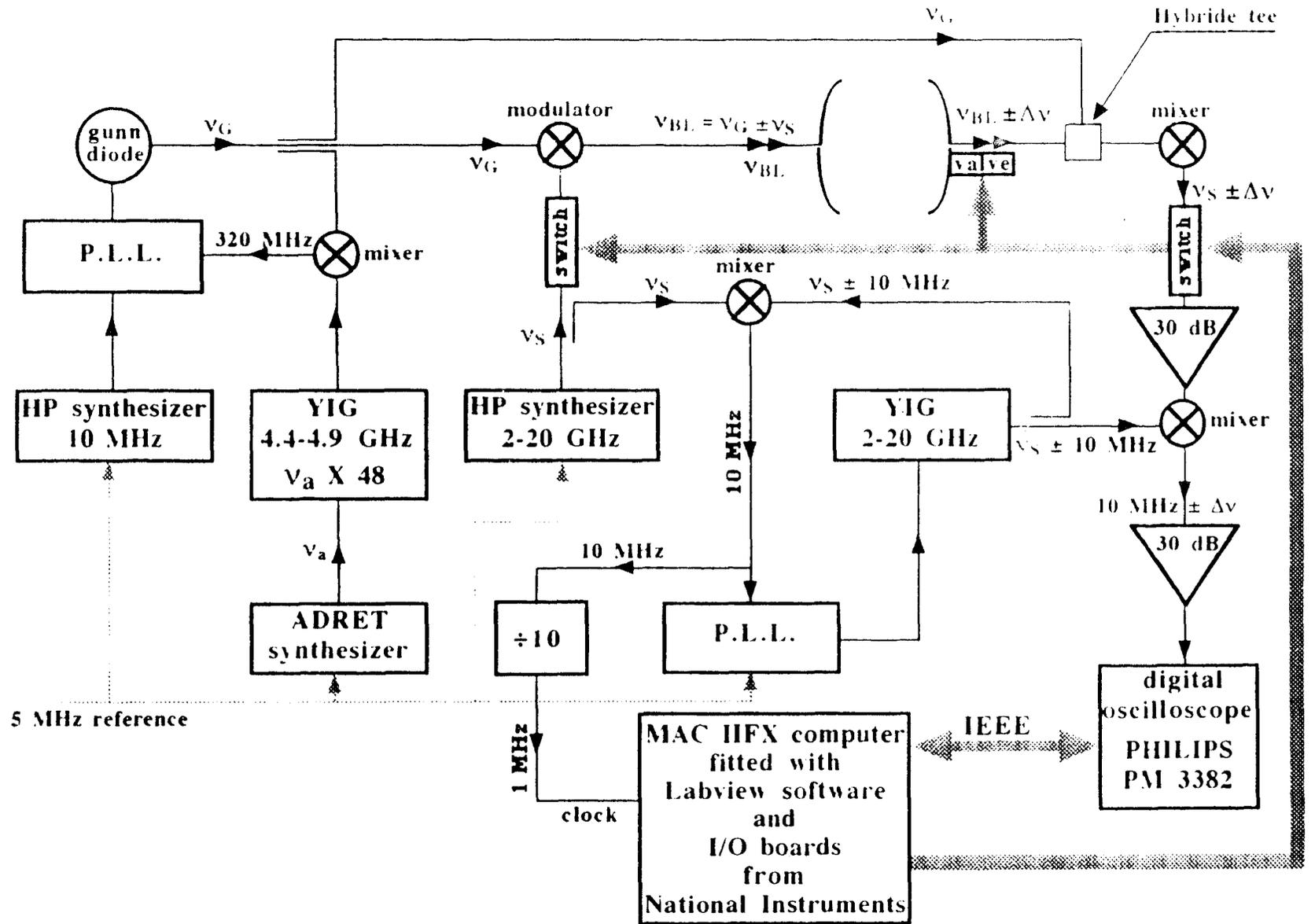


Fig 1: schematic view of the spectrometer

2. Experimental set-up

A scheme of the experimental set-up is given at figure 1. We'll only give a synthetic explanation of the experiment. Readers wanting more details will refer to our first paper (1).

The millimeter wave source consists of a phase locked gunn diode. It oscillates in the range 48-56 GHz. The millimeter wave at ν_G is modulated at the frequency (ν_S) of a synthesizer (HP83624A). So, sidebands at $\nu_G \pm \nu_S$ are generated. A standard centimeter switch (general microwave F9114A), inserted in the line behind the HP synthesizer allows the realisation of the needed fast pulsed tunable millimeter wave source.

For its others parts, the experiment is very similar, in its principle, to others in the centimeter range. The pulsed millimeter wave power enters a Fabry-Perot interferometer in near confocal configuration. It consists of two identical spherical mirrors (10 cm diameter - 40 cm radius of curvature) . The mean cavity length is 30 cm The measured Q factor is of the order of 25000.

The molecular sample is injected along the cavity axis by a valve (General Valve serial 9), fitted with a 1 mm hole.

After the excitation of the molecules by the millimeter wave pulse at $\nu_{SB} = \nu_G \pm \nu_S$, the molecular response at $\nu_M = \nu_{SB} \pm \Delta\nu$ is processed by a conventional heterodyne receiver. The first intermediate frequency (IF) is a beat note at $\nu_{SB} \pm \Delta\nu$. This beat note results from the mixing of the gunn oscillator emission at ν_G with the molecular response at ν_M . This beat note is finally down converted towards $10 \text{ MHz} \pm \Delta\nu$.

An analog to digital conversion is carried out using a digital oscilloscope (Philips PM 3382), driven by a

MAC II FX computer. The latter is fitted with the Labview software and input-output boards from National Instruments. The system operates an averaging process and the fast Fourier transform of the signal. The injection valve, the modulation switch, the heterodyne isolation switch and the oscilloscope are driven by the computer. The timing sequence is given at figure 2.

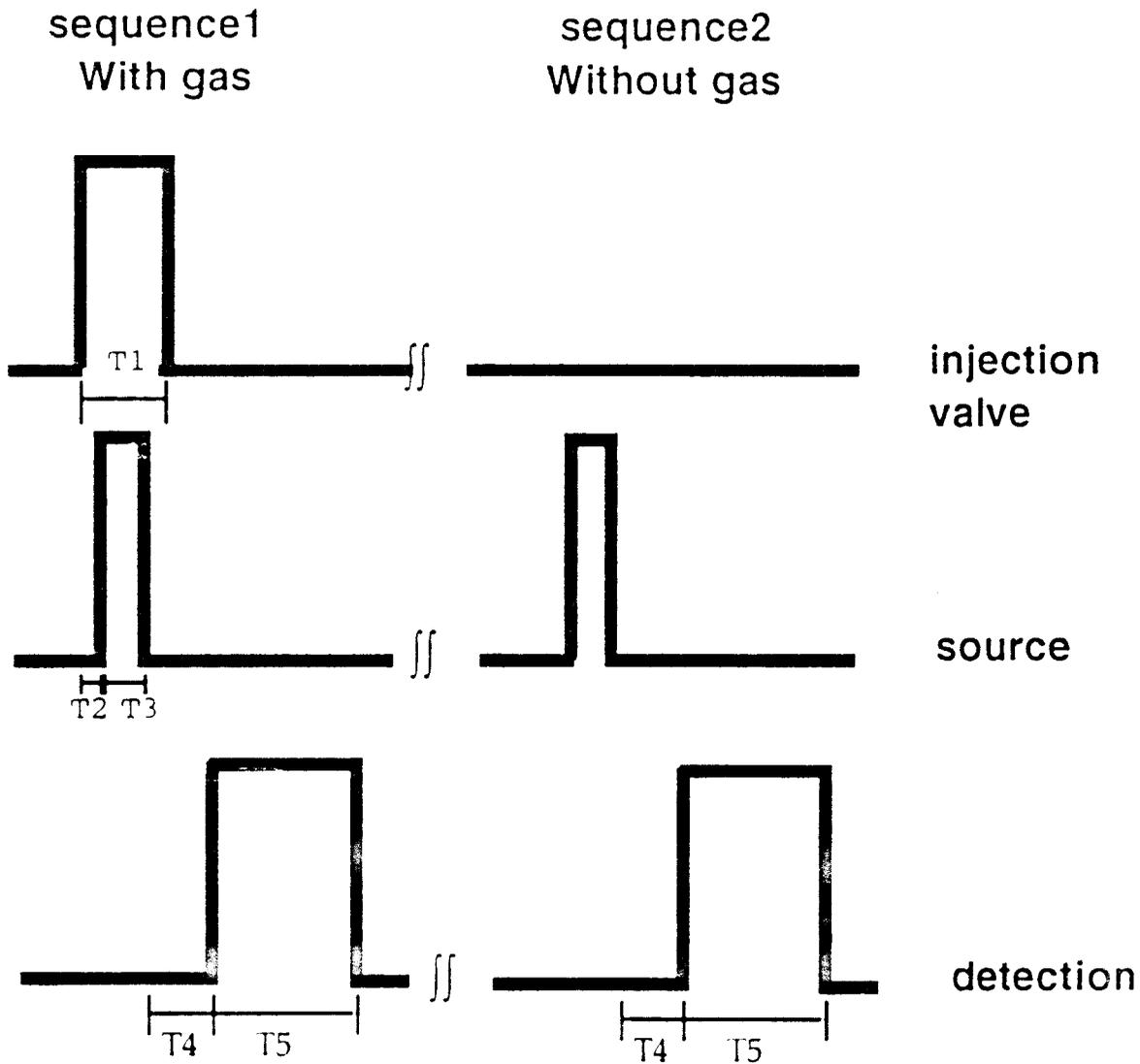


figure 2: timing diagram. The averaging process is carried out on $[\text{signal}(\text{seq1}) - \text{signal}(\text{seq2})]$

3. Spectroscopic trials

In the first version of the spectrometer (1), the molecular sample was injected perpendicular to the cavity axis. Under such conditions, typical line widths of the order of 75 kHz (HWHM) were observed. The hyperfine structure of the methyl cyanide CH_3CN was only partially resolved. In the actual version, the hyperfine structure of the methyl cyanide is fully resolved.

Before presenting the results, we shall give our tests on the propyne (CH_3CCH). This simple example demonstrates the resolution capabilities.

3.1. Propyne CH_3CCH : figure 3 presents a record of the $J=3-2$ $K=0$ line (4% propyne diluted in argon) at 51274.946 MHz with an averaging process on 128 successive molecular responses. The total pressure is adjusted at 1 Bar.

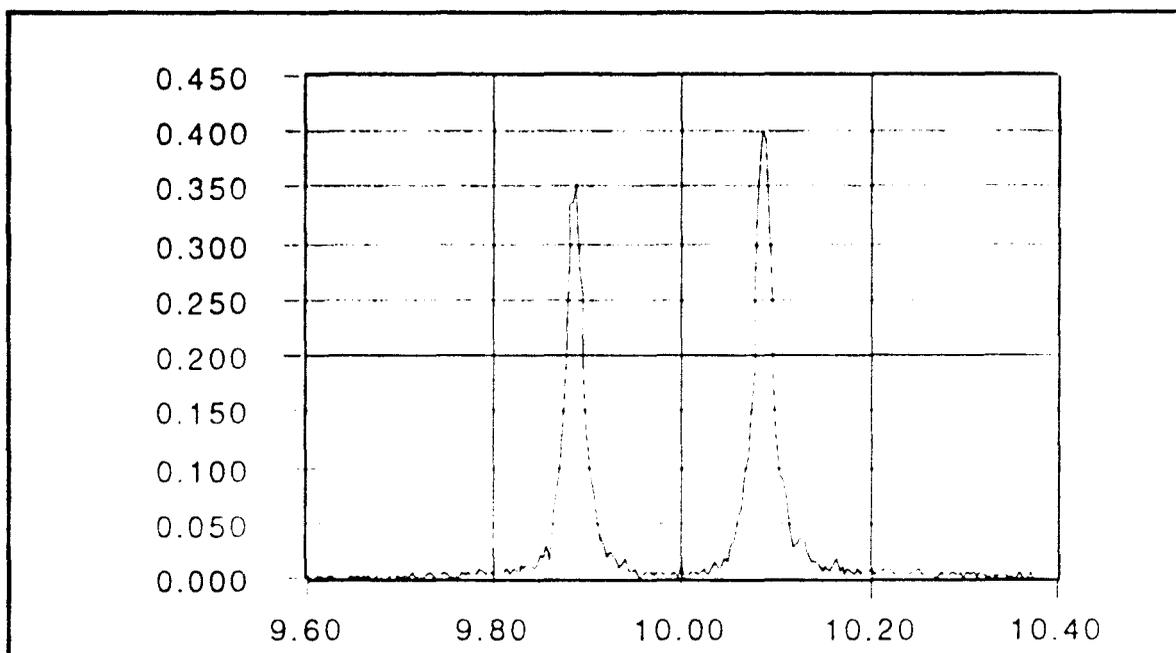


figure 3: propyne $J=2-3$ $K=0$, $T_1=0.3$ ms, $T_2=0.9$ ms, $T_3=2$ μs , $T_4=0$, $T_5=320$ μs

The intensity is in arbitrary units. The frequency spectrum is centered at 10 MHz, corresponding to the sideband frequency at $\nu_G + \nu_S$.

Experimental data are acquired on 32000 points with a 10 ns sampling time. The fast Fourier transform is performed on a 320 μ s temporal window. Each point in the spectrum corresponds to 3 kHz. The explored bandwidth is 50 MHz. On the basis of spectroscopic considerations, the accuracy in the line center determination is estimated close to 1 kHz, due to specifically developed data processes.

The observed doublet feature is very classical, and results from the doppler effect. The frequency separation between the doublet components allows a determination of the molecular velocity. The frequency gap is 210 kHz, corresponding to a speed of 545 m/s.

For the observed lines, the half width at half maximum is 10 kHz. In the actual setup the transit time of the molecules is 0.55 ms. It contributes for 1.8 kHz to the linewidth. The most important contribution to the linewidth results probably from the molecular distribution inside the resonator. Nevertheless, this speculation is hazardous and can't be confirmed at present time. The difficulties encountered in the attempts of elucidating the line behavior are well illustrated in the work of Merke and al (7). They have reported 2 linewidth measurements on OCS at 11.8 and 34.2 GHz. These measurements have been performed using an unique molecular beam system. It has not been possible to speculate that the linewidth was predominantly determined by the doppler broadening due to the spatial beam extension.

The beam temperature has been estimated between 10 and 30 K, taking into account the energy levels of

propyne (8) and the fact that only the $J=2-3$ $K=0$ and $K=1$ lines are observed.

3.2. Methyl cyanide CH_3CN : The $J=2-3$ rotational transitions around 55 GHz have been recorded. Due to the nuclear spin of the nitrogen, the observed line is splitted into several hyperfine components. Each component is also splitted in two doppler components. These two effects have similar order of magnitude, the spectrum is then more complicated. Figure 4 presents an example of CH_3CN spectrum.

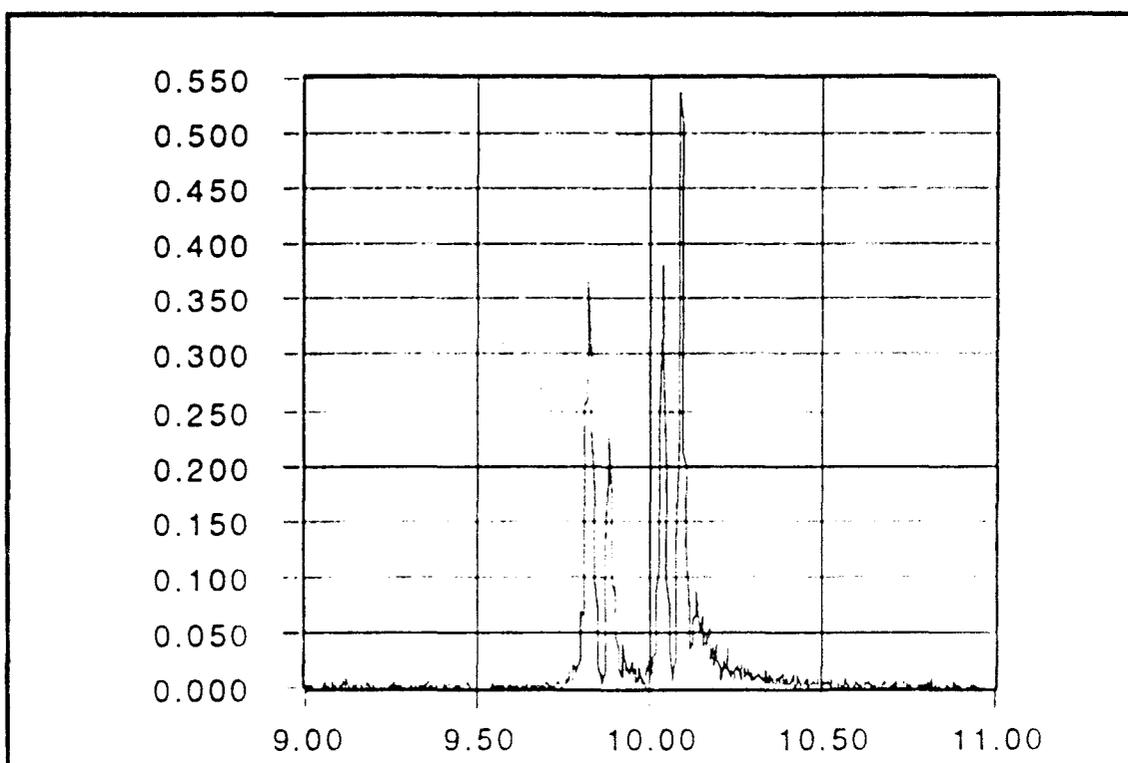


figure 4: example of CH_3CN lines at 55192.982 and 55193.036 MHz

Six lines were observed and their frequency measured. The spectrum was analysed using a fit procedure. Data from (9) and (10) have been included, respectively for the $J=0-1$ and $J=3-4$ lines. Results are

listed in table I, showing in particular, a good agreement with other high resolution frequency measurements. The frequency accuracy appears close to 2 kHz.

J'	J''	K	F''	F'	Obs. Frequency MHz	Calc. Frequency MHz	Obs- Calc kHz	Ref
1	0							
		0	1	1	18396.725(1)	18396.725	0	9
		0	1	2	18397.995(1)	18397.996	1	9
		0	1	0	18399.892(1)	18399.892	0	9
3	2							
		1	3	3	55190.967(2)	55190.968	1	
		1	2	3	55191.652(2)	55191.652	0	
		1	3	4	55192.032(2)	55192.031	-1	
		0	1	2	55192.772(2)	55192.771	-1	
		0	2	3	55192.986(2)	55192.984	-2	
		0	3	4	55193.036(2)	55193.036	0	
4	3							
		0	2	3	73590.127(2)	73590.128	1	10
		0	3	4	73590.221(2)	73590.220	-1	10
		0	4	5	73590.254(2)	73590.254	0	10
		1	3	4	73588.695(2)	73588.691	-4	10
		1	2	3	73588.804(3)	73588.803	-1	10
		1	4	5	73588.864(3)	73588.861	-3	10

		Our Work	Ref
B ₀	MHz	9198.8989(2)	9198.899299(80)
D _J	kHz	3.790(7)	3.8048(15)
D _J K	kHz	177.8(1)	177.417(5)
eqQ	MHz	-4.222(1)	-4.22534(73)
C _N	kHz	-1.7(2)	-1.85(19)
C _K	kHz	-0.7 *	-0.7

Table I : Measured and calculated frequencies for CH₃CN in the ground vibrational state with the rotational, nuclear quadrupole (¹⁴N) and spin rotation constants used in the fit.

* : fixed value

4. Conclusion

In a precedent paper, we demonstrated the feasibility of the Fourier transform spectrometry in the millimeter range. This paper was especially devoted to the description of the sidebands generation methods. The first experiment exhibited a rather poor resolution, resulting from a very short transit time of the molecules in the electromagnetic field. In the actual paper, we describe a major improvement of the system. The molecular sample is now injected along the cavity axis. A very high resolution, compatible with values achieved in the centimeter range have been obtained. Although satisfactory, the sensitivity can be largely improved. In the actual experiment, silicon mixers are employed. Their noise performances are several order of magnitude worse than those of available low noise schottky devices.

Acknowledgments: We greatly acknowledge Dr Jean Demaison for his support in the spectroscopic part of the work and his derivation of molecular constants.

5. References

- (1) D. Boucher, R. Bocquet, D. Petitprez, L. Aimé
Molecular beam millimeter sidebands Fourier transform spectrometer (MB-MMSBFT)
Internat. J. IR and mm. waves **15**, 1481-1496 (1994)
- (2) T. J. Balle, W. H. Flygare
Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source
Rev. Sci. Instrum. **62**, 33-45 (1981)
- (3) F. J. Lovas, R. D. Suenram

Pulsed beam Fourier transform microwave measurements on OCS and rare gas complexes with Ne, Ar and Kr

J. Chem. Phys. **87**, 2010-2020 (1987)

(4) U. Andresen, H. Dreizler, J. U. Grabow, W. Stahl
An automatic molecular beam microwave Fourier transform spectrometer

Rev. Sci. Instrum. **61**, 3694-3699 (1990)

(5) W. F. Kolbe, B. Leskovar
140 GHz pulsed Fourier transform microwave spectrometer

Rev. Sci. Instrum. **56**, 97-102 (1985)

(6) R. Schwarz, A. Guarnieri, J. U. Grabow, J. Doose
A new Fourier transform millimeter wave spectrometer

Rev. Sci. Instrum. **63**, 4108-4111 (1992)

(7) I. Merke, W. Stahl, H. Dreizler
A molecular beam Fourier transform microwave spectrometer in the range 26.5 to 40 GHz. Tests of performance and analysis of the D and ^{14}N hyperfine structure of methylcyanide d_1

Z. Naturforsch. A **49**(3), 490-496 (1994)

(8) A. Bauer, D. Boucher, J. Burie, J. Demaison, A. Dubrulle

Microwave spectra of molecules of astrophysical interest. XV . Propyne

J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 537-558 (1979)

(9) S. G. Kukolich, D. J. Ruben, J. H. S. Wang, J. R. Williams
High resolution measurements of ^{14}N , D quadrupole coupling in CH_3CN and CD_3CN

J. Chem. Phys. **58**, 3155 (1973)

- (10) D. Boucher, J. Burie, J. Demaison, A. Dubrulle, J. Legrand, B. Segard
High resolution rotational spectrum of methyl cyanide
J. Mol. Spectrosc. **64**, 290 (1977)

Nous avons réalisé un spectromètre à transformée de Fourier et à jet pulsé en cavité Pérot Fabry dans le domaine millimétrique. Une impulsion électromagnétique de fréquence millimétrique et de courte durée polarise le gaz introduit par détente dans la cavité. Le gaz réémet un signal en fonction du temps dont le spectre correspond aux fréquences des transitions entre deux niveaux d'énergie de rotation de la molécule.

De nombreux spectromètres de ce type ont été développés dans le domaine centimétrique. Des difficultés technologiques rendaient leur développement difficile dans le domaine millimétrique. Nous avons appliqué une technique originale qui consiste en la production de bandes latérales par un mélange effectué sur un détecteur microonde entre une diode Gunn d'émission millimétrique et un synthétiseur d'émission centimétrique. Un récepteur superhétérodyne et un pilotage automatique d'une partie du spectromètre assure l'acquisition des données.

Le spectromètre est testé sur les molécules de propyne, d'acétonitrile et de triméthylamine. Les résultats sont comparés aux valeurs expérimentales trouvées auparavant. Ceci montre le bon fonctionnement du spectromètre. Des constantes moléculaires sont affinées.