

THÈSE

présentée à

l'Université des Sciences & Technologies de Lille

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne

par

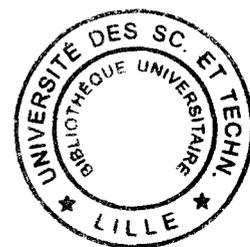
Abdessamad BABAY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ

en

Lasers, MOlécules, Rayonnement Atmosphérique



Amélioration d'un Spectromètre Infrarouge à Diode Laser : Étude des Formes de Raie de HCN et des Déplacements de Fréquence de Raie de C₂H₂



Soutenue le 18 Septembre 1997 devant la Commission d'Examen

M ^r G. WLODARCZAK	Professeur à l'Université de Lille I	Président
M ^{me} A. PICARD	Professeur à l'Université de Paris XI	Rapporteur
M ^r A. BARBE	Professeur à l'Université de Reims	Rapporteur
M ^r J.P. BOUANICH	Chargé de Recherches CNRS à l'Université de Paris XI	Examineur
M ^r P. DEVOLDER	Directeur de Recherches CNRS à l'Université de Lille I	Examineur
M ^r F. ROHART	Professeur à l'Université de Lille I	Directeur de thèse
M ^r B. LEMOINÉ	Chargé de Recherches CNRS à l'Université de Lille I	Directeur de thèse

À mes parents
À mes frères et soeurs

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS, dirigé par Pierre GLORIEUX. Je le remercie de m'y avoir accueilli.

Je suis reconnaissant à Monsieur George WLODARCZACK qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Madame Anita PICARD et Monsieur Alain BARBE, qui ont accepté de juger ce travail, ainsi que Messieurs Jean Pierre BOUANICH et Pascal DEVOLDER qui ont bien voulu examiner ce travail. Je remercie plus particulièrement Monsieur Jean Pierre BOUANICH pour sa collaboration sympathique et efficace dans l'interprétation théorique de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance la plus sincère aux Messieurs François ROHART et Bernard LEMOINÉ qui ont dirigés ce travail. Je les remercie chaleureusement pour les conseils qui m'ont prodigués. Je tiens à remercier Véronique LEMAIRE pour sa collaboration sympathique dans l'aboutissement de ce travail.

Je remercie également Monsieur Jean Marc LAPAW et les membres de son équipe pour l'aide efficace qu'ils ont apportés à la solution de nombreux problèmes. Je remercie également tous les membres de l'atelier mécanique et les services administratifs pour l'assistance qu'ils m'ont apportée durant mon séjour au laboratoire.

J'ajoute tous mes remerciements à Madame Claire DEMUYNCK et Messieurs Jean Luc DESTOMBES, Marcel BOGEY, Hervé BOLVIN et Adam WALTERS pour la bonne humeur qu'ils ont fait régner au sein de l'équipe.

Je n'oublie pas de remercier mes camarades et amis Mohamed IBRAHIMI, Fabrice RAYNAUD, Sébastien TRANCHART, Michel CORDONNIER, Stéphane BAILLEUX, Jean-Yves GADAT, Mohamed BENATSOÛ, Bruno DECROIX, Jérôme PLUMÉCOQ, Éric LOUVERGNEAUX, Stéphane RANDOUX, Jaouad ZEMMOURI, Thérèse HUET, Ikhléf HADJ-BACHIR pour leur sympathie et leur bonne humeur.

Que ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, reçoivent également mes remerciements les plus sincères.

Table des matières

Introduction.....1

Chapitre I

*Spectromètre à diode laser stabilisé en fréquence : fabrication
d'étalons Pérot-Fabry et caractérisation spectrale du bruit de
fréquence de la diode laser*

Introduction.....7

I-1 Présentation du spectromètre à diode laser7

 I- 1-1 Source de rayonnement : diode laser9

 a) Principe de fonctionnement des diodes laser..... 11

 b) Système de refroidissement..... 14

 c) Système de contrôle de la fréquence 16

 d) Performances des diodes lasers 16

 I- 1-2 Dispositif optique..... 17

 a) Monochromateur 18

 b) Voies de mesure et de référence 20

 c) Voie de calibration..... 20

 I-1-3 Systèmes de détection, de modulation et d'acquisition des données 23

 a) Système de détection..... 23

 b) Système de modulation..... 24

 c) Acquisition et traitement des données 25

I-2 Stabilisation en fréquence de l'émission de la diode laser et fabrication
d'étalons Pérot-Fabry à couplage interne..... 28

 I-2-1 Principe de la stabilisation..... 29

 I-2-2 Fabrication d'étalons Pérot-Fabry à couplage interne (PFci)..... 31

 a) Dispositif optique de la cavité PFci..... 31

 b) Modulation de la longueur de la cavité..... 34

c) Balayage de la fréquence de l'émission laser.....	35
d) Configuration finale de l'étalon.....	35
I-3 Modélisation et caractérisation du bruit de fréquence de l'émission de la	
diode laser	37
I-3-1 Modèle mathématique	37
I-3-2 Modèle de fluctuation de fréquence à diffusion de phase.....	38
a) Généralités	38
b) Modèle à saut de fréquence	39
c) Variance de l'erreur de phase accumulée pendant la durée τ	41
I-3-3 Spectre radiofréquence.....	43
I-3-4 Caractérisation expérimentale des instabilités de fréquence d'émission et de la	
qualité de la boucle de stabilisation.....	45
a) Technique expérimentale de caractérisation du bruit	45
b) Méthode de calcul du spectre et technique de l'échantillonnage	46
c) Test préliminaire de la procédure	48
d) Détermination de la densité spectrale de la diode laser et test du	
dispositif de stabilisation.....	49
i) Fréquence d'émission non stabilisée	50
ii) Fréquence d'émission stabilisée.....	50
I-3-5 Conclusion	55

Chapitre II

Étude des rétrécissements de raies dans la bande ν_2 de HCN : mesures expérimentales et interprétation théorique

Introduction.....	61
II-1 Description simplifiée des profils d'absorptions moléculaires	62
II-1-1 Loi d'absorption d'un rayonnement dans une couche de gaz	62
II-1-2 Élargissement naturel (élargissement homogène).....	63

II-1-3 Élargissement Doppler (élargissement inhomogène).....	64
II-1-4 Élargissement collisionnel (élargissement homogène).....	64
II-1-5 Profil de Voigt.....	65
II-1-6 Dépendance du profil avec les conditions expérimentales.....	66
a) Auto-élargissement.....	66
b) Élargissement par un gaz étranger.....	67
c) Conclusion.....	68
II-2 Mise en évidence de l'effet de rétrécissement.....	69
II-2-1 Historique de l'étude de rétrécissement : évolution des idées.....	71
II-2-2 Analyse de forme de raie : état de connaissance.....	74
II-3 Aspects théoriques et physiques du rétrécissement de raies.....	79
II-3-1 Effets de diffusion des molécules.....	79
II-3-2 Effets des collisions avec changement de vitesse.....	80
a) Modèle à collisions douces de Galatry.....	80
b) Modèle à collisions dures de Rautian et Sobel'man.....	83
c) Modèles corrélés des changements de vitesse et de phase.....	83
d) Modèle dérivé de l'équation de Langevin.....	84
i) Étude du terme de collision.....	86
ii) Étude de la vitesse de la molécule.....	86
iii) Étude de la position de la molécule.....	88
iiii) Expression de la forme de raie.....	89
e) Discussion.....	90
II-3-3 Effet de la dépendance en vitesse des taux de relaxation.....	92
a) Modèle de Berman et Pickett : formulation en régime permanent.....	92
b) Modèles utilisés en régime transitoire.....	95
II-3- 4 Connexions entre les différents profils.....	98
a) Connexion entre les profils des modèles à collisions douces et dures.....	98
b) Connexion du profil de dépendance en vitesse quadratique avec le profil de collisions avec changement de vitesse.....	99

II-4 Analyse de rétrécissement de raie de la branche R de la bande ν_2 de HCN

perturbé par HCN, N ₂ , Ar et H ₂	101
II-4-1 Présentation de la molécule HCN	101
II-4-2 Études antérieures du rétrécissement de raie de HCN.....	103
II-4-3 Présentation des résultats.....	105
a) Conditions expérimentales	105
b) Traitement des données.....	106
c) Mise en évidence des effets de rétrécissement de raie.....	107
d) Analyse expérimentale du rétrécissement: Modèle de Galatry	111
e) Comparaison avec les résultats antérieurs	119
f) Rétrécissement par mouvement de Dicke	120
g) Rétrécissement couplé à la dépendance en vitesse de la relaxation	122
h) Confrontation des résultats.....	124
II-4-4 Conclusion	124

Chapitre III

Mesures de déplacements de fréquence induits par pression dans le cas de la bande ν_5 de C₂H₂ et dans le cas de la bande ν_2 de OCS

Introduction.....	129
III-1 Mesure des déplacements de fréquence induits par pression : résultats antérieurs.....	130
III-1-1 Spectromètres millimétriques	130
III-1-2 Laser infrarouge à différence de fréquence.....	131
III-1-3 Spectromètre à transformée de Fourier	132
III-1-4 Spectromètre à diode laser.....	135
III-2 Techniques de mesure utilisées	137
III-2-1 Techniques existantes.....	137
III-2-2 Notre technique.....	138

III-2-3 Principe de mesure	140
III-2-4 Mise en oeuvre.....	141
III-2-5 Traitement des données.....	143
III-2-6 Limitation de notre technique	145
III-3 Application à la bande ν_5 de C_2H_2 perturbé par N_2 , H_2 , Ar et He	147
III-3-1 Présentation de la molécule C_2H_2	147
III-3-2 Conditions expérimentales	149
III-3-3 Présentation des résultats.....	150
III-4 Application à la bande ν_2 de OCS perturbé par N_2 , Ar et He	162
III-4-1 Présentation de la molécule OCS	162
III-4-2 Conditions expérimentales	163
III-4-3 Présentation des résultats.....	163
III-5 Approche théorique.....	171
III-5-1 Introduction	171
III-5-2 Formalisme d'Anderson-Tsao-Curnutte.....	173
a) Calcul de la fonction d'interruption $S(b, j_2, v_r)$	174
i) Expression de la fonction d'interruption	174
ii) Développement de $S(b, j_2, v_r)$ à l'ordre 2	176
iii) Introduction du caractère complexe de $\tilde{S}_2(b, j_2, v_r)$	178
iiii) Introduction d'un paramètre de coupure (cut-off)	178
b) Calcul de la fonction d'interruption $\tilde{S}_2(b, j_2, v_r)$ dans le formalisme	
Robert-Bonamy	180
c) Expressions des potentiels intermoléculaires.....	181
i) Potentiel à longue distance : formalisme de Buckingham.....	181
ii) Potentiel à longue et à courte distance : formalisme de Tipping et	
Herman.....	184
d) Modélisation de la trajectoire.....	186
e) Calcul explicite de $\Re \tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$	189
i) Contribution de l'interaction électrostatique à $\Re \tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$	191

ii) Contribution de l'interaction de Tipping-Herman	191
f) Calcul explicite de $\Im m \tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$	192
g) Calcul explicite de $\Im m \tilde{S}_1(r_c, j_2, v'_c)$	193
III-6 Interprétation théorique des résultats expérimentaux sur C ₂ H ₂	195
III-6-1 Calcul des élargissements	196
III-6-2 Calcul des déplacements de fréquences	202
III-6-3 Conclusion	209

Bibliographie

Annexes

Introduction

Les raies d'absorption, caractérisées par leur position en fréquence, leur profil, leur demi-largeur à mi-hauteur et leur intensité, sont une manifestation des dynamiques et interactions moléculaires. L'étude approfondie et précise de ces raies permet de connaître la structure des molécules et le potentiel qui décrit leurs interactions.

Le besoin de résoudre les problèmes d'évolution de l'atmosphère terrestre tels que la pollution, l'effet de serre, la destruction de la couche d'ozone, le réchauffement de la terre...etc., a donné à la spectroscopie moléculaire une place très importante dans le monde scientifique. On peut ajouter à ceci l'intérêt précieux que présente cette science pour la connaissance de la composition et l'évolution spatio-temporelle des atmosphères planétaires.

L'étude en laboratoire des profils de raies, dans des conditions expérimentales contrôlées est une étape incontournable pour les applications où la modélisation des absorptions est nécessaire. Notre participation dans l'avancement de ce projet scientifique concerne

⇒ l'étude des formes de raies de HCN mélangé avec HCN, N₂, Ar ou H₂. Cette molécule est présente dans l'atmosphère de Titan, satellite de Saturne, constituée essentiellement de l'azote, et dans les atmosphères des planètes géantes composées essentiellement de l'hydrogène et l'hélium.

⇒ l'étude des déplacements de fréquence induits par pression des transitions de C₂H₂ mélangé avec N₂, Ar, H₂ ou He. Cette molécule a pu être détectée dans les couches de notre atmosphère. Compte tenu de l'intensité et la localisation spectrale ($\approx 13.7 \mu\text{m}$) de la bande ν_5 et de l'augmentation régulière de la concentration de cette molécule, elle pourrait intervenir notablement dans l'évolution du climat futur de notre planète.

⇒ l'étude des déplacements de fréquence induits par pression des transitions de la bande ν_2 de OCS en collision avec N_2 , Ar, ou He. Cette molécule a été détectée dans l'atmosphère de Vénus.

En plus de cet intérêt pratique cette étude permet également de tester la validité des modèles théoriques proposés.

Les études récentes révèlent que le spectromètre à diode laser est l'un des instruments les mieux adaptés à l'étude des profils de raies, ceci grâce à leur haute résolution ($\approx 0.001 \text{ cm}^{-1}$) et leur facilité de mise en œuvre. Le champ d'application de ces spectromètres a été considérablement élargi par l'introduction de systèmes de stabilisation de fréquence.

Ce travail est articulé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, après la présentation du spectromètre, nous présentons le dispositif de stabilisation utilisé et nous discuterons les étapes de la conception de deux étalons Pérot-Fabry utilisés pour stabiliser le laser et effectuer la calibration des spectres. A l'aide d'un estimateur de la densité spectrale de puissance, nous caractérisons les fluctuations statistiques de l'émission laser et nous mettons en évidence la limite de l'utilisation de la boucle de stabilisation.

Le but du deuxième chapitre sera d'analyser le rétrécissement de raie observé dans le cas de HCN, qui est attribué à (a) des collisions avec changement de vitesse et/ou à (b) la dépendance en vitesse de la relaxation. Pour cela nous rappelons les différents modèles qui permettent d'en tenir compte et nous présenterons un modèle simple à collisions douces qui dérive de l'équation de Langevin. Les résultats obtenus pour quelques transitions de HCN perturbé par HCN, N_2 , Ar, ou H_2 seront présentés [Lemaire, Babay et al. 1995]. Nous montrerons que la similitude existant entre les profils issus des différents modèles implique l'indiscernabilité expérimentale entre les processus de rétrécissements.

Le dernier chapitre sera consacré à l'étude des déplacements de fréquence induits par pression dans la bande ν_5 de C_2H_2 et dans la bande ν_2 de OCS. Après présentation de la

technique de mesure utilisée, nous exposerons les résultats expérimentaux. Ceci sera suivi d'un rappel des théories de Anderson-Tsao-Curnutte et de Robert-Bonamy puis par une interprétation théorique des mesures effectuées sur C_2H_2 [Babay et al. 1997].

Chapitre I

*Spectromètre à diode laser stabilisé en fréquence :
fabrication d'étalons Pérot-Fabry et caractérisation
spectrale du bruit de fréquence de la diode laser*

Introduction

Dans notre étude de forme de raie et du déplacement de fréquence induit par pression, nous avons utilisé un spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence disposé de deux façons: une pour l'étude de formes de raie et l'autre pour l'étude du déplacement de fréquence.

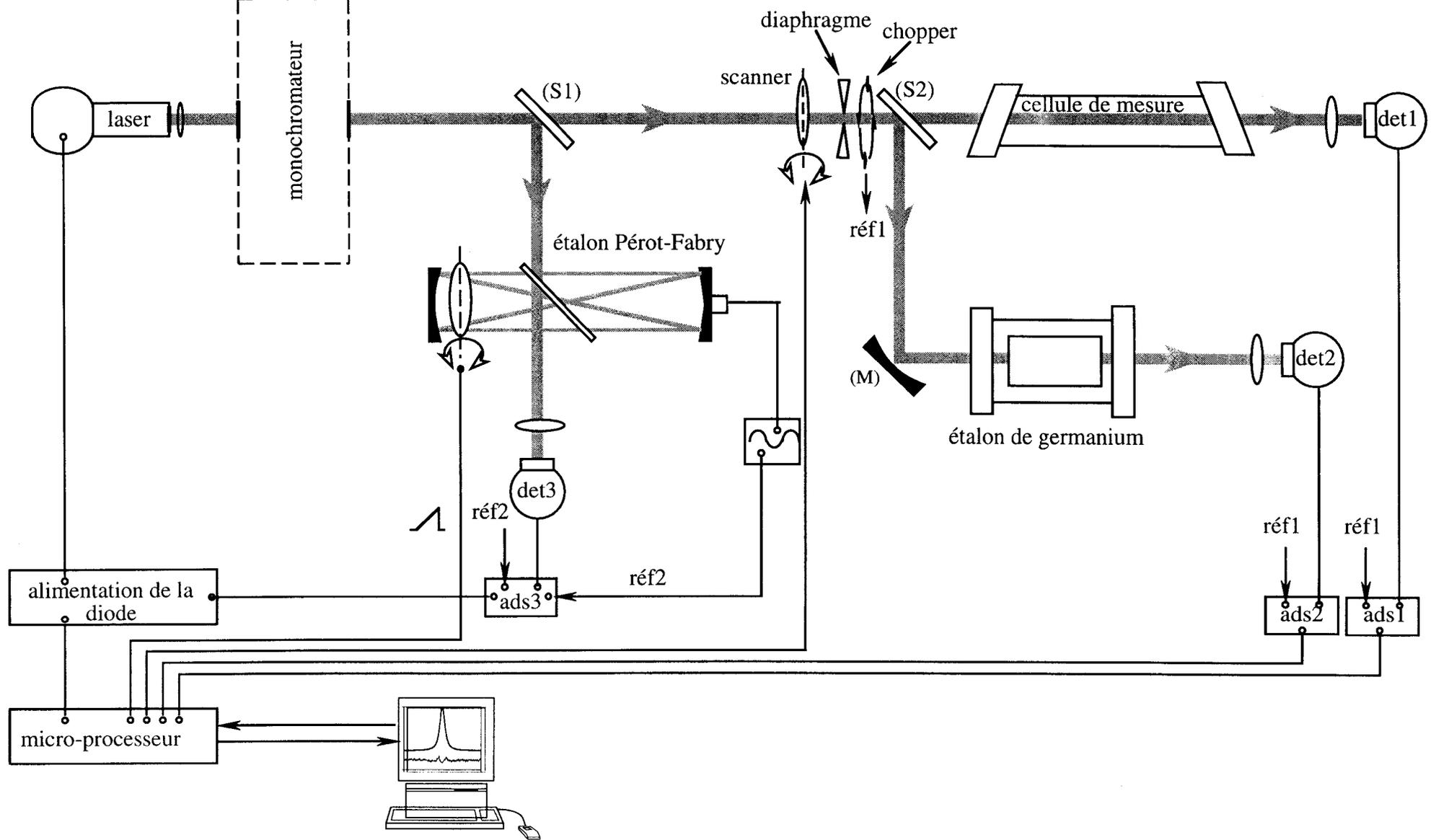
Au cours de la première partie (§ I-1, I-2) de ce chapitre nous décrirons les deux protocoles expérimentaux, nous exposerons les différents éléments principaux du dispositif expérimental en présentant plus en détail les diodes laser. Nous rappellerons le principe de fonctionnement de la boucle de stabilisation en distinguant chacun des deux protocoles. Nous présenterons les différentes étapes de la conception de deux étalons Pérot-Fabry à couplage interne (PFci) en s'inspirant du modèle de Reich et al. [1986] et en apportant quelques modifications que nous discuterons en temps opportun.

La deuxième (§ I-3) partie sera consacrée à une formulation du bruit en fréquence de l'émission laser en adoptant le modèle à saut de fréquence à diffusion de phase de Rutman. Nous montrerons que la densité spectrale en puissance décrit complètement l'émission laser. Nous comparerons ensuite brièvement, le profil de l'émission laser à l'issue de ce modèle avec le profil d'absorption de Galatry adoptant le mouvement Brownien des molécules actives.

En dernier lieu, nous procéderons à une caractérisation des instabilités de fréquence d'émission en utilisant un estimateur très simple de la densité spectrale; nous présenterons la technique que nous avons mise au point pour cette étude, et pour terminer ce chapitre, nous présenterons les spectres d'émission avec la diode libre et stabilisée.

I-1 Présentation du spectromètre à diode laser

Nous présentons sur la figure I.1 le spectromètre à diode laser utilisé pour l'étude de **forme de raie** : le faisceau issu de la diode laser est focalisé à l'entrée d'un monochromateur. A la sortie de ce dernier il est dirigé sur une première lame semi-réfléchissante (séparatrice) en ZnSe qui le divise en deux : une partie réfléchi est dirigée vers un étalon PFci, l'autre envoyée



Spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence adapté à l'étude de forme de raie. (S1), (S2) séparatrices en ZnSe; (M) miroir sphérique; réf1, réf2 références; det1, det2, det3 détecteurs HgCdTe; ads1, ads2, ads3 amplificateurs à détection synchrone

Figure I.1

à travers un modulateur électromécanique (chopper) vers une seconde lame semi-réfléchissante qui renvoie une partie à travers une cellule de mesure où nous mettons le gaz à étudier et l'autre à travers un étalon de Germanium.

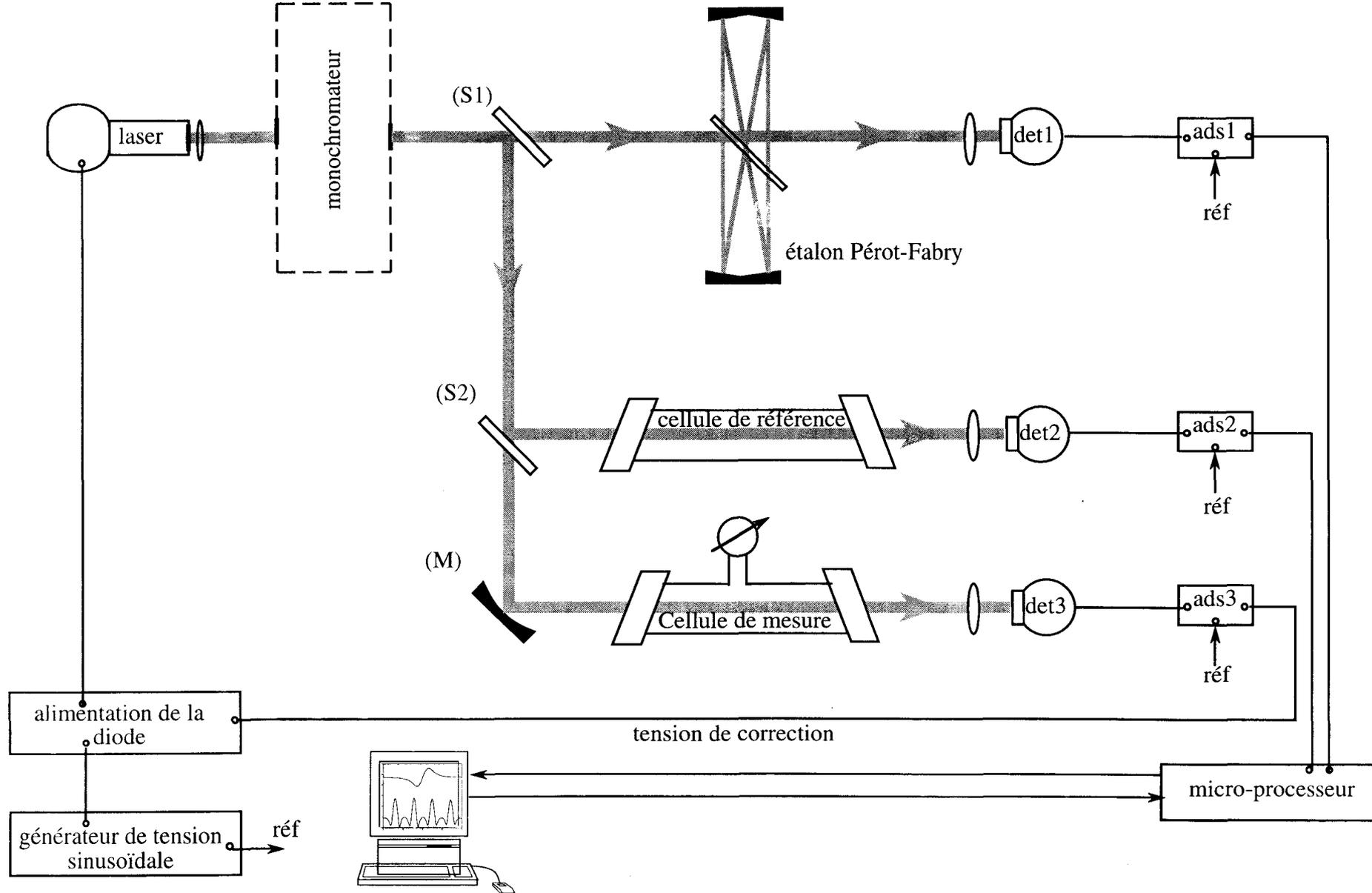
Pour les mesures des **déplacements en fréquence** induits par pression de raies, une autre disposition optique du spectromètre est utilisée (Figure I.2) : à la sortie du monochromateur le faisceau laser est scindé en deux par une séparatrice en ZnSe ; l'un traverse un étalon PFCi, l'autre est envoyé vers une deuxième séparatrice qui le divise en deux: une partie traverse une cellule de référence et l'autre traverse une cellule de mesure où nous mettons le gaz à étudier. Dorénavant, nous appellerons les trois voies, dans le même ordre dans lequel elles viennent d'être citées par : voies de calibration, de référence et de mesure.

Dans les deux dispositifs, chacun des faisceaux, issus des trois voies, est ensuite focalisé sur un détecteur HgCdTe. Après démodulation par un amplificateur à détection synchrone, l'acquisition du signal est assurée par un microprocesseur couplé à un ordinateur HP9000.

I- 1-1 Source de rayonnement : diode laser

En 1962 quatre groupes [Hall et al. 1962; Nathan et al. 1962; Holnyak et al. 1962; Quist et al. 1962] ont annoncé que la puissance électrique peut être convertie efficacement en radiation par l'injection d'un courant dans les jonctions p-n réalisées à partir de l'arsénure, du gallium et du phosphore (GaAs, GaAsP). Ceci a été suivi par une analyse théorique du problème par Dunke [1962], qui a établi la possibilité d'observation d'un effet laser dans les semi-conducteurs. Hall et al. [1962] ont publié l'observation d'une émission stimulée à environ 0.9 μm dans des diodes GaAs fonctionnant à température cryogénique. Ainsi les diodes GaAs seront celles de la première génération des diodes laser. Une autre génération de diodes de composées ternaires ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$) a permis de couvrir la gamme 5-30 μm à des températures inférieures à 100° K [Butler et al. 1966; Preir 1979].

Dans le but d'étendre le fonctionnement des diodes à de faibles longueurs d'onde ($\lambda \leq 5 \mu\text{m}$) et à des températures de fonctionnement plus élevées, une autre génération de diodes a été



Spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence adapté à l'étude de déplacement de fréquence. (S1), (S2) séparatrices en ZnSe; (M) miroir sphérique; réf référence; det1, det2, det3 détecteurs HgCdTe; ads1, ads2, ads3 amplificateurs à détection synchrone

Figure III.1

réalisée à partir de composés quaternaires ($\text{Pb}_{1-x} \text{Eu}_x \text{Se}_y \text{Te}_{1-y}$) [Partin 1983]. Ces diodes fonctionnent aussi bien en mode pulsé qu'en mode continu, à des températures pouvant atteindre 200°K . Leur puissance de sortie, dans le cas d'une émission monomode, peut dépasser 1 milli-watt pour certaines compositions [Partin 1983].

a) Principe de fonctionnement des diodes laser

Les lasers à semi-conducteurs sont traités dans un cadre très différent de celui des lasers atomiques (ioniques, moléculaire...etc.). Les différences de base se résument en deux points:

⇒ Dans les lasers atomiques les atomes actifs sont considérés indépendants si bien que les niveaux d'énergie de transition sont les mêmes pour tous les atomes. L'occupation des niveaux d'énergie est décrite par la théorie de Boltzmann. Dans les semi-conducteurs, chaque niveau d'énergie ne peut être occupé par plus de deux électrons (trous) en obéissant au principe d'exclusion de Pauli. L'occupation des niveaux d'énergie dans ce cas est décrite par la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Donc, à une fréquence donnée, il faut considérer la transition entre deux niveaux qui sont situés dans deux distributions continues de niveaux énergétiques.

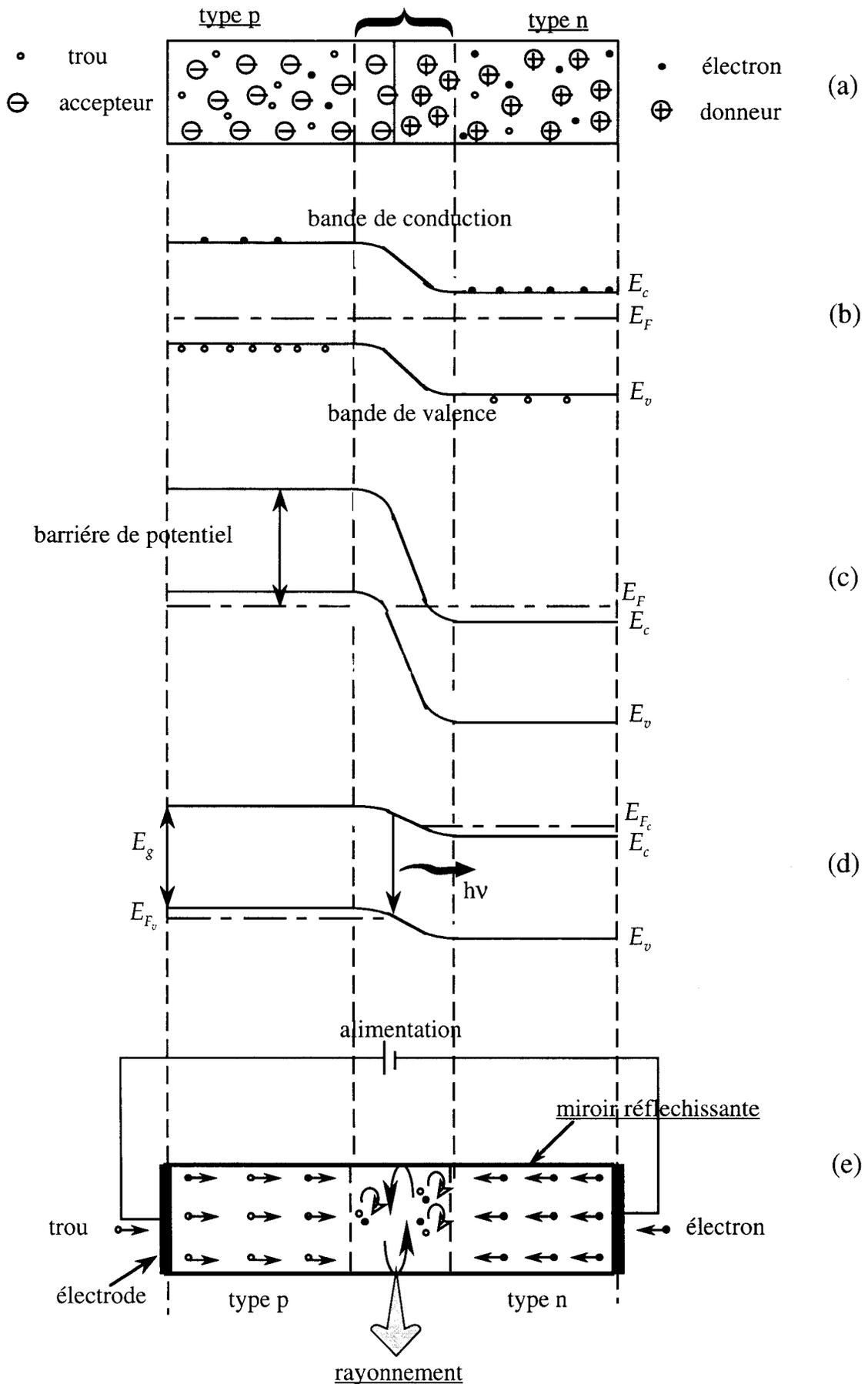
⇒ La deuxième différence concerne le problème de confinement de l'onde électromagnétique dans la jonction. Les caractéristiques spatiales de la radiation sont déterminées par le milieu laser et non pas par la cavité résonante comme c'est le cas des lasers atomiques.

Une diode laser est réalisée à partir d'une jonction p-n de deux semi-conducteurs : un dopé positivement (type p) et l'autre dopé négativement (type n) comme le montre la figure I.3a. La largeur de la jonction appelée aussi zone active dépend du courant d'injection (de polarisation) et de la concentration des porteurs (électrons, trous) dans les régions p et n. Sans courant de polarisation, aucun écoulement de porteurs ne se produit entre les deux régions à cause de la barrière de potentiel établie par la répartition inhomogène des porteurs. A l'équilibre le niveau de Fermi est égal des deux côtés de la jonction (Figure I.3b).

Dans le cas de nos diodes, les semi-conducteurs sont fortement dopés. De ce fait, le niveau de Fermi des électrons est légèrement dans la bande de conduction du côté n, et légèrement dans la bande de valence du côté p (Figure I.3c). Pour qu'il y ait émission d'un rayonnement, on montre qu'il faut satisfaire la condition $E_{F_c} - E_{F_v} > \hbar\omega$ pour la fréquence typique ω [Bernard 1961]

Quand on applique un courant de polarisation supérieur au courant seuil, dans le sens passant, c'est à dire dans le sens n-p, la barrière de potentiel est réduite et l'écart entre E_{F_c} et E_{F_v} se creuse comme le montre la figure I.3d. Ainsi les électrons de la région n et les trous de la région p peuvent circuler plus facilement d'un côté à l'autre. Les deux types de porteurs se retrouvent ensemble dans la zone active, et leur recombinaison donne lieu à un rayonnement d'énergie égale, en première approximation, à l'écart énergétique E_g entre les bandes de conduction et de valence. Afin que ce rayonnement ait les caractéristiques d'un rayonnement laser, deux faces perpendiculaires au plan de la jonction sont clivées formant ainsi une cavité résonante (Figure I.3e). La réflexion sur ces faces est assurée par le fort indice de réfraction des matériaux utilisés. De plus, une des deux faces clivée est traitée pour qu'elle soit fortement réfléchissante.

L'émission de la diode laser dépend de la composition de l'alliage constituant le semi-conducteur [Smith 1966] et de certains paramètres extérieurs tels que le champ magnétique dans lequel est placé la diode [Butler 1966], la pression à laquelle elle est soumise [Besson 1965], sa température et le courant de polarisation. Le processus d'émission laser est obtenu à partir d'une valeur bien déterminée du courant de polarisation. Cette valeur seuil dépend de plusieurs paramètres et, notamment, augmente fortement avec la température, d'où la nécessité de fonctionnement à très basse température (entre 10 et 80 °K).



(a) Représentation schématique d'une jonction p-n ; bande d'énergie pour une jonction en équilibre, (b) faiblement dopée et (c) fortement dopée; (d) apparition d'un photon dans une jonction suffisamment alimentée; (e) coupe dans le plan de la jonction de la diode alimentée.

Figure I.3

b) Système de refroidissement

Les premiers travaux réalisés sur les diodes lasers ont été effectués en utilisant des dewars d'hélium liquide [Butler et al. 1966; Hinkley et Freed 1969]. Ce système ne permettait pas d'explorer toutes les températures de fonctionnement de la diode. En plus, les multiples de cycle de passage entre la température de l'hélium et la température ambiante dégradent souvent les caractéristiques de la diode et réduisent sa durée de vie. L'utilisation d'un cryogénérateur à hélium gazeux associé à des techniques de contrôle de la température a permis d'exploiter une large gamme de la température de fonctionnement de la diode et de la maintenir en permanence à très basse température.

Le système de cryogénération utilisé est constitué d'un compresseur et d'une tête froide contenant un système de détente à deux étages et un doigt froid sur lequel peuvent être montées quatre diodes. Dans les conditions optimums, une double détente de Joule d'hélium très pur permet d'atteindre une température de 12 °K au niveau du doigt froid.

Toutefois, ce système réfrigérant génère un bruit mécanique au rythme du piston qui, malgré les isolations mises au point à cet égard, modifie périodiquement la pression à laquelle est soumise la diode causant ainsi un élargissement du profil de l'émission laser. Le bruit mécanique est transmis à la diode par deux voies : une directe à travers le doigt froid qui est solidaire à la chambre de détente et l'autre externe à travers le banc optique.

Modèle utilisé:

Dans le modèle que nous utilisons, le transfert par voie directe a été minimisé par l'utilisation [Jennings et Hillman 1977] d'une tresse souple en cuivre assurant la conduction thermique (Figure I.5). Le transfert des vibrations par voie externe est réduit en fixant l'enceinte sur le banc optique par l'intermédiaire d'amortisseurs comme le montre la figure I.6. Il s'agit de l'un des premiers modèles commercialisés par Spectra-Physics (modèle 8291-6).

Malgré ces précautions un bruit mécanique, gênant, subsiste toujours. De ce fait, d'autres améliorations ont été apportées récemment notamment par l'équipe de Winnewisser [Anselm et al. 1993]. Nous allons revenir sur ce sujet plus loin (§ II-2).

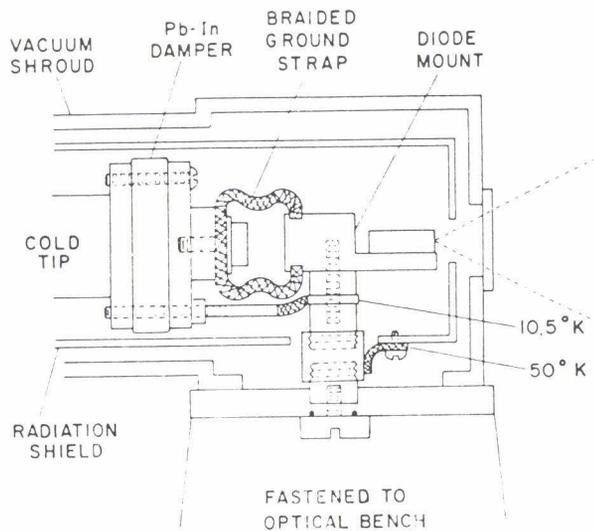
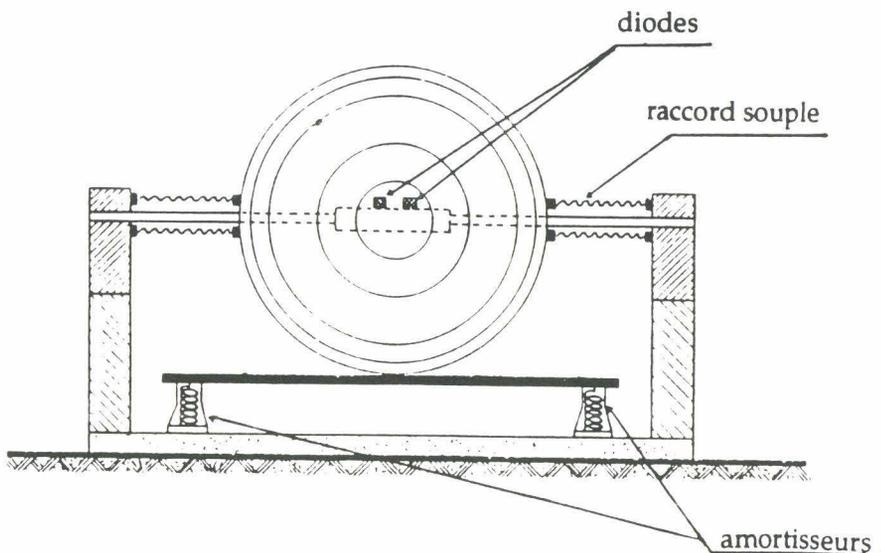


Schéma détaillé de la tête froide équipée d'une isolation mécanique évitant le transfert direct du bruit (d'après Jennings^(a) et Hillman [1978])

Figure I.5



Vue de face de la tête froide montée sur des amortisseurs qui limitent le transfert du bruit par le banc optique

Figure I.6

c) Système de contrôle de la fréquence

L'utilisation aisée des diodes laser dans la spectroscopie à haute résolution est rendue possible par les systèmes de cryogénie associés à une technique précise de contrôle de la température. Cette technique facilement contrôlable a permis d'accorder l'émission de la diode sur une large gamme de fréquence.

Une fois la température minimale (12 °K) atteinte, un module électronique de contrôle de la température permet, en injectant un courant à travers une résistance en contact avec le doigt froid, de le réchauffer jusqu'à la température choisie entre 12 °K et 80 °K. Cette température est stabilisée à l'aide d'une boucle d'asservissement. Ainsi la stabilité garantie par le constructeur est de l'ordre du milli-Kelvin par heure. Le facteur de conversion fréquence/température étant de l'ordre de 0.25 à 1 $\text{cm}^{-1}/^{\circ}\text{K}$. Ce module rend possible l'accord grossier de la fréquence d'émission.

A l'aide d'un autre module électronique on peut faire varier d'une façon continue le courant de polarisation entre 0 et 2 A permettant ainsi un réglage fin de la fréquence d'émission sur environ 1 cm^{-1} . Le facteur de conversion fréquence/courant varie selon la diode de $6 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$. Le courant peut être modulé jusqu'à une fréquence de 10 kHz. Ce module rend possible un balayage automatique sur 1 cm^{-1} , une modulation rapide et une stabilisation fréquentielle de l'émission que l'on détaillera au cours de ce chapitre.

Le laboratoire vient d'être équipé d'un nouveau dewar refroidi à l'azote liquide et d'un ensemble de diodes adéquates. Les diodes ont une plus forte puissance de sortie mais ne peuvent émettre qu'à des longueurs d'onde supérieures à 12 μm . Grâce à ce système de refroidissement, les diodes ont une grande stabilité de fréquence.

d) Performances des diodes lasers

Les diodes lasers, actuellement disponibles sur le marché, couvrent un large domaine de longueur d'onde variant de 3 μm ($\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$) à 30 μm ($\approx 300 \text{ cm}^{-1}$). Leur émission peut être balayée facilement, par modes discontinus, sur une gamme de 50 à 200 cm^{-1} .

Les caractéristiques de l'émission laser changent considérablement selon la diode, la température de la jonction, le courant de polarisation et selon la technique de refroidissement utilisée. Une étude par une technique de battements hétérodyne réalisée sur une diode laser montée sur un dewar d'hélium liquide [Hinkley et Freed 1969] donne une largeur à mi-hauteur d'émission de 54 kHz. Des études réalisées sur des diodes refroidies à l'aide d'un cryogénérateur [Jennings^(b) et Hillman 1977; Reid et Mc Kellar 1978; Takami 1979; Worchesky et al. 1980; Steinberg 1979; Reid et al. 1982; Lundqvist et al. 1982] annoncent des largeurs comprises entre 0.6 et 500 MHz.

Comparée à d'autres lasers à solide ou à gaz, tel que le laser à CO₂, la diode laser est caractérisée par une très grande accordabilité et la remarquable capacité de moduler rapidement l'émission en changeant simplement le courant de polarisation. Pour un mode, la puissance de sortie peut varier de 0,01 à 1 milli-watt. Les propriétés uniques de la diode laser ont permis de développer un grand nombre d'applications. Depuis le début des années 80 on peut citer :

- Les systèmes de communication optique [Gordon 1982].
- Le contrôle de gaz polluant l'atmosphère [Webster 1984].
- La détection d'isotopes rares [Labie 1981].
- La détection de radicaux [Hirotra 1985] et d'ions moléculaires [Gudman et al. 1984; Davies et al. 1985].
- L'étude cinématique de radicaux [Kanamori et al. 1985].
- L'étude de la relaxation et de l'intensité [Valentin et al. 1987; Lambot et al. 1989].

I- 1-2 Dispositif optique

L'émission de la diode laser est généralement multimode même pour une valeur définie du courant de polarisation. Pour les applications spectroscopiques un monochromateur est nécessaire afin d'éliminer les modes inutiles.

a) Monochromateur

Étant donné la faible dimension de la jonction, la diode émet un faisceau fortement divergent. Une lentille placée à la sortie de la diode (Figure I.7) permet de collimater le faisceau. La lentille est montée sur une platine micrométrique à trois degrés de liberté. La position de la lentille est réglée de sorte que le faisceau soit focalisé au centre de la fente d'entrée du monochromateur. La tête froide est montée sur un translateur qui permet le positionnement de la diode choisie parmi les quatres.

Le monochromateur que nous utiliserons est de type Czerny-Turner de résolution égale à 0.2 cm^{-1} . Il est constitué de deux miroirs concaves de distance focale égale à 650 mm et d'un réseau de 75 traits/mm et de surface utile égale à $102 \times 102 \text{ mm}^2$ taillé pour une longueur d'onde de miroitement de $12 \text{ }\mu\text{m}$. Le monochromateur permet de balayer la gamme de fréquence $600 \text{ cm}^{-1} - 1320 \text{ cm}^{-1}$ par rotation du réseau.

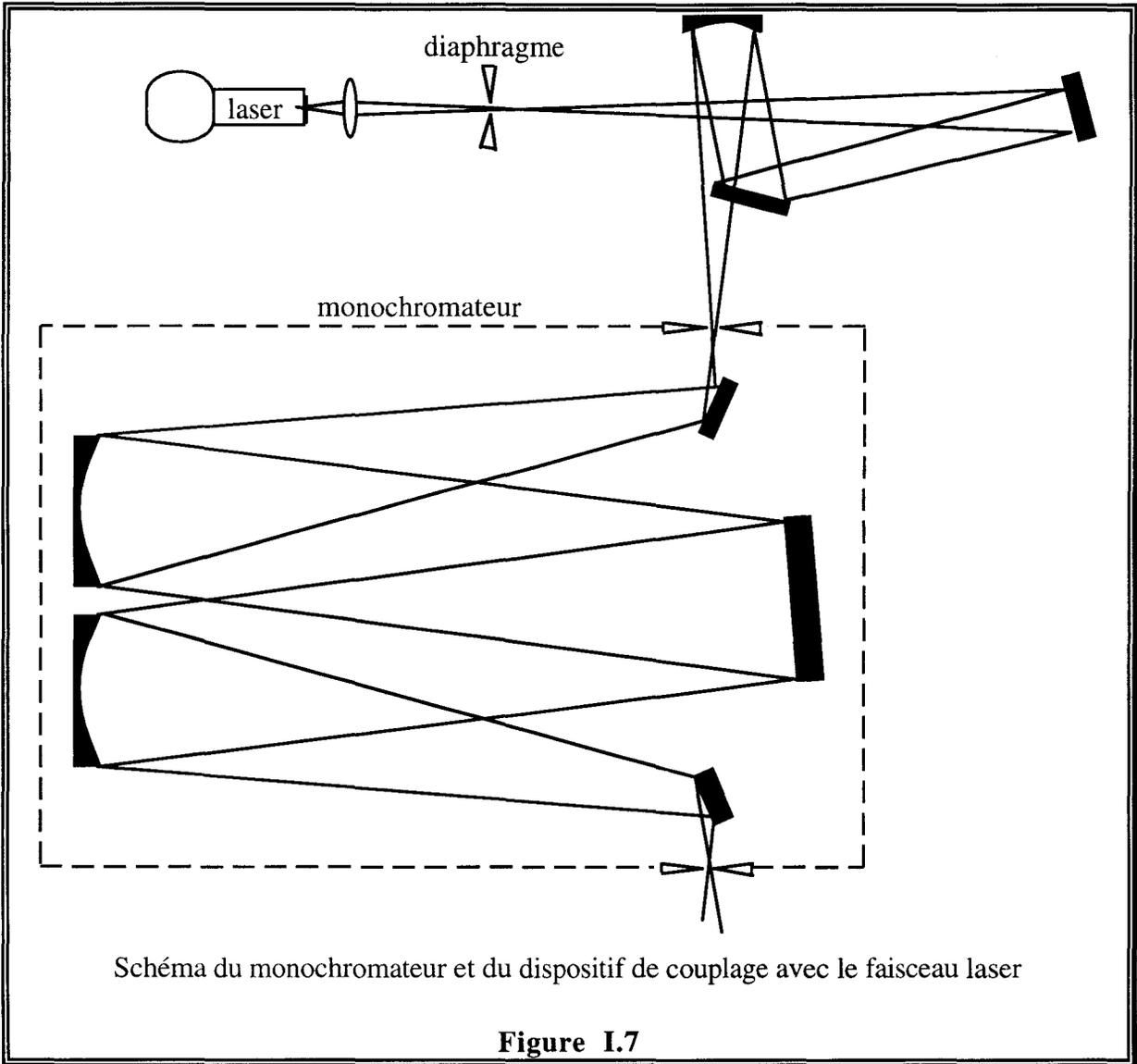
Dans les deux protocoles expérimentaux le faisceau à la sortie est partagé entre trois voies qui sont :

⇒ Montage de mesure de déplacements de fréquence induits par pression :

- > Une voie de mesure contenant le gaz à étudier à pression variable.
- > Une voie de référence contenant le gaz étudié à pression fixe.
- > Une voie de calibration contenant un étalon PFci.

⇒ Montage d'étude de formes de raie:

- > Une voie de mesure contenant le gaz à étudier.
- > Une voie de calibration contenant un étalon de germanium.
- > Une voie de stabilisation contenant un étalon PFci.



b) Voies de mesure et de référence

La cellule d'absorption est une cellule constituée d'un tube de cuivre fermé à ses extrémités par des fenêtres en ZnSe légèrement inclinées afin d'éviter les interférences. Selon le gaz et la raie étudiés, on utilise une cellule de longueur 4, 40 ou 50 cm. Le système de pompage comprend une pompe à diffusion Edwards 63-135 de débit 135 ℓ/s couplée à une pompe à palettes Alcatel Cit 2010 de débit d'environ 15 m^3/hr . La mesure de pression est faite par une jauge de pression différentielle de type MKS Baratron fonctionnant entre 0 et 100 Torr. La précision annoncée sur la mesure est de 0.1 %.

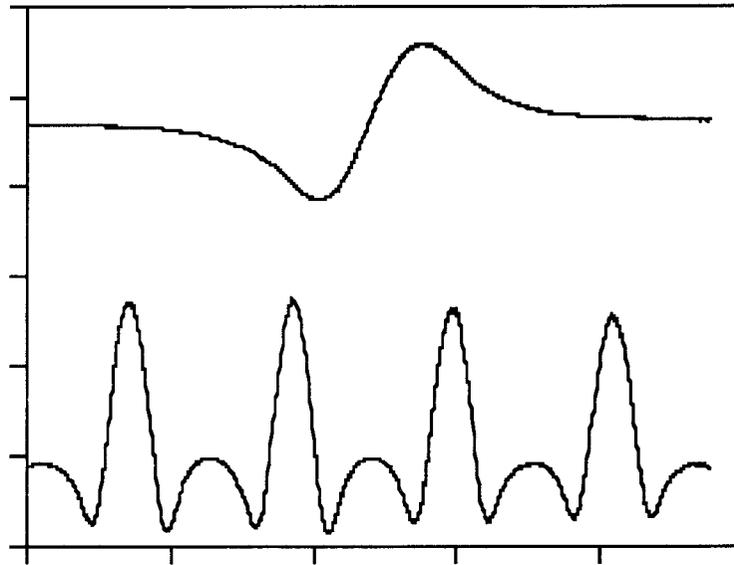
La voie de référence contient une cellule de verre de 22 cm de longueur remplie par l'échantillon à pression fixe.

c) Voie de calibration

Dans la mesure où la position de la raie est déjà connue avec précision, la calibration en fréquence des spectres enregistrés dans nos expériences consiste à enregistrer, en même temps que le spectre étudié, le spectre des franges issues d'un étalon dont on connaît l'intervalle spectral libre (Figure I.8).

Comme moyen de calibration nous utilisons les modes de résonance (franges d'interférence) d'un étalon de germanium ou d'un étalon Pérot-Fabry à couplage interne (PFci) [Reddy et al. 1979; Jennings 1984]. La qualité de ces étalons est caractérisée par :

- La finesse définie comme étant le rapport de l'intervalle spectral libre (interfrange) et la largeur totale à mi-hauteur des franges.
- Le contraste du faisceau transmis défini comme étant la différence entre le maximum et le minimum d'intensité transmise divisé par l'intensité incidente.
- La stabilité absolue et relative des positions des franges.



Calibration en fréquence d'une raie de C_2H_2 à l'aide des franges, enregistrées en dérivée seconde, d'un étalon PFCi

Figure I.8

⇒ Étalon de germanium:

Il s'agit d'un interféromètre constitué d'un barreau de longueur $l = 7.5$ cm, dont les propriétés optiques sont reportées sur le tableau I.1. Son fort indice de réfraction lui donne naturellement un coefficient de réflexion $R \cong 0.36$ suffisant pour en faire une cavité résonante. Son interfrange $\Delta\nu = \frac{c}{2nl}$ est de l'ordre de 500 MHz. Sa finesse est estimée à 2.7.

Coefficient de transmission	0.77
Coefficient de dilatation thermique	$5.6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$
Indice de réfraction	4.00
Variation relative de l'indice	$277 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$

Propriétés optiques du Germanium à $10.6 \mu m$ à $25^{\circ}C$

Tableau I.1

Pour mesurer des grandeurs physiques généralement faibles tels que le rétrécissement de raie ou le déplacement de fréquence, il est nécessaire de connaître avec précision

l'interfrange et de contrôler sa stabilité dans le temps. Cependant, une fluctuation de la température induit des variations de la longueur et l'indice de réfraction de la cavité et donc une variation de l'interfrange. Pour cela le barreau est placé à l'intérieur d'un cylindre de cuivre dont la température est régulée au dixième de degré. Ceci donne une stabilité meilleure que $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, soit le dixième de l'interfrange.

Des tests [Lemaire 1995] ont montré qu'à l'échelle d'une heure, la dérive peut atteindre $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Cette stabilité est suffisante pour l'étude de forme de raie, par contre elle reste insuffisante pour les mesures de déplacements de fréquence induits par pression qui sont de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ ($\approx 10 \text{ kHz}$) dans certains cas. Cet étalon a été abandonné dans l'étude des déplacements de fréquence. Il a été remplacé par un étalon PFci que nous avons fabriqué au laboratoire et dont la description et les propriétés optiques seront présentées ici. Les étapes de sa conception seront discutées dans la partie I-2 de ce chapitre.

⇒ Étalon PFci passif :

La nomination "*passif*" vient du fait que cet étalon n'interagit pas avec le reste du spectromètre. Quand l'étalon sera utilisé dans la boucle d'asservissement, il sera considéré comme un élément "*actif*".

La cavité est un résonateur à couplage interne constitué de deux miroirs sphériques dorés de même rayon de courbure, montés l'un en face de l'autre à distance égale au rayon de courbure des miroirs. Le couplage est assuré par une séparatrice en bromure de potassium (KBr) qui a été choisie pour sa large gamme de transparence (3-20 μm). Elle est placée entre les deux miroirs à 45° de l'axe de la cavité. L'ensemble est enfermé dans une enceinte cylindrique étanche sous atmosphère d'azote à une pression de 1 atmosphère. Les fenêtres d'entrée et de sortie sont en KBr. C'est un matériau hygroscopique qu'il est nécessaire de chauffer en permanence pour éviter la condensation de la vapeur d'eau. Les propriétés optiques de la cavité sont regroupées dans le tableau I.2.

Gamme de transparence de la séparatrice	3-20 μm
Longueur de la cavité	25 cm
Rayon de courbure des miroirs	25 cm
Coefficient de transmission de la séparatrice	0.9
Intervalle spectral libre	≈ 300 MHz

Propriétés optiques de l'étalon PFci

Tableau I.2

I-1-3 Systèmes de détection, de modulation et d'acquisition des données

a) Système de détection

Les figures I.1 et I.2 montrent que chacun des faisceaux des trois voies est focalisé à l'aide d'une lentille ZnSe de distance focale de 50 mm sur un détecteur HgCdTe refroidis à l'azote liquide. Le laboratoire est équipé de deux types de détecteurs couvrant la plage spectrale entre 8 μm et 14 μm , qui sont :

⇒ Les détecteurs photoconducteurs:

Ils se comportent comme une résistance dont la valeur augmente avec l'éclairement reçu. Pour détecter cette variation de résistance, le composant est polarisé par un courant. Les modèles dont nous disposons exigent des courants de polarisation supérieurs à 10 mA. Les caractéristiques de ces détecteurs sont regroupées dans le tableau I.3.

Bande de détection	≈ 2.5 à $18.5 \mu\text{m}$
Surface sensible	$250 \times 250 \mu\text{m}$
Angle de vue	60°
Température de fonctionnement	azote liquide
Délectivité D^*	$> 20 \cdot 10^9 \text{ (cm Hz}^{0.5}/\text{W)}$

Caractéristiques des détecteurs photoconducteurs que nous utilisons

Tableau I.3

\Rightarrow Les détecteurs photovoltaïques:

Ils sont caractérisés par une bande d'énergie de la photodiode qui varie lorsque celle-ci est éclairée, d'où génération de tension. Les caractéristiques de ces détecteurs sont données dans le tableau I.4.

Bande de détection	≈ 2.5 à $15.5 \mu\text{m}$
Surface sensible	$250 \times 250 \mu\text{m}$ ou $500 \mu\text{m}$ de diamètre
Angle de vue	60°
Température de fonctionnement	azote liquide
Délectivité D^* pour $\lambda = 10,6 \text{ mm}$	$> 1.5 \cdot 10^{10} \text{ (cm Hz}^{0.5}/\text{W)}$

Caractéristiques des détecteurs photoconducteurs que nous utilisons

Tableau I.4

b) Système de modulation

Afin d'éliminer le bruit à basse fréquence d'une part, et de permettre la détection synchrone d'autre part, nous procédons à une modulation qui permet de transposer, dans l'espace des fréquences, les signaux vers les hautes fréquences où il y a moins de bruit. Deux types de modulation ont été utilisés :

⇒ Modulation de la puissance et de la longueur du PFci:

Dans le dispositif d'étude de forme de raie, les signaux issus des voies de mesure et de calibration sont modulés de la même façon par un modulateur électromécanique (modèle SCITEC 300 CD PSI) à une fréquence de 2.5 kHz. Le signal destiné à la stabilisation est modulé à l'aide d'une céramique piézo-électrique (voir § I-2),

⇒ Modulation de la fréquence du laser :

L'étude des déplacements de fréquence exige la détection des raies en dérivée première en fonction de la fréquence. Ainsi il est nécessaire de procéder à une modulation de la fréquence. Les trois signaux des voies de mesures de référence et de calibration sont modulés à une fréquence de 20 kHz par modulation du courant de polarisation de la diode laser.

A la sortie du détecteur, chacun des signaux est amplifié par un amplificateur à bas bruit puis démodulé à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone.

c) Acquisition et traitement des données

Dans le but de pouvoir visualiser les données, les enregistrer et traiter les résultats, le spectromètre est interfacé à un ordinateur (Hewlett Pakard HP9000) par l'intermédiaire d'un microprocesseur qui permet de piloter en fréquence l'émission de la diode laser et qui offre la possibilité d'enregistrer simultanément trois signaux.

Le pilotage en fréquence peut se faire de deux façons différentes. La première consiste à introduire dans le module de contrôle du courant de polarisation de la diode une rampe de courant incrémentée de résolution minimale de 6 μ A, soit un pas en fréquence d'environ 0.18 MHz. L'incrément utilisé généralement est de 2 à 5 fois la résolution minimale. La deuxième utilise la boucle de stabilisation (voir § I-2) de la fréquence de l'émission laser. Dans ce travail nous avons utilisé les deux méthodes de balayage : la première pour les mesures des déplacements de fréquence et la seconde pour l'étude de formes de raies.

L'acquisition des données se déroule en plusieurs étapes résumées dans le schéma synoptique donné par la figure I.9 : le microprocesseur est d'abord initialisé en remettant à zéro sa mémoire à l'aide d'un système de clés synchronisées au programme du microprocesseur. La première donnée, transmise au microprocesseur via l'ordinateur, concerne les courants de polarisations minimales et maximales fixant l'excursion en fréquence à exploiter. Cette excursion doit être assez large pour enregistrer un nombre suffisant de franges. Ce balayage est incrémenté par un pas en fréquence choisi comme un multiple de la résolution minimale. On choisit ensuite le délai entre deux échantillons successifs de façon à ce que le temps de passage sur la raie soit assez grand par rapport à la constante de temps de l'amplificateur à détection synchrone, afin d'éviter les déformations de raies. Dans le cas d'un balayage rapide (une dizaine de secondes), ce qui était le cas dans les mesures des déplacements de fréquence, l'acquisition est la moyenne d'un nombre n de passages sur la raie pour améliorer le rapport signal sur bruit. Le programme d'acquisition offre la possibilité de choisir entre trois façon de procéder : soit par un balayage simple, en aller (en fréquence croissante) et retour (en fréquence décroissante) ou encore en dents de scie. On utilise habituellement des acquisitions en aller et retour. Ce mode de balayage nous donne l'opportunité de bien choisir les constantes de temps utilisées.

A cause de multiples raisons telles que les phénomènes d'inerties mécaniques du scanner et thermique du doigt froid, et même après un choix optimum des constantes du temps, on observe un écart non linéaire entre les courbes enregistrées en fréquences croissante et décroissante. Pour s'affranchir de ce problème, une technique de linéarisation est utilisée. Elle consiste à rechercher l'écart en fréquence entre les deux courbes enregistrés en fréquence croissante et décroissante. Cette courbe théorique donne la fonction d'écart en chaque point et permet de superposer les deux enregistrements [Petitprez 1991].

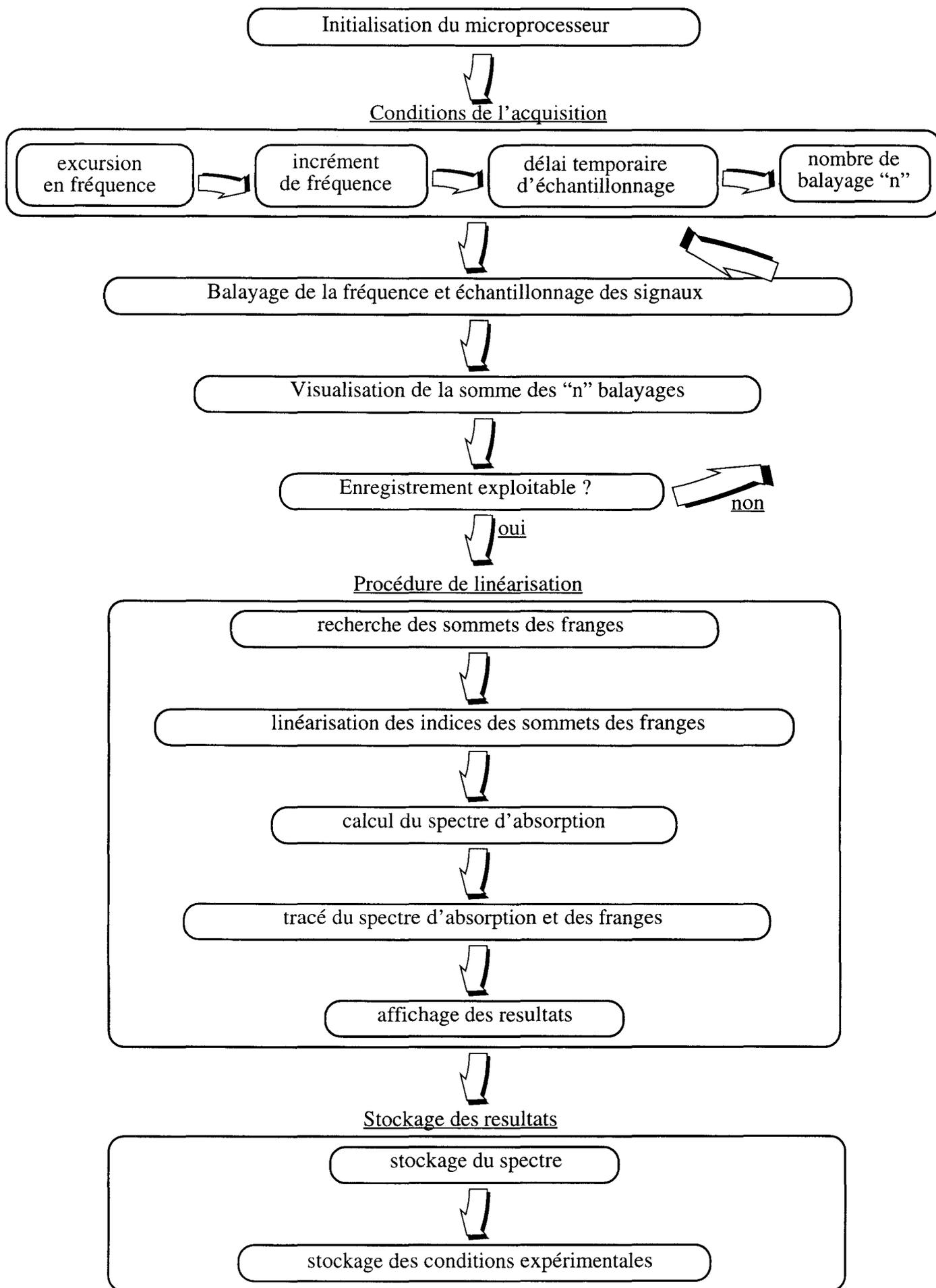


Schéma synoptique du programme d'acquisition

Figure I.9

I-2 Stabilisation en fréquence de l'émission de la diode laser et fabrication d'étalons Pérot-Fabry à couplage interne

L'application de la diode laser dans la spectroscopie à haute résolution nécessite une reproductibilité et une bonne qualité de l'émission laser. Toutefois, plusieurs facteurs et principalement les perturbations dues aux chocs du piston du système de refroidissement, dégradent cette qualité d'émission. Plusieurs dispositifs ont été réalisés dans le but de minimiser ou d'éviter les fluctuations de fréquence dues aux chocs du piston.

L'équipe Winnewisser [Anselm et al. 1993] a abordé le problème d'une façon directe en améliorant l'isolation mécanique du système de refroidissement : le support de la diode est directement fixé au banc optique. Le contact thermique est assuré par deux ressorts couplés par une masse pour éviter le transfert des vibrations.

Sams et Freed [1987] ont procédé astucieusement pour éviter le bruit mécanique. Ils ont développé une technique d'enregistrement synchronisée sur le mouvement du piston. Elle permet de procéder à l'acquisition pendant la phase silencieuse du cycle (environ 40 ms).

Une solution radicale pour s'affranchir du problème est d'utiliser un dewar à azote liquide [Werle et al. 1989] ou un dewar à hélium liquide dont le coût est très élevé. Ces systèmes sont associés aussi à des modules de contrôle de la température et sont équipés de dewar qui permet de maintenir les diodes à froid pendant une durée d'environ une semaine.

Une autre méthode utilisée pour réduire l'effet de ces fluctuations est de stabiliser l'émission de la diode à l'aide d'une boucle d'asservissement. Le concept de la stabilisation de la diode laser consiste à comparer sa fréquence avec celle d'une référence. Ainsi le signal d'erreur entre les deux fréquences est converti en un signal électrique qui est réintroduit dans l'alimentation laser.

Il existe plusieurs méthodes de stabilisation, la plupart utilise un interféromètre Pérot-Fabry à cause de la simplicité de son utilisation et de sa large bande spectrale d'accord. Bykovskii [1970] a été le premier à utiliser l'étalon PF dans la stabilisation d'une diode laser.

Coulombe et Pine [1979] ont utilisé cette méthode pour réduire les fluctuations et les dérives des lasers à colorant. Cette méthode, appliquée pour la première fois aux diodes laser à 10 μm par Reich et al [1986], a été mise au point au laboratoire par Raynaud [1992] et Lemaire [1993].

I-2-1 Principe de la stabilisation

La figure I.10 représente le dispositif de stabilisation utilisant un étalon PFCi dont la modulation de la longueur du trajet optique est assurée par une céramique piézo-électrique permettant d'obtenir la dérivée première du signal de modes de résonance.

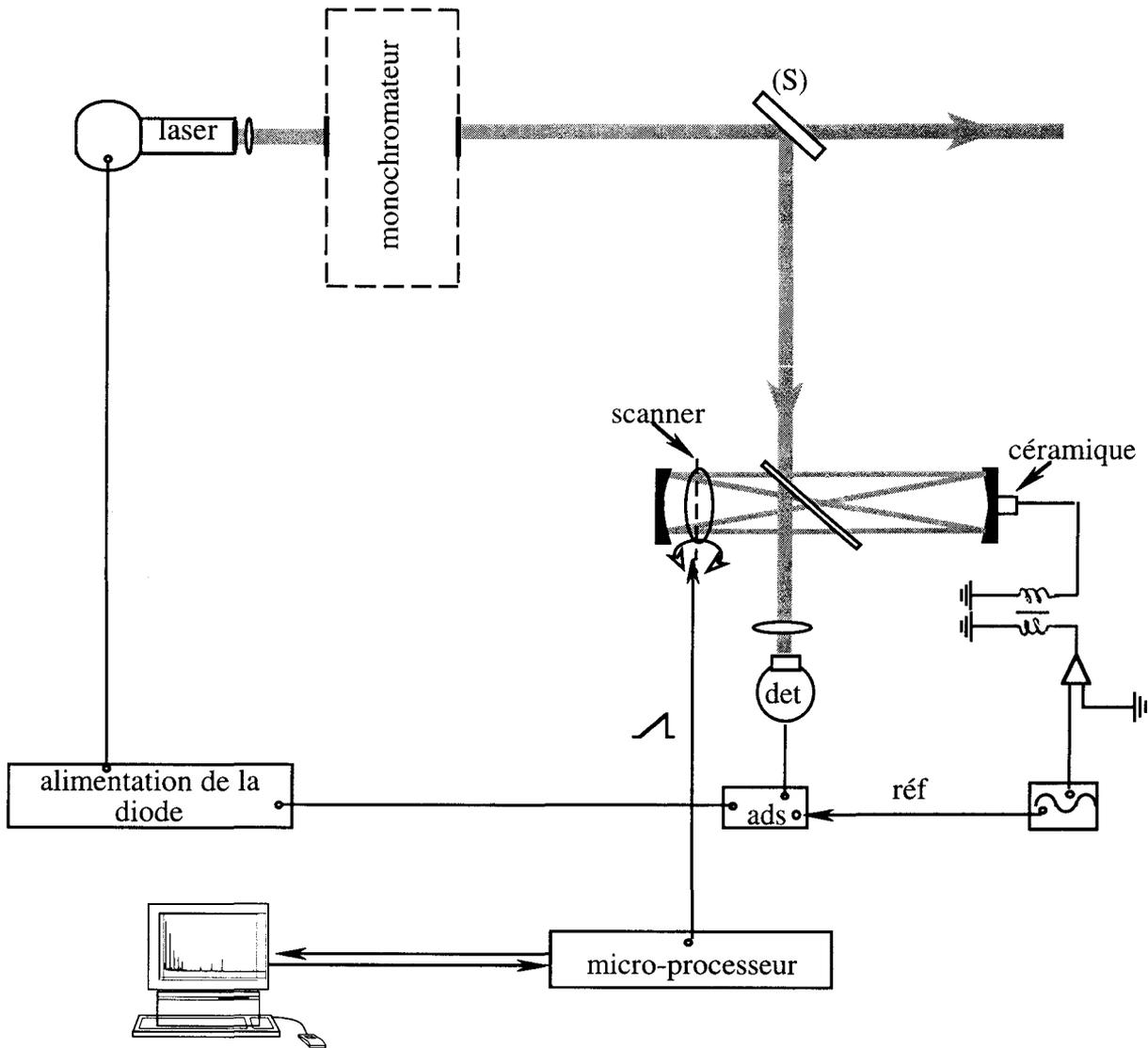
Au voisinage du sommet d'un mode de résonance la fonction de transmission de l'étalon et sa dérivée première sont, avec une bonne approximation, données par [Ikegami et al. 1995].

$$T(v_0) = T_{max} \quad (\text{I.1})$$

$$T'(v_0) = T_{max} \left[\frac{-8(v_0 - v_m)}{(\Delta v / F^*)^2} \right] \quad (\text{I.2})$$

où v_0 est la fréquence de l'émission laser, v_m est la fréquence du sommet de la transmission du mode de résonance, T_{max} est le maximum de transmission, $T'(v_0)$ représente la dérivée première de la transmission à la fréquence v_0 , Δv est l'intervalle spectral libre, et F^* est la finesse des modes de résonance. La fonction dérivée tend vers zéro quand v_0 tend vers v_m et a un signe qui dépend de $(v_0 - v_m)$. La tension d'erreur correspondante est convertie en courant qui, injecté dans la diode, compense le décalage de la fréquence d'émission v_0 par rapport à la fréquence de sommet v_m . Il s'agit d'une boucle de stabilisation.

La stabilisation de la fréquence laser sur un étalon PFCi rend possible le balayage en fréquence à l'aide d'un scanner. En effet, une lame portée par le scanner est placée entre les deux miroirs de l'étalon. En appliquant une rampe de tension croissante à ce scanner, la lame subit une rotation qui change la longueur du trajet optique causant ainsi un défilement des modes de résonance. Le laser, étant verrouillé sur l'un de ces modes, suit ce déplacement entraînant ainsi un balayage de la fréquence laser.



Dispositif de la boucle de stabilisation

Figure I.10

La même méthode peut être utilisée pour stabiliser le laser sur le sommet d'une raie. Pour cela il faut moduler la fréquence du laser afin d'obtenir un signal d'erreur. Cette méthode a été utilisée pour les mesures de déplacements de fréquences de raies.

I-2-2 Fabrication d'étalons Pérot-Fabry à couplage interne (PFci)

Afin de rendre autonome notre spectromètre, il nous fallait deux cavités Pérot-Fabry : une "passive" qui sert pour la calibration et l'autre "active" qui sert pour la stabilisation. Pour cela, et pour des raisons de coût, nous avons construit deux étalons PFci au laboratoire en s'inspirant du modèle de Reich et al. [1986], commercialisé par Spectra Physics. Lors de la conception, nous avons pris soin d'améliorer la finesse des modes de résonance de la cavité par rapport à celle du modèle commercial, et de rendre possible une modulation rapide de la longueur du trajet optique.

a) Dispositif optique de la cavité PFci

La figure I.11 représente une cavité PFci. Pour bien comprendre le principe de couplage entre la cavité confocale et le reste du spectromètre, les dimensions ne sont pas respectées et les angles des faisceaux sont exagérés. Par l'intermédiaire d'une séparatrice, une partie du faisceau incident I_0 est couplée au résonateur au point A. L'intensité transmise par la cavité est donnée par [Reich et al. 1986]

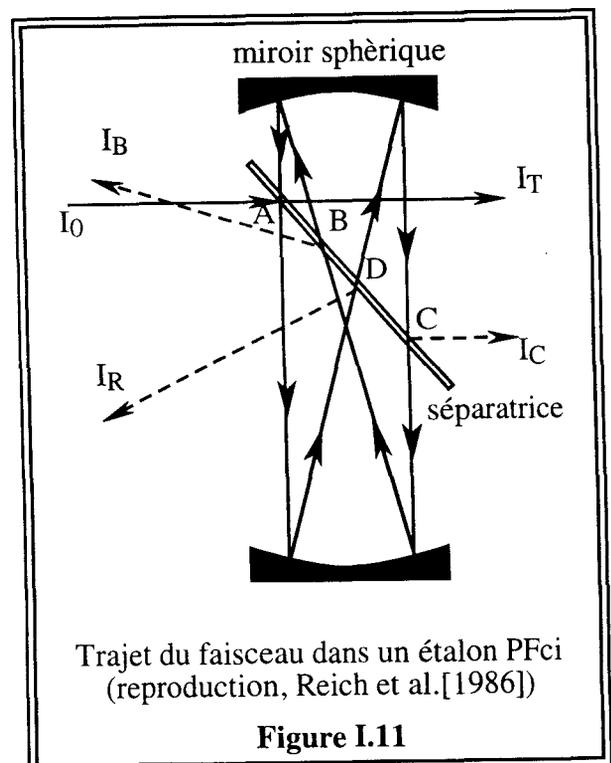
$$I_T = I_C - \frac{I_B}{1 + f \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad (\text{I.3})$$

Les pertes sont données par :

$$I_R = \frac{I_A}{1 + f \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad (\text{I.4})$$

$$I_C = I_0(t^2 + 2rt) \quad (\text{I.5})$$

$$I_B = I_0 \frac{2rt \left[1 - \left(1 + \frac{2r}{t} \right) (R^2 t^4)^2 \right]}{(1 - R^2 t^4)^2} \quad (\text{I.6})$$



avec

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

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} 4\ell_0 \quad (\text{I.8})$$

$$I_A = I_0 \frac{Rr^2}{(1 - R^2t^4)^2} \quad (\text{I.9})$$

φ est le déphasage entre deux faisceaux successifs dans la cavité, t et r (T et R) sont respectivement les coefficients de transmission et de réflexion de la séparatrice (des miroirs).

En supposant que le champ à l'intérieur de la cavité est décrit par un ensemble d'ondes planes se propageant le long de l'axe de la cavité, la condition de résonance s'écrit sous la forme :

$$\nu_q = \frac{qc}{4\ell_0 n} \quad (\text{I.10})$$

où ν_q est la fréquence de l'onde dans le milieu de la cavité à la résonance, q est un entier et n est l'indice de réfraction du milieu qui remplit la cavité. La condition (I.8) signifie que le déphasage d'une onde qui a effectué un aller-retour est multiple de 2π . L'interfrange $\Delta\nu$, défini comme étant l'écart en fréquence entre deux modes de résonance successifs de la cavité, s'écrit

$$\Delta\nu = \frac{c}{4\ell_0 n} \quad (\text{I.11})$$

Comme nous l'avons signalé auparavant, la qualité optique de l'interféromètre est définie par: la finesse, le contraste et la stabilité en fréquence des franges.

⇒ Finesse :

La finesse est définie par le rapport de l'interfrange et la pleine largeur à mi-hauteur d'un mode de résonance. On montre [Reich et al. 1986] que la finesse F^* s'écrit :

$$F^* = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\arcsin \left[\frac{1}{(2+f)^{1/2}} \right]} \quad (\text{I.12})$$

En considérant des miroirs de coefficient de réflexion égal à 0.95, Reich a montré que la valeur maximum de la finesse $F_{max}^* = 5.75$ est obtenue pour un coefficient $t = 0.9$ de la lame de couplage. Avec nos éléments optiques, nous avons obtenu une finesse d'environ 5.5.

⇒ Contraste :

Le contraste du faisceau transmis K_T (réfléchi K_R) est défini comme étant la différence entre le maximum et le minimum d'intensité transmise (réfléchi) divisée par l'intensité incidente :

$$K_T = \frac{I_B}{I_0} \frac{1}{1+1/f} \quad (\text{I.13})$$

$$K_R = \frac{I_A}{I_0} \frac{1}{1+1/f} \quad (\text{I.14})$$

En considérant $R = 0.95$ et $t = 0.9$, Reich trouve que le contraste du faisceau transmis K_T vaut 0.57. Dans notre cas, il vaut environ 0.5.

⇒ Stabilité en fréquence des franges :

Sachant que l'indice de réfraction de l'azote ne dépend quasiment pas de la température, la stabilité de la cavité est liée à la stabilité de sa longueur. En vertu des relations I.10 et I.11, les variations de la fréquence de résonance et de l'interfrange engendrées par une variation de la longueur de la cavité, sont données par :

$$\frac{\delta \ell_0}{\ell_0} = \frac{\delta \nu_q}{\nu_q} = \frac{\delta(\Delta \nu)}{\Delta \nu} \quad (\text{I.15})$$

La structure de la cavité est constituée de trois barres en Invar, de coefficient de dilatation de $10^{-6}/^\circ\text{C}$, solidaire aux supports des miroirs. Pour une variation d'un degré Celsius de la température, les dérives de la fréquence et de l'interfrange sont, respectivement, 30 MHz (10^{-3} cm^{-1}) et 300 Hz (10^{-8} cm^{-1}), ceci pour une longueur

d'onde $\lambda = 10 \mu\text{m}$ et un interfrange $\Delta v = 300 \text{ MHz}$ (0.01 cm^{-1}) ($\ell_0 = 25 \text{ cm}$). Pour des enregistrements d'une durée de quelques minutes et une variation de la température de 1°C , la stabilité de l'interfrange est très satisfaisante pour l'étalonnage en fréquence.

b) Modulation de la longueur de la cavité

Nous avons équipé notre étalon par une céramique de type PL88 constituée d'un empilement de quatre rondelles, de diamètres extérieur de 20 mm et de 5 mm d'épaisseur, fixée au dos de l'un des deux miroirs. La propriété piézo-électrique de la céramique offre la possibilité de moduler la longueur de la cavité avec une amplitude de $0.5 \mu\text{m}$.

La fréquence de résonance d'un translateur piézo-électrique de masse m supportant une masse additionnelle M est donnée par [Physik Instrumente 1990] :

$$f'_0 = f_0 \left(\frac{m}{m + 2M} \right)^{1/2} \quad (\text{I.16})$$

où f_0 est la fréquence de résonance du translateur fixé par une extrémité et sans charge. Les caractéristiques de la céramique que nous avons utilisées sont données par le constructeur (Tableau I.5) :

masse	9 g
longueur	20 mm
fréquence de résonance à vide	55 kHz
tension maximale	2000 Volts
déplacement pour une tension $v = 550 \text{ volts}$	$1 \mu\text{m}$

Caractéristiques du translateur piézo-électrique

Tableau I.5

Pour éviter une chute importante de la fréquence de résonance, nous avons choisi une céramique de masse comparable à celle du miroir soit $M = 9 \text{ g}$. Ainsi nous avons pu atteindre une modulation de 40 kHz.

c) Balayage de la fréquence de l'émission laser

La fréquence d'émission de la diode laser est stabilisée sur le sommet d'un mode de résonance. Pour balayer la fréquence, nous faisons varier la longueur du trajet optique dans la cavité à l'aide d'un scanner, supportant une lame, alimenté par une tension en dent de scie. Cependant, la reproductibilité des rotations du scanner est limitée par la dérive de la position au repos à tension nulle avec la température et par l'hystérésis du système. Dans notre cas, l'inertie est sans influence puisque le balayage est lent, et la dérive du zéro a été minimisée en choisissant un scanner asservi en position. Ce dernier subit une dérive de zéro de $\pm 30 \mu\text{rad}/^\circ\text{C}$ dont on peut évaluer la variation de fréquence $\delta\nu$ correspondante.

La forme générale de la condition de résonance [Clar et al. 1989] s'écrit :

$$4\ell(\alpha, \lambda) = q\lambda \quad (\text{I.17})$$

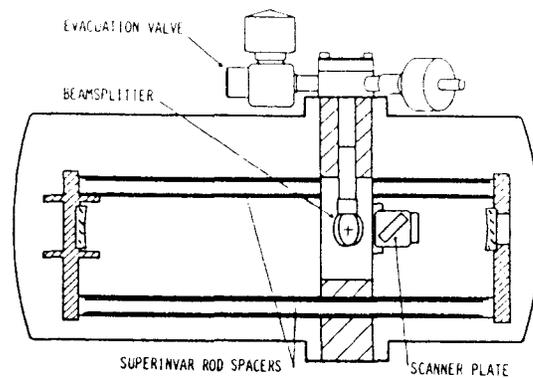
où ℓ est la longueur du trajet optique dans la cavité, qui dépend de la position angulaire α de la lame du scanner et de la longueur d'onde λ de l'émission laser. Nous avons montré [Babay 1993] qu'au voisinage de 45° , ℓ varie linéairement en fonction de α . Pour une longueur d'onde de $14 \mu\text{m}$ une dérive du scanner de $30 \mu\text{radian}$ correspond à une dérive d'environ 1.5 MHz . Comparée à la largeur de l'émission d'une diode standard stabilisée qui est supérieure à 10 MHz , cette variation reste faible. Par conséquent, la qualité du scanner asservi est suffisante pour les expériences envisagées.

d) Configuration finale de l'étalon

Il s'agit d'une cavité confocale constituée de deux miroirs sphériques dorés de rayon de courbure de 25 cm et de deux lames en KBr transparentes entre $3 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$ avec un coefficient de transmission égale à 0.9 : l'une permet le couplage du faisceau incident avec la cavité, l'autre est montée sur le scanner. L'ensemble est enfermé dans une enceinte étanche sous atmosphère d'azote à pression atmosphérique (figure I.12). Les fenêtres d'entrée et de sortie sont également en KBr sont chauffées en permanence à l'aide de deux résistances. Les

deux étalons ont été conçus de la même façon, mais seul l'un d'eux est équipé par le dispositif de balayage.

Ces étalons ont une grande stabilité optique et une finesse d'environ 5.5 au lieu de 2.7 dans le cas de l'étalon de Germanium que nous utilisons au préalable. Ces étalons aussi performants que le modèle commercial, offrent la possibilité de moduler la longueur optique.



Cavité Pétrot-Fabry commercialisée par spectra physics (d'après Nicolas et al. 1989)

Figure I.12

I-3 Modélisation et caractérisation du bruit de fréquence de l'émission de la diode laser

Toutes les sources sont perturbées par divers mécanismes créant des écarts entre le signal réellement émis et le signal idéal. Les instabilités de fréquence de la diode laser sont dues essentiellement aux chocs du piston du système de refroidissement et, de façon plus modérée, aux instabilités de l'asservissement de la température de la diode et du bruit intrinsèque lié aux matériaux semi-conducteurs. Pour caractériser l'émission de la source à l'aide de certaines grandeurs physiques mesurables, des modèles mathématiques représentant cette émission sont indispensables.

I-3- 1 Modèle mathématique

Le signal réel à la sortie d'une source est un champ électromagnétique (e.m.) dont l'amplitude peut se représenter ainsi :

$$E(t) = (E_0 + e(t)) \cos(\bar{\omega}t + \phi(t)) \quad (\text{I.18})$$

où $e(t)$ et $\phi(t)$ représentent, respectivement, les fluctuations d'amplitude et de phase autour des valeurs E_0 et $\bar{\omega}t$ relatives au signal idéal. La fréquence instantanée est la dérivée temporelle de la phase totale :

$$\omega(t) = \bar{\omega} + \dot{\phi}(t) \quad (\text{I.19})$$

où $\bar{\omega}$ est la pulsation moyenne propre du champ électromagnétique. $\dot{\phi}(t)$ est un processus aléatoire représentant les fluctuations de fréquence autour de $\bar{\omega}$. **Ce processus n'est rien d'autre que le bruit de fréquence de la source.**

Les instabilités d'amplitude $e(t)$ des diodes laser restent négligeables devant les effets de l'instabilité de fréquence. On peut donc, dans nos expériences, utiliser le **modèle de fluctuation de fréquence à diffusion de phase**. En effet, le processus aléatoire $\dot{\phi}(t)$ peut être considéré comme stationnaire au second ordre, tandis que la phase est susceptible de diffuser. Ce modèle néglige le bruit d'amplitude, mais caractérise de façon réaliste le bruit de fréquence.

I-3-2 Modèle de fluctuation de fréquence à diffusion de phase

a) Généralités

Le processus aléatoire, stationnaire, centré, gaussien $\dot{\phi}(t)$ peut être caractérisé par sa fonction d'autocorrélation indépendante du temps t et qui contient toutes les informations, soit :

$$R_{\dot{\phi}}(\tau) = \langle \dot{\phi}(t) \dot{\phi}(t + \tau) \rangle \quad (\text{I.20})$$

La densité spectrale de $\dot{\phi}(t)$ est déterminée par la transformée de Fourier de $R_{\dot{\phi}}(\tau)$, soit (*)

$$S_{\dot{\phi}}(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{\dot{\phi}}(\tau) e^{-i\Omega\tau} d\tau \quad (\text{I.21})$$

Bien entendu, étant donnée la dualité entre le domaine temporel et fréquentiel, le résultat obtenu à partir de la fonction d'autocorrélation pourra l'être à partir de la densité spectrale.

Les fluctuations de fréquence $\dot{\phi}(t)$ sont définies par la connaissance de deux paramètres

:

⇒ l'écart type ou la valeur quadratique moyenne des écarts de fréquence à la valeur moyenne nulle de $\dot{\phi}(t)$, qui exprime la dispersion de la fréquence aléatoire autour de zéro.

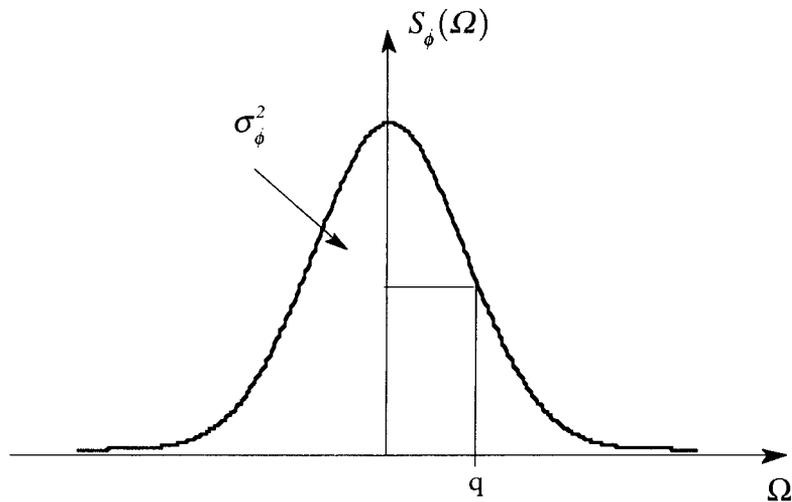
$$\sigma_{\dot{\phi}}^2 = \langle \dot{\phi}(t) \dot{\phi}(t) \rangle = R_{\dot{\phi}}(0) \quad (\text{I.22})$$

$$\sigma_{\dot{\phi}}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\dot{\phi}}(\Omega) \frac{d\Omega}{2\pi} \quad (\text{I.23})$$

⇒ la demi-largeur spectrale q des fluctuations de fréquence, qui caractérisent le rythme auquel la fréquence $\dot{\phi}(t)$ varie ; en d'autres termes $1/q$ est le temps de corrélation de $\dot{\phi}(t)$.

Notons que ces deux informations sont contenues dans la densité spectrale de puissance (Figure I.13) ou la fonction d'autocorrélation.

(*) Il ne faut pas confondre ω , la fréquence aléatoire du laser, et Ω la fréquence associée à l'analyse spectrale de cette variable aléatoire.



Densité spectrale de $\dot{\phi}(t)$ d'aire égale à σ_ϕ^2 et de largeur égale à $2q$

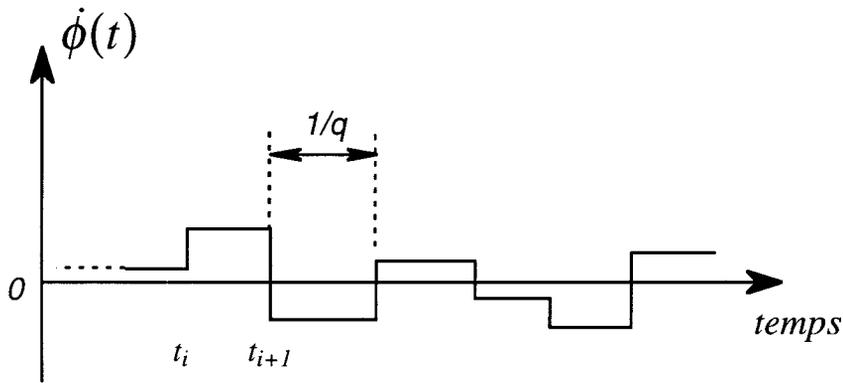
Figure I.13

b) Modèle à saut de fréquence

Une onde quasi-sinusoïdale (une composante sinusoïdale à laquelle se superpose un bruit aléatoire) peut être représentée,

⇒ soit par le modèle à mouvement Brownien qui est repris au cours du deuxième chapitre pour l'étude du rétrécissement de raie (voir § II-3),

⇒ soit par un modèle discontinu [Rutman 1972] qui s'énonce ainsi : considérant une distribution stationnaire d'instant t_i sur l'axe temporel, on suppose qu'entre deux instants t_i et t_{i+1} , le signal est sinusoïdal et subit à chaque instant t_i des brusques sauts de fréquence (Figure I.14). Les variations qui en résultent sont supposées statistiquement décorréliées entre elles d'un instant t_i à l'autre.



Processus aléatoire discontinu $\dot{\phi}(t)$ du modèle à saut de fréquence. Le temps de corrélation $1/q$ représente la durée moyenne entre deux sauts successifs.

Figure I.14

Soit q le nombre moyen de sauts par unité de temps (Figure I.14). Ces impulsions aléatoires dans le temps sont distribuées selon une loi de Poisson. La probabilité d'avoir N impulsions pendant un temps τ est

$$P(N, \tau) = \frac{(q \tau)^N}{N!} \exp(-q \tau) \quad (\text{I.24})$$

On montre [Rutman 1972] dans ce cas que la fonction d'autocorrélation est donnée par :

$$R_{\dot{\phi}}(\tau) = \sigma_{\dot{\phi}}^2 e^{-q\tau} \quad (\text{I.25})$$

La transformée de Fourier nous donne aisément la densité spectrale qui a la forme d'une lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur q .

$$S_{\dot{\phi}}(\Omega) = \frac{2q\sigma_{\dot{\phi}}^2}{q^2 + \Omega^2} \quad (\text{I.26})$$

Remarque :

Ce bruit de fréquence $\dot{\phi}(t)$ similaire au processus du mouvement Brownien [Papoulis 1988] est en fait une solution de l'équation de Langevin (voir § II-3-2 d). On montre, en effet, que la densité spectrale de $\dot{\phi}(t)$ est donnée par l'équation (I.26) telle que $C = \sigma_{\dot{\phi}}^2 q$ est une constante de diffusion qui s'exprime en $[\text{rad/s}]^2/\text{s}$.

c) Variance de l'erreur de phase accumulée pendant la durée τ

La phase $\phi(t)$ du champ électromagnétique, manifestement liée aux fluctuations de fréquence d'émission, est une variable aléatoire, généralement, considérée diffusante [Rutman 1972]. Dans le domaine temporel une source peut être caractérisée par la **variance de son erreur de phase** $\sigma_{\Delta\phi}^2(\tau)$ qui est définie par [Boileau et Picinbono 1976] :

$$\sigma_{\Delta\phi}^2(\tau) = \left\langle [\phi(t+\tau) - \phi(t)]^2 \right\rangle = \left\langle \left[\int_t^{t+\tau} \dot{\phi}(\theta) d\theta \right]^2 \right\rangle \quad (I.27)$$

qui est liée facilement à la densité spectrale par [Cutler et Searle 1966] :

$$\sigma_{\Delta\phi}^2(\tau) = \tau \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\dot{\phi}}(\Omega) \operatorname{sinc}^2\left(\frac{\Omega\tau}{2}\right) d\left(\frac{\Omega\tau}{2\pi}\right) \quad (I.28)$$

où $\operatorname{sinc} x = \frac{\sin x}{x}$, cette équation n'est pas inversible dans la mesure où $S_{\dot{\phi}}(\Omega)$ ne peut pas être calculé à partir de $\sigma_{\Delta\phi}^2(\tau)$.

Dans le cas où les sauts de fréquence sont distribués selon la loi de Poisson le profil de $S_{\dot{\phi}}(\Omega)$ est une lorentzienne (équation (I.26)) et l'équation (I.28) devient :

$$\sigma_{\Delta\phi}^2(\tau) = \frac{2\sigma_{\dot{\phi}}^2}{q^2} [q\tau - 1 + \exp(-q\tau)] \quad (I.29)$$

on reconnaît dans cette équation le terme caractéristique de la transformée de Fourier de la forme de Galatry que nous allons étudier au cours du second chapitre.

Notons aussi que le rapport $\left(\frac{\sigma_{\dot{\phi}}}{q}\right)$ dont dépend $\sigma_{\Delta\phi}^2(\tau)$ n'est rien d'autre que l'indice de modulation que l'on rencontre dans la théorie de la modulation de fréquence [Angot 1957].

D'une autre façon, la source peut être caractérisée par le temps de diffusion τ_D de la phase qui est défini comme étant le temps nécessaire pour que la variance de l'erreur de phase accumulée soit de 1 radian ($\sigma_{\Delta\phi}^2(\tau_D) = 1$ rad). Nous verrons par la suite que $1/\tau_D$ n'est rien d'autre que la largeur du spectre du champ électromagnétique. Selon que le facteur $q\tau_D$ est très inférieur ou très supérieur à l'unité, deux régimes limites sont spécialement importants et simples:

$\Rightarrow q\tau_D \ll 1$:

Le temps de diffusion est très inférieur au temps moyen entre deux sauts successifs. Quelques changements de fréquence suffisent pour que la phase diffuse. Il s'agit d'un comportement à court terme. Dans cette hypothèse, $\sigma_{\Delta\phi}(\tau)$ est donné simplement par :

$$\sigma_{\Delta\phi}^2(\tau) \approx \tau^2 \sigma_{\phi}^2 \quad (\text{I.30})$$

c'est la **limite réversible** dans le cas du mouvement Brownien.

$\Rightarrow q\tau_D \gg 1$:

De nombreux changements de fréquence sont nécessaires pour que la phase diffuse notablement. Dans ce cas $\sigma_{\Delta\phi}(\tau)$ est donné par :

$$\sigma_{\Delta\phi}^2(\tau) \approx \tau S_{\phi}(0) = 2\tau \frac{\sigma_{\phi}^2}{q} \quad (\text{I.31})$$

c'est la **limite irréversible** du mouvement Brownien.

Pour évaluer le temps de diffusion de phase, deux cas simples sont à distinguer :

$\Rightarrow \sigma_{\phi}/q \gg 1$:

Les fluctuations de fréquence sont importantes à un rythme faible. La diffusion se fait dans le cadre du régime réversible et en utilisant l'équation (I.28) on obtient :

$$\tau_D = \frac{1}{\sigma_{\phi}} \quad (\text{I.32})$$

La phase diffuse en un temps τ_D qui devient indépendant du rythme q des sauts.

$\Rightarrow \sigma_{\phi}/q \ll 1$:

Les fluctuations en fréquence sont faibles mais rapides. La diffusion se fait dans le cadre du régime irréversible ($q\tau_D \gg 1$) et on obtient

$$\tau_D = \frac{q}{2\sigma_{\phi}^2} \quad (\text{I.33})$$

Remarque

Le temps de diffusion est d'autant plus long que le rythme des sauts est plus grand. Cette situation est similaire à l'évolution du rétrécissement en fonction de la pression : en effet, le rythme des sauts de fréquence peut être rapproché à la fréquence des collisions et le temps de diffusion à l'inverse de la largeur de raie. Quand la fréquence des collisions (pression) augmente, le rétrécissement devient plus important.

I-3-3 Spectre radiofréquence

A partir des grandeurs que nous avons déjà introduites, notamment σ_ϕ , on est en mesure de déterminer le spectre du champ électromagnétique émis par le laser, dit aussi spectre radiofréquence, tel qu'on l'obtient avec un analyseur de spectre. Si on conserve l'hypothèse que les fluctuations d'amplitude sont négligeables, le spectre de la variable stationnaire $E(t)$ donné par l'équation (I.18) s'écrit en fonction de la fonction d'autocorrélation $R_E(\tau)$ comme :

$$S_E(\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_E(\tau) e^{-i\Omega\tau} d\tau$$
$$R_E(\tau) = \langle E(t) E(t + \tau) \rangle \quad (I.34)$$
$$= E_0^2 \cos \bar{\omega} \langle \cos(\phi(t + \tau) - \phi(t)) \rangle$$

qui fait apparaître la variance de phase accumulée de la façon suivante :

$$R_E(\tau) = E_0^2 \cos \bar{\omega} \tau \exp \left[-\frac{1}{2} \langle [\phi(t + \tau) - \phi(t)]^2 \rangle \right] \quad (I.35)$$

On montre [Dève 1983] que, d'une façon générale, $S_E(\Omega)$ est donnée par :

$$S_E(\Omega) = \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(\frac{-\sigma_\phi^2(\tau)}{2} \right) \cos \Omega \tau d\tau \right\} * \frac{E_0^2}{4} \{ \delta(\Omega - \bar{\omega}) + \delta(\Omega + \bar{\omega}) \} \quad (I.36)$$

où astérisque (*) représente le produit de convolution, $\bar{\omega}$ la pulsation moyenne du champ e.m, $\delta(\Omega)$ la distribution de Dirac.

L'équation (I.36) représente l'expression générale du spectre radiofréquence du champ e.m $E(t)$, dont le **comportement limite** en fonction du rapport σ_ϕ/q s'avère être intéressant : d'une part parce qu'il aboutit à une expression **analytique simple** du spectre, d'autre part parce que le comportement limite donne une idée sur **l'évolution de la forme du profil** d'émission laser pour des valeurs intermédiaires du rapport σ_ϕ/q . En plus, le couple (σ_ϕ, q) caractérisant notre diode laser satisfait, nous le montrerons par la suite, l'une des deux conditions limites. Ceci permettra de calculer sans difficulté la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) du profil d'émission de la diode laser.

⇒ Pour les valeurs $\sigma_\phi/q \gg 1$ (limite réversible),

c'est le comportement à court terme ($q\tau_D \ll 1$) qui est prépondérant. Après intégration de l'équation (I.34), on obtient un spectre d'émission gaussien:

$$S_E(\Omega) = \left[\frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma_\phi} \exp\left(-\frac{\Omega^2}{2\sigma_\phi^2}\right) \right] * \frac{E_0^2}{4} [\delta(\Omega - \bar{\omega}) + \delta(\Omega + \bar{\omega})] \quad (I.37)$$

$$\text{de HWHM } \Delta\omega_E = \sqrt{2\ln 2} \sigma_\phi = \sqrt{2\ln 2} \frac{1}{\tau_D}$$

⇒ Pour les valeurs $\sigma_\phi/q \ll 1$ (limite irréversible),

c'est le comportement à long terme ($q\tau_D \gg 1$) qu'il faut considérer. L'intégration de l'équation (I.37) donne un spectre d'émission lorentzien

$$S_E(\Omega) = \frac{2\Delta\omega_E}{r^2 + \Delta\omega_E^2} + \frac{E_0^2}{4} [\delta(\Omega - \bar{\omega}) + \delta(\Omega + \bar{\omega})] \quad (I.38)$$

$$\text{de HWHM } \Delta\omega_E \approx \frac{\sigma_\phi^2}{q}$$

Remarques

- Quand le rythme des sauts augmente, on assiste à un processus d'affinement du spectre du champ e.m. tout à fait analogue au processus de rétrécissement de Dicke. En effet, si on fait l'analogie entre le bruit de fréquence et le processus de collisions avec changement de vitesse des molécules actives, quand q augmente, cela implique que le nombre de collisions (pression) augmente. En vertu de l'équation (II.14), la largeur du profil d'absorption lorentzien diminue. Par opposition, le cas réversible est à rapprocher du processus d'élargissement Doppler associé au vol libre moléculaire.
- Nous remarquons que dans le cas où le spectre du champ e.m est une lorentzienne, la demi largeur à mi - hauteur dépend du rapport σ_ϕ^2 / q , c'est à dire que deux sources différentes peuvent avoir la même largeur à mi-hauteur d'émission pour des valeurs différentes du couple (σ_ϕ, q) (voir Figure. 1 de l'article de Rohart et al. [1986]). Le spectre radiofréquence seul, ne permet donc pas de caractériser convenablement l'émission d'une source, seule la densité spectrale de puissance de la fréquence le permet.

I-3-4 Caractérisation expérimentale des instabilités de fréquence d'émission et de la qualité de la boucle de stabilisation

a) Technique expérimentale de caractérisation du bruit

Parmi les techniques d'évaluation de la pureté spectrale d'une source, les plus utilisées dans le domaine fréquentiel sont les techniques de battement hétérodyne et de discrimination de fréquence.

⇒ Technique de battement hétérodyne:

La méthode consiste à réaliser un battement entre la source étudiée et une source de référence de très bonne stabilité telle que le laser à CO₂. Ceci permet de transposer la fréquence à analyser dans une gamme compatible avec celle de l'analyseur du

spectre utilisé. Cette technique, difficile à mettre en oeuvre, permet de mesurer le spectre radiofréquence. Elle a été utilisée par Raynaud [1997].

⇒ Technique de discrimination de fréquence:

En accordant l'émission de la source sur le flanc d'une raie d'absorption de référence ou sur celui d'une frange d'un interféromètre, cette technique permet de convertir le bruit de fréquence $\dot{\phi}(t)$ en bruit d'amplitude $v(t)$. Dans la mesure où on néglige les fluctuations $e(t)$ du champ e.m., le bruit d'amplitude $v(t)$ est une bonne mesure des fluctuations de fréquences $\dot{\phi}(t)$. $v(t)$ peut s'écrire sous la forme $v(t) = \alpha \dot{\phi}(t)$, où α est la pente de discrimination comme le montre la figure I.15.

Cette dernière méthode utilisée par Dève [1983] se révèle être efficace, parce qu'elle est facile à mettre en oeuvre et ne nécessite pas d'oscillateur local et parce qu'elle permet de remonter directement à la densité spectrale de puissance $S_{\dot{\phi}}(\Omega)$ qui caractérise complètement l'émission de la source. De plus, une raie moléculaire fournit un discriminateur de fréquence de très grande qualité, car elle est parfaitement stable. Ainsi nous utiliserons la méthode de *discrimination de fréquence* pour mesurer la densité spectrale de l'émission de notre diode laser.

b) Méthode de calcul du spectre et technique de l'échantillonnage

Après discrimination du bruit de fréquence, le signal aléatoire à étudier est un bruit d'amplitude $v(t)$ dans le domaine des temps. En l'absence d'une méthode *rigoureuse* de calcul de la densité spectrale, il a été montré [Papoulis 1988] qu'un bon *estimateur* de cette densité spectrale $S_v(\Omega)$ de $v(t)$ peut être obtenu en faisant la moyenne des carrés des modules des transformées de Fourier de plusieurs échantillons du signal temporel :

$$S_v(\Omega) = \left\langle |V(\Omega)|^2 \right\rangle \quad (\text{I.39})$$

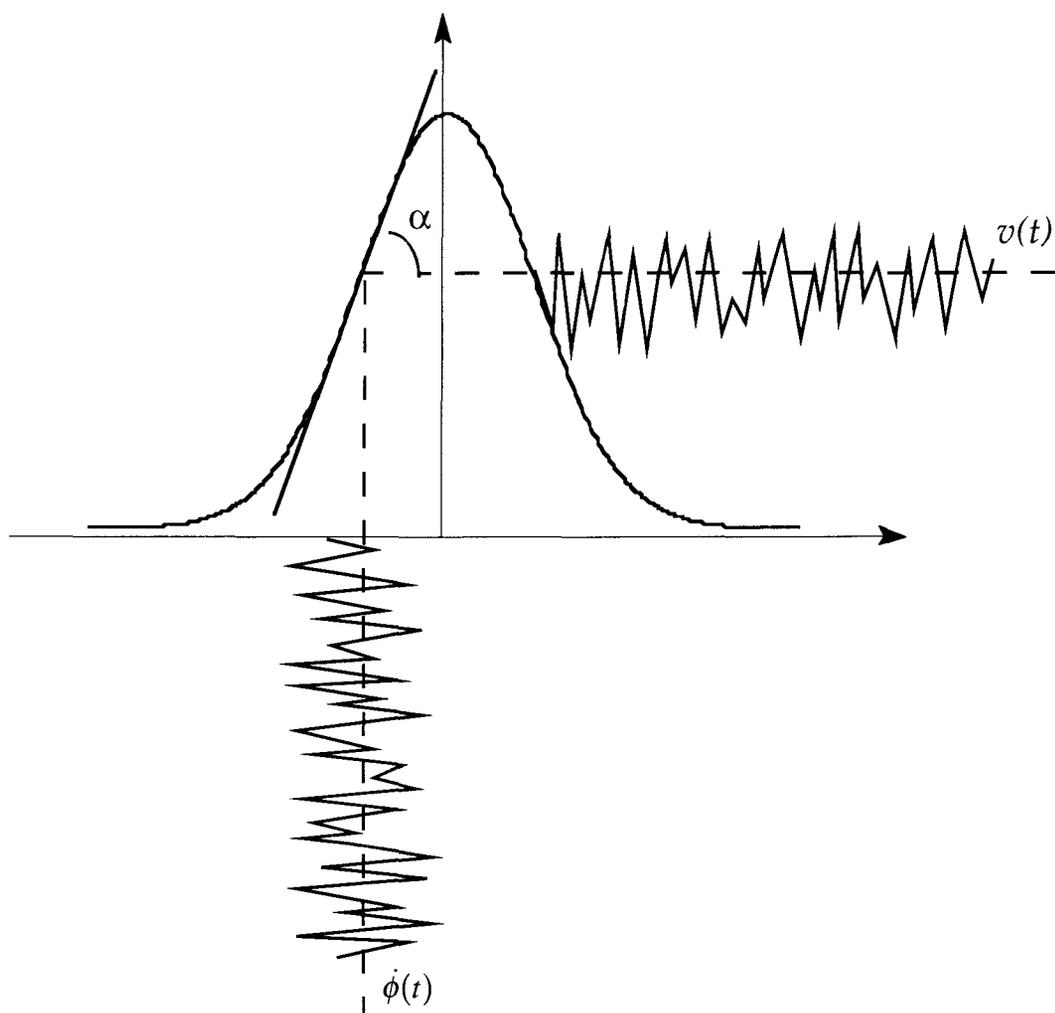


Schéma montrant le principe de la discrimination de fréquence

Figure 1.15

où $V(\Omega)$ est la transformée de Fourier de $v(t)$. La qualité de l'estimateur ainsi obtenue s'améliore avec le nombre et la longueur temporelle des échantillons.

La technique consiste à échantillonner le signal aléatoire $v(t)$ sur N points à une fréquence F_e pendant une durée $T = \frac{N}{F_e}$ et à en calculer la transformée de Fourier. Les limites de l'utilisation de la méthode en haute et basse fréquence sont données, respectivement, par la fréquence de Shannon $F_e/2$ et par la résolution en fréquence $1/T$. Il suffit donc d'allonger la durée T de l'échantillon pour améliorer la résolution. Pour tous les échantillons, nous avons

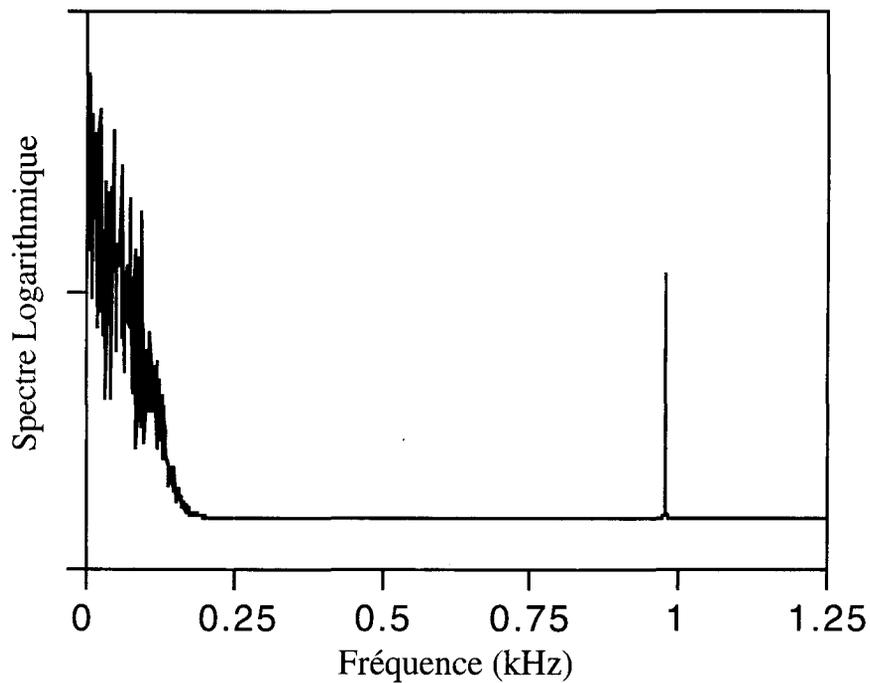
pris soin que la fréquence d'échantillonnage soit, au moins, le double de la fréquence de Shannon.

La méthode d'analyse retenue est donc la suivante : à l'aide d'un oscilloscope numérique Textronics TDS 420, on échantillonne à la fréquence F_e le signal $v(t, T)$ de durée T , cette opération est suivie d'un transfert de ce signal dans un calculateur HP 9000 qui calcule sa transformée de Fourier $V(\Omega, T)$ et la moyenne des carrés des modules des spectres $|V(\Omega, T)|^2$. Nous calculons aussi *la moyenne et la variance du signal* temporel qui exprime l'amplitude des fluctuations.

c) Test préliminaire de la procédure

Des tests de la procédure ont été réalisés à l'aide d'un générateur de bruit donnant un signal pseudo-aléatoire. Le signal artificiel utilisé est une sinusoïde à la fréquence d'environ 1 kHz, noyé dans un bruit avec un rapport signal sur bruit de 1/20. La figure I.16 représente le spectre logarithmique du signal pseudo-périodique, obtenu en moyennant sur quatre échantillons de 1024 points échantillonnés avec une fréquence d'échantillonnage $F_e = 2.5$ kHz. Ce spectre présente, nettement, un pic vers 1 kHz, correspondant à la fréquence du signal sinusoïdal. La partie basse fréquence de la courbe représente la densité spectrale du signal aléatoire qui a une demi-largeur à mi hauteur d'environ 100 Hz.

La méthode permet de mettre en évidence un signal périodique faible masqué par le bruit. Avec cette technique, nous sommes en mesure de caractériser toutes les composantes périodiques du bruit de l'émission laser.



Spectre en coordonnées semi-logarithmique d'un signal pseudo-périodique délivré par un générateur de bruit de fréquence

Figure I.16

d) Détermination de la densité spectrale de la diode laser et test du dispositif de stabilisation

La diode laser étudiée est de très bonne qualité, émettant dans la gamme 740-900 cm^{-1} . Son émission a été accordée sur le flanc d'une raie de NH_3 , de demi-largeur à mi-hauteur d'environ 50 MHz, jouant le rôle de discriminateur. La conversion du bruit de fréquence en bruit d'amplitude, comme la montre la figure I.15, permet de remonter à la densité spectrale à l'aide de la méthode décrite précédemment.

L'émission de la diode a été caractérisée dans les deux configurations suivantes :

- en boucle ouverte : la fréquence du laser étant libre,
- en boucle fermée : la fréquence du laser étant stabilisée sur le flanc d'une raie d'absorption.

Cette comparaison met en évidence la qualité de la boucle de stabilisation.

i) Fréquence d'émission non stabilisée

La figure I.17 présente la densité spectrale de puissance du bruit de l'émission de la diode non stabilisée. On remarque que presque toutes les composantes du bruit sont en basses fréquences : un bruit d'environnement à 50 Hz et ses harmoniques impaires deviennent de plus en plus faibles. D'autres composantes de bruit apparaissent à 0.9, 1.15 et à 1.4 kHz. Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas de perturbations probables au delà de 2.5 kHz, et nous avons pris soin que la fréquence d'échantillonnage soit, au moins, le double de la fréquence de Shannon. Comme le montre cette figure, l'émission laser subit des fluctuations lentes inférieures à 1.5 kHz entraînant un écart en fréquence de quelques mégahertz. Le bruit de fréquence de notre diode laser s'inscrit donc dans le cadre de la limite réversible. L'émission laser est donc une forme gaussienne dont la largeur à mi-hauteur vaut $\Delta\omega_E = 2\sqrt{2\ln 2} \sigma_\phi$. Connaissant la pente de conversion α (Volts/MHz) de la discrimination de fréquence et la variance σ_v du signal aléatoire analysé, $\Delta\omega_E$ donnée par :

$$\Delta\omega_E = 2\sqrt{2\ln 2} \sigma_\phi = 2\sqrt{2\ln 2} \sigma_v / \alpha \quad (I.40)$$

est estimé à ≈ 5 MHz. La valeur de $\Delta\omega_E$ montre la très bonne qualité à court terme (une fraction de seconde) de la diode laser utilisée. Par contre, à long terme on observe des dérives de plusieurs mégahertz de la fréquence. Cette diode semble être très bonne comparée à celle utilisée par Lemaire qui, en utilisant la technique de battement hétérodyne, estime sa demi-largeur d'émission à 30 MHz.

ii) Fréquence d'émission stabilisée

La boucle de stabilisation utilisée a été décrite auparavant, elle consiste à verrouiller l'émission laser sur la fréquence d'un mode de résonance de la cavité PFci, correspondant au flanc de la raie de l'ammoniac. Le signal dérivé du profil du mode de résonance, obtenu par modulation de la longueur de la cavité, sert de signal d'erreur. Le positionnement du sommet de la frange au flanc de la raie est obtenu en injectant une tension continue au scanner. En effet, ceci induit un défilement des modes.

Lemaire et al. [Lemaire 1993] avaient étudié le comportement de la boucle de stabilisation à l'aide de la théorie des asservissements linéaires. On montre que la boucle de stabilisation fermée se comporte comme un filtre passe bas de fréquence de coupure $\nu_f = G \nu_1$, et qu'un bon fonctionnement de cette boucle nécessite de satisfaire la condition de non oscillation (de stabilité) donnée par :

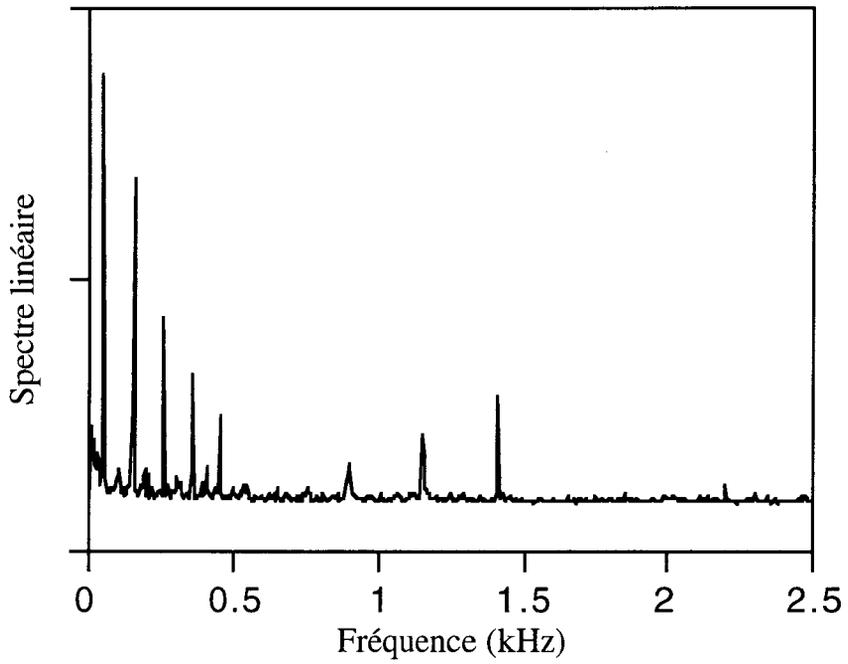
$$4G\nu_1 \ll \nu_2 \quad (\text{I.41})$$

où G est le gain de boucle ouverte qui dans notre cas vaut environ 20; $\nu_1 = 1/2\pi\tau$ est la bande passante de l'amplificateur à détection synchrone et τ sa constante de temps; ν_2 est la bande passante de l'alimentation du laser qui vaut 6 kHz.

Afin de déterminer les meilleures conditions de fonctionnement de la stabilisation, nous allons procéder à la mesure de la densité spectrale du bruit de fréquence de l'émission laser stabilisée pour différentes valeurs de la constante de temps et du gain de la détection synchrone. Nous allons tenter aussi de définir les conditions limites de stabilité de la boucle.

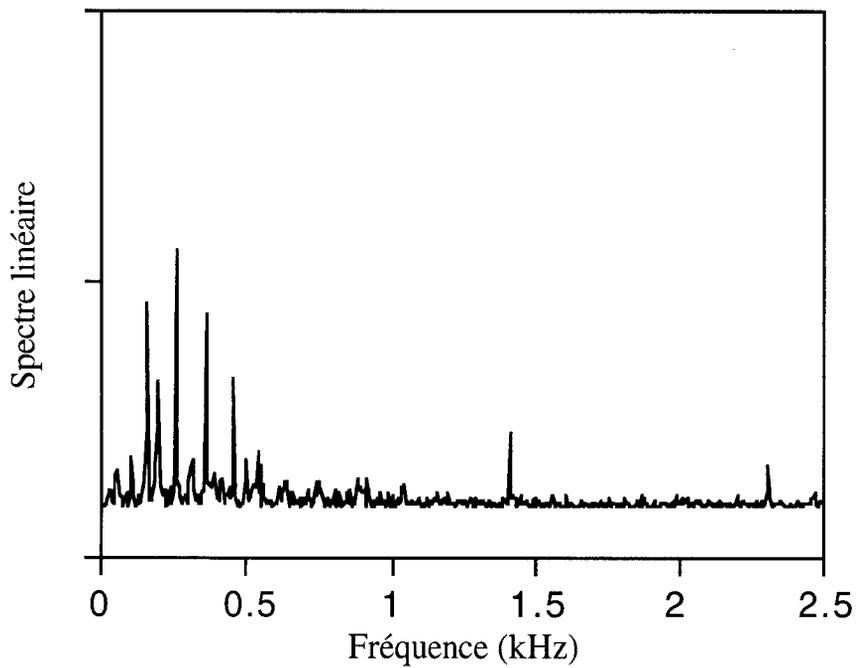
$\Rightarrow \tau = 30 \text{ ms}$

Le spectre du bruit de fréquence (Figure I.18) a été obtenu en faisant la moyenne de deux échantillons de 1024 points avec une fréquence d'échantillonnage $F_e = 5 \text{ kHz}$, une constante du temps $\tau = 30 \text{ ms}$ et un calibre $\sigma = 2 \text{ mV}$. Le spectre montre une correction de la composante à 50 Hz d'un facteur 20 et une sensible atténuation de la composante à 150 Hz, au delà la correction est nulle. On note cependant une légère amplification de bruit voisin de 200 Hz. Ceci implique une bande passante de correction de fréquence de coupure $\nu_f \approx 150 \text{ Hz}$, ce qui est en accord avec la prévision théorique qui est environ 110 Hz, si on considère un gain $G = 20$.



Densité spectrale du bruit de l'émission de la diode laser non stabilisée

Figure I.17



Évidence d'une correction des composantes du bruit aux basses fréquences en stabilisant l'émission de la diode ($\tau=30$ ms)

Figure I.18

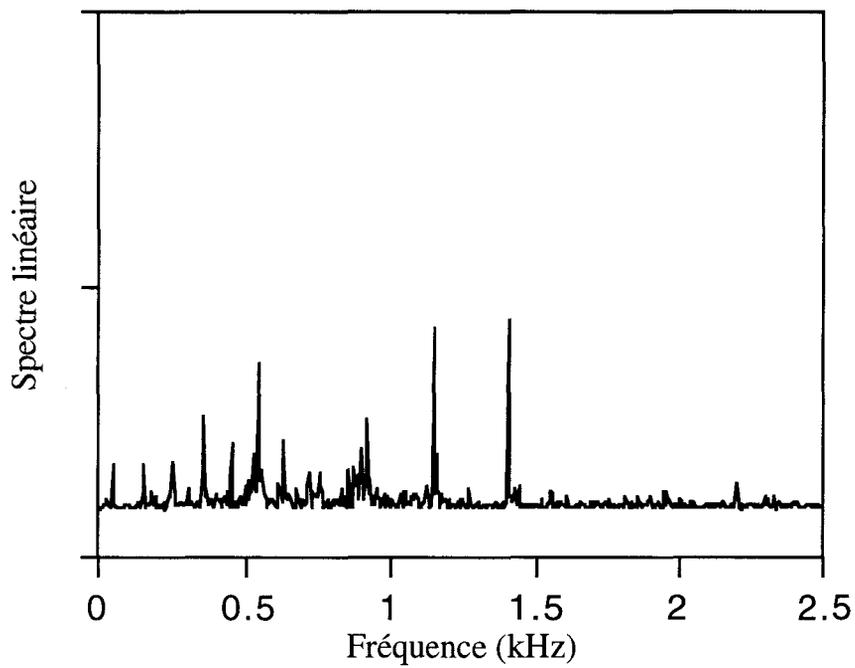
L'analyse de la variance a montré que les fluctuations d'amplitudes ont été réduites de 25%, néanmoins la fréquence moyenne de l'émission présente une bonne stabilité à long terme (quelques heures).

⇒ $\tau = 10 \text{ ms}$

Le spectre représenté sur la figure I.19 est mesuré dans les mêmes conditions que celui de la figure I.18 mais avec une constante de temps $\tau = 10 \text{ ms}$. Il montre une extension de la correction jusqu'à 450 Hz, en accord avec la valeur calculée de la bande passante de correction de la boucle qui vaut environ 320 Hz. Cependant, une composante apparaît vers 550 Hz, et les composantes à 0.9 kHz, 1.15 kHz et à 1.4 kHz s'amplifient légèrement. Cela peut être dû à un début d'oscillation de la boucle de stabilisation. Notons que l'amplitude des fluctuations a été réduite d'environ 35%.

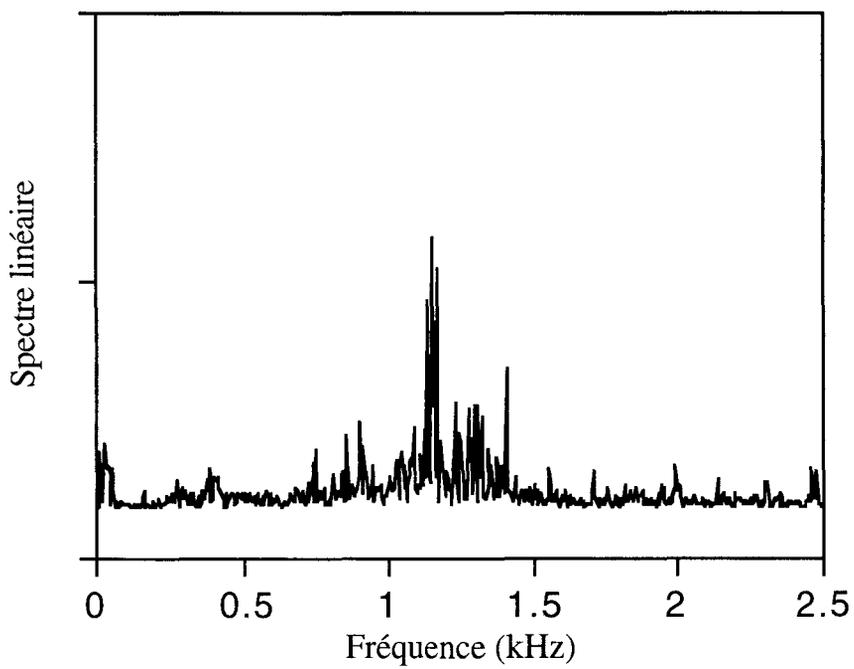
⇒ $\tau = 3 \text{ ms}$

En réduisant d'avantage la constante de temps à $\tau = 3 \text{ ms}$ (Figure I.20), on arrive à corriger toutes les composantes à basses fréquences. En revanche, une nette oscillation de la boucle apparaît centrée sur 1.2 kHz. En effet, la condition de stabilité donnée par la relation (I.41) n'est plus respectée.



Amélioration de la qualité de la stabilisation en diminuant la valeur de la constante de temps

Figure I.19



Mise en évidence de la limitation de l'utilisation de la boucle de stabilisation

Figure I.20

Remarque

Cette étude a été réalisée en changeant uniquement la constante de temps. Une étude complète nécessiterait d'adapter le gain de la boucle d'asservissement à chaque modification de la constante de temps. En pratique on utilise un potentiomètre intégré dans la boucle, et l'on augmente le gain jusqu'à la limite d'oscillation de la boucle.

La bande de correction de la stabilisation est limitée par le gain G de la boucle ouverte, qui est proportionnel au carré de la finesse de l'étalon utilisé, et de la bande passante ν_2 de l'alimentation laser. Cette limitation apparaît dans la relation (I.41).

Dans cette étude, nous avons utilisé l'étalon PFci commercial de finesse ≈ 3.5 . Avec l'étalon PFci que nous avons conçu de finesse 5.5, nous améliorerons à peu près d'un facteur 2.5 le gain de la boucle ouverte et la bande passante de correction sera donc multipliée par 2.5. En ce qui concerne la bande passante de l'alimentation, nous sommes maintenant équipés d'une autre alimentation dont la bande passante est de 50 kHz, nous sommes donc en mesure d'améliorer davantage la qualité de la stabilisation.

I-3-5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté le principe de fonctionnement du spectromètre à diode laser utilisé sous deux configurations: l'une est adaptée à l'étude de la forme de raie, l'autre à la mesure de déplacement de fréquence. Nous avons discuté les différentes étapes de la conception de deux étalons, ceci nous a permis d'assurer un fonctionnement autonome du spectromètre. Notons que ces étalons ont une grande finesse et sont équipés chacun d'une céramique donnant la possibilité de moduler la longueur de la cavité.

Après avoir présenté le principe de fonctionnement de la boucle de stabilisation que nous utilisons, nous avons modélisé le bruit de fréquence de l'émission laser en nous basant sur le modèle de saut de fréquence de Rutman. Nous avons surtout rappelé que le bruit est complètement caractérisé par sa densité spectrale. A la fin de ce modèle, nous avons distingué deux comportements limites, physiquement très importants : les limites réversible et

irréversible. Nous avons surtout discuté l'analogie entre le modèle à saut de fréquence et le modèle à mouvement Brownien.

En utilisant un estimateur de la densité spectrale et grâce à l'efficacité de la technique de discrimination utilisée, nous avons caractérisé le bruit de fréquence d'une de nos diodes laser, en mettant en évidence les composantes périodiques du bruit d'une part et en calculant la largeur du spectre d'émission d'autre part. En outre, nous avons justifié la forme gaussienne du profil d'émission. Cette technique, relativement facile à mettre en oeuvre, nous a permis de tester la qualité de notre dispositif d'asservissement en mesurant pour différentes valeurs de la constante de temps de la détection synchrone la bande passante, et de mettre en évidence dans certains cas, une oscillation de la bande de stabilisation.

Chapitre II

*Étude des rétrécissements de raies dans la bande ν_2
de HCN : mesures expérimentales et interprétation
théorique*

Introduction

La forme d'une raie d'absorption est une manifestation des dynamiques et interactions moléculaires. L'information sur ces dynamiques et ces interactions est obtenue donc par une analyse du profil de la raie. Ainsi, la connaissance du déplacement de fréquence, du rétrécissement (narrowing) et de l'élargissement de la raie constitue un bon critère d'analyse du potentiel d'interaction intermoléculaire choisi.

Traditionnellement, le profil d'absorption est décrit par le profil dit de Voigt qui est une convolution du profil Doppler (gaussien) et du profil collisionnel (lorentzien). Cependant, des transitions de HCN ont révélé un comportement inhabituel : à surface constante, et par comparaison avec le profil de Voigt, leur profil d'absorption est plus profond et leur largeur est plus étroite. Il s'agit donc d'un effet de **rétrécissement**⁽¹⁾.

Afin de quantifier ce rétrécissement et d'extraire le vrai taux de relaxation, une analyse soigneuse nécessite un profil théorique tenant compte de cet effet. Les modèles les plus souvent utilisés sont les modèles à collisions douces et à collisions fortes. Ils attribuent le rétrécissement à des effets de collisions avec changement de vitesse et supposent que l'état rovibrationnel (interne) de la molécule est complètement découplé de son état translationnel (externe). A côté, d'autres modèles expliquent le rétrécissement par des effets de dépendance en vitesse de la relaxation, c'est-à-dire que le processus collisionnel est **inhomogène**.

La première partie de ce chapitre (§ II-1) a pour but de rappeler brièvement les profils d'absorptions moléculaires de base tels que les profils de Doppler, collisionnel et de Voigt et la dépendance de ces profils avec les conditions expérimentales.

Au cours de la deuxième partie nous mettrons en évidence l'effet de rétrécissement dans le cas de HCN, et nous présenterons une bibliographie assez complète des travaux antérieurs se rapportant aux différents types de rétrécissements et aux différentes techniques de mesures.

(1) Le rétrécissement que nous traiterons dans ce travail est celui qui affecte une raie spectrale isolée et non pas celui qu'on peut rencontrer dans le cas de recouvrement de raie à très hautes pressions.

La troisième partie sera consacrée à la modélisation de cet effet. Nous présenterons les différents modèles les plus utilisés tels que les modèles de collisions qui changent les vitesses des molécules actives et les modèles de dépendance en vitesse de la relaxation. Nous insisterons plus particulièrement sur le modèle à collisions douces, dérivé de l'équation de Langevin, parce qu'il est simple et aboutit au même résultat que celui de Galatry. Nous mettrons en relief l'analogie stricte entre le modèle du mouvement Brownien et le modèle à saut de fréquence discuté au cours du premier chapitre, et les relations entre les résultats des différents modèles.

La dernière partie comportera une analyse du rétrécissement dans le cas de la bande ν_2 de HCN en collision avec HCN, N_2 , Ar et H_2 . Nous montrerons, à travers les résultats, que le modèle de Galatry utilisé, basé sur l'algorithme de Varghese et Hanson [1984], est très satisfaisant. Une confrontation sera faite entre les résultats obtenus par le modèle de collisions avec changement de la vitesse (Galatry), par le modèle de dépendance en vitesse de la relaxation (Berman et Pickett) et par le modèle de diffusion. Ceci nous permettra de discuter l'origine du rétrécissement.

II-1 Description simplifiée des profils d'absorptions moléculaires

II-1-1 Loi d'absorption d'un rayonnement dans une couche de gaz

Considérons un gaz à une pression P traversé par un rayonnement de nombre d'onde σ . L'intensité transmise $I_t(\sigma)$ pour une épaisseur ℓ du gaz est donnée par la loi de Beer-Lambert.

$$I_t(\sigma) = I_o(\sigma) \exp[-k(\sigma, P) \cdot \ell] \quad (\text{II.1})$$

où $I_o(\sigma)$ est l'intensité incidente et $k(\sigma, P)$ le coefficient d'absorption du gaz considéré à la pression P . La variation de $k(\sigma, P)$ avec σ définit le profil de raie. Ce profil peut s'exprimer, au voisinage de la raie, en fonction d'un **profil normalisé** $\varphi(\sigma, P)$ par la relation :

$$k(\sigma, P) = S_o P \varphi(\sigma, P) \quad (\text{II.2})$$

avec
$$\int_{raie} \varphi(\sigma, P) d\sigma = 1. \quad (\text{II.3})$$

$$S_0 = \frac{I}{P} \int_{raie} k(\sigma, P) d\sigma \quad (\text{II.4})$$

est le coefficient d'absorption intégré en unité de pression. Le rapport des intensités transmise et incidente définit la transmission $T(\sigma)$ du gaz sur une longueur ℓ du trajet d'absorption.

$$T(\sigma) = \frac{I_t(\sigma)}{I_0(\sigma)} = \exp[-k(\sigma, P) \cdot \ell] \quad (\text{II.5})$$

La forme de cette transmission dépend du profil $k(\sigma, P)$ qui est une manifestation de la dynamique et l'interaction intermoléculaire à la pression P .

La forme du profil de raie est le résultat de processus qu'on peut classer en deux catégories : processus **homogène et inhomogène**. Si la probabilité d'absorption d'un photon de nombre d'onde σ est la même pour toutes les molécules de gaz considéré, on dit que le processus est homogène. Dans le cas contraire, le processus est dit inhomogène.

Avant d'aborder le problème de rétrécissement de raie, nous rappellerons brièvement quelques idées de base qui permettent au lecteur de comprendre les processus physiques responsables des différents types d'élargissement.

II-1-2 Élargissement naturel (élargissement homogène)

L'élargissement naturel est lié à la durée de vie finie des niveaux d'énergie suite au processus d'émission spontanée. D'après l'inégalité de Heisenberg, cette durée de vie finie Δt des niveaux entraîne une incertitude $\Delta\sigma = \gamma_N \propto 1/\Delta t$ sur les nombres d'onde d'absorption et donc une largeur finie de la forme de raie.

La relaxation spontanée, de caractère non corrélé dans le domaine du temps, suit une loi de Poisson. La forme du profil de raie dans le domaine des fréquences est donc une lorentzienne donnée par :

$$\varphi_N(\sigma, P) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_N}{(\sigma - \sigma_0)^2 + \gamma_N^2} \quad (\text{II.6})$$

où σ_0 est le nombre d'onde propre de la transition.

Dans l'infrarouge, la demi-largeur naturelle γ_N est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} cm^{-1} qui est négligeable devant les autres types d'élargissement que nous allons présenter.

II-1-3 Élargissement Doppler (élargissement inhomogène)

L'élargissement Doppler est un effet dû au mouvement des molécules. Soit v_z la projection de la vitesse \vec{v} des molécules selon l'axe de propagation du rayonnement électromagnétique de nombre d'onde intrinsèque σ . L'interaction résonante des molécules de vitesse v_z et de nombre d'onde propre de transition σ_0 avec le rayonnement a lieu si :

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{v_z}{c} \right) \quad (\text{II.7})$$

La distribution de Maxwell des vitesses v_z étant une gaussienne de largeur à 1/e égale à la vitesse la plus probable:

$$v_0 = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2},$$

le profil d'absorption est une forme de Gauss :

$$\varphi_D(\sigma, P) = \frac{1}{\gamma_D} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[- \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D} \right)^2 \right] \quad (\text{II.8})$$

où $\gamma_D = \frac{v_0}{c} \sigma_0$ est la demi-largeur Doppler à 1/e de l'absorption au centre de la raie. Dans le cas de la bande ν_2 de HCN à la température ambiante, γ_D vaut 30 MHz ($=10^{-3} \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ mK}$).

II-1-4 Élargissement collisionnel (élargissement homogène)

Cet élargissement est dû aux collisions que subit la molécule active dans son milieu environnant. En première approximation, il est considéré comme le résultat des effets homogènes. Selon l'intensité de la collision, le processus d'absorption est plus ou moins perturbé. Cela conduit à un élargissement et/ou à un déplacement de fréquence de la raie. Ces effets augmentent avec la pression du milieu.

Le processus collisionnel, de caractère aléatoire, est distribué selon la loi de Poisson. Le profil de raie résultant, après transformation de Fourier, est une lorentzienne donnée par :

$$\varphi_c(\sigma, P) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_c}{(\sigma - \sigma_0 - \delta_c)^2 + \gamma_c^2} \quad (\text{II.9})$$

où δ_c est le déplacement de fréquence du centre de la raie induit par collision, qui est important pour certaines molécules, et γ_c la demi-largeur à mi-hauteur

II-1-5 Profil de Voigt

En réalité, ces trois causes d'élargissement coexistent toujours. Étant donné que l'élargissement naturel est négligeable, seules les deux autres causes sont considérées dans la suite. Pour les basses pressions, l'élargissement de la raie est principalement dû à l'effet Doppler. Par contre pour les hautes pressions, la raie est principalement élargie par les collisions. Si on suppose que le processus collisionnel est parfaitement homogène, c'est à dire qu'il affecte de la même façon l'intégralité des molécules, alors on peut dire que les deux effets agissent séparément et qu'ils sont **complètement indépendants**. Le profil résultant est tout simplement la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne : c'est le profil de Voigt défini par :

$$\varphi_V(\sigma, P) = \varphi_D(\sigma, P) * \varphi_c(\sigma, P) \quad (\text{II.10})$$

avec

$$\varphi_V(x, P) = \frac{1}{\gamma_D} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 - (x-t)^2} dt. \quad (\text{II.11})$$

On pose

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 - (x-t)^2} dt \quad (\text{II.12})$$

où

$$x = \frac{\sigma - \sigma_0 - \delta_c}{\gamma_D} \quad ; \quad y = \frac{\gamma_c}{\gamma_D} \quad (\text{II.12'})$$

représentent respectivement l'écart à la résonance et la demi-largeur collisionnelle exprimés en unité de demi-largeur Doppler. On définit k_∞ comme étant le coefficient d'absorption au centre

de la raie à la pression P infinie, et on montre que $k_\infty = \frac{S_0 P}{\pi \gamma_c}$; $k_\infty \ell$ est l'épaisseur optique à la résonance à pression infinie.

II-1- 6 Dépendance du profil avec les conditions expérimentales

Dans ce paragraphe nous allons étudier comment varie le profil d'absorption avec les conditions expérimentales. Ceci nous permettra, ultérieurement, de déterminer les conditions adéquates pour les études de forme de raie.

Si on se réfère à l'expression de la transmission à travers une couche de gaz d'épaisseur ℓ (équation (II.1)), on remarque que les paramètres expérimentaux sont :

- > la pression du gaz,
- > la longueur du parcours d'absorption.

En considérant le profil de Voigt comme profil d'absorption, l'équation (II.1) s'écrit :

$$T(\sigma - \sigma_0) = \exp\{-S_0 P \ell \varphi_V(\sigma - \sigma_0, \gamma_c)\} \quad (\text{II.13})$$

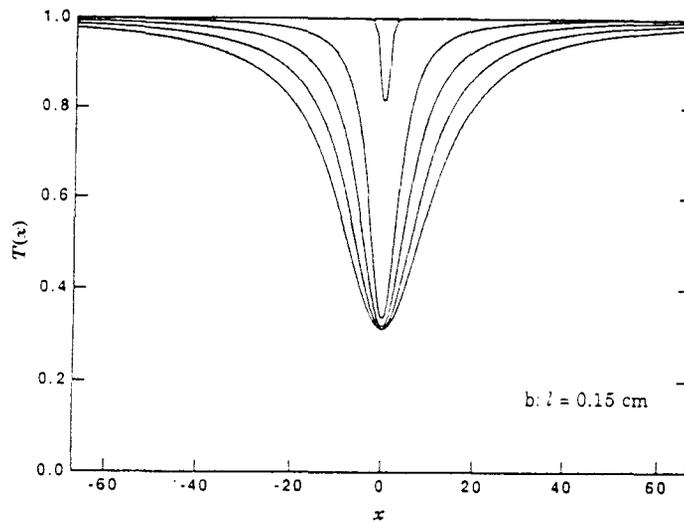
La dépendance des conditions expérimentales diffère selon que le gaz actif est auto-perturbé ou perturbé par un gaz étranger.

a) Auto-élargissement

Le gaz actif est perturbé par lui-même, et la transmission dépend de deux facteurs : d'une part du produit $S_0 P \ell$ proportionnel à la longueur ℓ du trajet optique et à la pression, d'autre part de la demi-largeur collisionnelle γ_c proportionnelle à la pression P du gaz.

L'exemple de la figure II.1 illustre l'évolution de la transmission en fonction de la pression pour une longueur du trajet d'absorption $\ell = 0.15$ cm et ceci pour cinq valeurs de pression P . A faible pression, le profil de la raie est pratiquement gaussien. Au fur et à mesure qu'on augmente la pression, la raie devient plus large et plus profonde jusqu'à la valeur limite de profondeur d'absorption correspondant à $k_\infty \ell = \frac{S_0 P \ell}{\pi \gamma_c}$, à partir de laquelle la raie ne fait que s'élargir. La

raie tend vers une forme lorentzienne. Pour une valeur de ℓ plus importante le comportement est similaire, seule la limite de profondeur devient plus importante.



Transmission d'une raie d'absorption dont le profil est un profil de Voigt à travers une colonne de gaz d'épaisseur $\ell = 0.15$ cm, et pour cinq pressions $P = 0.001 - 0.020 - 0.035 - 0.050 - 0.065$ atm. $x = \sqrt{\ln 2}(\sigma - \sigma_0) / \gamma_D$ est un paramètre sans dimension. Dans les calculs on utilise les paramètres de la raie P(8) de C_2H_2 à la température ambiante : $\gamma_D = 0.0086$ cm⁻¹, $\gamma_c^0 = 0.155$ cm⁻¹/atm et $S_0 = 3.8$ cm⁻²/atm (repris de Lambot [1993])

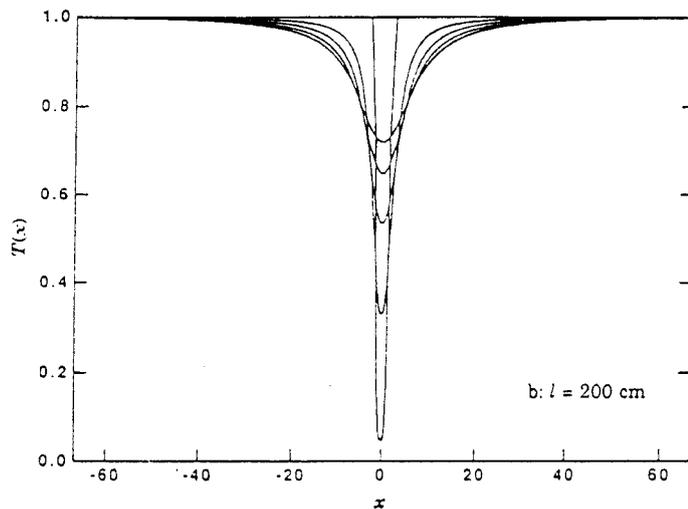
Figure II.1

b) Élargissement par un gaz étranger

Le gaz actif est perturbé par un autre gaz qui n'absorbe pas dans le domaine spectral considéré. On se place dans le cas où la pression partielle P_a du gaz actif est faible comparée à la pression P_b du gaz perturbateur, ceci afin de négliger les effets de l'auto-perturbation. On examine donc l'influence des variations de P_b , P_a restant constante.

La transmission dépend du produit $S_0 P_a \ell$ et de la demi-largeur collisionnelle proportionnelle à P_b . La figure II.2 représente le tracé d'une raie d'absorption pour une valeur de $\ell = 200$ cm et ceci pour cinq valeurs de la pression. Au fur et à mesure que P_b augmente, la raie d'absorption devient de moins en moins profonde et de plus en plus large de façon que l'aire de la raie reste constant.

Notons que si la raie est très intense ou la longueur du trajet d'absorption est très grande, on peut toujours choisir P_a assez faible pour se ramener au cas précédent.



Transmission d'une raie d'absorption dont le profil est un profil de Voigt à travers une colonne de gaz d'épaisseur $\ell = 200$ cm, et pour cinq valeurs de la pression partielle $P_b = 0.020 - 0.040 - 0.060 - 0.080$ atm. La pression du gaz actif utilisée est $P_a = 0.00001$ atm. Dans les calculs on utilise les paramètres de la raie P(8) de C_2H_2 à la température ambiante : $\gamma_D = 0.0086$ cm^{-1} , $\gamma_0(C_2H_2-C_2H_2) = 0.155$ cm^{-1}/atm , $\gamma_c^0(C_2H_2-H_2) = 0.0914$ cm^{-1}/atm et $S_0 = 3.8$ cm^{-2}/atm (repris de Lambot[1993])

Figure II.2

c) Conclusion

En pratique, une bonne précision sur la mesure dépend d'un choix optimum des conditions expérimentales. De ce fait, pour une étude de forme de raie, il est nécessaire :

- de choisir ℓ le plus grand possible, tout en évitant la saturation, ce qui permet de minimiser l'erreur relative sur la détermination de la mi-hauteur de la raie;
- d'utiliser une pression assez grande, afin de diminuer l'erreur relative sur la mesure de la largeur de la raie, et de réduire l'effet de la fonction d'appareil.

Cependant, la pression ne doit pas être trop élevée afin d'éviter le recouvrement avec les raies voisines.

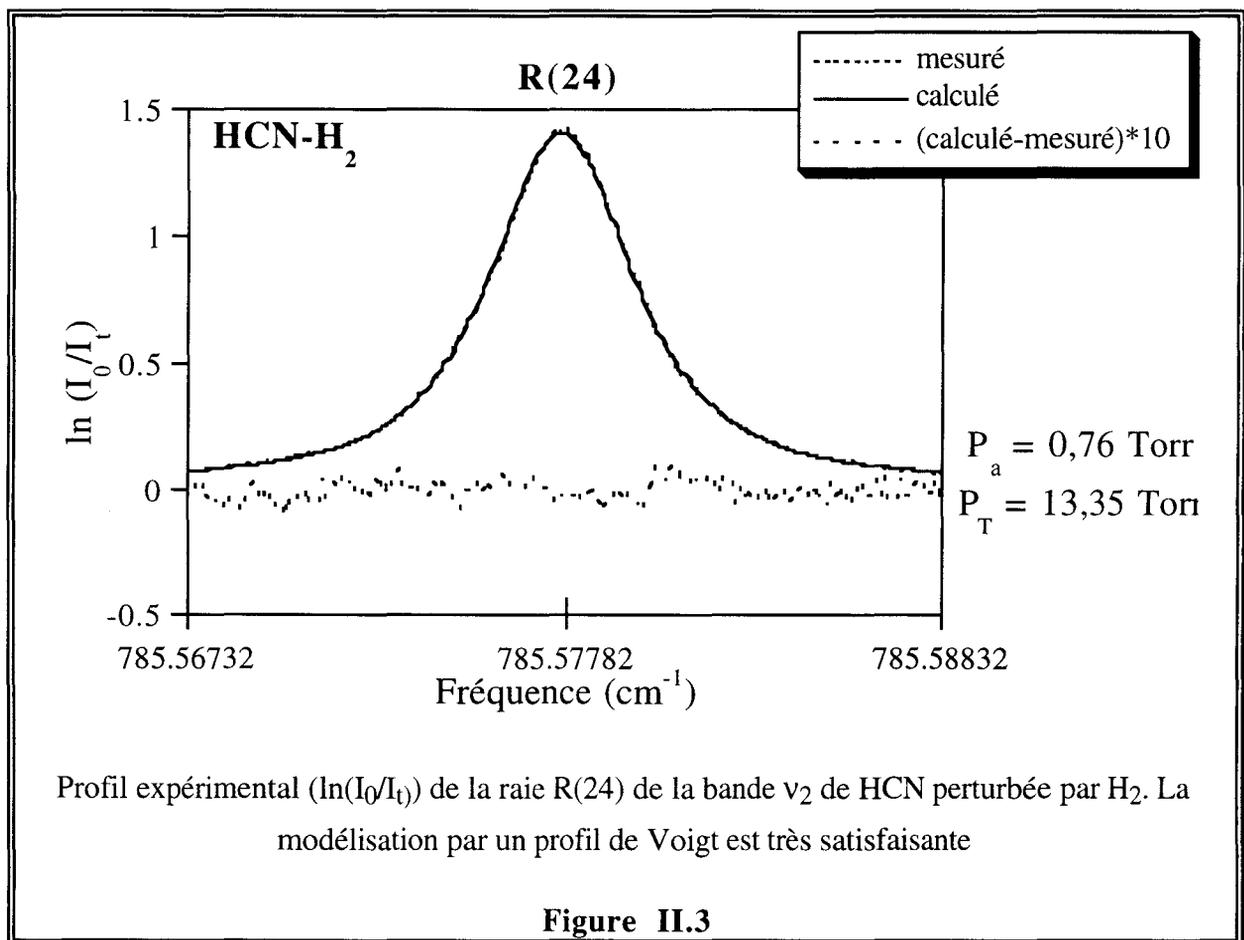
II-2 Mise en évidence de l'effet de rétrécissement

La méthode traditionnelle utilisée pour inclure simultanément l'effet Doppler lié au déplacement des molécules et l'effet collisionnel lié aux chocs entre les molécules suppose que chacun de ces effets se produit indépendamment de l'autre. Le profil d'absorption est ainsi modélisé par un profil de Voigt qui est tout simplement une convolution des profils Doppler et collisionnel. A basse pression, ce profil tend vers une forme gaussienne, et à haute pression il tend vers une forme lorentzienne.

Pour montrer l'**insuffisance** de cette interprétation de **non corrélation** des effets Doppler et collisionnel, considérons deux manipulations :

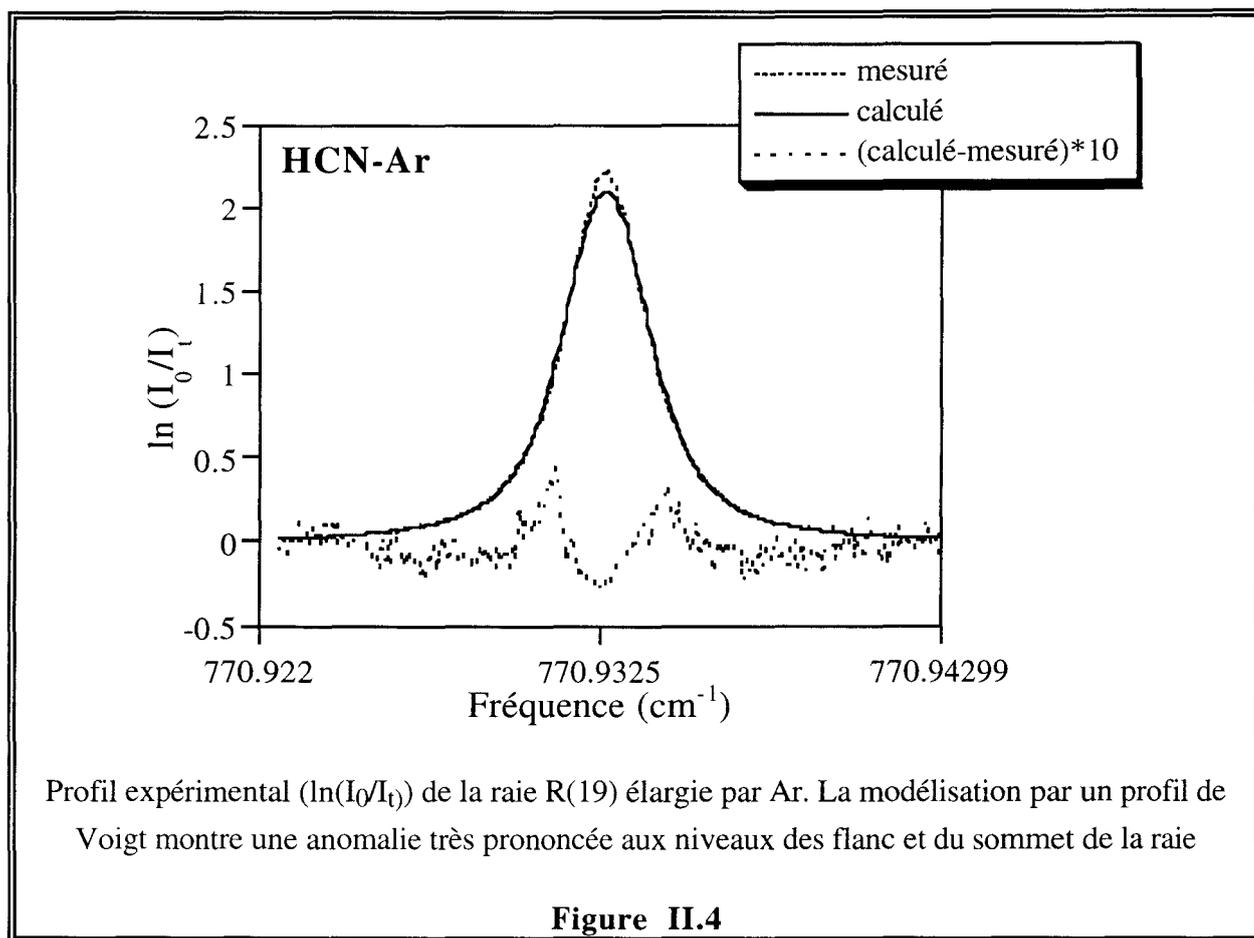
⇒ HCN-H₂ :

La figure II.3 représente la raie d'absorption expérimentale R(24) de la bande ν_2 de HCN obtenue pour une pression partielle $P_a = 0.76$ Torr de HCN diluée dans H₂ à une pression $P_b = 12.59$ Torr. La raie expérimentale (en petits cercles) est ajustée par une raie théorique en forme de Voigt (en trait plein). La différence (calcul-mesure) multipliée par 10 (courbe inférieure) montre qu'au bruit expérimental près, ces deux raies sont en parfaite concordance. Cet ajustement devrait donc permettre d'extraire les vraies valeurs de la position du sommet, de la largeur et de l'intensité de la raie.



⇒ HCN-Ar :

La figure II.4 représente la même raie R(19) de la bande v₂ de HCN obtenue pour une pression P_a = 0.19 Torr de HCN et une pression P_b = 15.44 Torr de Ar. Contrairement au cas précédent, le résidu (calcul-mesure) montre une déviation au profil de Voigt de la raie expérimentale. Ce profil d'absorption est plus profond et plus étroit que le profil de Voigt habituel. Cette déviation que nous appellerons dorénavant "**rétrécissement**" se traduit par l'apparition sur le résidu de deux pics aux fréquences correspondantes à la mi-hauteur de l'absorption.



Ce comportement que nous n'avons jamais rencontré auparavant a excité notre curiosité pour trouver **(a) le mécanisme responsable de ce phénomène puis (b) le modèle qui permettra d'en tenir compte**. La connaissance de l'origine de cette anomalie est nécessaire si nous voulons extraire du profil expérimental la vraie valeur d'élargissement, et surtout si nous voulons quantifier le rétrécissement.

II-2- 1 Historique de l'étude de rétrécissement : évolution des idées

Cet effet inhabituel a déjà été observé à plusieurs reprises. Le début de son histoire a commencé en 1950 quand Herzberg [Herzberg 1950], en travaillant sur la bande (2←0) et (3←0) de H₂ a indiqué :

"The linewidths of H₂ lines here observed is as small as the resolving power of the spectrograph used permits, that is smaller than 0.05 cm⁻¹ even at 10 atm."

Plus tard, [Rank et Wiggins 1963] cette largeur a été estimée être plus faible que la largeur Doppler théorique d'environ 25 % à 10 atm. Quel est alors le processus physique responsable de cet effet ? Et quel est le modèle permettant d'analyser ce type d'effet ?

Plusieurs travaux ont été consacrés à ce sujet et les idées ont évolué afin de mieux comprendre la dynamique et l'interaction intermoléculaire mise en jeu, et de pouvoir en tenir compte au sein d'un modèle. Les premières tentatives d'explication de ce phénomène remontent aux années 1950-1960. Deux approches ont été développées : la première attribue le rétrécissement à des effets de collisions avec changement de vitesse de la molécule active, la deuxième considère que le rétrécissement est couplé à des effets de collisions dépendantes de la vitesse de la molécule active. On note que les deux points de vue abandonnent l'idée d'indépendance des effets Doppler et collisionnel.

⇒ Collisions changeant la vitesse

En 1953, Dicke [Dicke 1953], dans son travail de pionnier, a montré que cet effet est attendu si les collisions **n'affectent pas l'état quantique de la molécule active et si le libre parcours moyen est faible par rapport à la longueur d'onde du rayonnement**. Le premier formalisme a été développé par Dicke et Wittke [Dicke et Wittke 1956] en 1956. Le point faible de ce modèle dit de diffusion est qu'il ne tient pas compte du type de collisions mises en jeu, et que d'autre part il n'est valable qu'à haute pression.

Afin de s'approcher de la réalité et donc de réduire le nombre d'hypothèses, deux modèles tenant compte du type de collisions sont apparus dans un intervalle de trois ans : le premier est le **modèle à collisions douces** (soft collisions) développé par Galatry [1961]. Il considère que le phénomène de rétrécissement est associé à des **collisions avec changement de vitesse**. Ces collisions sont tellement faibles qu'un changement de la vitesse (vectorielle) ne peut être que le résultat de nombreuses collisions. Le deuxième est le modèle à collisions dures (hard collisions) proposé par Nelkin et Ghatak [1964]. Ils considèrent aussi que le rétrécissement est dû à des collisions avec changement de vitesse. Par contre, dans ce cas, les

collisions sont si fortes qu'après chacune d'elles la vitesse de la molécule active change complètement et qu'aucune corrélation de la vitesse n'est préservée.

Le modèle à collisions douces aussi bien que celui à collisions dures se basent sur le fait que le changement de vitesse et le changement d'état de la molécule active sont indépendants. Cette supposition découple complètement les états interne et externe de la molécule, et rend ces deux modèles insuffisants dans la mesure où ils mettent le voile sur la réalité physique de la dépendance entre les dynamiques interne et externe de la molécule. Dans ce but, une étude détaillée fut publiée en 1967 par Rautian et Sobel'man [Rautian et Sobel'man 1967] qui considèrent les collisions douces et dures avec et sans corrélation entre les changements de vitesse et d'état de la molécule. En 1968 Gersten et Foley [Gersten et Foley 1968] développèrent, indépendamment de ces derniers auteurs, un modèle à collisions dures non corrélé.

⇒ Collisions dépendant de la vitesse

Une approche qui se détache complètement de celles citées plus haut, est de considérer que le rétrécissement est une conséquence de la **dépendance en vitesse de la relaxation** : le processus d'élargissement diffère d'une classe de vitesse des molécules actives à une autre, en d'autres termes on considère que le processus collisionnel est un effet **inhomogène**. Mizushima [1967,1971] et Edmond [1968] sont les premiers à publier un article concernant cet effet. La forme la plus élaborée de cette approche a été proposée par Berman en 1972 [Berman 1972] et par Pickett en 1980 [Pickett 1980]. Ils ont modélisé la dépendance de la relaxation avec la vitesse relative par une loi en puissance.

En régime transitoire, une multitude de modèles visant à donner la forme la plus simple possible de la dépendance en vitesse de la relaxation, ont été proposés. Ainsi Coy [1980] a proposé une **dépendance linéaire avec la vitesse absolue** du taux d'élargissement, Haekel et Mäder [1991] ont suggéré une **dépendance linéaire avec la vitesse relative**, et Rohart et al. [1994] ont proposé une **dépendance quadratique avec la vitesse absolue**.

II-2- 2 Analyse de forme de raie : état de connaissance

Nous avons présenté dans le tableau II.1 une bibliographie assez complète concernant le rétrécissement de raie observé pour une vingtaine de molécules à l'aide de différentes techniques, essentiellement dans le domaine du visible et de l'infrarouge où plusieurs méthodes ont été utilisées : Laser à colorant, diffusion Raman, fluorescence induite par laser, diffusion Raman stimulée, spectroscopie Raman Anti-Stokes Cohérente (CARS), spectroscopie à double résonance, échos de photons, diode laser accordable, laser à centre coloré, laser à différence de fréquence ...etc.

<i>Auteurs</i>	<i>Année</i>	<i>Technique de mesure</i>	<i>Gaz actif</i>	<i>gaz perturbateur</i>
Herzberg	1950	Spectromètre à réseau, i.r	H ₂	H ₂
Arditi et Carver	1956	Spectromètre à réseau, mw	Na, Rb, Cs	Na, Rb, Cs
Wittke et Dicke	-	-	H	H
Arditi et Carver	1958	-	Na, Rb, Cs	Na, Rb, Cs
Bender et al.	-	-	-	-
Nargenau et al.	-	-	-	-
Rank et Wiggins	1963	Spectromètre à réseau, i.r	H ₂ , D ₂	H ₂ , D ₂
Fink et al.	1965	-	-	-
Lallemand et al.	1966	Spectroscopie Raman	H ₂ , HD, D ₂	H ₂ , HD, D ₂
Rank et al.	-	Spectromètre à réseau, i.r	H ₂ , D ₂	H ₂ , D ₂
Cooper et al.	1968	Spectroscopie Raman	H ₂ , HD, D ₂	H ₂ , HD, D ₂
Keijser et al.	1971	-	CO ₂ , CS ₂ , OCS	CO ₂ , CS ₂ , OCS
Krynetsky et al.	-	-	H ₂ , HD, D ₂	H ₂ , HD, D ₂
Gupta et al.	1972	-	H ₂ , D ₂	H ₂ , D ₂
Gupta et May	-	-	HD	HD
Murray et Javan	-	-	H ₂ , D ₂	H ₂ , D ₂
Eng et al.	-	-	H ₂ O	Ar - Xe - N ₂
Mattick et al.	1973	double résonance, i.r	NH ₃	Xe - NH ₃

<i>Auteurs</i>	<i>Année</i>	<i>Technique de mesure</i>	<i>Gaz actif</i>	<i>gaz perturbateur</i>
Pine	1974	laser à différence de fréquence	HF	Ne
Bischel et al.	1976		NH ₃	NH ₃
Hersian et al.	-	Spectroscopie Raman	H ₂ , D ₂	H ₂ , D ₂
Krynetsky et al.	1977	-		
Luijendijk	-	double résonance, i.r	OCS	OCS
Grossman et al.	-	échos de photons, i.r	CH ₃ F	CH ₃ F
Mc Kellar et Oka	1978		H ₂ , D ₂	H ₂ , D ₂
Reid et Mc Kellar	-		H ₂ , H ₂ O	H ₂ , H ₂ O
Owyong	-	Spectroscopie Raman	H ₂ , D ₂	H ₂ , D ₂
Ramachandra Rao et Oka	1979	laser à différence de fréquence	HCl	Ar
Pine	1980		HF	Ar
Coy	-	émission transitoire, commutation Stark, mw	OCS	OCS
Sandholm et al.	1982		CH ₃ CN	CH ₃ CN
Roy et al.	-	émission transitoire, commutation Stark, mw	CO ₂	CO ₂
Nazemi et al.	1983		HD	HD
Warghese et Hanson	1984	diode laser, i.r	HCN	N ₂ - Ar
Harris et al.	-	fluorescence induite par laser	Ca	Kr
Burns et Coy	-	émission transitoire, commutation stark, m.w	OCS	He - Ar

<i>Auteurs</i>	<i>Année</i>	<i>Technique de mesure</i>	<i>Gaz actif</i>	<i>gaz perturbateur</i>
Millot et al.	1985	Spectroscopie Raman	N ₂	N ₂
Pine et Fried	-	laser à différence de fréquence	HF, HCl	HF, HCl
Stabestary et al.	-	double résonance, i.r	¹⁵ NH ₃	¹⁵ NH ₃
Fraser et Coy	-	émission transitoire, commutation Stark, m.w	¹⁵ N ₂ O	¹⁵ N ₂ O
Shamon et al	1986	fluorescence induite par laser	Ca	Kr
Ritter et Wilkerson	1987	laser Dye	O ₂	O ₂
Pine et Looney	-	laser à différence de fréquence	HF	N ₂ - Air
Pine et Looney	-	-	HCl	N ₂ - Air
Rao et Oka	-	-	HCl	Ar
Pine	1989	-	NO	Ar
Grossman et Browell	-	laser Dye	H ₂ O	H ₂ O
Farrow et al.	-	Spectroscopie Raman	H ₂ , D ₂	H ₂ , D ₂
Lavorel et al.	1990	-	CO ₂	CO ₂
Bouanich et al.	1991	diode laser, i.r	C ₂ H ₂	He - Kr
Grossman et Browell	-	laser Dye	H ₂ O	Ar - O ₂ - N ₂ - Xe
Nicolaisen et Mäder	-	émission transitoire commutation de puissance, mw	¹⁵ N ₂ O	He - Ne - Ar - Kr - Xe - N ₂ - O ₂ - ¹⁵ N ₂ O - Air
Haekel et Mäder	-	-	OCS, HCCF	OCS, HCCF

<i>Auteurs</i>	<i>Année</i>	<i>Technique de mesure</i>	<i>Gaz actif</i>	<i>gaz perturbateur</i>
Chan et Gelbewachs	1992	fluorescence induite par laser	Sr	He - Ne - Ar - Kr - Xe
Shiffman et Nesbitt	1993	laser à centre coloré	OH	Ar
Duggan et al.	-	Spectromètre à différence de fréquence	CO	N ₂
Pine	1994	laser à différence de fréquence	HF	Ar
Berger et al.	-	Spectroscopie Raman	H ₂	Ne - Ar - Xe
Rohart et al.	-	émission transitoire, commutation Stark, mw	CH ₃ F	He - Ar - Xe - H ₂ - D ₂
Domenech et al.	1995	laser à différence de fréquence	HF	He - Kr
Duggan et al.	-	spectromètre à différence de fréquence	CO	Xe - N ₂ - He
Henry et al.	-	diode laser, i.r	CO	Xe - Ar - N ₂ - He - N ₂
Nadezhdinskii	-	-	H ₂ O	H ₂ O
Bouanich et al.	-	-	HCN	Ar
Buffa et al.	-	-	CH ₃ I	CH ₃ I
Vasilenko et al.	-	échos de photons	SF ₆	He - Xe

Bibliographie des travaux antérieurs se rapportant aux différents types de rétrécissement
et aux différentes techniques de mesure

Tableau II.1

II-3 Aspects théoriques et physiques du rétrécissement de raies

Depuis l'observation de cet effet plusieurs modèles ont été développés donnant lieu à différentes formes de raie caractérisées par une largeur plus étroite et une absorption au centre plus grande comparées à un profil de Voigt. Dans cette partie du chapitre, nous présenterons sommairement les modèles les plus souvent utilisés. Nous traiterons plus en détails un modèle inspiré du modèle d'instabilité de fréquence de Rutman et nous montrerons qu'une méthode simple basée sur les techniques de traitement du signal permet de retrouver la forme de Galatry.

II-3- 1 Effets de diffusion des molécules

C'est la façon la plus simple pour expliquer le phénomène de rétrécissement de raie. D'après ce modèle, cet effet apparaîtrait : si (i) *les collisions n'affectent pas l'état de la molécule active*, et (ii) *si le libre parcours moyen devient comparable à la longueur d'onde de radiation*.

Considérons une situation simple dans laquelle les collisions n'induisent pas de relaxation, la pression est élevée de façon que la molécule active subisse plusieurs collisions avant de parcourir une longueur d'onde. En utilisant l'équation de diffusion de Fokker-Planck, Wittke et Dicke [1956] montrent que le profil résultant est une lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur de $\frac{2\pi D_{ab}}{\lambda_0^2}$ où D_{ab} est la constante de diffusion de la molécule active dans le milieu environnant et λ_0 est la longueur d'onde de la transition. Il a été montré que cette demi-largeur du profil de diffusion est faible comparée à la demi-largeur Doppler à la même température. On peut conclure que le mouvement de diffusion entraîne la réduction de la largeur.

Si on tient compte de la relaxation collisionnelle dans l'élargissement qui est proportionnelle à la pression, tout en supposant qu'il n'existe aucune corrélation entre le mouvement de diffusion et le processus collisionnel, le profil est une lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur égale à $\left(\frac{2\pi D_{ab}}{\lambda_0^2} + \gamma_c\right)$, où γ_c est la contribution collisionnelle à la largeur.

La demi-largeur de la forme lorentzienne peut donc se mettre sous la forme

$$\frac{2\pi D_{ab}}{\lambda_0^2 P} + \gamma_c^0 P, \quad (\text{II.14})$$

valable à des pressions pas trop faibles, où P est la pression du gaz, et γ_c^0 est le coefficient d'élargissement.

Ce modèle est simple car il ne considère pas le type de collision mis en jeu, mais il n'est pas valable aux basses pressions quand le profil devient gaussien.

II-3- 2 Effets des collisions avec changement de vitesse

Dans ce paragraphe nous commencerons par rappeler les modèles de collisions avec changement de vitesse tels que les modèles à collisions douces de Galatry et dures de Rautian et Sobel'man. Nous proposerons ensuite un modèle dérivé de l'équation de Langevin et qui utilise les techniques mises en œuvre en traitement du signal. Nous terminerons le paragraphe par une discussion.

Il est assez simple de comprendre la notion de collisions douces ou dures. Pour cela considérons deux molécules de masses très différentes qui entrent en collisions adiabatiques. Sachant que le moment et l'énergie cinétiques doivent se conserver, la molécule lourde subit plusieurs collisions avant d'obtenir un changement significatif de son vecteur vitesse, tandis que la molécule légère "voit" sa trajectoire et son module vitesse complètement changés après une collision. Par conséquent, la molécule lourde subit des collisions douces et donc, à première vue, le modèle à collisions douces est le plus approprié pour son étude ; la molécule légère subit des collisions dures et elle doit être étudiée dans le cadre du modèle à collisions dures. En fait, il apparaîtra que cette discussion est un peu artificielle, car les deux modèles conduisent à des formes de raies difficilement discernables.

a) Modèle à collisions douces de Galatry

En 1961, Galatry analysa le travail de pionnier de Dicke [1953]. Ce dernier considérait les collisions qui changent la vitesse, mais négligeait les changements de phase. Avant de proposer son point de vue, Galatry avança deux remarques à propos du traitement diffusif de Dicke [Galatry 1961] : premièrement il montra que l'utilisation de la fonction de probabilité de

distribution [Chandrasekhar 1943] qu'utilise Dicke n'était pas justifiée dans le domaine micro-onde. Deuxièmement il nota que la condition sur le libre parcours moléculaire moyen (condition(b) (voir page 80)) n'apparaissait nul part dans son traitement.

Dans un premier temps, Galatry négligeait aussi le changement de phase de la radiation après chaque collision. Puis il proposa une autre formulation du problème dans le cadre d'un modèle à collisions douces qui suppose que l'effet d'une collision est si faible qu'un changement notable de la vitesse (en module ou /et en vecteur) de la molécule active ne peut être que le résultat de nombreuses collisions. Ainsi, il introduit dans son traitement une fonction de probabilité de distribution qui dépend de la vitesse initiale de la molécule et de la durée τ nécessaire pour avoir un changement notable de la vitesse. Il trouve ainsi un profil normalisé donné par :

$$S_G(\omega - \omega_0) = 2 \int_0^{\infty} \cos((\omega - \omega_0)\tau) \cdot \exp \left[-\frac{k_B T}{m_a \beta_d^2 \left(\frac{\lambda_0}{2\pi}\right)^2} (\beta_d \tau - 1 + \exp(-\beta_d \tau)) \right] d\tau \quad (\text{II.15})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température du gaz, m_a est la masse de la molécule active, et β_d est le coefficient de frottement que subit la molécule active et qui s'écrit en fonction de la constante de diffusion D_{ab} :

$$\beta_d = \frac{k_B T}{m_a D_{ab}}. \quad (\text{II.16})$$

β_d s'interprète comme l'inverse du temps de relaxation du vecteur vitesse; il est donc inversement proportionnel au temps moyen entre les collisions diffusantes (deflecting collisions) $\beta_d \approx 1/\tau_d$. Les valeurs limites de β_d (ou τ_d) permettent d'obtenir deux formes de raie très simples.

$\Rightarrow \tau_d$ très grand, on est dans le cas d'une faible pression du gaz et le profil donné par l'équation (II.15) tend vers un profil Doppler :

$$S_G(\omega - \omega_0) = \left[\frac{2\pi m_a}{k_B T} \left(\frac{\lambda_0}{2\pi}\right)^2 \right]^{1/2} \cdot \exp \left[-\frac{m_a}{2k_B T} \left(\frac{\lambda_0}{2\pi}\right)^2 (\omega - \omega_0)^2 \right] \quad (\text{II.17})$$

$\Rightarrow \tau_d$ très faible, on est en présence d'une forte pression et le profil donné par l'équation (II.15) tend vers une lorentzienne identique à celle trouvée par Dicke (équation II.14); il suffit de substituer β_d par D_{ab} , d'où :

$$S_G(\omega - \omega_0) = \frac{2 \left(\frac{k_B T}{m_a \beta_d} \right) \left(\frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} \right)}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{k_B T}{m_a \beta_d} \right)^2 \left(\frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} \right)^2} \quad (\text{II.18})$$

Dans un deuxième temps Galatry considérera le changement de phase induit par collision après un temps τ . Son modèle suppose qu'il n'y a aucune corrélation entre les changements de phase et de vitesse. En introduisant le déplacement δ_c du centre de la raie et son élargissement γ_c , il aboutit à un profil plus étroit que celui de Voigt:

$$S_G(\omega - \omega_0) = 2 \int_0^{\infty} \cos((\omega - \omega_0 - \delta_c)\tau) \cdot \exp \left[-\gamma_c \tau - \frac{k_B T}{m_a \beta_d^2 \left(\frac{\lambda_0}{2\pi} \right)^2} (\beta_d \tau - 1 + e^{-\beta_d \tau}) \right] d\tau \quad (\text{II.19})$$

En utilisant des paramètres réduits en unité de demi-largeur Doppler, l'équation (II.19) se réécrit:

$$S_G(x) = 2 \int_0^{\infty} \cos x \tau' \cdot \exp \left[-y \tau' - \frac{1}{2z_d^2} (z_d \tau' - 1 + e^{-z_d \tau'}) \right] d\tau' \quad (\text{II.20})$$

où $x = \frac{\omega - \omega_0 - \delta_c}{\gamma_D}$; $y = \frac{\gamma_c}{\gamma_D}$; $z_d = \frac{\beta_d}{\gamma_D}$; $\tau' = \tau \cdot \gamma_D$

Pour β_d faible, on néglige les collisions avec changement de vitesse, et le profil de Galatry tend vers un profil de Voigt. Quand β_d devient très grand (hautes pressions) il tend vers un profil lorentzien de demi-largeur $\left(\frac{4\pi^2 D_{ab}}{\lambda_0^2} + \gamma_c \right)$, qui est le résultat (exprimé en unité de pulsation) obtenu par Wittke et Dicke qui se basent sur des constantes phénoménologiques qui tiennent compte des effets de changement de phase (cf. § II-3-1).

b) Modèle à collisions dures de Rautian et Sobel'man

A priori, le modèle supposant qu'un changement important de vitesse de la molécule active est le résultat d'un grand nombre de collisions, ne peut être appliqué dans le cas des collisions fortes. Pour cela, d'autres modèles s'inscrivant dans le contexte de collisions dures ont été développés par Gross [1955], Nelkin et Ghatak [1964], Rautian et Sobel'man [1967] et Gesten et Foley [1968]. Le modèle de Rautian et Sobel'man est le plus complet dans la mesure où il considère les deux cas limites de collisions (douces ou dures) avec ou sans corrélation entre les états interne (rovibrationnel) et externe (translationnel). En utilisant la théorie cinétique et l'équation de transport de Boltzmann, et en supposant que les vitesses avant et après la collision sont totalement indépendantes, et que la vitesse après le choc suit la distribution de Maxwell, le profil trouvé par Rautian et Sobel'man est :

$$H_R(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Re \left\{ \frac{W(x, y+z)}{1 - \sqrt{\pi} z W(x, y+z)} \right\} \quad (\text{II.21})$$

$$W(x, y+z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{x-t+i(y+z)} dt \quad (\text{II.22})$$

est la fonction de probabilité complexe; $z = \frac{\beta}{\gamma_D}$, avec β paramètre lié au rétrécissement.

c) Modèles corrélés des changements de vitesse et de phase

Dans ce qui précède, le profil de raie rétréci a été modélisé en négligeant la corrélation statistique entre le changement de vitesse, responsable du rétrécissement, le changement de phase, responsable de l'élargissement et le déplacement de fréquence, après une collision. Toutefois, cet effet peut être considérable dans le cas des atomes [Berman 1972, Shannon et al. 1986]. Ceci se traduit par une asymétrie du profil de la raie. Une généralisation de ces modèles à changement de vitesse consiste donc à inclure cette corrélation, comme cela a été fait par Rautian et Sobel'man [1967].

Dans le modèle à collisions douces, ils trouvent un profil donné par :

$$S_{RC}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(x\tau) \cdot \exp\left\{-y\tau - \frac{1}{2\tilde{z}_d} [-\tilde{z}_d\tau - 1 + e^{-\tilde{z}_d\tau}]\right\} d\tau \quad (\text{II.23})$$

où
$$\tilde{z}_d = z_d \left(1 - \frac{y + is}{z}\right) \quad (\text{II.24})$$

avec
$$s = \frac{\delta_c}{\gamma_D}$$

qui est une généralisation du modèle de Galatry (équation II.20)

Dans le modèle à collisions dures, ils trouvent un profil donné par :

$$H_{RC}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Re \left\{ \frac{W(x, z)}{1 - \sqrt{\pi} \tilde{z} W(x, z)} \right\} \quad (\text{II.25})$$

où
$$\tilde{z} = z - y - is \quad (\text{II.26})$$

qui généralise le profil de l'équation (II.21).

d) Modèle dérivé de l'équation de Langevin

Le modèle de Galatry décrit précédemment peut être introduit de façon différente en partant de l'équation de diffusion de Langevin.

Dans le cas où la molécule active est lourde par rapport à la molécule perturbatrice, elle subit des collisions douces et on s'attend que, pendant un intervalle de temps θ , l'accélération de la molécule active subit beaucoup de fluctuations, tandis que sa vitesse ne subit pas de changement notable. Le mouvement de la molécule active peut donc être décrit par le processus de **mouvement Brownien** [Papoulis 1988].

A l'échelle microscopique l'étude du mouvement est très compliquée. Par contre, si on s'intéresse au mouvement macroscopique *moyen* sur un intervalle de temps θ , la vitesse instantanée moyenne $v(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire qui peut être décrite par l'équation différentielle dite de "*Langevin*".

$$m_a \frac{dv(t)}{dt} = -f v(t) + F(t) \quad (\text{II.27})$$

où m_a est la masse de la molécule active, $v(t)$ est la composante, selon l'axe de propagation de l'onde, de la vitesse de la molécule active moyennée sur l'intervalle de temps θ , f est un coefficient de frottement de type phénoménologique, et $F(t)$ est une force fluctuante moyennée sur l'intervalle θ et qui décrit l'aspect aléatoire des collisions que subit la molécule.

L' équation (II.27) n'est rien d'autre que l'équation, découlant du principe fondamental de la dynamique, du mouvement d'une particule de masse m_a de vitesse instantanée $v(t)$ et subissant une force à deux composantes : un frottement dissipatif $f v(t)$ et une force aléatoire $F(t)$ liée au caractère aléatoire des collisions. Dans le cas du mouvement Brownien et en vertu du principe de causalité, $F(t)$ et $v(t')$ sont supposés **statistiquement indépendantes** pour $t' < t$. De plus $F(t)$ et $v(t')$ dépendent uniquement de ce qui se passe pendant l'intervalle θ qui précède l'instant t , il s'agit d'un **processus Markovien** [Papoulis 1988].

Notons quand même qu'il est difficile de concevoir l'indépendance complète entre les expressions des forces $F(t)$ et $-f v(t)$ pour la simple raison qu'elles sont dues aux mêmes collision et qu'on ne peut pas partager les collisions entre celles qui conduisent uniquement à un effet d'amortissement et celles qui donnent lieu uniquement à une force d'entraînement. Cette hypothèse, avancée par Langevin et qui tend à séparer ces deux forces, est discutée par Gillespie [1993] qui montre, en utilisant le théorème de la limite centrale, que la force de collision $F(t)$ est un bruit blanc gaussien. Le fait de dire que la force de collision est un bruit blanc gaussien ne signifie pas que la force de collision $F_i(t)$ après chaque collision le soit; Par contre, par utilisation du théorème de la limite centrale, il résulte que sa moyenne $F(t)$ sur un temps θ est la somme d'un grand nombre de variables aléatoire indépendantes, et est donc effectivement gaussienne.

Sachant que $F(t)$ est une moyenne sur un temps θ pendant lequel s'est produit un grand nombre de collisions, on peut écrire :

$$F(t) = a(t) \Gamma(t) \quad (\text{II.28})$$

où $a(t)$ est une variable aléatoire gaussienne, stationnaire, et $\Gamma(t)$ est un bruit blanc tel que

$$\langle \Gamma(t) \Gamma(t + \tau) \rangle = \delta(\tau) \quad \text{où } \delta(\tau) \text{ est une fonction de Dirac}$$

De plus $\langle \Gamma(t) \rangle = \langle a(t) \rangle = 0$.

Avant d'aller plus loin, il ne faut pas perdre de vue que nous cherchons le profil de la raie d'absorption du gaz. Pour cela nous allons rappeler, sans détailler, des résultats intermédiaires dont nous aurons besoin, tels que le calcul de la densité spectrale $S_F(\omega)$ de la force de collision, de la densité spectrale de la vitesse $v(t)$ de la densité spectrale $S_{\Delta z}(\tau, \omega)$ du déplacement au cours de la durée τ de la molécule, et enfin la variance du processus de diffusion qui permettra de remonter à la forme de raie à partir de la fonction de corrélation de la polarisation du gaz.

i) Étude du terme de collision

Pour des raisons de cohérence de la solution de l'équation (II.27) avec d'autres processus tel que le bruit thermique dans une résistance (bruit Johnson), on montre [Papoulis 1988] que le spectre de $F(t)$, qui est celui d'un bruit blanc, doit s'écrire :

$$S_F(\omega) = 2k_B T f \tag{II.29}$$

ou encore que sa fonction de corrélation est

$$R_F(\omega) = \langle F(t)F(t + \tau) \rangle = 2k_B T f \cdot \delta(\tau). \tag{II.30}$$

On en déduit que :

$$\langle a^2(t) \rangle = 2k_B T f \tag{II.31}$$

où T est la température du milieu, k_B est la constante Boltzmann et f est le coefficient de frottement.

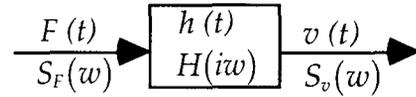
ii) Étude de la vitesse de la molécule

La vitesse $v(t)$ vérifie l'équation

$$m_a \frac{dv(t)}{dt} = -fv(t) + F(t) \tag{II.32}$$

Cette équation différentielle est celle d'un système linéaire, avec une entrée (excitation) $F(t)$ et une sortie (réponse) $v(t)$, caractérisé par sa réponse impulsionnelle $h(t)$. De manière

équivalente, le système est également entièrement caractérisé par sa fonction de transfert $H(i\omega)$ qui est la transformée de Laplace de $h(t)$.



La notion de la densité spectrale permet d'écrire la relation entre entrée-sortie de façon simple. En effet, on montre [Preumont 1990] que la densité spectrale de $v(t)$ s'écrit :

$$S_v(\omega) = |H(i\omega)|^2 S_F(\omega) \quad (\text{II.33})$$

Dans le cas de l'équation de Langevin, la fonction de transfert (gain) est donnée par :

$$H(i\omega) = \frac{1}{f + i m_a \omega} \quad (\text{II.34})$$

On déduit que la densité spectrale $S_v(\omega)$ est:

$$S_v(\omega) = \frac{2k_B T f}{f^2 + m_a^2 \omega^2} \quad (\text{II.35})$$

La fonction d'autocorrélation de la vitesse est la transformée de Fourier de $S_v(\omega)$, soit:

$$R_v(\tau) = \frac{k_B T}{m_a} \cdot \exp\left(\frac{-f}{m_a} |\tau|\right) \quad (\text{II.36})$$

Le processus aléatoire $F(t)$ étant gaussien, le processus $v(t)$ sera également gaussien de moyenne nulle

$$E(v(t)) = \langle v(t) \rangle = 0 \quad (\text{II.37})$$

et de variance

$$\sigma_v^2 = R_v(0) = \langle v^2(t) \rangle = \frac{k_B T}{m_a} = \frac{v_0^2}{2} \quad (\text{II.38})$$

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

iii) Étude de la position de la molécule

Soit $z(t)$ la position de la molécule à l'instant t selon la direction de propagation de l'onde

$$z(t) - z(t - \tau) = \int_{t-\tau}^t v(t') dt' \quad (\text{II.39})$$

La position $z(t)$ est un processus non stationnaire, par contre le déplacement effectué au cours de la durée τ :

$$\Delta z(t, \tau) = z(t) - z(t - \tau) \quad (\text{II.40})$$

qui décrit le processus de diffusion est stationnaire.

L'équation (II.39) est l'équation d'un système linéaire avec une entrée $v(t)$, une sortie $\Delta z(t, \tau)$, et une fonction de transfert donnée par :

$$H^2(i\omega) = \tau^2 \operatorname{sinc}^2 \frac{\omega\tau}{2} \quad (\text{II.41})$$

où $\operatorname{sinc} x = \frac{\sin x}{x}$. La densité spectrale du déplacement au cours de la durée τ est donc

$$S_{\Delta z}(\tau, \omega) = H^2(i\omega) \cdot S_v(\omega) \quad (\text{II.42})$$

soit

$$S_{\Delta z}(\tau, \omega) = \tau^2 \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\omega\tau}{2} \right) \cdot \frac{v_0^2 \beta}{\beta^2 + \omega^2} \quad (\text{II.43})$$

où $\beta = \frac{f}{m_a}$ est le coefficient d'amortissement.

La variance du processus de diffusion est donnée par :

$$\sigma_{\Delta z}^2(\tau) = \langle \Delta z^2(t, \tau) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\Delta z}(\tau, \omega) \frac{d\omega}{2\pi} \quad (\text{II.44})$$

$$\sigma_{\Delta z}^2(\tau) = \frac{v_0^2}{\beta^2} \{ \beta\tau - 1 + e^{-\beta\tau} \} \quad (\text{II.45})$$

On retrouve dans l'équation (II.45) le terme caractéristique du profil de Galatry; nous pouvons distinguer deux comportements limites correspondant à deux régimes simples :

⇒ Limite réversible ($\beta\tau \ll 1$) : ceci veut dire qu'il n'y a pas beaucoup de collisions, on retrouve le régime de vol libre (associé à l'effet Doppler)

$$\sigma_{\Delta z}^2(\tau) \approx \frac{v_0^2 \tau^2}{2} \quad (\text{II.46})$$

⇒ Limite irréversible ($\beta\tau \gg 1$) : la molécule subit beaucoup de collisions. Il s'agit d'un régime de diffusion pure :

$$\sigma_{\Delta z}^2(\tau) \approx \frac{v_0^2 \tau}{\beta} = 2D_{ab} \tau \quad (\text{II.47})$$

où $D_{ab} = \frac{v_0^2}{2\beta}$ est la constante de diffusion de la molécule active dans un milieu environnant, qui est inversement proportionnelle à la pression. Dans cette limite la forme de raie sera de type rétrécissement de Dicke.

iiii) Expression de la forme de raie

L'interaction du champ électromagnétique avec un gaz induit une polarisation de ce gaz. Ce dernier peut être considéré alors comme un système linéaire invariant dans le temps avec un champ électromagnétique comme signal d'entrée et une polarisation comme signal de sortie. Ce système est caractérisé par une réponse impulsionnelle $h(t)$ Celle-ci est la réponse temporelle du gaz, initialement au repos, à une excitation impulsionnelle $E(t) = \delta(t)$. La réponse $h(t)$ est en fait la fonction de corrélation de la polarisation qui décrit l'histoire des molécules de gaz à la suite d'une excitation.

La forme de la raie d'absorption n'est rien d'autre que la partie réelle de la transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle. En utilisant les équations de Bloch on montre que la polarisation à l'instant ($t = \tau$) pour une classe de vitesse du gaz s'écrit [Rohart, cours de DEA (1996) Lille I, non publié]:

$$\tilde{P}(v, \tau) = \tilde{P}(0) \exp\{-(i\delta + \gamma)\tau + ik \Delta z(\tau, \tau)\} \quad (\text{II.48})$$

où $\tilde{P}(0)$ est la polarisation juste après l'excitation, δ et γ les taux de déplacement de fréquence et de relaxation; ces trois grandeurs sont indépendantes de la classe de molécules actives considéré.

Dans la mesure où on suppose que l'interaction est linéaire et que le milieu est isotrope, on montre que la polarisation moyenne sur toutes les classes de vitesse du gaz est donné par :

$$\tilde{P}(\tau) = \left\langle \tilde{P}(v_a, \tau) \right\rangle_{v_a} = \tilde{P}(0) \exp\{-(\gamma + i\delta)\tau\} \cdot \exp\left\{\left\langle -\frac{k^2}{2} \Delta z^2(t, \tau) \right\rangle\right\} \quad (\text{II.49})$$

$$= \tilde{P}(0) \exp\left\{-(\gamma + i\delta)\tau - \frac{k^2 v_0^2}{2\beta^2} [\beta\tau - 1 + e^{-\beta\tau}]\right\} \quad (\text{II.50})$$

En effectuant la transformée de Fourier de l'équation (II.50), on obtient l'expression du profil de la raie d'absorption dont la surface est normalisée à l'unité :

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos((\omega - \delta)\tau) \cdot \exp\left\{-\gamma\tau - \frac{\gamma_D^2}{2\beta^2} (\beta\tau - 1 + e^{-\beta\tau})\right\} d\tau \quad (\text{II.51})$$

Cette façon d'utiliser la théorie des systèmes linéaires permet d'aboutir au résultat du modèle à collisions douces de Galatry en considérant que les molécules sont animées d'un mouvement Brownien, tout en évitant un calcul statistique très long [Looney 1987].

e) Discussion

A ce stade, il est intéressant de relever l'**analogie** frappante entre le **modèle à mouvement Brownien** et le **modèle à saut de fréquence** de Rutman discuté au cours du premier chapitre de ce mémoire, aussi bien au niveau des hypothèses que des conséquences qui en découlent. En effet, comme la vitesse de la molécule dans le modèle à mouvement Brownien, la fluctuation de fréquence $\dot{\phi}(t)$ du modèle à saut de fréquence est stationnaire, représentée par des sauts discontinus distribués selon la loi de Poisson, et peut être décrite par l'équation différentielle de Langevin. En plus, le mouvement Brownien et les sauts de fréquence sont des processus Markoviens sans mémoire, c'est à dire que les propriétés statistiques dans le futur sont déterminées uniquement par le présent et non par le passé. Ce modèle décrit donc aussi bien le processus collisionnel d'une molécule au sein d'un gaz que le bruit de fréquence de l'émission d'une source. Le raisonnement est exactement le même, il suffit de substituer la vitesse $v(t)$ par les fluctuations de fréquence $\dot{\phi}(t)$, la position $z(t)$ de la molécule par la phase $\phi(t)$ du champ

d'émission, et β_d qui décrit le ralentissement dû aux collisions par q qui est l'inverse du rythme des sauts de fréquence dû aux multiples sources de bruit.

Dans le mouvement Brownien, la vitesse est moyennée sur une durée τ , nécessaire pour avoir un changement appréciable de la vitesse, et pendant laquelle la molécule active subit "n" collisions douces à des instants τ_i induisant un changement de vitesse Δv_i très faible. A partir du **théorème de la limite centrale**, on montre que $F(t)$ ne suit une loi normale que si "n" est très grand. Pour cette raison on ne peut pas appliquer ce modèle aux cas des collisions fortes. En effet, une seule collision est alors suffisante pour changer considérablement la vitesse de la molécule active et "n" se réduit à 1, ce qui interdit l'utilisation du théorème de la limite centrale.

Il faut noter tout de même, qu'il y a une différence capitale entre les modèles à mouvement Brownien et à saut de fréquence ; le premier considère les collisions douces, quant au second, il suppose que les processus avant et après le saut de fréquence sont statistiquement indépendants; il s'agit donc d'une analogie au modèle à collisions fortes. Dans ce cas *pourquoi le modèle de Rutman n'aboutit-il pas à un profil de type Rautian ?*

Nous pensons que la réponse à cette question réside dans la différence sur l'hypothèse avancée par les deux auteurs à propos de l'évolution de la phase à chaque collision : Rutman suppose que les phases avant et après la collision sont indépendantes, quant à Rautian et Sobel'man, ils considèrent que les différents trains d'ondes ont des fréquences non corrélées, distribuées dans le profil Doppler, mais que leurs phases ne sont pas indépendantes; ils posent donc une condition sur la cohérence de la phase.

II-3-3 Effet de la dépendance en vitesse des taux de relaxation

Le rétrécissement de raie spectrale à basse pression est habituellement attribué à un effet de diffusion ou de collision avec changement de vitesse de la molécule active. Ces modèles négligent l'effet de la corrélation des taux d'élargissement et du déplacement de fréquence avec la vitesse \bar{v}_a de la molécule active, qui s'avère être importante dans certains cas [Berman 1972, Shannon 1986]. Cette dépendance s'exprime tout simplement par le fait que le processus de collision diffère d'une classe de vitesse \bar{v}_a absolue à une autre. Ce processus n'est donc plus considéré comme "homogène" et il en résulte qu'à chaque classe de vitesse \bar{v}_a est associé un profil de Lorentz de taux de relaxation complexe $\tilde{\gamma}(\bar{v}_a) = \gamma(\bar{v}_a) + i\delta(\bar{v}_a)$; $\gamma(\bar{v}_a)$ et $\delta(\bar{v}_a)$ sont respectivement les taux d'élargissement et de déplacement de fréquence. Par conséquent, le vrai profil de la raie est la superposition des profils associés à chaque classe de vitesse. C'est le profil de Voigt dépendant de la vitesse (SDVP) [Berman 1972].

Les effets de la dépendance en vitesse entraînent d'une part un rétrécissement de la raie à cause de la dépendance en vitesse de l'élargissement, d'autre part une asymétrie à cause de la dépendance en vitesse du déplacement de fréquence.

a) Modèle de Berman et Pickett : formulation en régime permanent

Mizushima [1967] et Edmonds [1968] étaient les premiers à tenter d'incorporer la dépendance en vitesse de l'élargissement. Leurs modèles s'avèrent insuffisants parce qu'ils démarrent d'un point de vue théorique incorrect (voir le commentaire de Berman [1972]) et parce qu'ils ne considèrent que quelques types d'interactions de la molécule active. En outre, ils ne tiennent pas compte de la dépendance du déplacement de fréquence avec la vitesse.

Une formulation théorique de la corrélation de l'élargissement et du déplacement de fréquence avec la vitesse a été proposée par Berman [1972] et Pickett [1980]. Cette dépendance a été calculée en se basant sur l'interaction intermoléculaire. Ainsi, ces auteurs ont modélisé la dépendance des taux de relaxation avec la vitesse relative des partenaires de collisions par une loi en puissance de la forme :

$$\tilde{\gamma}(v_r) = \gamma(v_{r0}) \left(\frac{v_r}{v_{r0}} \right)^n + i \delta(v_{r0}) \left(\frac{v_r}{v_{r0}} \right)^m \quad (\text{II.52})$$

où $v_{r0} = \left(\frac{2k_B T}{\mu} \right)^{1/2}$ est la vitesse relative la plus probable; μ est la masse réduite des partenaires de collisions. $\gamma(v_{r0})$ et $\delta(v_{r0})$ sont respectivement les taux d'élargissement et de déplacement de fréquence associés à la classe de vitesse relative la plus probable; n et m des coefficients qui dépendent du potentiel d'interaction utilisé. Pour une dépendance du potentiel en r^{-q} , où r est la distance intermoléculaire, les expressions de n et m proposées par Pickett [1980] sont :

$$n = \frac{q-3}{q-1} \qquad m = -\frac{3}{q-1} \quad (\text{II.53})$$

n varie de 0 pour un potentiel d'interaction de type dipôle-dipôle ($q = 3$), à 1 pour un modèle de sphère dure (q est infini); m varie de $-\frac{3}{2}$ à 0 pour la même progression du potentiel.

Si le milieu est isotrope, les taux de relaxations $\gamma(\bar{v}_a)$ et $\delta(\bar{v}_a)$ dépendent uniquement du module de la vitesse moléculaire, c'est à dire de la vitesse absolue $v_a = |\bar{v}_a|$ des molécules actives dans le référentiel lié au laboratoire, donc

$$\tilde{\gamma}(\bar{v}_a) = \tilde{\gamma}(v_a)$$

Le taux de relaxation complexe $\tilde{\gamma}(v_a)$ pour une classe de vitesse absolue v_a est obtenu par la moyenne de $\tilde{\gamma}(v_r)$ sur toutes les classes de vitesses relatives :

$$\tilde{\gamma}(v_a) = \langle \tilde{\gamma}(v_r) | v_a \rangle_{v_r} = \int_0^{\infty} dv_r f(v_r / v_a) \tilde{\gamma}(v_r) \quad (\text{II.54})$$

où $f(v_r / v_a)$ est la fonction de distribution des vitesses relatives v_r pour un module donné des vitesses absolues v_a des molécules actives [Coy 1980]. Elle s'écrit naturellement en fonction de la vitesse la plus probable v_{b0} des molécules perturbatrices. Tout calcul fait, on trouve [Pickett 1980] :

$$\tilde{\gamma}(v_a = t v_{b0}) = \gamma_0(\lambda, n) M\left(-\frac{n}{2}, \frac{3}{2}, -t^2\right) + i \delta_0(\lambda, m) M\left(-\frac{m}{2}, \frac{3}{2}, -t^2\right) \quad (\text{II.55})$$

où $\lambda = \frac{m_b}{m_a}$ est le rapport des masses de la molécule perturbatrice et de la molécule active,

$\gamma_0(\lambda, n)$ et $\delta_0(\lambda, m)$ sont respectivement les taux d'élargissement et de déplacement de fréquence pour la classe de vitesse absolue nulle, et $t = \frac{v_a}{v_{b0}}$. On montre alors que :

$$\gamma_0(\lambda, n) = \bar{\gamma} \left(\frac{m_a}{m_a + m_b} \right)^{n/2} \quad (\text{II.56})$$

avec
$$\bar{\gamma} = \langle \gamma(v_a) \rangle_{v_a} \quad (\text{II.57})$$

On peut écrire des équations analogues à propos du déplacement de fréquence δ .

$M(a, b, z)$ est la fonction hypergéométrique confluyente définie par :

$$M(a, b, z) = 1 + \frac{a}{b}z + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (\text{II.58})$$

Avec cette forme du taux de relaxation complexe, Berman montre que le profil de Voigt, dépendant de la vitesse (SDVP), s'exprime en fonction de paramètres sans dimension par :

$$\varphi(u) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \int_0^\infty du u e^{-u^2} \tan^{-1} \left(\frac{y^2(u) + x^2(u) - u^2}{2y(u)u} \right) \right\} \quad (\text{II.59})$$

où
$$x(u) = x_0 - \frac{\delta(v_a = uv_{a0})}{kv_{a0}}$$

$$y(u) = \frac{\gamma(v_a = uv_{a0})}{kv_{a0}}$$

avec
$$u = \frac{v_a}{v_{a0}}$$

$$x_0 = \frac{\omega - \omega_0}{kv_{a0}}$$

Ce modèle apparaît réaliste dans la mesure où il considère les masses des deux partenaires de collision et la nature de l'interaction intermoléculaire. Néanmoins, les calculs numériques sont généralement très compliqués. Afin de simplifier les calculs, d'autres modèles phénoménologiques ont été proposés. De plus, dans ce modèle le calcul de l'élargissement collisionnel dépendant de la vitesse est fait dans le cas des fortes collisions interrompant le processus de collision et ne considère donc pas l'effet de rétrécissement Dicke.

b) Modèles utilisés en régime transitoire

La formulation des signaux est plus simple dans le domaine des temps, de plus la transformée de Fourier de ces signaux transitoires permet d'obtenir la forme de la raie dans le domaine des fréquences.

i) Coy [1980] considère que le taux de relaxation dépend de la vitesse absolue v_a des molécules actives. Pour cela il propose une dépendance linéaire avec la vitesse v_a du taux d'élargissement $\gamma(v_a)$

$$\gamma(v_a) = \gamma_{0a} + \gamma_{1a} \frac{v_a - \bar{v}_a}{\bar{v}_a} \quad (\text{II.60})$$

où γ_{0a} et γ_{1a} sont des paramètres phénoménologiques et $\bar{v}_a = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_a} \right)^{1/2}$ la vitesse absolue

moyenne. Il a été montré [Rohart 1994] que cette façon de faire ne permet pas de reproduire le comportement exact de $\gamma(v_a)$ à des faibles valeurs de v_a .

ii) En procédant de la même façon que Berman et Pickett, Haekel et Mäder [1991] suggèrent pour simplifier, d'écrire le taux d'élargissement $\gamma(v_r)$ comme suit :

$$\gamma(v_r) = \gamma_{0r} + \gamma_{1r} \frac{v_r - \bar{v}_r}{\bar{v}_r} \quad (\text{II.61})$$

au lieu de l'exprimer en forme de puissance de v_r comme le proposent Berman et Pickett (Équation (II.52)). γ_{0r} et γ_{1r} sont des paramètres phénoménologiques et $\bar{v}_r = \bar{v}_a \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right)^{1/2}$ la vitesse relative la plus probable. Notons que pour des valeurs de $\lambda = \frac{m_b}{m_a}$ très grandes $\bar{v}_r \cong \bar{v}_a$,

les deux derniers modèles donnent des résultats similaires.

Cette approche conduit à un meilleur accord avec le comportement exact de $\gamma(v_a)$ aussi bien en forte qu'en faible vitesse v_a . Néanmoins, elle nécessite des calculs numériques importants.

iii) En s'inspirant du résultat de Pickett [1980], Rohart et al. [1994] proposent un modèle phénoménologique avec une dépendance quadratique du taux d'élargissement avec la vitesse absolue.

$$\gamma(v_a) = \gamma_{0q} + \gamma_{1q} \frac{v_a^2 - v_{a0}^2}{v_{a0}^2} \quad (\text{II.62})$$

avec γ_{0q} le taux de relaxation pour la classe de vitesse la plus probable v_{a0} ; γ_{1q} est positif et décrit la dépendance de la relaxation avec la vitesse v_a .

L'idée de base de ce modèle était de trouver un modèle simple, d'où le choix d'une allure de $\gamma(v_a)$ qui permet de reproduire l'aspect parabolique, à de faibles vitesses v_a , du taux de relaxation.

Ce modèle a été étendu à l'étude des déplacements de fréquence en procédant de la même façon que pour l'élargissement et en écrivant le taux de déplacement de fréquence comme

$$\delta(v_a) = \delta_{0q} + \delta_{1q} \frac{v_a^2 - v_{a0}^2}{v_{a0}^2} \quad (\text{II.63})$$

où δ_{0q} est le taux de déplacement de fréquence pour la classe de vitesse la plus probable v_{a0} ; δ_{1q} , qui est de signe contraire à celui de δ_{0q} , décrit la dépendance du taux de déplacement avec la vitesse v_a des molécules absorbantes [Kaghat 1995]. Le taux de relaxation complexe s'écrit alors :

$$\tilde{\gamma}(v_a) = (\gamma_{0q} - i\delta_{0q}) + (\gamma_{1q} - i\delta_{1q}) \frac{v_a^2 - v_{a0}^2}{v_{a0}^2} \quad (\text{II.64})$$

$$= \tilde{\gamma}_{0q} + \tilde{\gamma}_{1q} \frac{v_a^2 - v_{a0}^2}{v_{a0}^2} \quad (\text{II.65})$$

Rohart et al.[1994]. calculent le signal transitoire émis par le gaz à la suite d'une impulsion $\pi/2$ idéale. Ils montrent que ce signal est proportionnel à la réponse impulsionnelle du gaz suite à une excitation du type $E(t) = \delta(t)$, et donc que sa transformée de Fourier est la forme de raie observée en fonction de la fréquence. En utilisant les notations du paragraphe II-3-2d), on a alors

$$\tilde{P}(t) = \left\langle \tilde{P}(v_a, t) \right\rangle_{v_a} = \left\langle \tilde{P}(0) \exp\{-\tilde{\gamma}(v_a)t + ikv_{az}t\} \right\rangle \quad (\text{II.66})$$

$$= \tilde{P}(0) \exp(i\omega_0 t) \cdot S(t) \quad (\text{II.67})$$

avec

$$S(t) = \frac{\exp\left[-(\tilde{\gamma}_{0q} - \tilde{\gamma}_{1q})t\right]}{(1 + \tilde{\gamma}_{1q}t)^{3/2}} \cdot \exp\left[-\frac{(kv_{a0}t)^2}{4(1 + \tilde{\gamma}_{1q}t)}\right] \quad (\text{II.68})$$

La forme de la raie $S(\omega)$ est donnée par la partie réelle de la transformée de Fourier de $S(t)$. Si on suppose qu'il n'y a aucune dépendance des taux de relaxation avec la vitesse ($\gamma_{1q} = \delta_{1q} = 0$), $\tilde{P}(t)$ se réduit à

$$\tilde{P}(t) = \tilde{P}(0) \exp\{i(\omega_0 + \delta_c)t\} \cdot \exp(-\gamma_c t) \cdot \exp\left\{-\frac{(kv_{a0}t)^2}{4}\right\} \quad (\text{II.69})$$

où γ_c et δ_c sont les taux de relaxation et de déplacement de fréquence indépendants de la vitesse. La partie réelle de la transformée de Fourier du signal (Équation (II.69)) donne le profil de Voigt habituel.

Si on considère, tout d'abord, le cas particulier où seul le taux de relaxation dépend de la vitesse, l'équation (II.67) se réécrit comme

$$\tilde{P}(t) = \tilde{P}(0) \exp\{i(\omega_0 + \delta_c)t\} \cdot \frac{\exp\{-(\gamma_{0q} - \gamma_{1q})t\}}{(1 + \gamma_{1q}t)^{3/2}} \cdot \exp\left\{-\frac{(kv_{a0}t)^2}{4(1 + \gamma_{1q}t)}\right\} \quad (\text{II.70})$$

qui a une allure non exponentielle et dont le terme

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

décrit l'amortissement du signal lié à l'effet Doppler. À cause du terme $(1 + \gamma_{1q}t)$, cet amortissement est moins important que celui de la pure exponentielle donnée par l'équation (II.69). Dans le domaine des fréquences, ceci se traduit par une raie rétrécie comparée au profil de Voigt.

Si maintenant, on considère la dépendance du déplacement de fréquence avec la vitesse des molécules, les molécules lentes relaxent moins vite que les molécules rapides (Équation (II.62)) et présentent un déplacement de fréquence plus important (Équation (II.63)). Dans le domaine des fréquences, cela signifie que le centre de la raie, où contribuent les molécules lentes, subit un déplacement plus important que les ailes de la raie où contribuent les molécules rapides. La dépendance en vitesse induit alors une asymétrie de la raie qui est d'autant plus remarquée que le déplacement est important.

II-3- 4 Connexions entre les différents profils

a) Connexion entre les profils des modèles à collisions douces et dures

Une comparaison entre les profils des modèles à collisions douces et dures a été effectuée par Nelkin et Ghatak [1964]. Pour montrer la similitude entre ces deux profils, Looney [1987] a procédé à un développement en série de Taylor de la fonction de corrélation pour chacun des deux modèles. Ils obtiennent ainsi pour le modèle à collisions douces de Galatry (équation (II.19)) le résultat suivant :

$$\begin{aligned} \Phi(\tau) = & 1 - \frac{1}{2} k^2 \left(\frac{k_B T}{m_a \beta^2} \right) [\beta \tau - 1 - e^{-\beta \tau}] \\ & + \frac{1}{8} k^4 \left(\frac{k_B T}{m_a \beta^2} \right) [\beta \tau - 1 - e^{-\beta \tau}]^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.71})$$

et pour le modèle à collisions dures (équation (II.21)) le résultat suivant :

$$\begin{aligned} \Phi(\tau) = & 1 - \frac{1}{2} k^2 \left(\frac{k_B T}{m_a \beta^2} \right) [\beta \tau - 1 - e^{-\beta \tau}] \\ & + \frac{5}{24} k^4 \left(\frac{k_B T}{m_a \beta^2} \right) \left[\left(\frac{\beta \tau}{2} \right) + (\beta^2 \tau^2 + 3\beta \tau + 3) e^{-\beta \tau} - 3 \right] + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.72})$$

Nelkin et Ghatak montrent que la différence maximale entre les modèles, de $\approx 20\%$, est obtenue pour $\beta \tau = 4$; une telle valeur correspond à des temps tellement longs que la relaxation des cohérences γ a détruit la polarisation moléculaire. Les profils résultants des deux modèles sont donc virtuellement identiques [Looney 1987].

Le fait que le résultat obtenu par le modèle de Rutman, annoncé comme un modèle à collisions dures, aboutisse à un profil de Galatry, ne fait que confirmer l'idée que les résultats des deux modèles sont quasiment identiques. Plusieurs expériences ont montré aussi que l'utilisation des deux modèles donne la même qualité de reproduction des raies expérimentales [Pine 1980; Domenech et al.1995].

b) Connexion du profil de dépendance en vitesse quadratique avec le profil de collisions avec changement de vitesse

Si on suppose que seul le taux de relaxation dépend de la vitesse, le profil symétrique obtenu par le modèle quadratique est exprimé par l'expression (II.70). Dans cette équation le terme qui décrit le rétrécissement est :

$$\frac{\exp\left\{-\left(\gamma_{0q} - \gamma_{1q}\right)t\right\}}{\left(1 + \gamma_{1q}t\right)^{3/2}} \cdot \exp\left\{-\frac{\left(kv_{a0}t\right)^2}{4\left(1 + \gamma_{1q}t\right)}\right\} \quad \text{BU LILLE I} \quad \text{(II.73)}$$

qui, après développement en série de Taylor, devient :

$$\exp\left\{-\left(\gamma_0 + \frac{\gamma_{1q}}{2}\right)t\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{\left(kv_{a0}\right)^2}{4}t^2 + \frac{\left(kv_{a0}\right)^2}{4}\gamma_{1q}t^3 + \dots\right\} \quad \text{(II.74)}$$

Le terme $\frac{\left(kv_{a0}\right)^2}{4}t^2 = \frac{\gamma_D^2}{4}t^2$ est lié à l'effet Doppler; quant au terme $\frac{\gamma_D^2}{4}\gamma_{1q}t^3$, qui est lié au rétrécissement, son importance augmente avec le temps. En comparant cette expression avec le terme décrivant le rétrécissement dans le cas du modèle à collisions douces :

$$\exp\left\{-\frac{\gamma_D^2}{2\beta^2}\left(\beta t - 1 - e^{-\beta t}\right)\right\} \approx \exp\left\{-\frac{\gamma_D^2}{4}t^2 + \frac{\gamma_D^2}{12}\beta t^3 + \dots\right\} \quad \text{(II.75)}$$

on s'aperçoit qu'ils sont parfaitement identiques si on pose : $\gamma_{1q} = \frac{\beta}{3}$

Ces différents modèles, attribuant le rétrécissement à des processus différents, aboutissent à un résultat similaire comme nous venons de le montrer. Pour ajuster les formes expérimentales l'utilisation d'un modèle au lieu d'un autre n'a donc pas tellement d'importance [Looney 1987]. Par contre, il faudra être attentif à l'**interprétation physique** des paramètres obtenus.

Les différentes causes de rétrécissement sont des processus indiscernables qui **coexistent** toujours. Un modèle **raisonnable** consisterait donc à **inclure tous ces processus**. A ce sujet, un article a été publié récemment par Ciurylo et Szudy [1997] traitant la dépendance en vitesse de l'élargissement et du déplacement de fréquence dans l'approximation de collisions douces. Ils aboutissent au profil de **Galatry dépendant de la vitesse** (SDGP) donné par :

$$C(u) = \frac{1}{\pi} \Re_e \int_0^{\infty} \Phi(\tau) \cdot e^{-ix_0 \tau} d\tau \quad (\text{II.76})$$

avec

$$\begin{aligned} \Phi(\tau) = & \exp \left\{ -\frac{1}{4z^2} (2z\tau - 3 + 4e^{-z\tau} - e^{-2z\tau}) \right\} \\ & \times \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-x^2} \cdot \text{sinc} \left\{ x \frac{(1 - e^{-z\tau})}{z} \right\} \\ & \times \exp \left\{ i s B_s(x, \lambda) \tau - y B_y(x, \lambda) \tau \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.77})$$

où $z = \frac{\beta}{\gamma_D}$ avec $\beta = \frac{k_B T}{m_a D_{ab}}$, décrit le frottement dû au milieu environnant, c'est à dire le taux

de collision avec changement de vitesse. Les termes gardent leurs signification habituelle, à savoir

$$s = \frac{\delta_c}{\gamma_D} ; \quad y = \frac{\gamma_c}{\gamma_D} ; \quad x_0 = \frac{\omega - \omega_0}{\gamma_D} ; \quad \tau = \gamma_D t ; \quad \lambda = \frac{m_b}{m_a} ;$$

$B_y(x, \lambda)$ et $B_s(x, \lambda)$ sont des fonctions associées respectivement à l'élargissement et au déplacement de fréquence [Ward et al. 1974; Ciurylo et Szudy 1997].

II-4 Analyse du rétrécissement de raie de la branche R de la bande ν_2 de HCN perturbé par HCN, N_2 , Ar et H_2

Le rétrécissement est une grandeur généralement très faible comparée à la largeur de raie, ceci le rend difficile à mesurer. De ce fait très peu de mesures ont été effectuées. Dans ce travail l'affinement de raies de la bande ν_2 de HCN (cyanure d'hydrogène ou acide cyanhydrique), perturbé par HCN, N_2 , Ar et H_2 a été mesuré en utilisant un spectromètre à diode laser. L'étude a concerné certaines raies de la branche R avec des valeurs de J variant entre 19 et 31. Du fait qu'il s'agit de hautes valeurs de J , les coefficients d'élargissement et de déplacement de fréquence sont faibles. Ceci induit un rétrécissement plus prononcé et des raies d'absorption symétriques.

Dans cette partie du chapitre, nous allons présenter dans un premier temps, les conditions expérimentales et les différentes étapes de mesures. Puis, nous mettrons en évidence les effets de rétrécissements dans le cas de HCN. En suite, nous procéderons aux calculs des coefficients de rétrécissement en utilisant le modèle quadratique de dépendance en vitesse absolue et le modèle de diffusion moléculaire. Cela nous permettra de confronter leurs résultats respectifs aux résultats expérimentaux et d'avoir une idée de la contribution au rétrécissement de chacun d'eux. Dans notre travail, il a fallu mettre au point un programme (Fortran) d'ajustement utilisant l'algorithme de Varghese et Hanson [1984] pour calculer la fonction de Galatry et utilisant une méthode des moindres carrés non linéaires de Levenberg-Marquardt [Press et al. 1988].

II-4-1 Présentation de la molécule HCN

Le choix de la molécule HCN est dû au fait qu'elle joue un rôle important dans la compréhension de la dynamique moléculaire des atmosphères planétaires. Dans un intérêt planétologie et théorique, nous avons étudié HCN élargi par plusieurs partenaires (HCN, N_2 , H_2 , Ar) pour les raisons suivantes :

⇒HCN-N₂ :

La molécule HCN a été détectée dans l'atmosphère de Titan, satellite de Saturne, où l'azote est le composé majoritaire. En outre, ces deux molécules coexistent dans la stratosphère terrestre.

⇒HCN-H₂ :

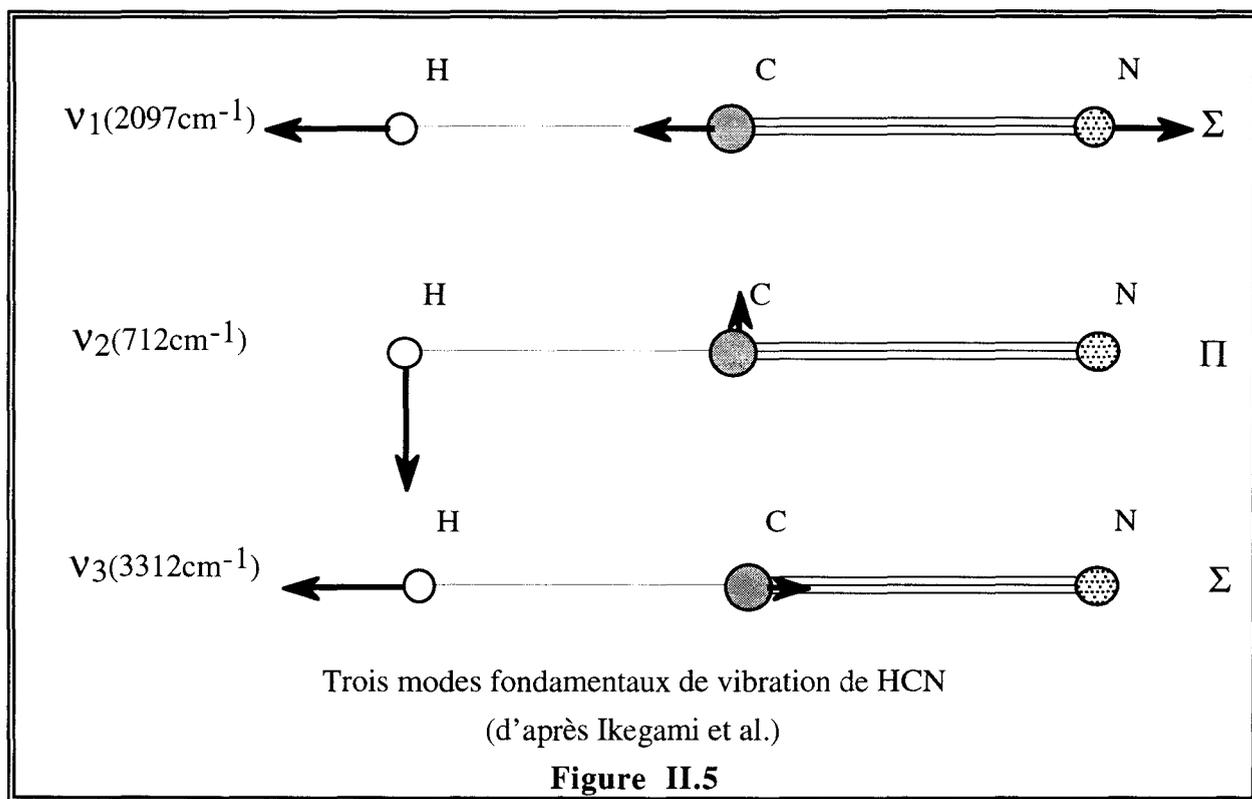
HCN existe dans les atmosphères des planètes géantes qui sont composées essentiellement d'hydrogène et d'hélium. En plus, l'étude avec l'hydrogène constituera un moyen de contrôle de bon fonctionnement du spectromètre dans la mesure où les effets de rétrécissements collisionnels sont, a priori, très peu importants voir négligeables.

⇒HCN-Ar :

L'étude de ce mélange constitue un outil de test de la validité des modèles théoriques.

L'acide cyanhydrique est une molécule linéaire asymétrique appartenant au groupe ponctuel C_∞; elle comporte deux types de liaison (H-C et C≡N) et possède trois modes fondamentaux de vibrations ν_1, ν_2, ν_3 illustrés dans la figure (II.5). Parmi ces trois modes, seul ν_2 est doublement dégénéré parce que la molécule subit deux vibrations à la même fréquence mais dans deux plans perpendiculaires entre eux. A cause de l'existence d'un moment dipolaire permanent, les trois modes fondamentaux de HCN sont actifs dans le domaine infrarouge[†].

[†] : Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique.



L'état vibrationnel de la molécule est une combinaison linéaire de ces trois modes et dépendra de quatre nombres quantiques: ν_1 , ν_2 , ν_3 qui sont les nombres quantiques de vibration propre à chaque mode fondamental et ℓ_2 qui est le moment angulaire de la vibration ν_2 lié à la dégénérescence de ce mode. $|\ell_2|$ peut prendre les valeurs $\nu_2, (\nu_2 - 2) \dots 1$ ou 0. Ainsi, un état de vibration est noté par $\nu_1, \nu_2^{\ell_2}, \nu_3$. $|\ell_2|$ définit en outre la symétrie d'un état vibrationnel qui est de type : $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$ etc pour les valeurs respectives $|\ell_2| = 0, 1, 2, 3 \dots$ etc. Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux transitions rovibrationnelles de la transition $0000 \rightarrow 0110$ ($\Sigma \rightarrow \Pi$).

II-4-2 Études antérieures des rétrécissements de raie de HCN

En utilisant un spectromètre à diode laser accordable en fréquence, Varghese et Hanson [1984] étaient les premiers à observer des effets de rétrécissement dans le cas de la molécule HCN. Cet effet, attribué à des collisions avec changement de vitesse, a été mesuré pour la bande fondamentale ν_1 à $3 \mu\text{m}$ de HCN élargie par N_2 et Ar, en utilisant le profil de Galatry. Ce profil est le résultat de deux types de collisions qui ont lieu indépendamment les unes des autres

(modèle non corrélé) : les collisions perturbant l'état translationnel de la molécule, responsable du rétrécissement et celles perturbant l'état rovibrationnel de la molécule, responsable de l'élargissement. Dans la limite des erreurs expérimentales, les mesures ne présentent pas de variation systématique avec le nombre quantique rotationnel J . La moyenne du paramètre de rétrécissement mesuré est de 2.6 ± 0.35 MHz/Torr dans le cas de HCN perturbé par N_2 et de 1.2 ± 0.3 MHz/Torr dans le cas de HCN perturbé par Ar.

Des effets de rétrécissements ont été observés par Bouanich et al. [1995] dans la bande ν_2 de HCN perturbé par l'Argon, en utilisant un spectromètre à diode laser accordable en fréquence. Le coefficient d'élargissement est obtenu à l'aide d'un ajustement à un profil de Voigt, puis à un profil de Rautian. Ainsi, ils ont remarqué que l'élargissement collisionnel obtenu en utilisant le profil de Rautian est systématiquement inférieur à celui obtenu par le profil de Voigt, mais de précision similaire. Dans ce travail, les auteurs ont étudié le paramètre de rétrécissement et ils ont montré qu'il est indépendant de l'état rotationnel. Ceci a été interprété par le fait qu'au premier ordre, les collisions avec changement de vitesse sont considérées comme un simple effet translationnel. Le rétrécissement moyen trouvé est d'environ 1 MHz/Torr.

Kaghat [1995] a étudié la transition $J=0 \rightarrow J=1$ de $HC^{15}N$ à 3.5 mm perturbé par différents gaz tampon dans le domaine de température 130-300°K, en utilisant la technique de précession optique induite par commutation Stark. Les rétrécissements ont été analysés par le modèle à dépendance quadratique avec la vitesse absolue [Rohart et al. 1994]. L'auteur qui a mis en évidence une contribution de rétrécissement de type Dicke au rétrécissement global dans le cas des perturbateurs atomiques et diatomiques, montre que pour les perturbateurs polaires, le rétrécissement est dû essentiellement à des effets de dépendance en vitesse.

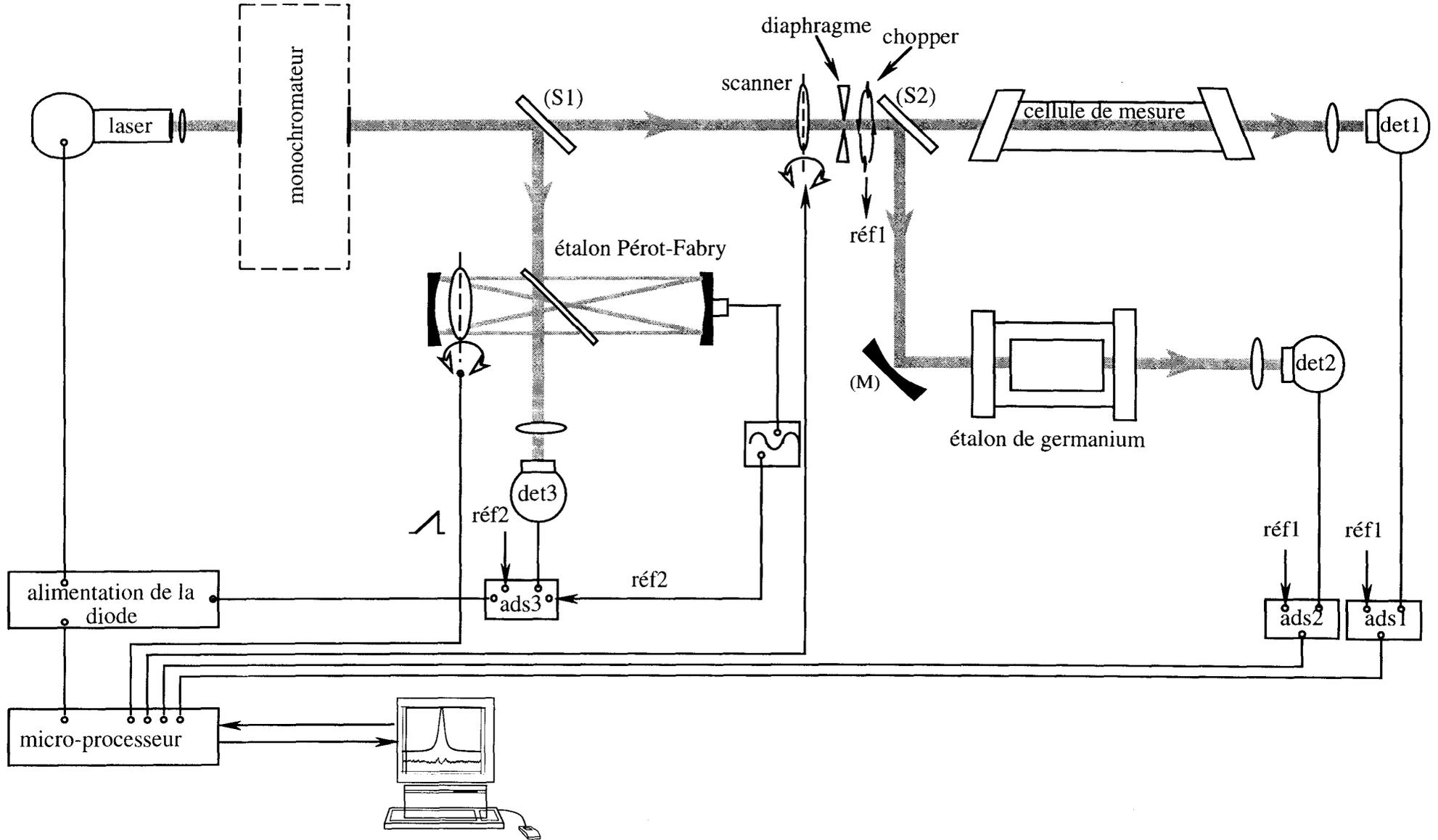
II-4- 3 Présentation des résultats

Les enregistrements de raies de la bande fondamentale ν_2 de HCN que nous allons présenter et étudier en détail au cours de ce chapitre, ont été effectués en collaboration avec Véronique Lemaire [1995] lors d'une étude d'élargissements collisionnels de raies. Le dépouillement de ces enregistrements avait été fait en utilisant comme profil d'ajustement le profil de Voigt. Ce dernier n'est pas bien approprié à l'étude des élargissements des raies observées, puisque un effet de rétrécissement de raie a été mis en évidence. Afin de diagnostiquer cet effet, nous avons repris, dans un premier temps, cette étude avec un profil de Galatry qui permet d'en rendre compte. Pour cela nous avons mis au point un programme en langage Fortran utilisant l'algorithme de Varghese et Hanson qui nous a été transmis par J.P. Bouanich (Laboratoire de Physique Moléculaire et Application, Université Paris-Sud). Nous présentons ici les détails des résultats que nous avons déjà publiés par ailleurs (Lemaire et al. [1996], voir Annexes).

A cause de la sensibilité du rétrécissement aux faibles incertitudes sur le niveau de la ligne de base, nous n'avons pas pu procéder à une étude systématique des données que nous avons en notre possession. Ce problème a été rencontré aussi par Bouanich et al.[1995] et Bouanich et al. [1991].

a) Conditions expérimentales

Les enregistrements des raies sont obtenus à l'aide du dispositif expérimental de la figure I.1, que nous rappelons ici, selon le schéma synoptique donné par le figure II.3. L'enregistrement se déroule en plusieurs étapes : tout d'abord, on mesure en fonction de la fréquence l'intensité transmise à travers la cellule vide. Puis, pour une pression fixe P_a du gaz actif et pour différentes pressions partielles P_b du gaz perturbateur, on mesure l'intensité transmise à travers la cellule. Enfin, on refait la mesure avec la cellule vide afin de contrôler la stabilité du spectromètre. Pour toutes ces étapes, le laser est stabilisé sur le mode de résonance de la cavité Pérot-Fabry, et sa fréquence est balayée par rotation de la lame placée à l'intérieur de la cavité.



Spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence adapté à l'étude de forme de raie. (S1), (S2) séparatrices en ZnSe; (M) miroir sphérique; réf1, réf2 références; det1, det2, det3 détecteurs HgCdTe; ads1, ads2, ads3 amplificateurs à détection synchrone

Figure I.1

Les expériences ont été effectuées à des pressions partielles du gaz perturbateur comprises entre 0 et 50 Torr. La pression du gaz actif est de quelques dixièmes de Torr. Pour le cas de l'auto-élargissement, la pression du gaz actif varie entre 0 et 10 Torr.

b) Traitement des données

Une fois ces signaux enregistrés, un programme calcule la transmission pour chacune des raies enregistrées à différentes pressions P_b . Après le dépouillement préliminaire qui consiste à ajuster chacune des raies à un profil de Voigt, les données sont transférées du calculateur HP 9000 à une station HP-Appolo afin d'être analysées par un profil de Galatry à l'aide d'un programme structuré de la façon suivante :

Il s'agit tout d'abord de lire les données transférées à partir du calculateur HP9000. Ces données sont les pressions du gaz actif et perturbateur, la demi-largeur Doppler γ_D à $1/e$ fixée à sa valeur théorique, et les paramètres de la raie d'absorption. Les paramètres à ajuster sont la fréquence du centre de la raie F_0 , l'élargissement collisionnel γ_c , l'intensité intégrée S de la raie, le paramètre de rétrécissement β_d et deux paramètres permettant d'introduire une ligne de base sous forme d'une dépendance linéaire avec la fréquence.

Afin d'assurer la convergence de la procédure des moindres carrés, le démarrage de l'ajustement doit se faire à partir de paramètres proches des paramètres exacts. Le profil de la raie théorique obtenu à partir de ces paramètres de départ est ajusté au profil expérimental à l'aide de la procédure des moindres carrés non linéaire de Levenberg Marquardt. Les résultats de cette itération constituent les paramètres de départ d'une éventuelle nouvelle itération. En général, il faut effectuer cinq à dix cycles avant d'aboutir au résultat final. La visualisation des raies expérimentales et théoriques, et de leur résidu constitue un moyen de contrôle de la qualité d'ajustement. Les résultats finaux sont ensuite stockés sur disque.

Dans la procédure on est amené à calculer les dérivées partielles de la forme analytique du profil de raie par rapport aux paramètres à ajuster. Dans le cas du profil de Galatry, il n'y a pas de formes analytiques des dérivées partielles par rapport à certains paramètres (γ_c, F_0, β_d).

Pour contourner ce problème, les dérivées partielles correspondantes sont calculées numériquement. Pour le paramètre β_d , on écrit par exemple

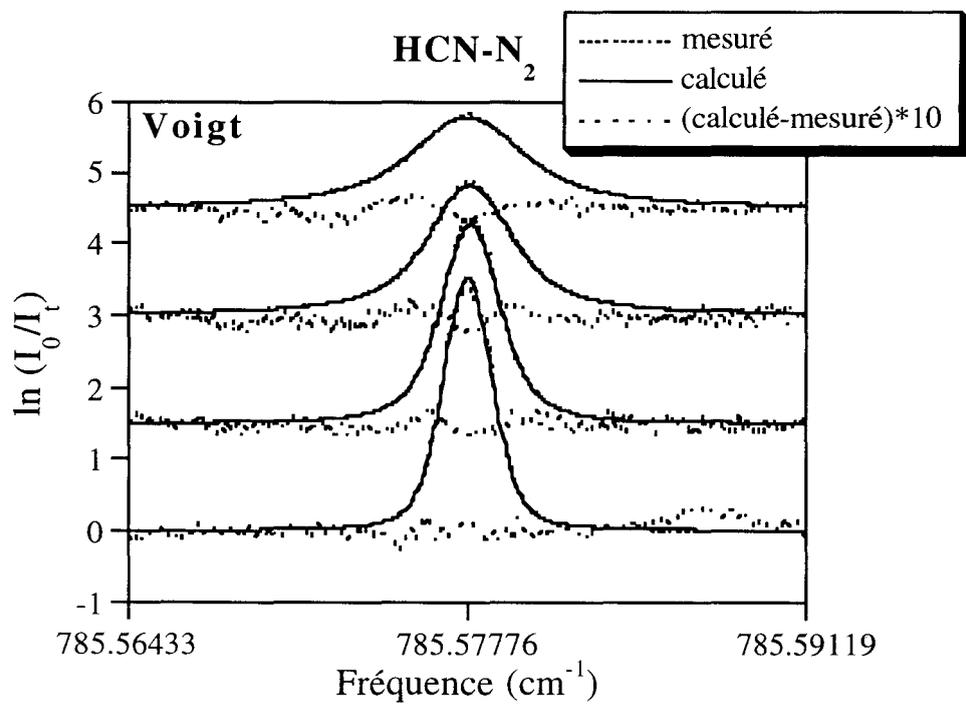
$$\frac{\partial k(F_0, \gamma_c, \beta_d)}{\partial \beta_d} \approx \frac{k(F_0, \gamma_c, \beta_d + \delta\beta_d) - k(F_0, \gamma_c, \beta_d)}{\delta\beta_d} \quad (\text{II.78})$$

où $\delta\beta_d$ est un "pas" ou incrément dont la valeur doit être soigneusement choisie. Pour les paramètres γ_c , β_d et F_0 ces incréments sont de l'ordre de 10^{-4} et 10^{-2} fois la largeur Doppler. Pour des raisons numériques, *le choix de l'incrément est fondamental* et nous sommes amenés à faire plusieurs essais avec différents valeurs jusqu'à trouver les incréments optima permettant d'avoir la meilleure qualité d'ajustement.

c) Mise en évidence des effets de rétrécissements de raie

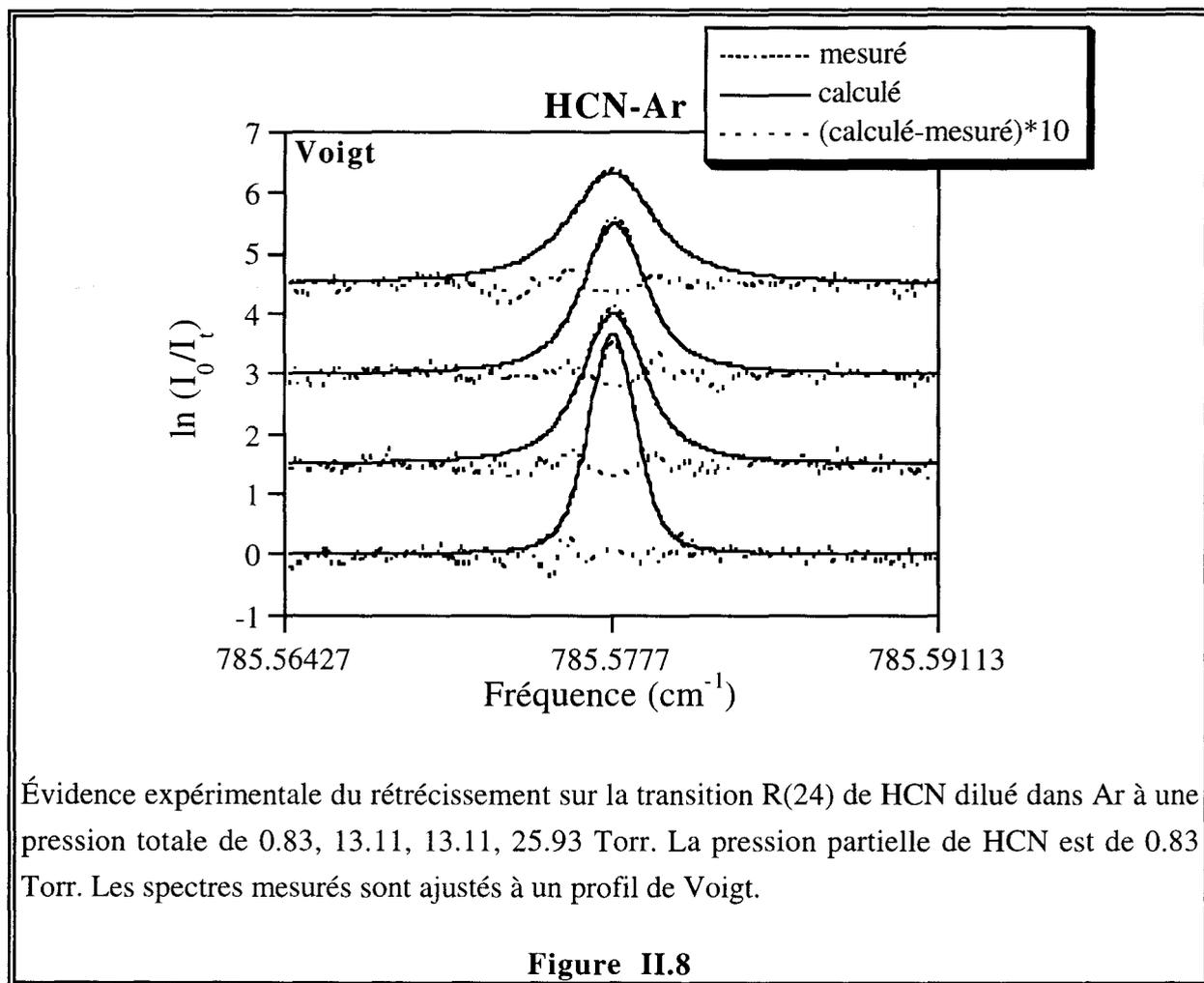
Dans l'étude de l'élargissement des raies de HCN, seules les collisions avec HCN, N_2 et Ar conduisent à un effet important d'affinement de raie. Comme on pouvait s'y attendre, l'hydrogène, qui est un partenaire très léger, provoque un très faible écart à la forme de Voigt, ce qui confirme le bon fonctionnement du spectromètre et écarte tout soupçon quant à l'influence de la fonction d'appareil.

Les figures II.7 et II.8 illustrent les déviations à la forme de Voigt observées pour la transition R(24) de HCN par N_2 et Ar. Comme nous l'avons expliqué auparavant, en augmentant la pression P_b la raie devient de plus en plus large, l'amplitude de la raie diminue mais sa surface reste constante. L'ensemble des raies enregistrées pour les deux gaz perturbateurs sont ajustées à un profil de Voigt. A part pour la première pression qui correspond à une pression partielle de N_2 nulle, cet ajustement montre un **désaccord** au voisinage du centre de la raie : le résidu, tout en gardant un aspect symétrique, est caractérisé par l'apparition de deux pics aux fréquences correspondant aux flancs de la raie. Cette signature traduit le fait que le profil de la raie enregistrée est plus étroit et plus profond qu'un simple profil de Voigt.

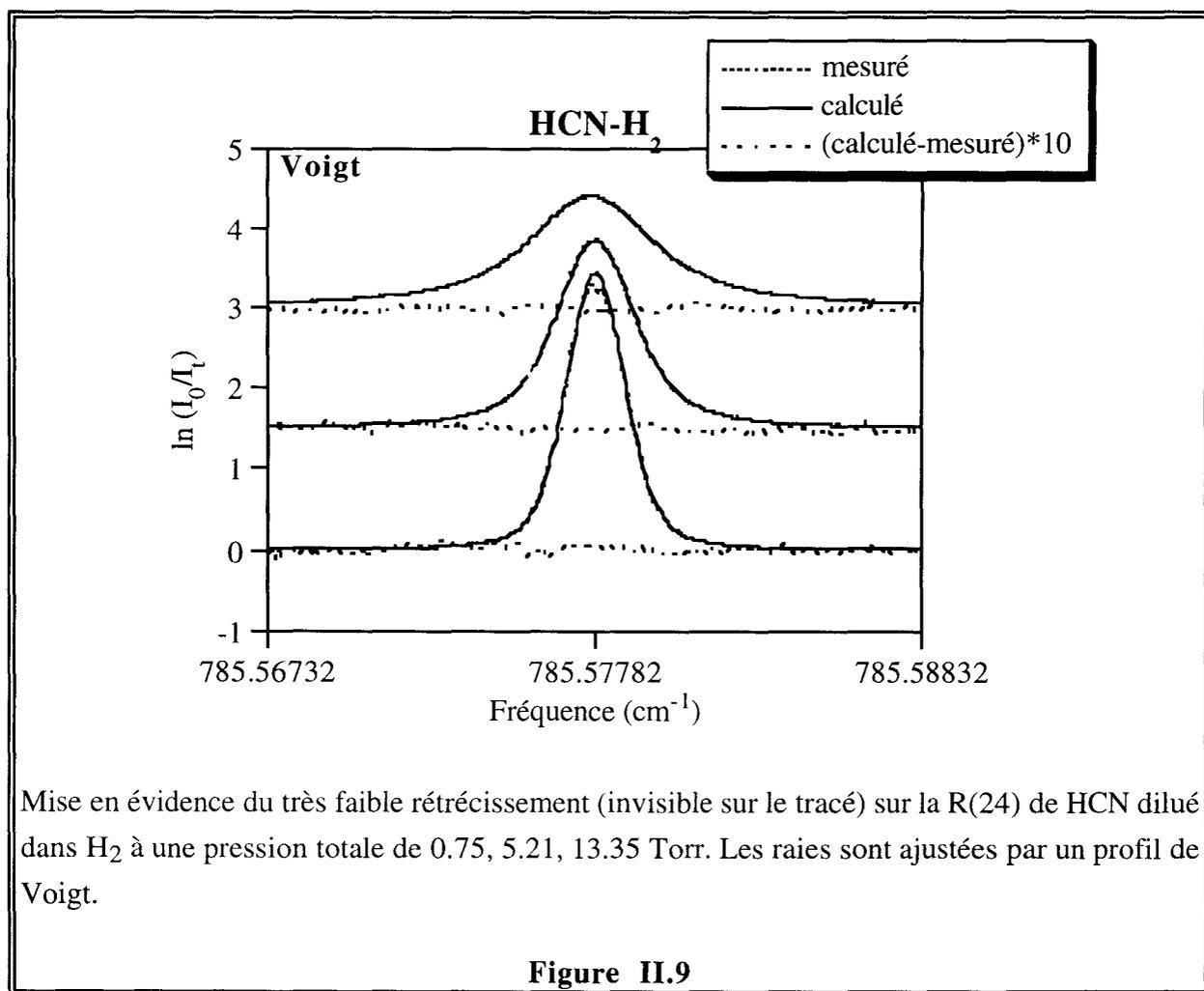


Évidence expérimentale du rétrécissement sur la transition R(24) de HCN dilué dans N₂ à une pression totale de 0.87, 3.49, 9.82 et 15.77 Torr. La pression partielle de HCN est de 0.87 Torr. Les profils mesurés sont ajustés à des profils de Voigt

Figure II.7

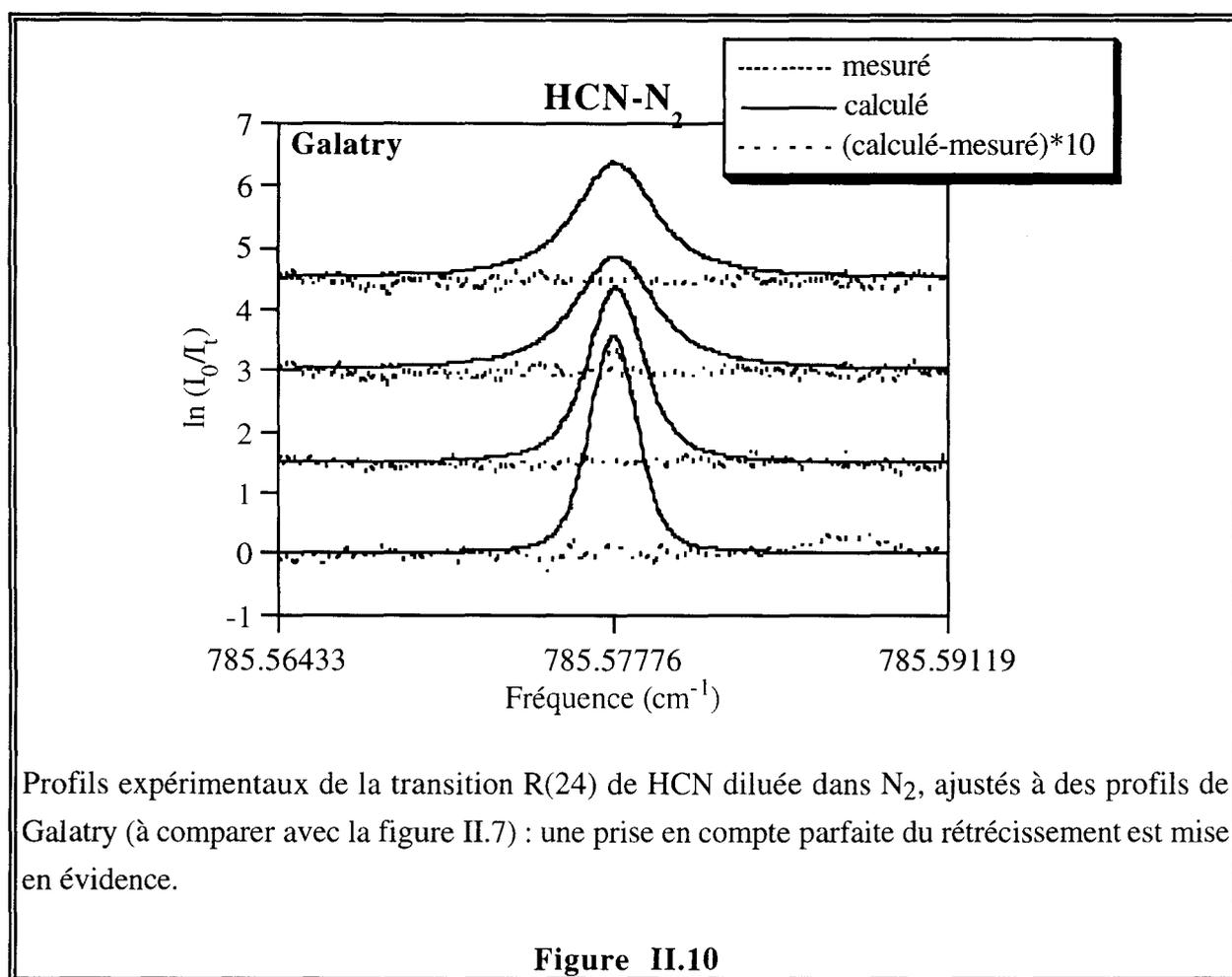


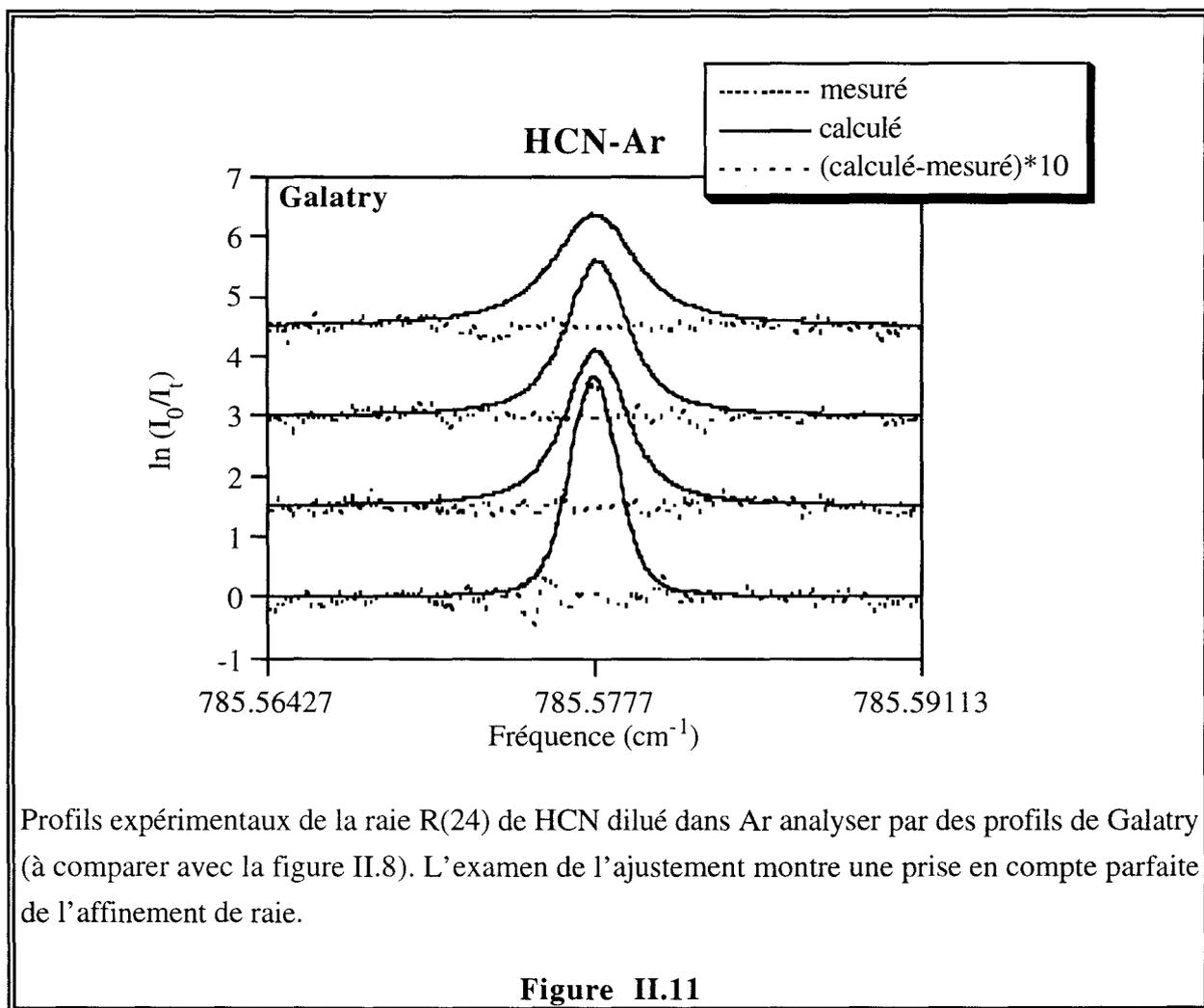
La figure II.9 représente la même raie d'absorption élargie par l'hydrogène avec une pression partielle P_a de HCN de 0.76 Torr. Les raies expérimentales sont ajustées à un profil de Voigt : les résidus (raies théoriques - raies expérimentales) ne présentent quasiment pas d'anomalie.

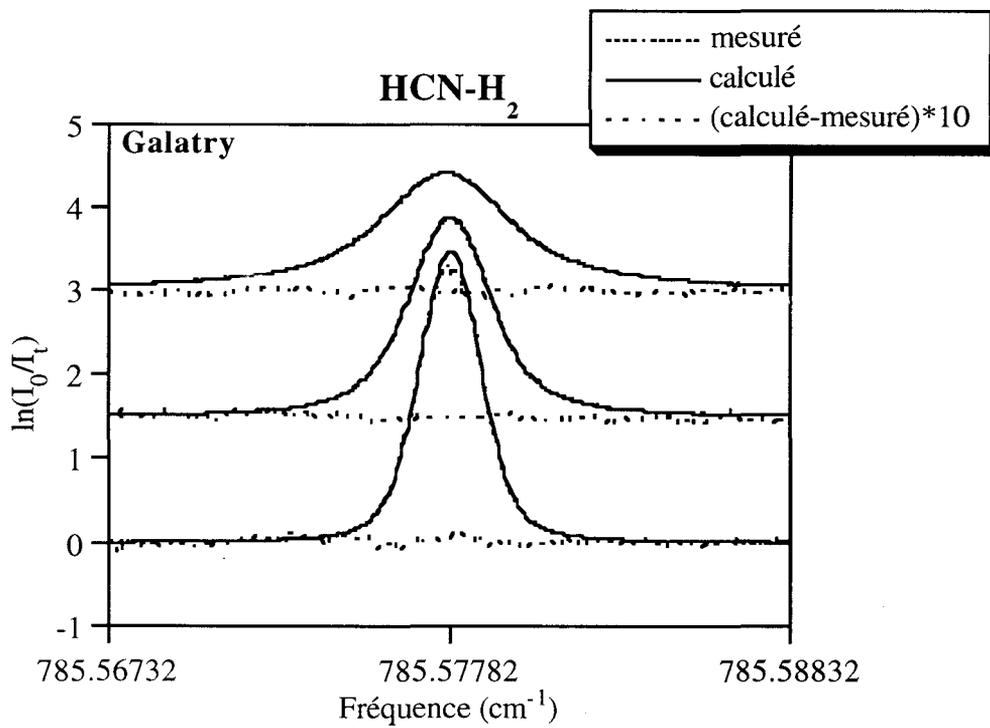


d) Analyse expérimentale du rétrécissement : Modèle de Galatry

Les résultats que nous avons présentés sont obtenus par un ajustement au profil de Voigt, c'est à dire au profil de Galatry avec un paramètre de rétrécissement β_d maintenu à zéro. Maintenant nous allons analyser les enregistrements à un profil de Galatry mais en utilisant un paramètre de rétrécissement ajustable. Ce profil symétrique reproduit parfaitement (aux erreurs expérimentales près) les données expérimentales contrairement au profil de Voigt. Les figures (II.10, II.11, II.12) représentent les ajustements obtenus dans le cas de la transition R(24) pour les trois gaz perturbateurs N_2 , Ar et H_2 : ils illustrent la qualité de l'ajustement et les différents résidus montrent une prise en compte parfaite des rétrécissements de raie.





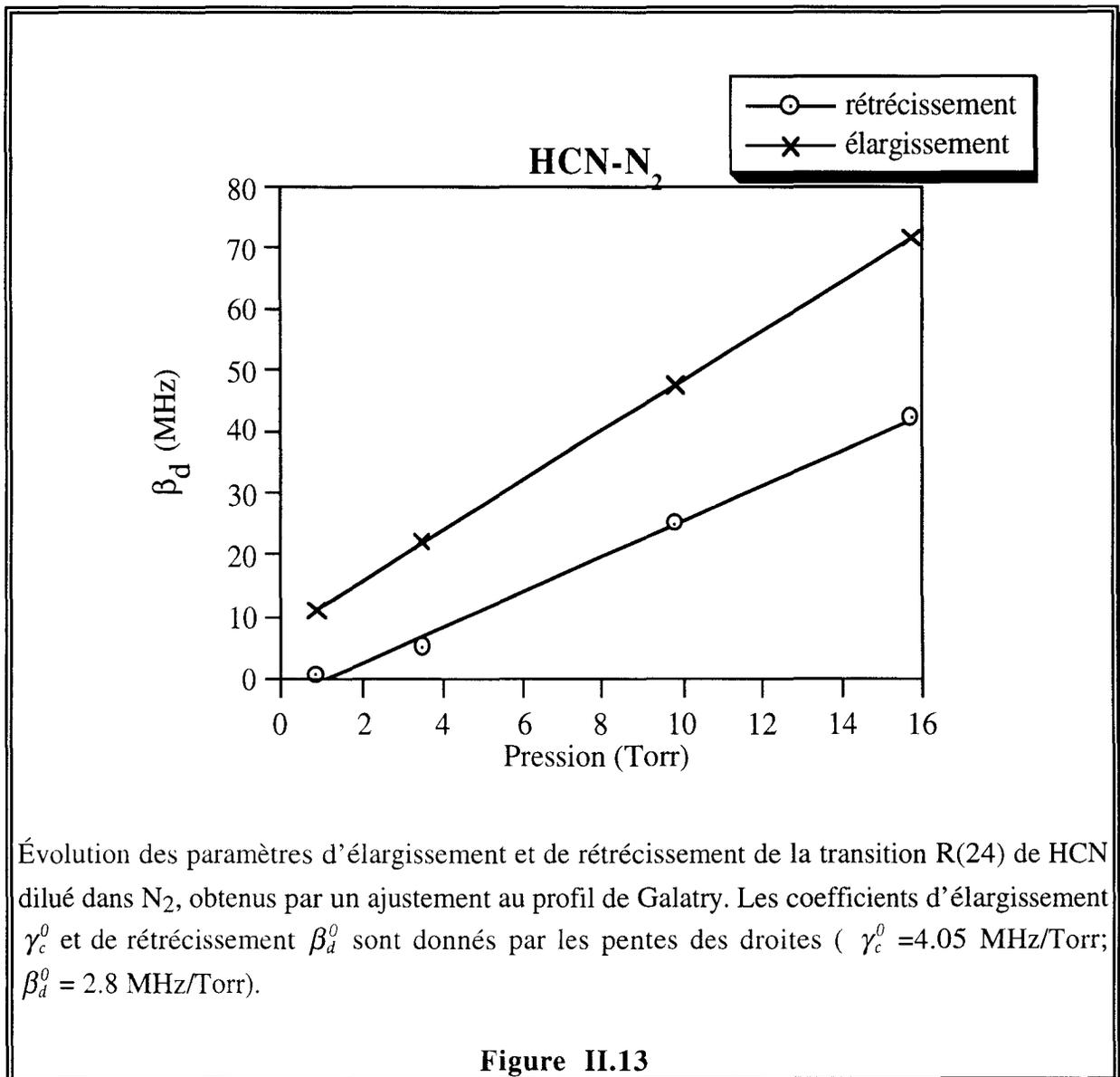


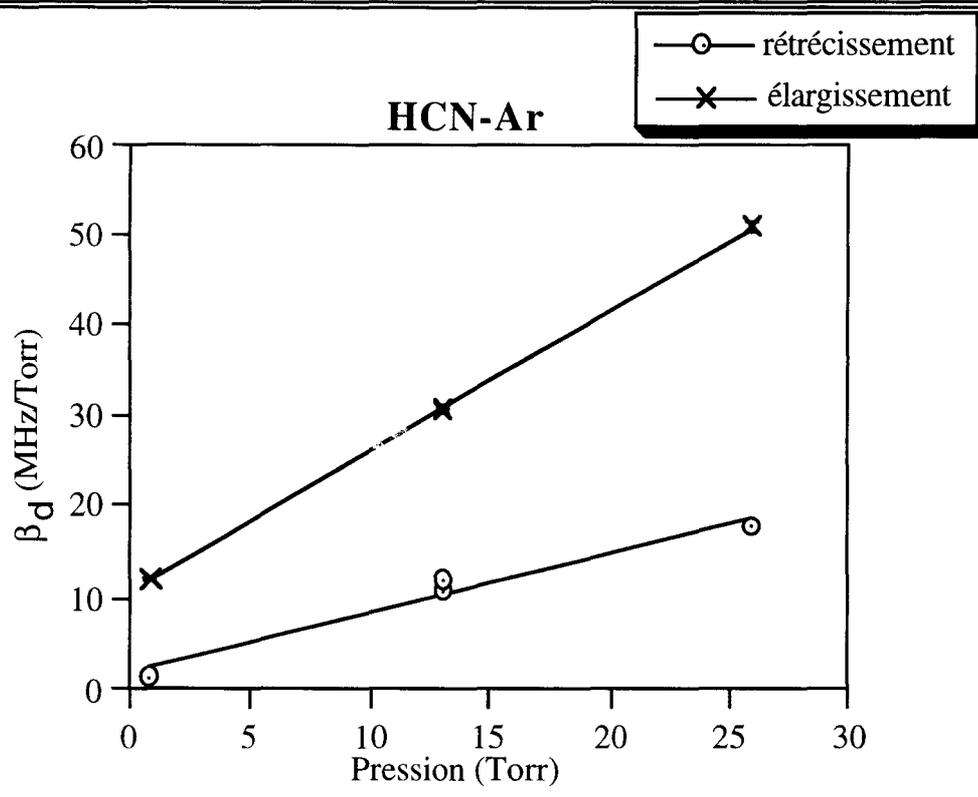
Mise en évidence expérimentale du très faible rétrécissement sur la R(24) de HCN dilué dans H₂. Une indiscernabilité entre l'ajustement par les profils de Voigt et de Galatry est évidente.

Figure II.12

Pour chaque gaz perturbateur, ces ajustements nous donnent les paramètres d'élargissement γ_c et de rétrécissement β_d , et ceci pour chaque pression partielle P_b du gaz tampon considéré. La procédure des moindres carrés linéaire permet d'obtenir, à partir de l'évolution de ces paramètres en fonction de P_b , les coefficients de relaxation γ_c^0 et β_d^0 .

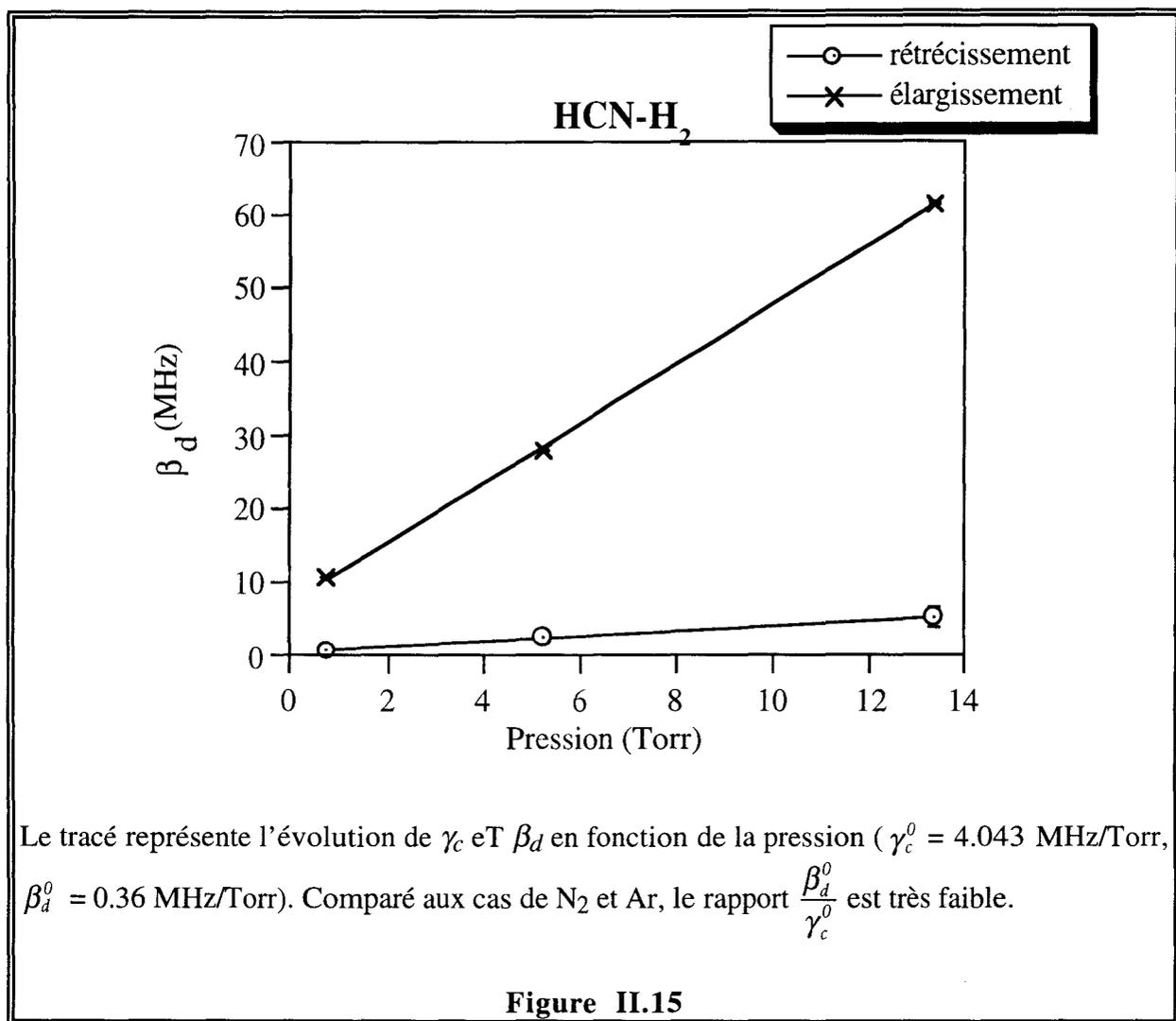
Des exemples de mesure des coefficients γ_c^0 et β_d^0 sont donnés sur les figures (II.13, II.14, II.15) où nous présentons l'évolution de γ_c et β_d en fonction de la pression totale P_T pour la transition R(24) élargie par N_2 , Ar et H_2 . Ces exemples montrent une faible dispersion de β_d en fonction de P_T et confirment la fiabilité de nos mesures.





Le tracé représente l'évolution de γ_c et β_d en fonction de la pression ($\gamma_c^0 = 1.559$ MHz/Torr, $\beta_d^0 = 0.66$ MHz/Torr). Le résultat obtenu pour les deux raies enregistrées à la même pression (13.11 Torr) est la preuve évidente de la reproductibilité de nos mesures.

Figure II.14



Le tableau II.2 regroupe les résultats correspondants aux élargissements $\gamma_c^0(exp)$ obtenus par l'ajustement aux profils de Voigt et de Galatry, le rétrécissement $\beta_d^0(exp)$ et le rapport $\frac{\beta_d^0(exp)}{\gamma_c^0(exp)}$. Notons que pour l'ensemble des partenaires de collisions, l'élargissement $\gamma_c^0(exp)$ donné par le profil de Galatry est plus grand que celui obtenu par le profil de Voigt.

L'analyse du rapport $\frac{\beta_d^0(exp)}{\gamma_c^0(exp)}$ montre que le rétrécissement dans le cas du couple HCN-

N₂ est légèrement plus important que dans le cas du couple HCN-Ar. Le rétrécissement par H₂ est très modeste s'il n'est pas nul. Le faible nombre de transitions et de gaz tampon ne nous permet pas d'étudier l'éventuelle dépendance en J du coefficient de rétrécissement ni d'étudier l'influence de la symétrie ou de la masse de la molécule perturbatrice considérée.

<i>J</i>	<i>HCN</i>			<i>N₂</i>			<i>Ar</i>			<i>H₂</i>		
	<i>Voigt</i>	<i>Galatry</i>		<i>Voigt</i>	<i>Galatry</i>		<i>Voigt</i>	<i>Galatry</i>		<i>Voigt</i>	<i>Galatry</i>	
	$\gamma_c^0(exp)$	$\gamma_c^0(exp)$	$\beta_d^0(exp)$	$\gamma_c^0(exp)$	$\gamma_c^0(exp)$	$\beta_d^0(exp)$	$\gamma_c^0(exp)$	$\gamma_c^0(exp)$	$\beta_d^0(exp)$	$\gamma_c^0(exp)$	$\gamma_c^0(exp)$	$\beta_d^0(exp)$
19	-	-	-	4.491	4.492	0.57 [†]	1.776	1.831	0.81	-	-	-
23	-	-	-	3.951	4.028	2.87	1.503	1.524	0.81	3.817	3.819	-0.11 ^{††}
24	-	-	-	3.951	4.053	2.86	1.528	1.56	0.66	4.028	4.043	0.36
31	6.387 [‡]	6.370 [‡]	1.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Élargissements et rétrécissements expérimentaux obtenus par une analyse des profils de raies expérimentales à l'aide d'un profil de Galatry. Ils s'expriment en (MHz/Torr).

[†] : ce résultat semble manifestement trop faible par comparaison avec celui obtenu pour les autres valeurs de *J*. Ceci peut être dû à la sensibilité de la mesure à l'incertitude sur la localisation du niveau de la ligne de base.

^{††} : ce résultat négatif, résultant du calcul numérique, n'a aucun sens physique et peut être dû également à des problèmes de ligne de base.

[‡] : Le résultat obtenu pour un profil de Galatry est faible comparé à celui obtenu pour le profil de Voigt. Ceci peut être dû à la sensibilité de la mesure à l'incertitude sur la localisation du niveau de la ligne de base.

Tableau II.2

e) Comparaison avec les résultats antérieurs

D'après le peu de travaux effectués sur HCN, le paramètre de rétrécissement semble indépendant du nombre quantique J . Dans notre étude comparative nous avons donc adopté cette hypothèse et considéré la valeur moyenne des rétrécissements obtenus pour chaque gaz tampon.

Le tableau II.3 regroupe les résultats de notre travail avec ceux de Varghese^(b) et Hanson [1984], Pine [1993], Bouanich et al.[1995] et Kaghat [1995]

	Notre travail	Varghese ^(b) et Hanson [1984]	Pine [1993]	Bouanich et al. [1995]	Kaghat [1995]
HCN	2.05				11.9(3)
N₂	2.87	2.60(40)			2.04(6)
Ar	0.76	1.20(30)	1.20	1.00	1.80(60)
H₂	γ^\dagger				0.06(3)

Comparaison de nos résultats, exprimés en (MHz/Torr), avec les résultats antérieurs

† : voir note du tableau II.2

Tableau II.3

Hormis les erreurs expérimentales, nos résultats sont en bon accord avec ceux des autres auteurs. L'écart peut être dû au fait que nous n'utilisons pas le même modèle. En effet, Varghese et Hanson utilisent le modèle de Galatry, Pine et Bouanich et al. ajustent sur un profil de Rautian. En ce qui concerne les collisions de HCN avec lui même, notre résultat est très différent de celui de Kaghat. Notons que l'interaction est alors de type dipôle-dipôle et que l'élargissement γ_c^0 [Lemaire 1996] dépend fortement de J : la différence des rétrécissements observés provient peut être de fait que nous avons considéré des valeurs de J élevées alors que Kaghat a étudié la transition $J : 0 \rightarrow 1$.

Dans la partie modélisation du rétrécissement de ce chapitre, nous avons montré que l'hypothèse de collisions avec changement de vitesse aussi bien que celle de la dépendance en vitesse de la relaxation conduit à un profil rétréci par rapport à celui de Voigt. Nous avons aussi mentionné l'indiscernabilité expérimentale entre les différentes causes de cet effet. Par conséquent, le fait que le profil de Galatry reproduise parfaitement les raies observées n'implique pas forcément que ce rétrécissement ait pour seule origine les collisions qui changent les vitesses des molécules actives. Cette cause intervient certainement, mais le problème d'une éventuelle contribution de la dépendance en vitesse de la relaxation est à envisager. Pour cela, nous allons procéder à un calcul utilisant le modèle de diffusion de Dicke et le modèle de collision d'Anderson généralisé avec une dépendance quadratique en vitesse de la relaxation.

f) Rétrécissement par mouvement de Dicke

Afin d'estimer théoriquement le paramètre de rétrécissement β_d^0 associé aux effets de changement de vitesse, nous avons utilisé le modèle de diffusion moléculaire basé sur la théorie cinétique. Cette comparaison paraît logique dans le cas du modèle à collisions douces, étant donné que ce dernier est traité dans le cadre du mouvement Brownien. Ainsi β_d^0 est exprimé à l'aide de coefficient de diffusion binaire D_{ab} [Galatry 1961; Varghese et Hanson 1984] comme

$$\beta_d^0 = \frac{\partial \beta_d}{\partial P} \quad (\text{II.79})$$

$$\beta_d = \frac{k_B T}{m_a D_{ab}} \quad (\text{II.80})$$

où le taux de rétrécissement β_d est l'inverse d'un temps qui, selon Rautian et Sobel'man, est le temps nécessaire pour que la molécule oublie complètement sa vitesse initiale. m_a est la masse de la molécule active; D_{ab} est calculé à partir de la formule usuelle utilisée dans le cas d'une interaction décrite par un potentiel de Lennard-Jones [Hirschfelder et al. 1954]

$$D_{ab} = \frac{3}{16} \left(\frac{2\pi k_B^3 T^3}{\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{P \pi \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)} \quad (\text{II.81})$$

$$= \frac{3\pi}{256} \frac{\mu \bar{v}_r^3}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)} \quad (\text{II.82})$$

où μ est la masse réduite, $\bar{v}_r = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}}$ est la vitesse relative moyenne, P est la pression.

$T_{12}^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{12}}$ est une température réduite; σ_{12} et ϵ_{12} sont, respectivement, la profondeur du puits

de l'énergie potentielle et la distance intermoléculaire pour laquelle l'énergie potentielle est nulle;

ils sont déterminés par les règles de combinaison usuelles

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad \text{et} \quad \sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}.$$

$\Omega_{12}^{(l,j)*}(T_{12}^*)$ sont des intégrales sans dimension qui expriment la déviation du modèle par rapport au modèle des sphères dures; elles sont tabulées par Hirschfelder et ont une valeur de l'ordre de 1 à 2. Les coefficients de diffusion des couples HCN/HCN-N₂-Ar-H₂, calculés à partir de l'équation II.82 à une pression de 1 Torr et à une température de 300 °K, sont donnés dans le tableau II.4. Ces coefficients sont indépendants de la valeur de J et ne dépendent que des partenaires de collisions.

	$m(g)$	$\bar{v}_r(m/s)$	$\epsilon/k(^{\circ}k)$	$\sigma(A^{\circ})$	$\epsilon_{12}/k(^{\circ}k)$	$\sigma_{12}(A^{\circ})$	$D_{ab}(cm^2/s)$
HCN	13.51	686	81.31 ^a	3.92 ^a	81.31	3.92	146
N ₂	13.75	680	95.1 ^b	3.75 ^b	87.93	3.83	149
Ar	16.11	628	119 ^c	3.45 ^c	98.36	3.68	144
H ₂	1.29	2219	11.25 ^d	2.68 ^d	30.24	3.3	807

Ordre de grandeur du coefficient de diffusion pour les mélanges gazeux étudiés pour une pression de 1 Torr et à une température $T \approx 300$ °K.

Tableau II.4

a : Schmidt et al. [1993]

b : Brodbeck et al. [1981]

c : Gray et Gubbins [1984]

d : Bouanich [1992]

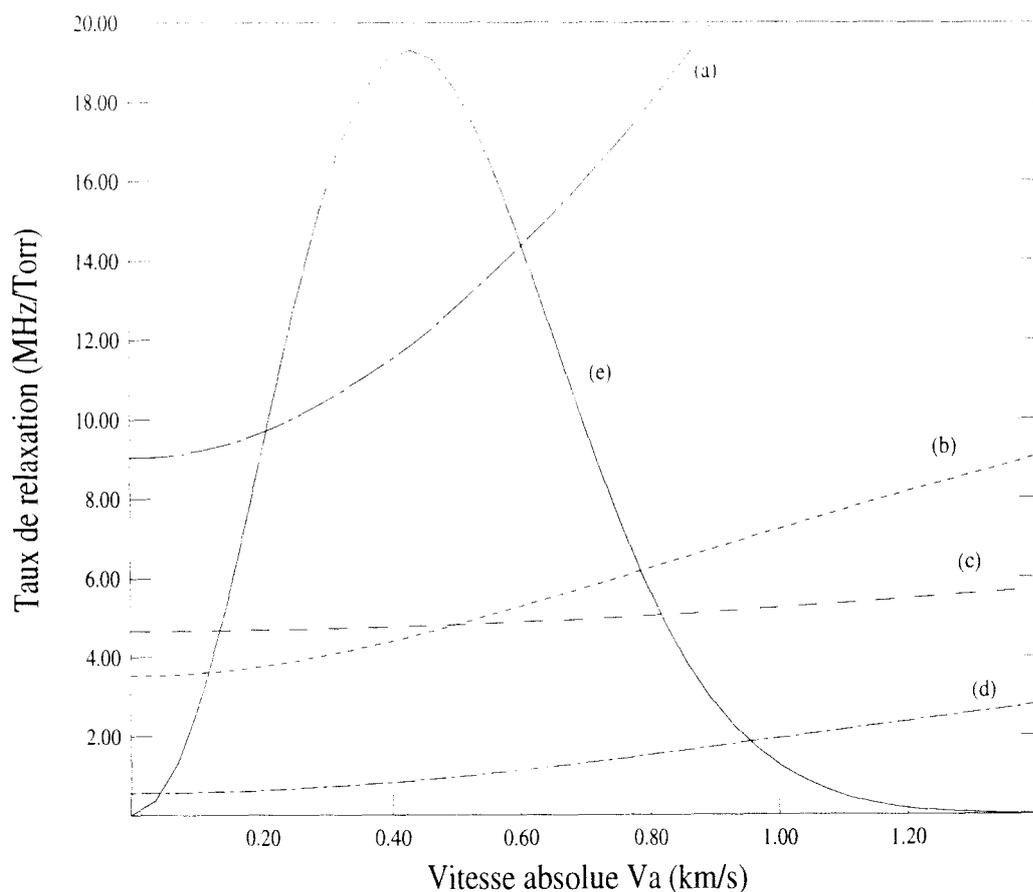
g) Rétrécissement couplé à la dépendance en vitesse de la relaxation

Pour estimer le rôle de la distribution des vitesses moléculaires sur la forme de la raie rétrécie, nous avons choisi d'utiliser un modèle simple pour comparer l'expérience à la théorie. Il s'agit du modèle quadratique de dépendance en vitesse absolue que nous avons présenté dans la partie modélisation du rétrécissement de ce chapitre. L'évolution du taux de relaxation $\gamma(v_a)$ en fonction de la vitesse absolue de la molécule active, est approchée par une loi quadratique

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

La procédure d'ajustement de la forme théorique exacte permet d'obtenir les paramètres de relaxation $\gamma_{0q}^0 = \frac{\partial \gamma_{0q}}{\partial P}$ et de rétrécissement $\gamma_{1q}^0 = \frac{\partial \gamma_{1q}}{\partial P}$.

Sur la figure II.16 nous présentons l'évolution théorique de $\gamma(v_a)$ en fonction de v_a pour la raie R(24) élargie par les quatre gaz perturbateurs HCN, N₂, Ar et H₂. Le calcul est effectué de la façon suivante [Kaghat 1995] : dans un premier temps on détermine le taux de relaxation $\gamma(v_r)$ pour 10 à 20 vitesses relatives allant jusqu'à 4 fois la vitesse relative la plus probable. Les taux de relaxation $\gamma(v_a)$ sont alors calculés par une méthode d'intégration de Gauss-Legendre appliquée à l'équation II.54. Afin de limiter le temps de calcul, nous avons utilisé la théorie simple de Anderson-Tsao-Curnutte qui permet cependant une modélisation réaliste de la dépendance en vitesse de la relaxation.



Évolution du taux de relaxation $\gamma(v_a)$ de la transition R(24) de HCN en fonction de la vitesse absolue des molécules actives. (a), (b), (c) et (d) sont les courbes théoriques prédites par le formalisme ATC à une température de 300 °K respectivement pour les couples HCN-HCN, HCN-N₂, HCN-H₂, HCN-Ar. (e) est la distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses absolues des molécules actives à 300 °K.

Figure II.16

h) Confrontation des résultats

A partir des deux modèles que nous venons de présenter, nous avons évalué le paramètre de rétrécissement pour HCN en présence des différents gaz perturbateurs et pour les quatre valeurs de J étudiées. En comparant ces résultats à ceux obtenus expérimentalement, nous serons en mesure de connaître le rôle des collisions avec changement de vitesse et celui de la distribution des vitesses moléculaires sur la relaxation, et donc d'expliquer les affinements de raie observés.

Nous avons regroupé sur le tableau II.5 les valeurs expérimentales et théoriques des coefficients d'élargissement γ_c^0 , et celles du paramètre d'affinement β_d^0 associé aux collisions avec changement de vitesse. Les paramètres de rétrécissement γ_{1q}^0 liés à la dépendance en vitesse de la relaxation sont également reportés, et ceci pour chacun des partenaires.

La confrontation des différents résultats montre en effet la contribution relative des deux effets. La dépendance en vitesse de la relaxation est la contribution principale dans les cas de HCN-HCN, HCN-N₂ et HCN-H₂. En revanche le rétrécissement par Ar est dû, à la fois, aux collisions douces avec changement de la vitesse et à la dépendance en vitesse.

II-4-4 Conclusion

En terminant cette étude de rétrécissement de profils de raies, nous voyons donc que les résultats obtenus confirment la contribution simultanée des deux effets, à savoir la contribution de collisions avec changement de vitesse et une dépendance en vitesse des taux de relaxation. Les expériences montrent également que les profils rétrécis proposés (Galatry, Rautian, Voigt dépendant de la vitesse,...etc.) sont de fait indiscernables, même avec des raies observées avec un signal / bruit de plusieurs centaines. Ce mélange des deux effets a déjà été mis en évidence par Rohart et al. [1994] pendant l'étude en millimétrique de CH₃F. Il a été également discuté par Ciurylo et Szudy [1997] qui ont proposé un modèle à collisions douces avec une dépendance en vitesse de la relaxation. Par conséquent, le modèle qui reproduit le mieux les données expérimentales, n'est pas un critère suffisant pour trancher quant à l'origine de ce processus.

		<i>HCN</i>	<i>N₂</i>			<i>Ar</i>			<i>H₂</i>		
Modèle	J	31	19	23	24	19	23	24	19	23	24
Galatry	$\gamma_c^0(exp)$	6.370	4.492	4.028	4.053	1.831	1.524	1.559	-	3.819	4.043
ATC	$\gamma_c^0(th) = \gamma_{0q}^0$	6.1570	4.5825	4.5056	4.4650	0.9827	0.8757	0.8522	5.1939	4.8576	4.7760
Galatry	$\beta_d^0(exp)$	1.56	0.57	2.87	2.86	0.81	0.81	0.66	-	-0.11	0.36
ATC	$\beta^0(th) = 3\gamma_{1q}^0$	4.23	2.25	2.27	2.26	0.90	0.83	0.81	0.29	0.31	0.31
Brownien	$\beta_d^0(th)$	1.01	0.99			1.02			0.182		

Résultats expérimentaux et théoriques des élargissements et des rétrécissements obtenus par les différents modèles. Ils s'expriment en (MHz/Torr).

Tableau II.5

Chapitre III

Mesures des déplacements de fréquence induits par pression dans le cas de la bande ν_5 de C_2H_2 et dans le cas de la bande ν_2 de OCS

Introduction

Les caractéristiques de l'absorption des molécules en phase gazeuse sont souvent utilisées pour la calibration des dispositifs spectroscopiques en infrarouge. Cependant pour certaines applications on est amené à utiliser des hautes pressions en gardant la fréquence d'absorption mesurée à l'origine. Il est donc nécessaire de connaître quantitativement les effets de déplacement de fréquence de raies induit par pression. En outre, à côté de l'élargissement, l'analyse du déplacement de fréquence est indispensable afin de tester les différents potentiels d'interaction proposés et donc de remonter aux types d'interactions intermoléculaires mises en jeu.

Comparé à l'élargissement, peu de mesures de déplacements de fréquence ont été publiées, ceci malgré leur origine collisionnelle commune. Ce désintérêt est dû à la difficulté de mesurer des effets aussi faibles que le déplacement de fréquence. Les premières mesures ont été effectuées après l'apparition des spectromètres à haute résolution aux environ de 1960 [Barbov et al. 1960; Ben-Reuven et al. 1961; Rank et al. 1963; Gebbie et al. 1963].

Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux déplacements de fréquence induits par pression de raies rovibrationnelles de C_2H_2 et de OCS. Les mesures sont effectuées avec une technique originale mise au point au laboratoire et qui a fait preuve d'une grande sensibilité de détermination de faibles déplacements de fréquence [Raynaud 1994]. Elle consiste à stabiliser la fréquence laser sur le sommet de la raie à étudier de sorte que les déplacements de fréquence induits par pression sont convertis en déplacement de la fréquence du laser. La mesure de cette dérive est obtenue à l'aide d'une cellule contenant le même gaz à pression fixe.

Nous commencerons ce chapitre par une présentation comparative de quelques études expérimentales antérieures de cet effet et de la technique utilisée dans chacune d'elles. Nous décrirons dans une deuxième partie la méthode de mesure utilisée et les différentes étapes de l'expérience. Ensuite nous traiterons l'aspect théorique du problème en rappelant les grandes étapes des formalismes utilisés et les potentiels d'interactions permettant d'interpréter l'origine des déplacements de fréquence. Nous discuterons les résultats expérimentaux obtenus dans le

cas de la bande ν_5 de C_2H_2 perturbé par N_2 , H_2 , Ar et He et leurs interprétations théoriques en utilisant le potentiel de Tipping-Herman. Enfin, des résultats expérimentaux préliminaires, réalisés sur la bande ν_2 de OCS perturbé par N_2 , Ar, H_2 , seront présentés.

III-1 Mesure des déplacements de fréquence induits par pression : résultats antérieurs

Afin de situer notre travail parmi les travaux antérieurs, nous allons présenter une bibliographie des travaux les plus récents et précis des déplacements de fréquences induits par pression. Nous préciserons dans chaque cas le domaine spectral d'étude, la technique expérimentale de mesure, le formalisme et le potentiel utilisé pour les interprétations théoriques. Les mesures des déplacements présentées seront, dans la plupart des cas, accompagnées par les mesures des élargissements et/ou des rétrécissements de raies.

III-1- 1 Spectromètres millimétriques

Un spectromètre à source doublement modulée asservi en fréquence a été utilisé par Hewitt [1977], pour mesurer les déplacements de fréquences induits par pression de NH_3 , CH_3Cl et OCS auto-perturbé ou perturbé par un gaz étranger dans la gamme 22-27 GHz. La mesure de la distance entre les extrema des deux lobes de la dérivée première de la raie et de son asymétrie, permet de remonter au déplacement de fréquence. L'auteur note dans le cas de NH_3 , une dépendance systématique des déplacements avec le couple de nombres quantiques (J, K) . Il obtient une précision variant entre 3% et 40% en travaillant avec des pressions de l'ordre de $10 \mu mHg$.

Dans le domaine submillimétrique, le spectromètre micro-onde RAD a été utilisé par l'équipe de Krupnov [Belov et al. 1982] dans l'étude de l'auto-déplacement et le déplacement par un gaz étranger de NH_3 , PH_3 , AsH_3 et H_2O . En se basant sur des données obtenues par ce travail et d'autres disponibles dans la littérature, les auteurs ont essayé de rechercher des connexions régulières du déplacement avec les paramètres moléculaires. L'interprétation des

résultats est basée sur la dynamique "Stark" des déplacements. La pression du gaz actif utilisée est de quelques Torr.

Dans le but d'étudier la dépendance vibrationnelle des déplacements de fréquence, Vreede et al. [1988] ont effectué vers 36 GHz des mesures pour la transition $J = 3 \leftarrow 2$ de la molécule $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ dans différents états vibrationnels (ν_1, ν_2, ν_3) en utilisant une technique de modulation de fréquence avec détection de la seconde harmonique. Les résultats finaux obtenus montrent que les coefficients de déplacements en fréquence sont indépendants de l'état vibrationnel de la molécule. La pression du gaz actif utilisée est de quelques centaines de milli-Torr.

La transition $J=0 \rightarrow J=1$ de HC^{15}N perturbé par différents gaz tampons dans le domaine de température 130-300 K, a été étudiée par Kaghat [1995]. La mesure de déplacement de fréquence est réalisée par la technique de précession optique induite par commutation Stark. Il mesure des déplacements de fréquence de l'ordre $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec un écart type d'environ $0.25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$.

Rohart et al. [1997] ont étudié les déplacements de fréquence induits par pression sur la raie ($J, K : 2,1 \leftarrow 1,1$) de CH_3F perturbée par CH_3Br , CH_3F et NH_3 dans la gamme 140-300 K. En utilisant la technique de précession optique induits par commutation Stark. Les mesures sont de l'ordre de $38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec une déviation standard d'environ $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$.

III-1- 2 Laser infrarouge à différence de fréquence

Pine et Fried [1985] ont mesuré les auto-déplacements dans les bandes fondamentales de HF et HCl. Les résultats sont obtenus à l'aide d'un ajustement des profils de raie avec un modèle à collisions fortes. Les mesures ont été réalisées pour des pressions variant entre 5 et 100 Torr. Les résultats montrent une légère dépendance en J du paramètre de déplacement pour la molécule HF. Par contre, ce paramètre est quasi-constant dans le cas de HCl. L'erreur sur les mesures est estimée à $\pm 0.0003 \text{ cm}^{-1}$ (5% typiquement).

Les mêmes bandes de HF et HCl perturbés par N₂ et l'air, ont été étudiées [Pine et Looney 1987] aux températures 202 K et 295 K avec des pressions comprises entre 0 et 1 atm. Ils mesurent des déplacements de l'ordre de 150 kHz avec une précision estimée à ≈10%. Les déplacements sont plus importants et font apparaître une dépendance en J plus importante dans le cas de HF que dans le cas HCl.

En collaboration avec l'équipe de Buffa, Pine [Pine et al. 1993] s'est intéressé aux branches Q et R de la bande fondamentale de NH₃ perturbé par N₂, O₂, H₂, Ar et He. Les pressions utilisées sont inférieures à 200 Torr. Les paramètres de déplacements sont négatifs pour N₂, O₂, H₂ et Ar et positifs pour He, à l'exception de quelques raies pour lesquelles ce paramètre n'a pas pu être déterminé.

Pine [1994] a mesuré aussi les déplacements de fréquence de quelques raies de la bande ν_2 de HF perturbée par Ar. Ces déplacements sont négatifs à l'exception de la R(0). Marginalement, il a également étudié quelques transitions de la bande $\nu_1 + \nu_5$ de C₂H₂. Toutes les mesures effectuées par Pine et al., sont réalisées par un ajustement des raies expérimentales à un profil collisionnel rétréci (profils de Rautian, de Galatry...). Contrairement à l'élargissement et au rétrécissement, le déplacement est insensible au profil choisi, dans la mesure où la raie est effectivement symétrique

Des transitions de la bande $2 \leftarrow 0$ de CO élargies par He, Kr, O₂ et N₂ ont été étudiées par l'équipe de Domenech [Bouanich et al. 1996]. Le déplacement est directement obtenu à partir de l'enregistrement simultané des raies de CO pure à faible pression et élargie. Les résultats obtenus pour les perturbateurs diatomiques (CO, O₂, N₂) sont du même ordre de grandeur, alors que pour les gaz rares ils sont de plus grandes valeurs dans le cas de Kr que dans le cas de l'hélium.

III-1- 3 Spectromètre à transformée de Fourier

Rinsland et al. [Rinsland et al. 1988] ont mesuré les déplacements de fréquence pour 294 transitions des bandes ν_4 et ν_2 de ¹²CH₄ perturbé par l'air et N₂ enregistrées par le spectromètre à transformée de Fourier. La calibration en fréquence est assurée par la position

des raies de H₂O enregistrées à une pression de 0.01 Torr. Avec des pressions inférieures à 500 Torr, ils ont mesuré un déplacement de fréquence moyen d'environ $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec une déviation standard de $\approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$.

Les déplacements induits par Air, N₂ et O₂ ont été mesurés pour la bande ν_3 de ¹³CH₄ par Malathy Devy et al. [Malathy Devy et al. 1991]. La calibration en fréquence est obtenue en utilisant les raies de CO et H₂O à très faible pression. En utilisant des pressions inférieures à 400 Torr, ils obtiennent des coefficients de déplacement de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec une précision d'environ 30% .

Thibault et al. [1992] ont mesuré les déplacements pour les transitions rovibrationnelles de la bande $00^0_3 \leftarrow 00^0_0$ de ¹²C¹⁶O₂ perturbé par CO, N₂, Ar et He en utilisant des pressions jusqu'à 2500 Torr. La calibration en fréquence s'effectue en enregistrant le spectre d'absorption de CO₂ à faible pression (9 Torr). Ils extraient les déplacements en ajustant les profils expérimentaux à un profil de Voigt et en prenant en compte la fonction d'appareil du spectromètre. Les résultats fiables qu'ils obtiennent sont de l'ordre de $10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec une incertitude de $\pm 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$. Les déplacements obtenus, principalement attribués à des effets vibrationnels, sont ensuite comparés aux résultats théoriques basés sur le modèle semi-classique d'Anderson -Tsao-Curnutte (ATC).

La même bande de ¹²C¹⁶O₂ perturbée par N₂ a été étudiée par Malathy Devy et al. [1992] en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier. La méthode de mesure utilisée consiste à enregistrer la transmission d'un ensemble de deux cellules d'absorptions : l'une contenant le gaz à étudier à basse pression et l'autre contenant le gaz actif en mélange avec le gaz perturbateur. Les deux composantes du profil résultant sont ajustées simultanément moyennant une procédure de moindres carrés non linéaire. Les déplacements sont obtenus en faisant la différence entre les positions des deux composantes. Avec des pressions qui vont jusqu'à 600 Torr, ils mesurent des déplacements de $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec une précision d'environ 65%.

Le groupe de M. A. Smith [Smith et al. 1992] a aussi étudié 148 transitions de la bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$, élargie par Air et N_2 avec des températures variant entre 210 et 315 K et des pressions inférieures à 600 Torr. Les spectres sont calibrés par les positions en fréquence des raies de H_2O enregistrées à très faible pression (10 - 20 mTorr). Il mesure des déplacements de l'ordre de $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec une précision de 30%

Les déplacements de N_2 de quelques transitions de la bande fondamentale ($1 \leftarrow 0$) de CO ont été mesurés par Hamdouni et al. [1993]. Les déplacements de fréquence sont obtenus en mesurant la différence des positions de la raie de CO pure et la raie de CO élargie par N_2 . La calibration en fréquence est assurée par les raies de N_2O enregistrées à très faible pression. Avec des pressions totales inférieures à 1 atm, ils mesurent des déplacements $\approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec une précision d'environ 45% .

La bande ν_3 de N_2O perturbée par N_2 a été étudiée par le groupe de Barbe [Régalia et al. 1995]. La méthode de mesure utilisée est celle de Mandin et al. [1994] qui contrairement à celle de Hamdouni [1993] ne nécessite pas la calibration en fréquence. Il mesure le déplacement en fréquence par comparaison avec la fréquence du sommet de la raie en régime Doppler enregistrée simultanément en alignant une seconde cellule à faible pression. Il mesure des déplacements de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec une incertitude estimée à $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$. Les pressions utilisées peuvent atteindre ≈ 400 Torr.

A l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, Margottin-Maclou et al. [1996] ont étudié les déplacements de fréquences induits par pression pour les branches R et P de la bande ν_3 de N_2O perturbée par N_2 , O_2 , Ar, Xe et He. La méthode utilisée consiste à enregistrer simultanément, à faible pression, le spectre d'un gaz de référence et celui du gaz étudié, puis à effectuer un deuxième enregistrement avec ce même gaz de référence, toujours à la même pression, et le gaz étudié à une "pression optimale" correspondant à la limite de prédominance du régime collisionnel sur le régime Doppler. Les déplacements sont obtenus en faisant la différence de deux mesures directes de nombre d'ondes. La précision sur la mesure est estimée meilleure que $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$. Les auteurs constatent qu'hormis le couple N_2O -He, pour lequel les déplacements observés sont très faibles, les déplacements dépendent du nombre quantique

rotationnel "J" et que ces déplacements sont plus faibles dans la branche R que dans la branche P, mais avec une évolution plus rapide en J. Ils notent aussi que pour les mélanges avec les gaz rares, les déplacements sont d'autant plus grands que le perturbateur est plus lourd, tandis que les déplacements induits par l'azote et l'oxygène sont du même ordre de grandeur.

Peu après cette publication, l'équipe de Mandin [Bouanich et al. 1996] a étudié la bande $1 \leftarrow 0$ de CO perturbée par He, Ne, Ar, Xe, O₂ et N₂ en utilisant la même technique que Margottin-Maclou. Les résultats ont été comparés à des calculs théoriques basés sur le formalisme semi-classique de Robert et Bonamy et différents potentiels. Pour les couples CO/atomes, ils ont utilisé le potentiel atome-atome de Lennard-Jones et le potentiel de Tipping et Herman. Pour les couples CO/molécules diatomiques, le potentiel utilisé est celui de Tipping et Herman auquel on a ajouté la contribution électrostatique. Dans leur calcul, seul le déplacement dû à des effets de vibrations est pris en compte.

En utilisant le spectromètre à transformée de Fourier de Reims, Gamache et al.[1997] ont mesuré les déplacement de fréquence dans la bande ν_1 , $2\nu_2$ et ν_3 de H₂O diluée dans CO₂. Les mesures ont été interprétées par le formalisme complexe de Robert-Bonamy qui postule que la partie imaginaire de la fonction d'interprétation intervient dans le calcul du déplacement de fréquence et de l'élargissement, chose qui n'a pas été accomplie dans la théorie d'Anderson-Tsao-Curnutte. Avec ce modèle, ils aboutissent à un très bon accord.

III-1- 4 Spectromètre à diode laser

Depuis le début des années 80, Baldacchini et al. se sont consacrés à l'étude des élargissements et des déplacements de fréquence des transitions de NH₃. Les résultats, obtenus par ajustement à un profil collisionnel calculé, ont été comparés, à chaque fois, à des prévisions théoriques basées sur le formalisme de ATC. Ainsi, ils ont étudié les auto-déplacements dans la bande ν_2 [Baldacchini et al. 1982], la bande $2\nu_2$ [Baldacchini et al. 1983], les bandes $\nu_2 = 1 \leftarrow 0$, $\nu_2 = 2 \leftarrow 1$ et $\nu_4 = 1 \leftarrow \nu_2 = 1$ [Baldacchini et al. 1989], et les déplacements induits par CO₂, N₂, Air, H₂ et He dans les bandes ν_2 , $2\nu_2$ et ν_4 [Baldacchini et al. 1990]. Plus récemment, leur étude a porté sur la dépendance avec la température des déplacements de

fréquence induits par pression. Il s'agit de l'étude des auto-déplacements dans la bande ν_2 [Baldacchini et al. 1996^(a), Baldacchini et al. 1996^(b)]. La technique la plus récente utilise deux cellules alignées, dont une est remplie avec NH_3 à faible pression (≈ 1 Torr) et l'autre est remplie avec NH_3 à la pression et la température désirées.

La conception d'un système d'isolation mécanique du doigt froid du laser, dont la fréquence est stabilisée sur le sommet d'une frange d'un étalon Pérot-Fabry, a permis à l'équipe de G. Winnewesser [Anselm et al. 1993] de mesurer les déplacements de fréquences pour quelques transitions de la bande fondamentale de CO perturbée par N_2 et Ar. Dans cette étude, la cellule utilisée est une multi-passage de longueur du trajet optique de 50 m. Pour chaque pression du gaz perturbateur, inférieure à 500 mbar, la mesure est assurée par un ajustement des raies expérimentales à un profil de Voigt. L'échelle en fréquence est fournie par un système de franges du laser He-Ne obtenu par la même cavité PFCi. Avec cette méthode il mesure des déplacements de l'ordre de $0.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{bar}$ (28 kHz/Torr) avec une précision de $\approx 30\%$.

Des mesures de déplacements de fréquences induits par pression dans les bandes ν_2 et $(2\nu_2-\nu_2)$ de NH_3 perturbée par NH_3 , H_2 et He ont été effectuées dans notre laboratoire [Raynaud et al. 1994] à l'aide d'une diode laser stabilisée en fréquence, en utilisant une méthode originale que nous allons décrire en détails au cours de ce chapitre. Avec le même spectromètre nous avons mesuré des déplacements dans la bande ν_2 de HCN perturbée par HCN, H_2 et He. Cette étude a fait l'objet de deux publications(Annexe [Raynaud, Babay et al. 1995; Lemaire, Babay et al. 1996]. Cette même technique a été également utilisée par Tieman [Dijon 95, B8] dans le domaine optique avec des diodes lasers pour obtenir le spectre étalon de I_2 .

Fabian et al. [1996] ont mesuré les déplacements induits par O_2 , N_2 , H_2O pour six transitions de la bande ν_2 de NH_3 . Pour certaines raies, ils ont mesuré aussi le déplacement par Ar, CO, He et l'auto-déplacement.

Afin de valider la méthode de mesure utilisée dans l'étude par spectromètre à transformée de Fourier [Margottin-Maclou et al. 1996], que nous avons citée auparavant, Margottin-Maclou et

al. [1996] ont étudié aussi les déplacements dans la bande ν_3 de N_2O , perturbée par He et Ar, par spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence à l'aide d'un interféromètre de Michelson. Pour effectuer les mesures, ils enregistrent simultanément la raie à faible pression du gaz étudié et la raie élargie. Une procédure d'ajustement permet de mesurer le nombre d'ondes associé à chacune des raies. Avec des pressions inférieures à 200 Torr, ils mesurent des déplacements de l'ordre de $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ avec une pression de $\approx 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$. D'un autre côté, la même bande de N_2O diluée dans N_2 , a été étudiée par Henry et al. [1994].

III-2 Techniques de mesure utilisées

III-2-1 Techniques existantes

Pour déterminer le déplacement de fréquence de raie qui est une propriété aussi importante que l'élargissement ou l'intensité, plusieurs techniques ont été développées. Cependant, la mesure du déplacement de fréquence reste très difficile car une référence précise et stable est exigée.

⇒ Spectrométrie à transformée de Fourier

La calibration en fréquence dans les expériences à transformée de Fourier s'effectue soit en utilisant le spectre du gaz étudié enregistré à faible pression [Thibault et al. 1992; Margottin-Maclou et al. 1996], soit en utilisant le spectre d'un gaz de référence [Rinsland et al. 1988; Smith et al. 1992; Hamdouni et al. 1993]. Afin d'éviter le recours à une calibration en fréquence, certains utilisent deux cellules alignées. Une des cellules contient le gaz étudié à faible pression, l'autre contient le gaz étudié mélangé au gaz perturbateur [Malathy Devi et al. 1992; Mandin et al. 1994]. En utilisant des pressions supérieures à une atmosphère, la technique développée par Thibault et al. a permis d'observer des déplacements de fréquence de l'ordre de 10 kHz/Torr.

⇒ Spectromètre à source laser accordable

D'autres expériences utilisent les lasers accordables stabilisés en fréquence et employant comme calibration en fréquence les franges d'un Pérot-Fabry. Ainsi, en utilisant un laser à colorant Grossman et Browell [1989] obtiennent une sensibilité comparable à celle des spectromètres à transformée de Fourier avec une pression de 40 Torr.

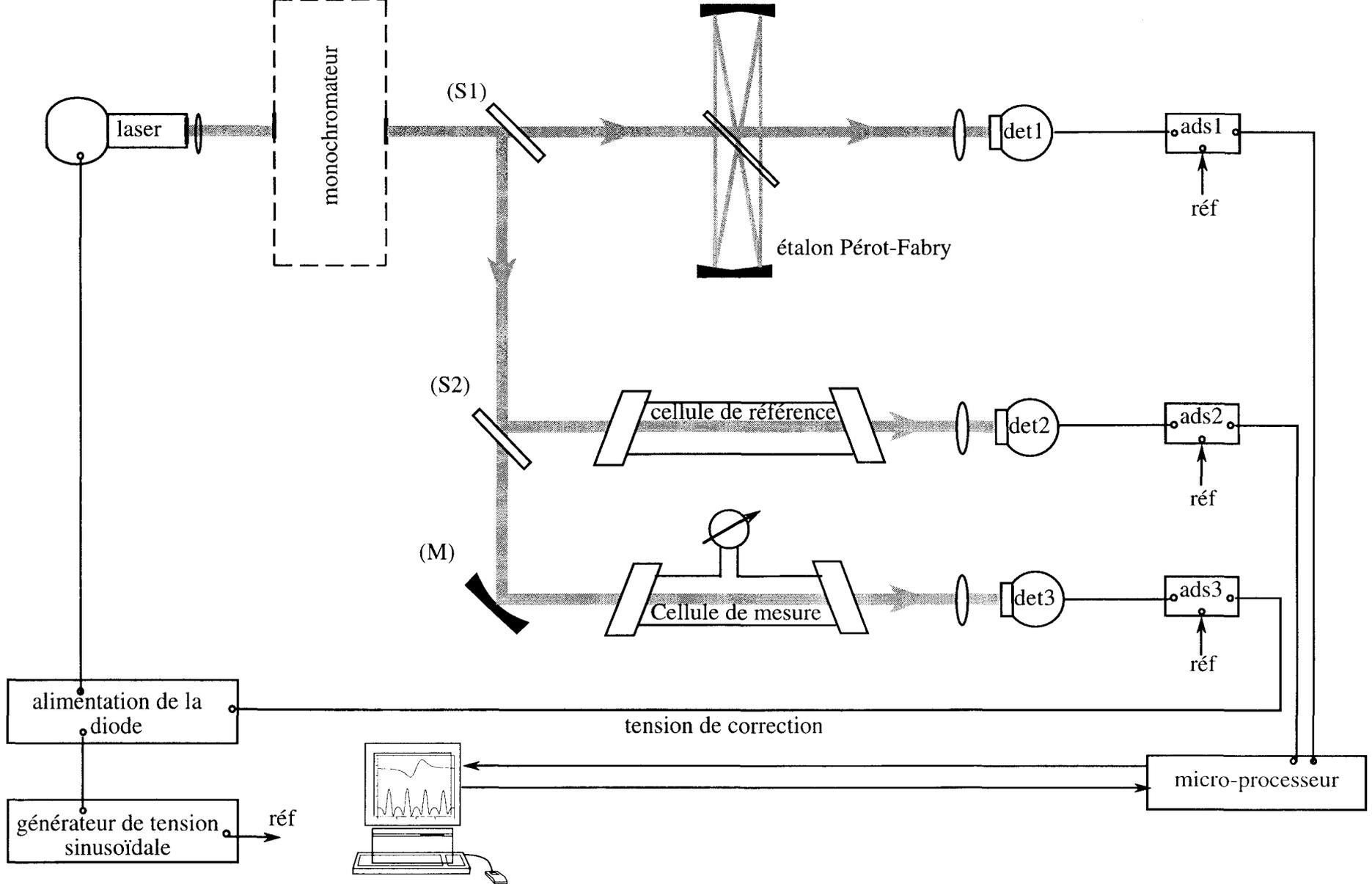
A l'aide d'un laser à différence de fréquence, Pine et Looney [1987] mesurent des déplacements de 160 kHz/T ($\approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) avec une précision $\approx 10\%$ et une pression inférieure à 1 atm.

Baldacchini et al. [1989] ont utilisé un laser à diode libre et ont mesuré des déplacements de l'ordre de 0.5 MHz/Torr avec une pression de 10% pour des pressions comprises entre 100 et 1000 Torr. Plus récemment, ils ont mesuré des déplacements de 0.2 MHz/Torr avec une précision de 50 à 60%, mais en baissant la gamme de pression à 40-90 Torr [Baldacchini^(a) et al. 1996; Baldacchini^(b) et al. 1996]. Cette faible sensibilité est due aux instabilités de fréquence de la diode laser qui contribuent de 30 MHz à la fonction d'appareil.

La conception d'un système d'isolation mécanique du laser, dont la fréquence est stabilisée, a permis à Anselm et al. [1993] de mesurer des déplacements de l'ordre de 28 kHz/Torr ($\approx 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{bar}$) avec une précision de $\approx 30\%$.

III-2-2 Notre technique

La technique utilisée pour la mesure de déplacement de fréquence induit par pression, a été développée par Raynaud et al. [1994]. Elle consiste à stabiliser l'émission de la diode laser au sommet de la raie étudiée, ainsi le déplacement de fréquence de la raie entraîne celui de la fréquence d'émission du laser. La mesure de cette dérive est obtenue à l'aide d'une cellule contenant le même gaz à pression fixe, qui joue le rôle d'un discriminateur de fréquence. Pour cela, la puissance de l'émission laser divisée en trois parties comme le montre le dispositif expérimental de la figure I.2 que nous rappelons sur la figure III.1:



Spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence adapté à l'étude de déplacement de fréquence. (S1), (S2) séparatrices en ZnSe; (M) miroir sphérique; réf référence; det1, det2, det3 détecteurs HgCdTe; ads1, ads2, ads3 amplificateurs à détection synchrone

Figure III.1

⇒ Voie de mesure :

Cette voie est constituée d'une cellule de mesure contenant le mélange gaz actif-gaz perturbateur, le signal détecté à la fréquence de modulation constitue le signal d'erreur utilisé pour la stabilisation du laser.

⇒ Voie de référence :

Elle contient la cellule de référence contenant le gaz actif à pression fixe. Cette cellule agit comme un discriminateur de fréquence et, après démodulation, le signal détecté correspondant est la dérivée de la raie de référence en fonction de la fréquence.

⇒ Voie de calibration :

Elle contient un étalon PFci. Les modes de résonance de ce dernier servent, dans une étape séparée, à calibrer en fréquence la raie de référence.

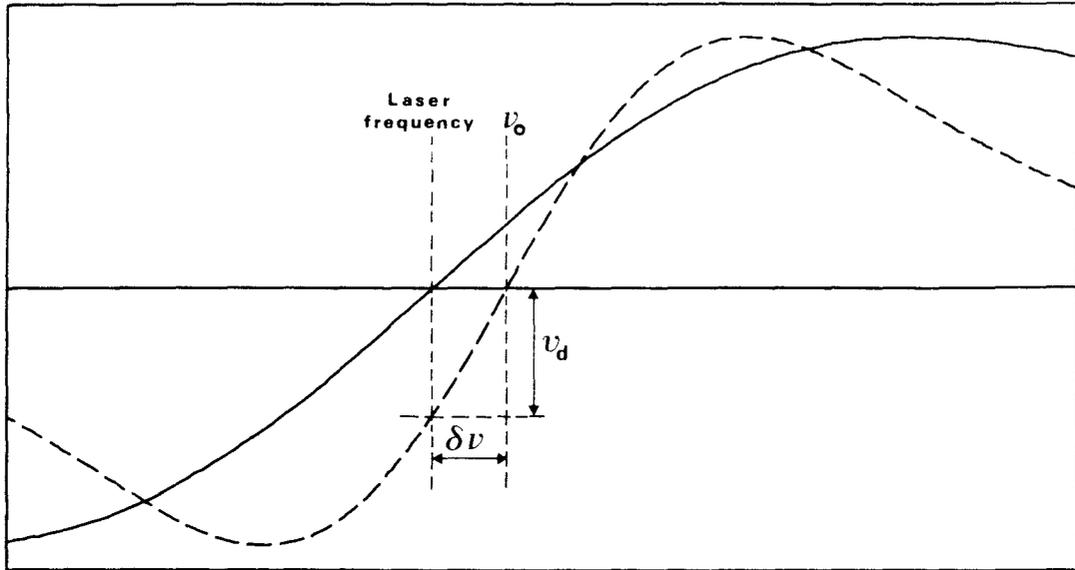
Cette technique ne nécessite aucune mesure absolue de la fréquence. En outre, la très grande sensibilité de cette méthode, permet d'effectuer des mesures à basse pression et donc de limiter les perturbations induites par la présence éventuelle de raies voisines.

III-2- 3 Principe de mesure

Comme nous l'avons précisé plus haut, le signal d'erreur dans la boucle de stabilisation est obtenu à partir de la dérivée de la raie étudiée. La figure III.2 illustre le principe de la mesure. La courbe en trait plein représente la dérivée de la raie étudiée dont la fréquence au sommet est verrouillée à celle de l'émission laser. La courbe en pointillés représente la dérivée de la raie de référence à une fréquence ν_0 constante.

Dans la gamme de pression 0-100 Torr, le déplacement de fréquence observé est suffisamment faible pour que la fréquence du laser reste au voisinage du zéro de la dérivée de la raie de référence, dans une partie linéaire de la réponse du discriminateur. Ainsi la réponse en volt v_d (cf. Figure III.2) est proportionnelle à la dérive $\delta\nu$ de la fréquence du laser et contrôle

donc les déplacements de fréquence induits par pression. $\delta\nu$ est obtenu en divisant ν_d par la pente (facteur de conversion en volts/MHz) du signal de référence au voisinage de son zéro.



Principe de mesure du déplacement de fréquence induit par pression. La courbe en trait plein est la dérivée première en fonction de la fréquence de la raie étudiée, au sommet de laquelle le laser est stabilisé. La courbe en pointillés représente la raie de référence à pression fixe (ν_0 constante).

Figure III.2

III-2- 4 Mise en oeuvre

Chaque expérience se déroule en deux étapes distinctes qui sont la calibration en fréquence de la raie de référence et la mesure du signal ν_d pour différentes pressions du gaz perturbateur.

⇒ Calibration de la raie de référence

Afin de mesurer la pente de la réponse du discriminateur (figure III.2) une calibration de la raie de référence est nécessaire. Pour cela, nous enregistrons simultanément la dérivée première de la raie et les franges issues de l'étalon PFci qui agissent comme une échelle de fréquence. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, nous effectuons une moyenne sur 5 à 10 acquisitions rapides enregistrées successivement.

Pour des enregistrements aussi rapides, la stabilisation de la diode laser se révèle inutile puisqu'on s'intéresse à la partie linéaire de la dérivée au voisinage du centre de la raie, et dont la pente ne change pas d'une acquisition sur l'autre. Toutes les calibrations vont être donc faites avec la diode libre (non stabilisée).

⇒ Mesure du déplacement de fréquence pour plusieurs pressions

La mesure d'une série de déplacements dure environ 30 minutes. Une fois le laser stabilisé au sommet de la raie, nous effectuons la mesure du signal v_d pour 5 à 15 pressions du gaz perturbateur. Entre chaque mesure, après introduction d'une quantité supplémentaire de gaz perturbateur, nous attendons deux à trois minutes, selon le gaz perturbateur, pour atteindre une homogénéisation du mélange.

Pour chaque pression, la mesure v_d est une moyenne sur environ 2000 mesures échantillonnées sur environ 2 minutes à l'aide d'un calculateur HP9000, ceci permet de s'affranchir du bruit aléatoire. En parallèle avec cet échantillonnage, nous avons utilisé avec le calculateur, une autre façon de procéder qui consiste à mesurer v_d à la sortie de la détection synchrone à l'aide d'un voltmètre.

Par ailleurs, une attention particulière doit être apportée pour minimiser la valeur moyenne du signal de correction de la boucle de stabilisation afin d'éviter tout écart résiduel à la fréquence d'émission du laser par rapport au sommet de la raie de mesure.

Afin de s'assurer de la stabilité du spectromètre, une seconde calibration est effectuée à la fin des mesures. Notons qu'il est indispensable que les deux étapes de la mesure se déroulent dans les mêmes conditions de modulation.

III-2- 5 Traitement des données

Les mesures sont ensuite traitées afin d'en tirer le facteur de conversion et le paramètre de déplacement de fréquence induit par pression. La figure III.3 représente la dérivée de la raie de calibration de la transition R(19) de C_2H_2 à une pression du gaz actif de 0.2 Torr dilué dans 15 Torr de H_2 . La demi-largeur de la raie est d'environ 50 MHz. La courbe en cercles pleins est la dérivée de la raie expérimentale, celle-ci est ajustée à un polynôme du troisième degré (raie en trait plein). La pente de la partie linéaire de ce polynôme (courbe (a)) est le facteur de conversion qui, multiplié à ν_a , donne le déplacement en fréquence. La courbe (b) est la différence des raies calculée-mesurée multipliée par 10. On remarque l'aspect linéaire, au bruit expérimental près, de la raie sur ≈ 15 MHz de part et d'autre du centre. Ceci est largement suffisant pour nos mesures réalisées à des pressions inférieures à 50 Torr, c'est à dire pour des déplacements de fréquence maximum de ≈ 5 MHz.

Pour chaque pression P_b du gaz perturbateur, nous mesurons le déplacement de fréquence δ_c correspondant. Une méthode de moindres carrés linéaire permet d'obtenir, à partir de l'évolution de ce paramètre δ_c en fonction de la pression P_b du gaz perturbateur, le coefficient de déplacement δ_c^0 ainsi qu'une estimation de sa précision. Un exemple de mesure de coefficient δ_c^0 est donné sur la figure III.4 concernant la transition R(19) déplacée sur N_2 .

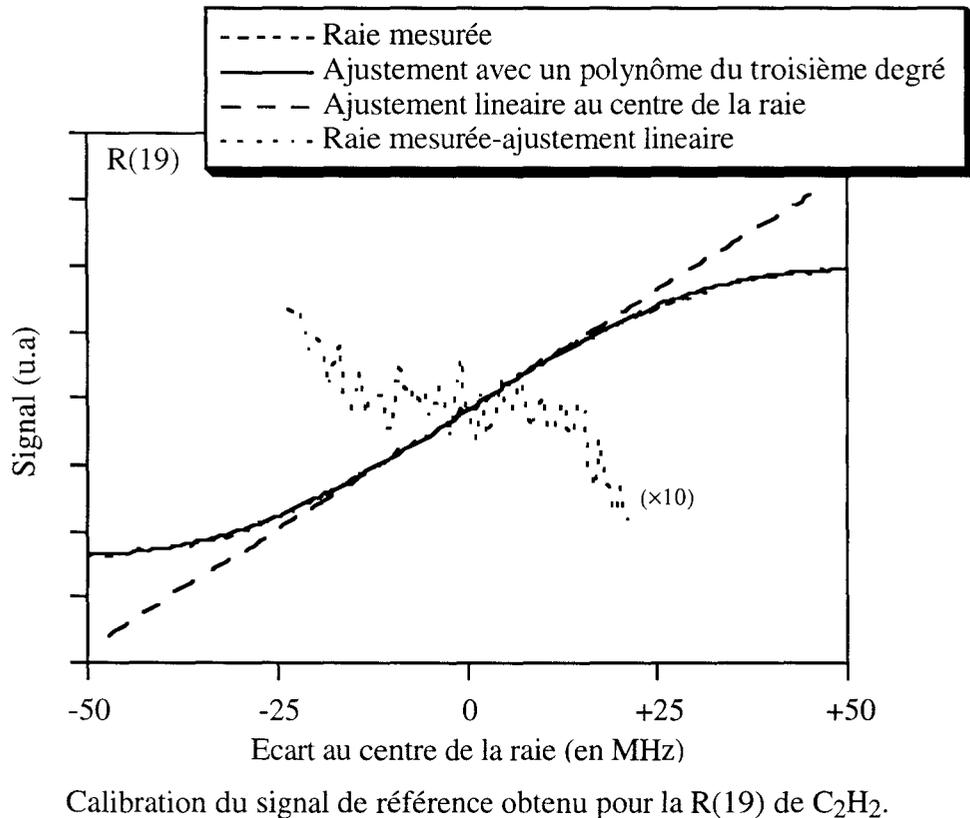
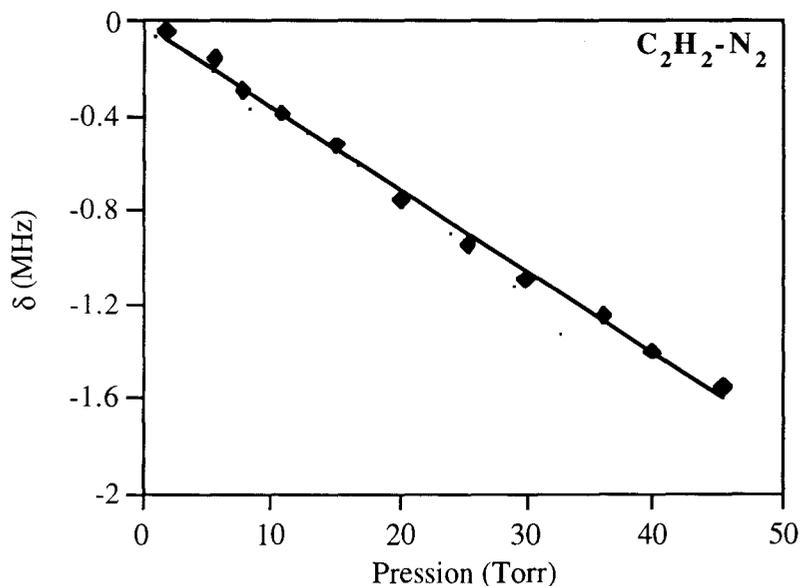


Figure III.3



Déplacement de fréquence observé dans la raie R(19) de C_2H_2 en collision avec N_2 . La pression du gaz actif est 0.2 T. Le paramètre de déplacement δ_0 est de $-35(1)$ kHz/T ($-0.89(3) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$).

Figure III.4

III-2- 6 Limitation de notre technique

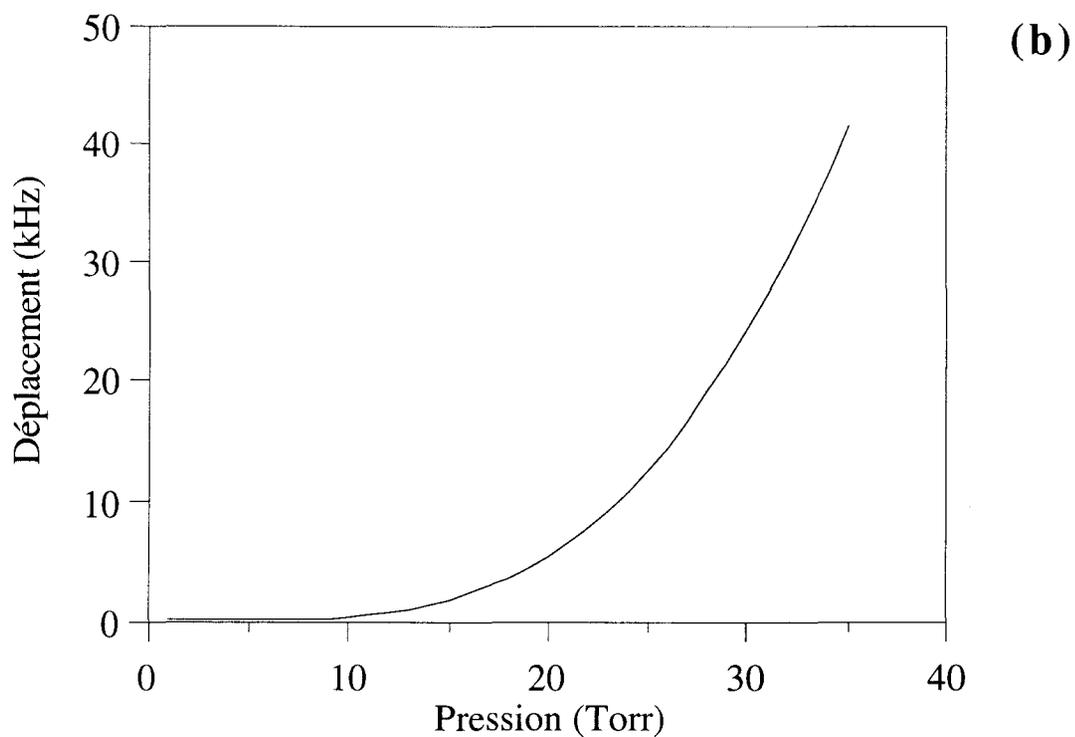
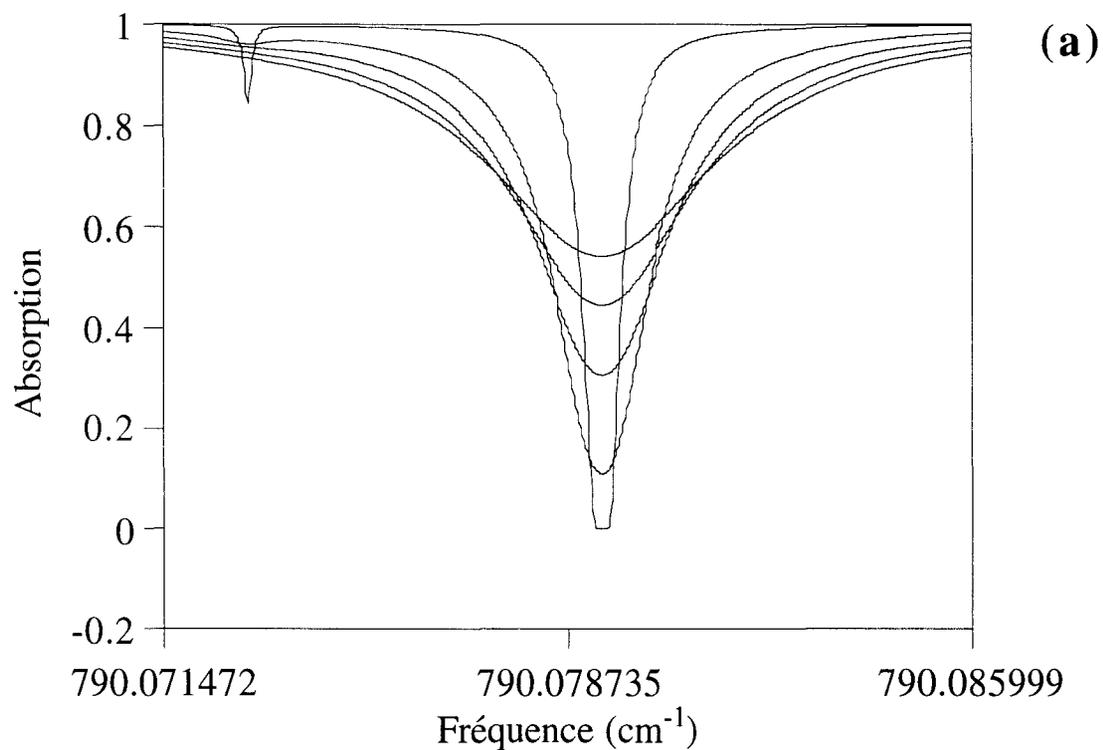
La méthode de mesure que nous avons adoptée suppose que le déplacement de fréquence du sommet de la raie est le même que celui de son centre de gravité. Cette façon de procéder n'est donc valable que dans les cas de **raies symétriques**. Dans notre cas, l'asymétrie, si asymétrie il y a, est négligeable car le déplacement de fréquence est très faible par rapport à l'élargissement.

La méthode utilisée suppose aussi que les raies sont **parfaitement isolées**, car le moindre chevauchement avec les raies voisines affecte sérieusement les mesures. Afin de s'assurer que dans les conditions expérimentales il n'y a pas de recouvrement de raies, nous avons procédé à des simulations de l'effet de la présence d'une raie voisine. Ces simulations ont été faites dans les conditions suivantes :

- Le profil utilisé est celui de *Lorentz* qui a une décroissance des ailes en inverse du carré de la fréquence et qui surestime donc l'influence du recouvrement.
- Pour mettre en évidence le déplacement du sommet apparent ν_0^a de la raie, en présence d'une raie voisine, on représente la différence $\nu_0^a - \nu_0$ en fonction de la pression, où ν_0 est la fréquence centrale réelle de la raie étudiée.

La figure III.5 montre une simulation dans le cas le plus défavorable que nous avons rencontré. Il s'agit de la raie R(25) qui possède une raie voisine à $7.08 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et 100 fois moins intense. La figure III.5a. représente la somme des intensités de la raie étudiée et de sa voisine à différentes pressions. La figure III.5b représente l'évolution de $\nu_0^a - \nu_0$ en fonction de la pression. On remarque que pour une pression de 35 Torr de N_2 , l'erreur est de $1.35 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, ce qui reste négligeable devant le déplacement mesuré pour la même raie et la même pression qui est de $80.85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Cette méthode cesse aussi d'être valable, si la raie se situe sur une courbure de la ligne de base du mode d'émission. Par contre, une linéarité de cette ligne de base est acceptable s'il n'a pas d'effet d'indice.



Le tracé (a) représente une simulation des intensités de la raie étudiée et de sa voisine pour cinq pressions de N₂ (=7, 14, 21, 28, 35 Torr). La courbe (b) représente la contribution au déplacement de fréquence de la présence de la raie voisine, en fonction de la pression.

Figure III.5

III-3 Application à la bande ν_5 de C_2H_2 perturbé par N_2 , H_2 , Ar et He

III-3-1 Présentation de la molécule C_2H_2

L'acétylène a pu être détecté dans les différentes couches de l'atmosphère terrestre. Son origine provient essentiellement des activités humaines. Compte tenu de l'intensité de la bande ν_5 qui coïncide avec le maximum de l'émission du corps noir correspondant à la température terrestre, cette molécule joue un rôle important dans le climat de la planète. Des traces d'acétylène ont été également détectées dans les atmosphères des planètes Jupiter, Saturne [Noll et al. 1986] et Titan [Coustenis et al. 1993], provenant essentiellement de la photodissociation du méthane. Pour modéliser ces atmosphères en tenant compte du fait que les atmosphères terrestre et de Titan sont composées essentiellement d'azote et celles de Jupiter et Saturne sont composées essentiellement d'hydrogène, il est nécessaire d'étudier les raies d'absorption de C_2H_2 en présence de N_2 et H_2 . L'étude des couples C_2H_2 -Ar et C_2H_2 -He présente un intérêt essentiellement théorique.

A l'heure actuelle, l'étude de cette molécule se limite aux mesures de l'élargissement et de l'intensité de raies. Afin de compléter cette étude, nous nous sommes intéressés aux mesures des déplacements de fréquence induits par pression.

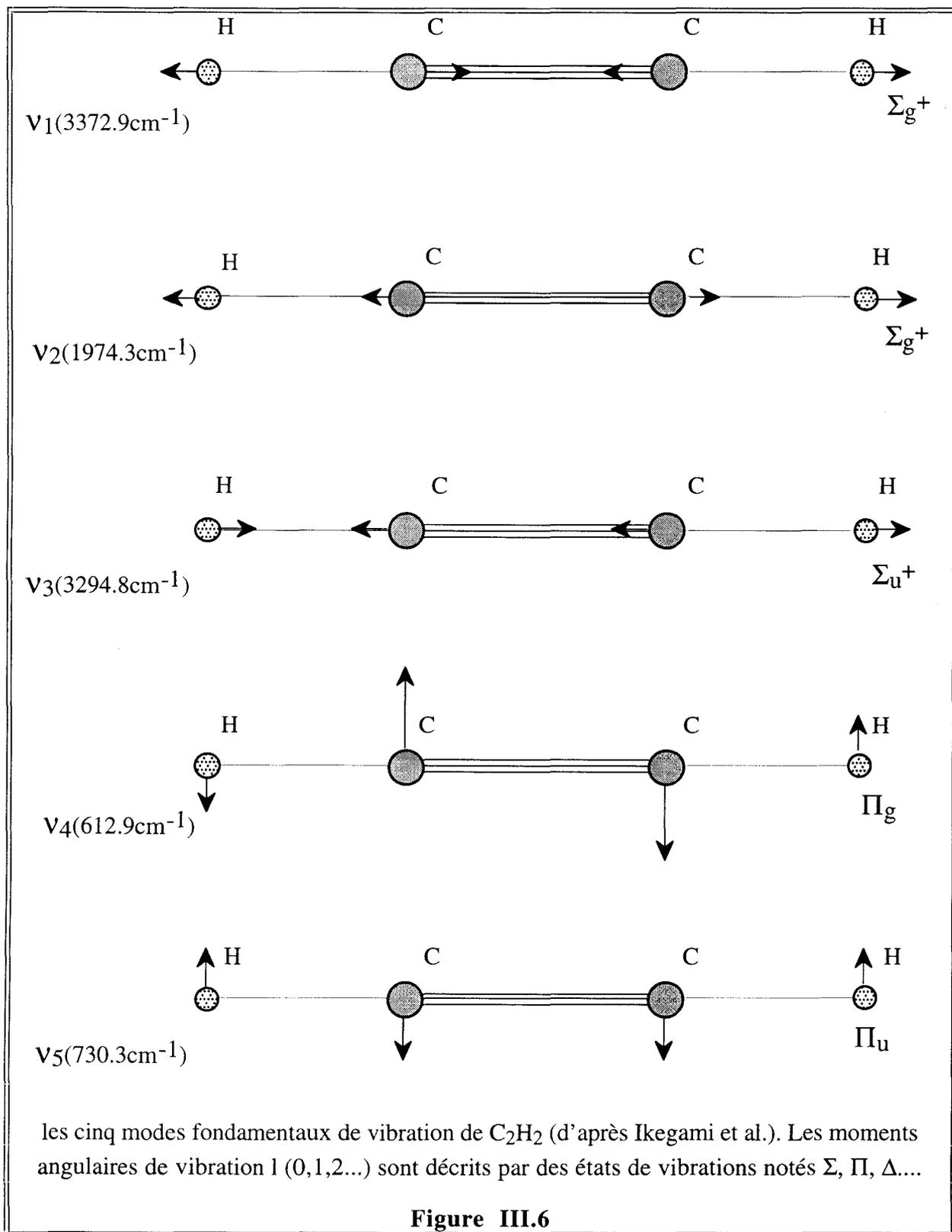
Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats expérimentaux des déplacements de fréquence de raies obtenus dans la branche R de la bande ν_5 de C_2H_2 pour des valeurs de " J " inférieures à 34 en utilisant le N_2 , H_2 , Ar et He comme gaz perturbateurs. Nous présenterons aussi les résultats obtenus pour quelques raies de la branche Q .

⇒ Présentation de la molécule C_2H_2

L'acétylène est une molécule linéaire[†] symétrique appartenant au groupe ponctuel D et constituée de deux types de liaisons (H-C et $C\equiv C$). La figure III.6 donne ses cinq modes de

[†] : Du moins dans son état fondamental, condition que nous supposons vérifiée.

vibrations fondamentaux. Les modes de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 correspondent à des modes d'élongation (stretching), ν_4 et ν_5 sont des modes deux fois dégénérés de pliage (bending).



L'acétylène est une molécule sans moment dipolaire permanent. Seuls les modes asymétriques ν_3 et ν_5 sont donc actifs dans l'infrarouge.

Tout état de vibration de la molécule est une combinaison de ces cinq modes fondamentaux. Elle dépendra donc de sept nombres quantiques qui sont $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_5, \ell_4$ et ℓ_5 . ; ℓ_4 et ℓ_5 sont les moment angulaires propres respectivement à ν_4 et ν_5 .

Chaque état de vibration contient une série d'état de rotation caractérisée par le nombre quantique J . Les règles de sélection pour les transitions rovibrationnelles des molécules linéaires sont les suivantes [Herzberg 1945] :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad ; \quad \Delta \ell = \pm 1 \quad \quad g \leftrightarrow u$$

Pour une molécule symétrique, l'état de vibration noté "g" si la fonction d'onde vibrationnelle est inchangée après inversion par rapport au centre de symétrie, et "u" si la fonction d'onde change de signe après cette opération. L'état est indexé "-" ou "+" selon que la fonction d'onde change ou ne change pas de signe après réflexion sur le plan contenant les deux noyaux.

III-3- 2 Conditions expérimentales

Nous avons utilisé une cellule de mesure adaptée à l'intensité de la bande étudiée ($\approx 588 \text{ cm}^{-2}/\text{atm}$), d'une longueur égale à 4 cm pour les raies de nombre quantique J inférieur à 25 et environ 40 cm pour les grandes valeurs de J . Une pression de gaz actif de 0,1 Torr à 1,5 Torr est suffisante pour donner une absorption du gaz pur d'environ 30 à 70%. La pression du gaz perturbateur utilisée est, dans la plupart des cas, inférieure à 30 Torr.

La cellule de référence de longueur d'environ 22 cm est remplie avec quelques dixièmes de Torr de gaz actif. Afin de minimiser les dérives, dues à une éventuelle fuite résiduelle, une quantité de gaz perturbateur (de 5 à 15 Torr) est ajoutée, de façon que la raie de référence absorbe à la résonance 40 à 50% du rayonnement et possède une demi-largeur voisine de 60 MHz.

La pression dans la cellule de mesure est mesurée à l'aide d'une jauge de type MKS-Baratron qui fonctionne dans la gamme 0-100 Torr, et qui donne une précision de mesure meilleure que 1%.

Pour la préparation du mélange, le gaz actif est d'abord introduit dans la cellule de mesure jusqu'à atteindre la pression voulue. En amont le gaz perturbateur est maintenu à une pression au moins dix fois plus élevée que la pression totale maximale utilisée pendant l'expérience, afin d'éviter que les molécules du gaz actif diffusent à l'extérieur de la cellule. A chaque nouvelle pression du gaz nous attendons environ deux à trois minutes afin d'obtenir un mélange homogène (Figure III.7).

Les gaz perturbateurs sont fournis par Air liquide et Prodair et ont une pureté annoncée meilleure que 99,95%. C_2H_2 est fourni par Prodair avec une pureté de 99.5%, tout à fait suffisante pour l'étude envisagée. La totalité des expériences a été réalisée à température ambiante.

III-3- 3 Présentation des résultats

Nous présentons, dans les figures III.8 et III.9, un exemple de mesure de déplacement de fréquence pour la transition R(19) de C_2H_2 perturbé, respectivement, par N_2 et Ar, et par H_2 et He. Ces courbes représentent la variation du signal de référence, convertie en déplacement de fréquence, en fonction de la pression du gaz perturbateur ajouté. La pente de la droite, déterminée par un ajustement par moindres carrés linéaire, donne le coefficient de déplacement δ_c^0 dont les valeurs sont reportées dans la légende.

Nous observons que les déplacements dans le cas de N_2 et Ar sont relativement forts par rapport aux déplacements induits par H_2 et He qui sont légèrement positifs à l'exception de quelques raies dans le cas du déplacement par H_2 . Notons que dans toutes nos expériences l'évolution du déplacement en fonction de la pression présente une bonne linéarité avec une dispersion très faible, ce qui confirme la fiabilité de nos mesures.

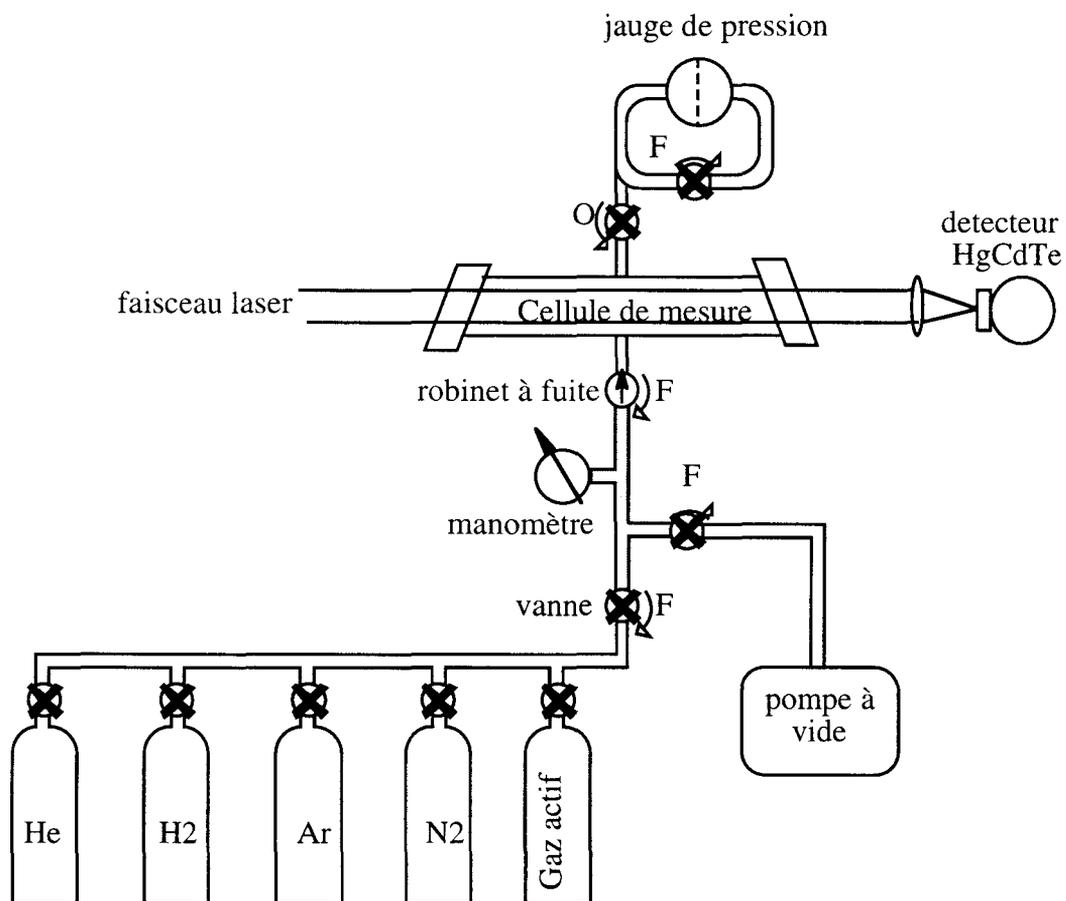
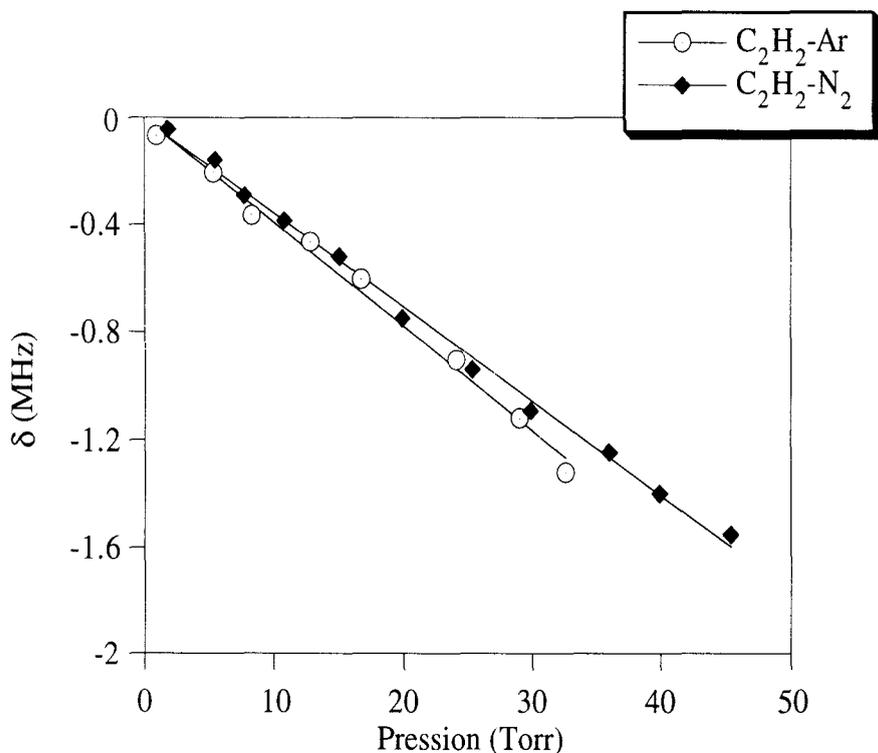


Schéma du dispositif utilisé pour la préparation du mélange de gaz dans la cellule.

F : robinet fermé pendant la mesure.

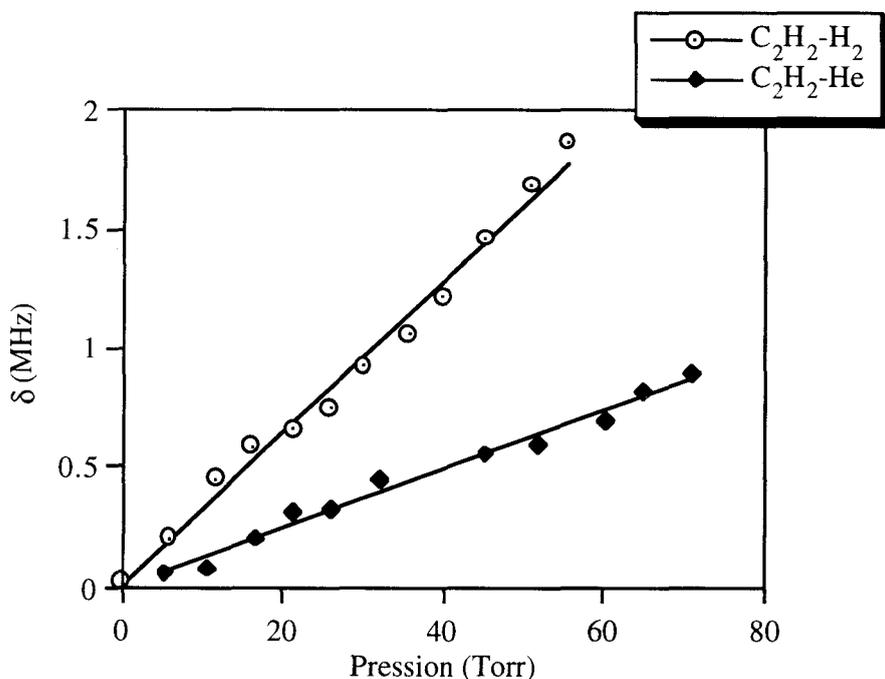
O : robinet ouvert pendant la mesure.

Figure III.7



Déplacement de fréquence observé pour la raie R(19) de C_2H_2 en collision avec N_2 et Ar. La pression de C_2H_2 est respectivement de 0.2 T et 0.15 T; Le paramètre de déplacement δ_c^0 est respectivement de $-35(1)$ kHz/Torr ($-0.89(3) \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}/atm) et $-38(1)$ kHz/Torr ($-0.96(3) \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}/atm).

Figure III.8



Déplacement de fréquence observé pour la même raie R(19) élargie par H_2 et He. La pression de C_2H_2 est respectivement de 0.2 T et 0.17 T. Le paramètre de déplacement δ_c^0 est respectivement : $+32(1)$ kHz/Torr ($+0.8(3) \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}/atm) et $+13(1)$ kHz/Torr ($+0.33(3) \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}/atm).

Figure III.9

Toutes les mesures réalisées sont reportées dans le tableau III.1. Afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, les déplacements de fréquence de raies ont été mesurés à plusieurs reprises. La valeur reportée est le résultat d'une moyenne pondérée sur les résultats des différentes expériences réalisées pour la même raie et le même gaz perturbateur. L'erreur expérimentale est estimée au double de la déviation standard de l'ajustement linéaire plus 5% du coefficient de déplacement δ_c^0

Ces résultats sont également représentés sur les figures III.10, III.11, III.12 et III.13 en fonction du nombre quantique m ($=J+1$ pour la branche R). Pour les couples $C_2H_2-N_2$ et C_2H_2-Ar , les déplacements sont négatifs et présentent une forte dépendance en m pour les grandes valeurs de m . En revanche, H_2 et He conduisent à des déplacements positifs plutôt faibles, et ne montrent aucune dépendance significative en m .

Les résultats obtenus pour les raies de la branche Q avec N_2 et Ar sont reportés sur la table III.2. Ils sont représentés sur les figures III.10 et III.11 en fonction de m ($=J+1/2$ pour la branche Q)^(*). A l'exception de deux raies dans le cas de $C_2H_2-N_2$, les déplacements observés pour les branches Q et R sont similaires. Le faible nombre de ces mesures ne permet pas de mettre en évidence une dépendance en m .

(*) Pour la branche Q, la relation $m = J+1/2$ est déduite pour $J \geq 4$ du calcul semi-classique du coefficient d'élargissement de HCN par N_2 les branches P, Q et R.

		Gaz perturbateurs			
		N ₂	H ₂	Ar	He
J	ν^a (cm ⁻¹)	δ_o^b (10 ⁻³ cm ⁻¹ /atm)	δ_o (10 ⁻³ cm ⁻¹ /atm)	δ_o (10 ⁻³ cm ⁻¹ /atm)	δ_o (10 ⁻³ cm ⁻¹ /atm)
3	738.564	-0.74 (14)		-0.56 (8)	
7	747.963	-0.68 (14)			
9	752.658		+0.86 (15)		+0.33 (7)
10	755.005	-0.76 (8)	+1.01 (10)	-0.98 (12)	
13	762.040	-0.79 (9)	+0.48 (13)	-0.73 (8)	+0.30 (7)
14	764.382	-0.58 (7)	+1.29 (17)	-0.87 (8)	+0.46 (7)
18	773.744	-0.99 (10)	+0.66 (9)	-1.09 (10)	+0.58 (8)
19	776.081	-0.92 (8)	+0.83 (9)	-1.16 (9)	+0.30 (5)
21	780.753	-1.75 (20)		-1.67 (13)	
22	783.086	-1.22 (11)	+0.71 (9)	-1.34 (12)	+0.28 (7)
23	785.419	-1.93 (14)		-1.68 (17)	
24	787.750	-2.03 (20)			
25	790.080	-2.31 (22)		-1.83 (13)	+0.30 (7)
27	794.734	-2.18 (26)		-2.53 (30)	
28	797.059	-2.81 (24)		-2.10 (16)	
34	810.974	-2.34 (24)		-2.35 (25)	

Les déplacements de fréquence de raies mesurés dans la branche R de ν_5 de C₂H₂.

Tableau III.1

		Gaz perturbateurs	
		N ₂	Ar
J	ν^a (cm ⁻¹)	δ_o^b (10 ⁻³ cm ⁻¹ /atm)	δ_o (10 ⁻³ cm ⁻¹ /atm)
13	729.975	-0.74 (11)	-0.71 (30)
15	730.229		-1.17 (30)
17	730.523	+0.04 (15)	-0.86 (20)
18	730.687		-0.63 (25)
19	730.855	-0.00 (7)	-0.68 (14)
21	731.223	-0.74 (25)	-0.84 (14)
22	731.417		-0.86 (25)

Les déplacements de fréquence de raies mesurés dans la branche Q de ν_5 de C₂H₂.

Tableau III.2

^a : Les fréquences sont obtenues par la base de données GEISA [Husson et al. 1992].

^b : Les incertitudes données entre parenthèses se réfèrent au(x) dernier(s) chiffre(s) significatif(s) (voir texte).

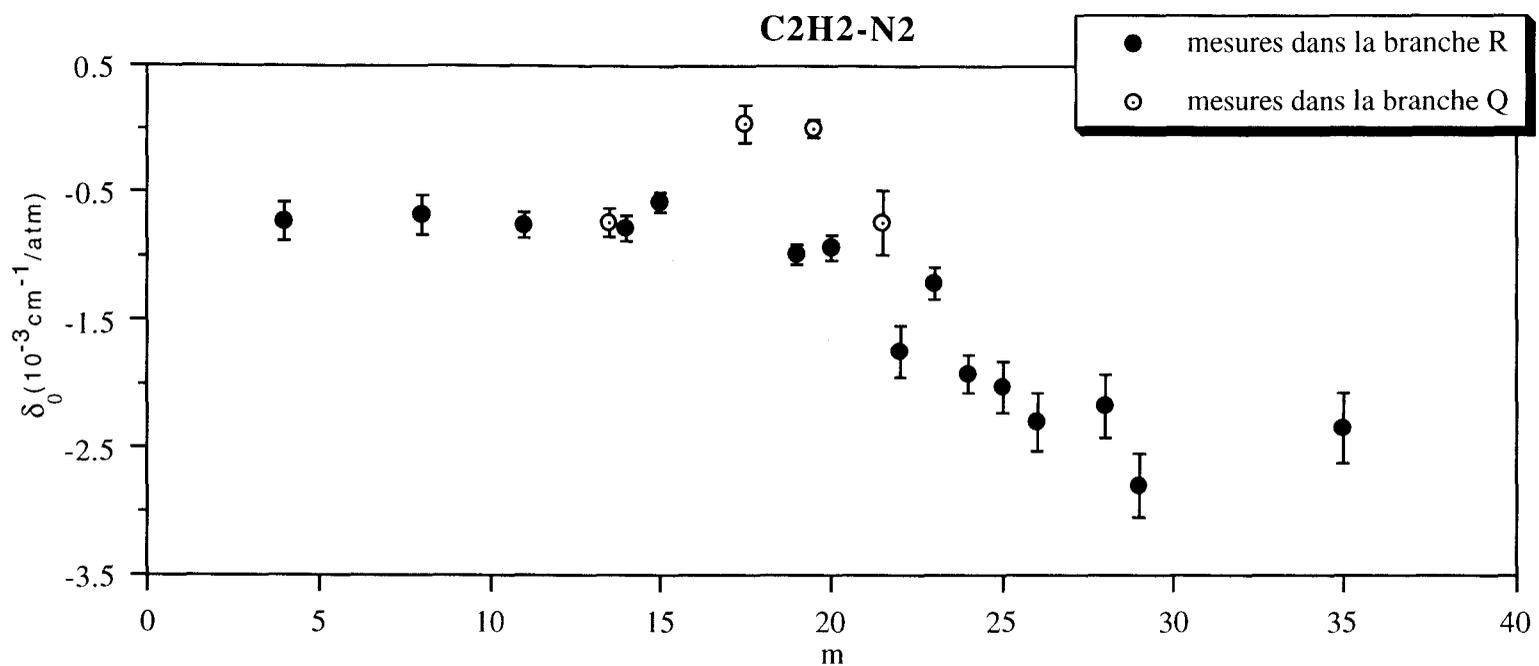


Figure III.10

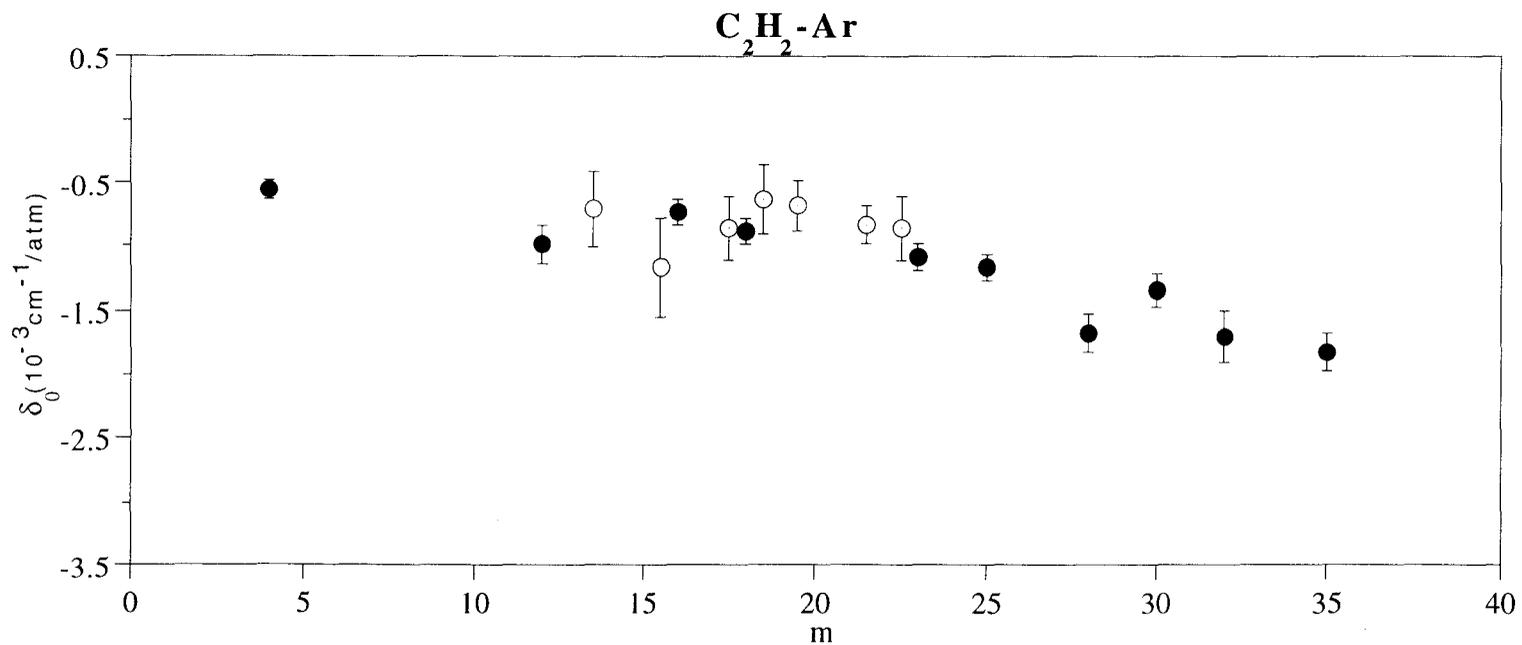


Figure III.11

Coefficients de déplacements de fréquence induits par pression en fonction de m dans la bande ν_5 de C₂H₂ dilué dans N₂ et Ar.

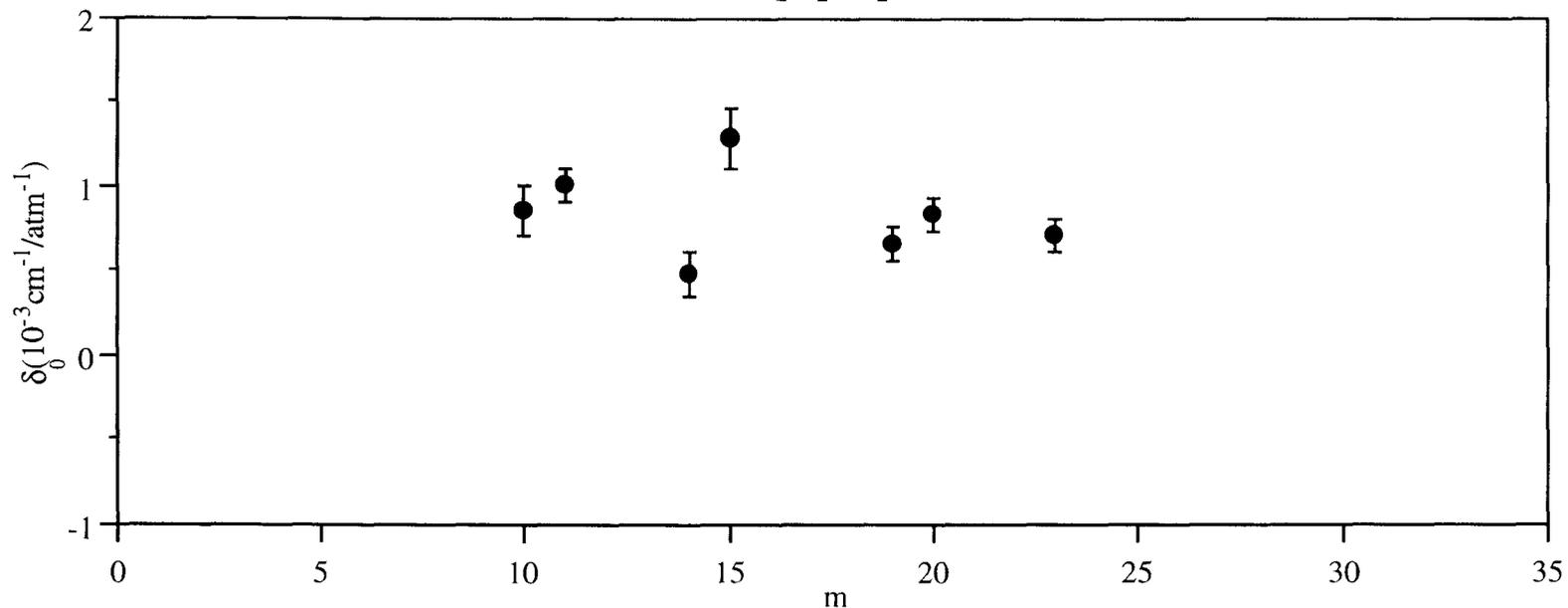
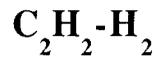


Figure III.12

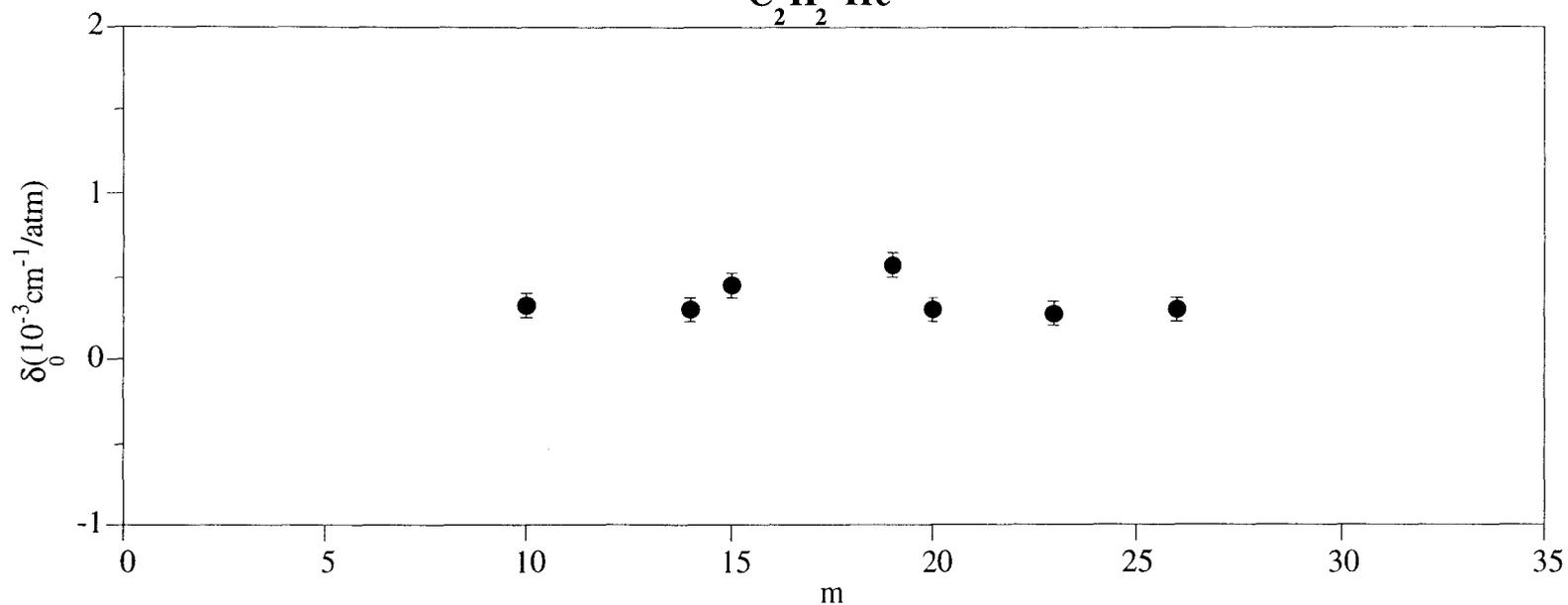
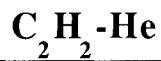


Figure III.13

Coefficients de déplacements de fréquence induits par pression en fonction de m dans la bande ν_5 de C_2H_2 dilué dans H_2 et He.

Conclusion :

L'avantage de cette technique de mesure réside dans sa grande sensibilité et sa précision. Elle permet de mesurer des déplacements de l'ordre de 10 kHz/Torr avec une déviation standard d'environ 1 kHz/Torr. Ce résultat est obtenu avec une pression inférieure à 15 Torr.

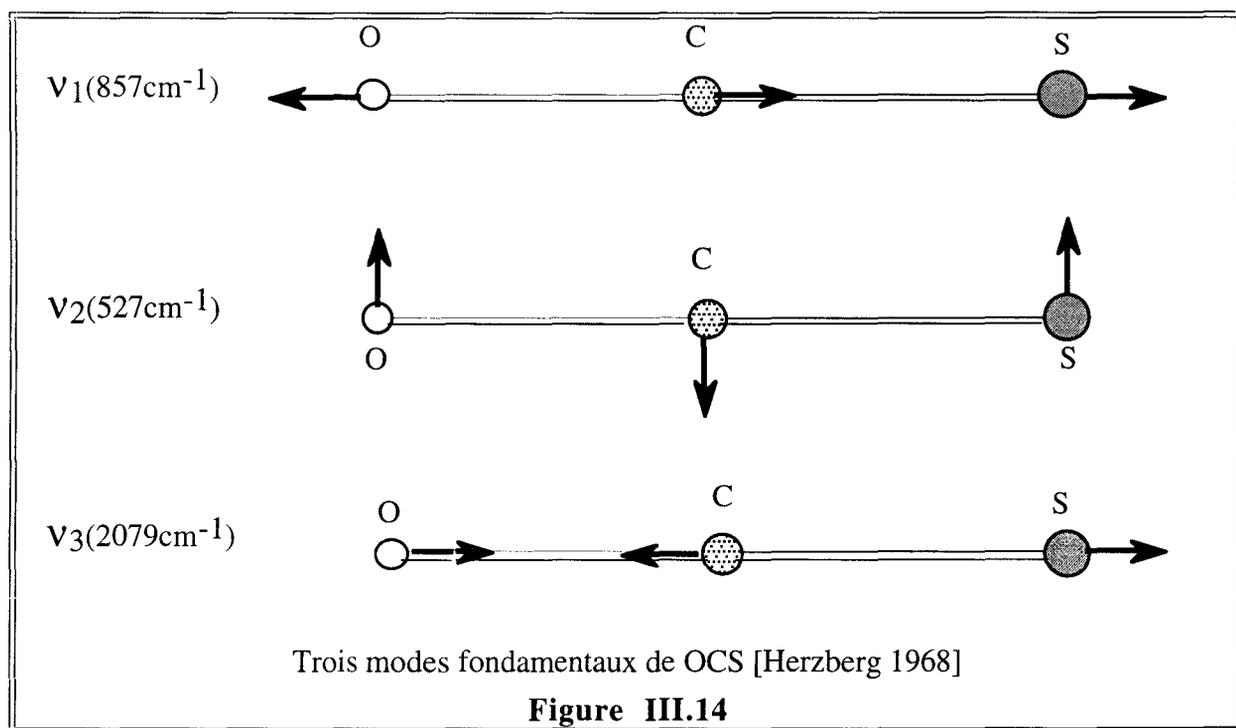
Le faible déplacement de fréquence dans la bande ν_5 de C_2H_2 rend la mesure précise très délicate. Les résultats consistants ont été obtenus grâce à la technique de mesure utilisée. La stabilisation de la fréquence de l'émission laser sur le sommet de la raie d'absorption étudiée, associée à une cellule de référence qui joue le rôle d'un discriminateur, aboutit à une technique de grande sensibilité et une référence très stable. Les résultats obtenus pour He comme partenaire sont la preuve de cette grande sensibilité et la haute précision. Ainsi, nous avons mesuré des déplacements de l'ordre de 10 kHz/Torr ($0.25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) avec une déviation standard d'environ 1 kHz/Torr et une pression inférieure à 15 Torr. D'autres techniques [Mandin et al. 1994; Malathy Devi et al. 1992] ont permis de mesurer des déplacements de 10 kHz/Torr, mais en utilisant des hautes pressions de gaz ($>1 \text{ atm}$).

III-4 Application à la bande ν_2 de OCS perturbée par N_2 , Ar et He

III-4- 1 Présentation de la molécule OCS

Le sulfure de carbone (OCS) présente un intérêt astrophysique. Il a été détecté dans le milieu interstellaire [Rydbeck et al. 1983] et est présent dans le noyau des comètes. OCS constitue le principal réservoir de soufre dans la troposphère terrestre provenant de l'activité volcanique de la terre. Il a été détecté aussi dans l'atmosphère de Vénus [Bézard et al. 1990]. En plus de son intérêt pratique, OCS présente un intérêt théorique très intéressant. Pour cela, il a été très étudié aussi bien en millimétrique qu'en infrarouge.

Le sulfure de carbone est une molécule linéaire possédant trois modes fondamentaux de vibrations ν_1 , ν_2 et ν_3 (Figure III.14); ν_2 est doublement dégénéré. Compte tenu de son moment dipolaire permanent, tous les modes sont actifs en infrarouge.



Les études récentes effectuées sur cette molécule concernent essentiellement des mesures d'intensité et d'élargissement. En infrarouge, à notre connaissance, seul Vanek et al. [1991] ont mesuré l'auto-déplacement de deux transitions. Ceci exprime la difficulté de ce type de mesure.

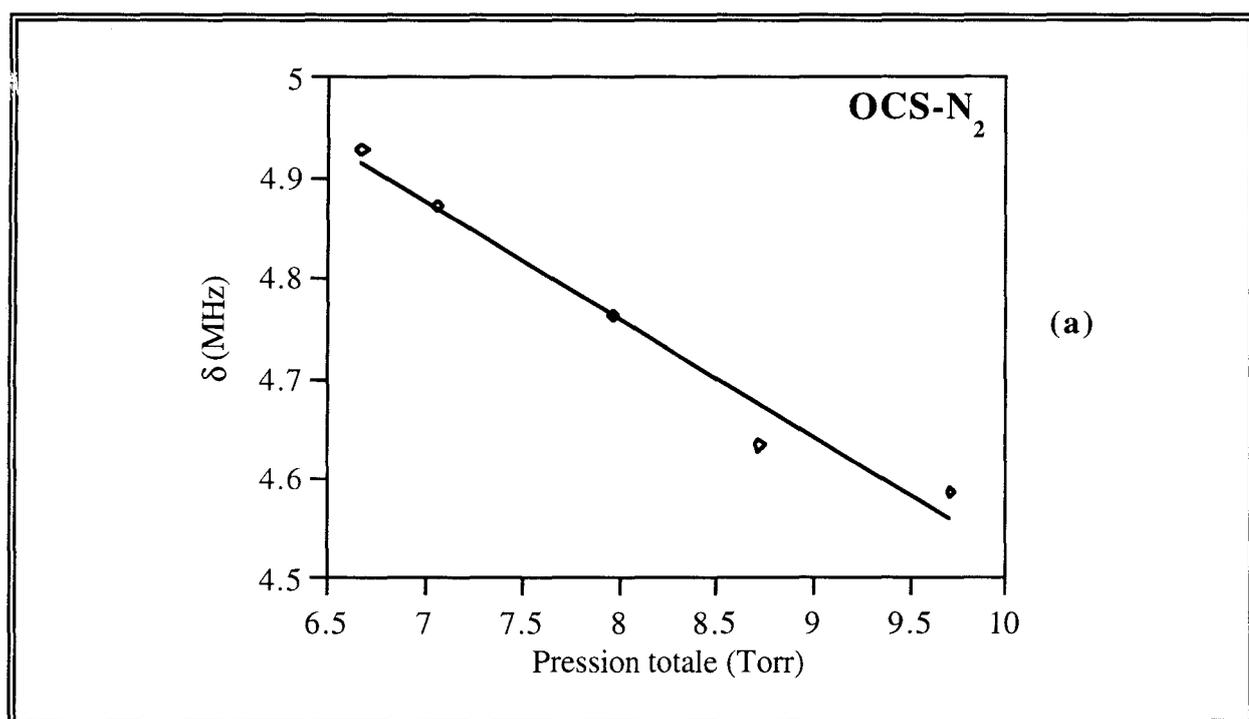
III-4- 2 Conditions expérimentales

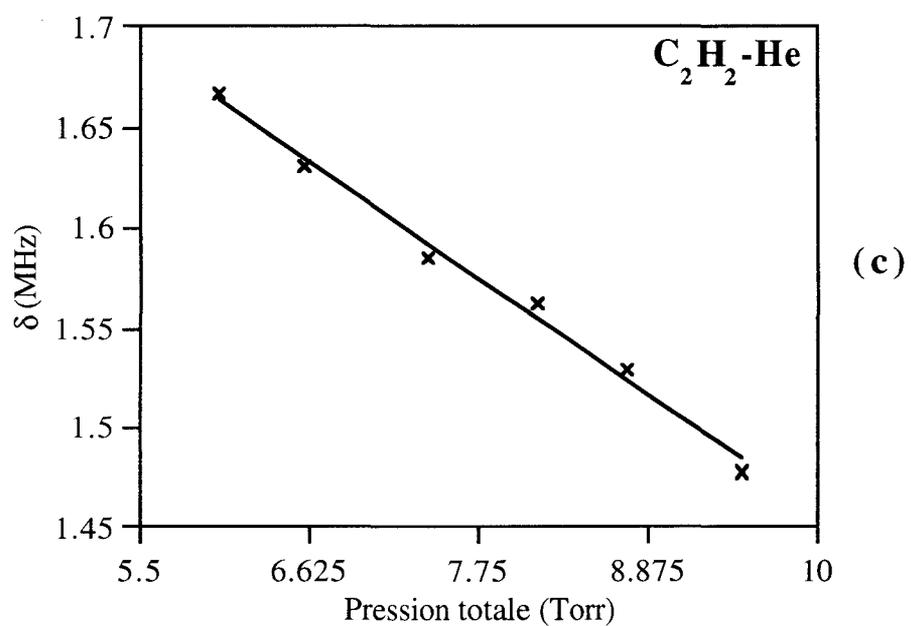
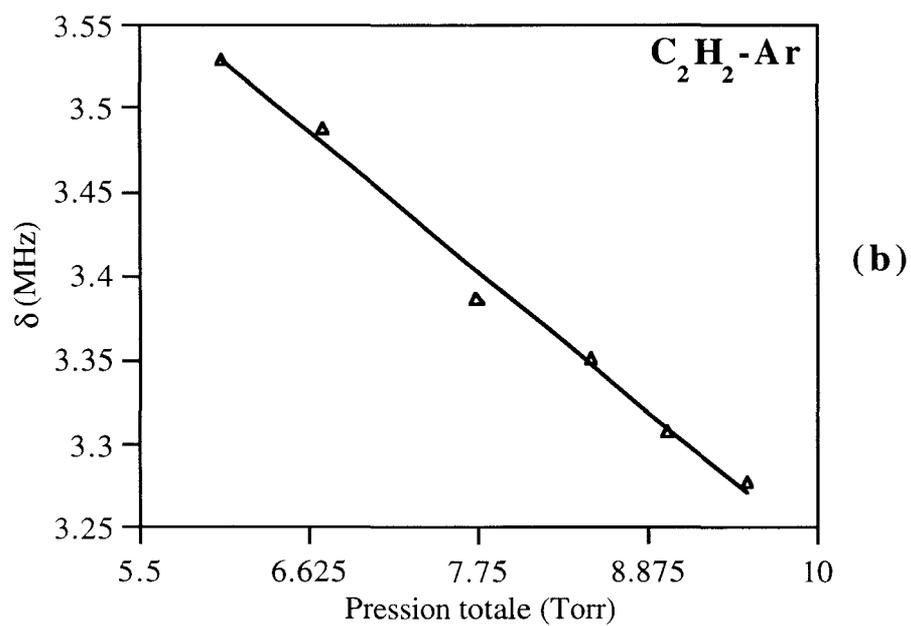
Nous avons mesuré les déplacements de fréquence pour dix transitions des branches R et P de la bande ν_2 de OCS vers 1050 cm^{-1} . Les gaz perturbateurs utilisés sont N_2 , Ar et He. Compte tenu de l'intensité de la bande, nous avons utilisé une cellule de mesure de 4 cm de longueur. Les mesures ont été faites avec une pression de gaz actif inférieure à ≈ 6 Torr et une pression de gaz perturbateur d'une dizaine de Torr afin d'éviter les recouvrements avec les raies voisines. La cellule de référence de 22 cm de longueur est remplie de OCS, à une pression inférieure à 2 Torr, mélangé avec un gaz tampon à une pression inférieure à 10 Torr afin de minimiser les dérives de pression aux fuites résiduelles.

Nous avons utilisé du sulfure de carbone commercialisé par Prodair et possédant une pureté supérieure à 97.5 %, les gaz tampon sont les mêmes que ceux utilisés pour l'étude de C_2H_2 .

III-4- 3 Présentation des résultats

A titre d'exemple, nous présentons sur la figure III.15 les résultats obtenus pour la transition P(50) pour les trois gaz perturbateurs N_2 , Ar et He.





Évolution du déplacement en fréquence, dans le cas de la raie P(50), en fonction de la pression du gaz perturbateur : (a) OCS-N₂ ($\delta_c^0 = -2.98 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$); (b) OCS - Ar ($\delta_c^0 = -1.87 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$); (c) OCS-He ($\delta_c^0 = -1.32 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$).

Figure III.15

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau III.3 pour les branches P et R. Les incertitudes indiquées entre parenthèses, correspondent à l'erreur statistique sur le(s) dernier(s) chiffre(s) ; elles sont estimées à **deux fois la déviation standard de l'ajustement linéaire plus 5% de la mesure**. Pour la plupart des transitions, le résultat reporté sur le tableau est la moyenne pondérée d'une série de mesures.

		δ_0 (10^{-3} cm ⁻¹ /atm)		
		Gaz tampon		
Raie	ν (cm ⁻¹)	N ₂	Ar	He
P(05)	1045.025	-2.10(26)	-1.81(26)	-1.87(35)
P(15)	1041.088		-1.34(42)	-1.55(30)
P(26)	1036.904	-1.54(17)	-1.72(16)	-0.90(30)
P(43)	1030.759	-2.63(29)	-1.54(22)	-0.94(25)
P(50)	1028.347	-2.98(45)	-1.87(30)	-1.32(22)
R(02)	1048.266	-3.83(39)	-2.66(27)	-1.85(75)
R(03)	1048.677	-2.81(33)	-2.24(27)	
R(12)	1052.429	-1.84(21)		
R(13)	1052.852	-1.75(17)	-1.39(27)	-0.58(12)
R(35)	1062.482	-1.28(28)	-1.24(16)	-0.38(7)

Déplacement de fréquence δ_c^0 de transition rovibrationnelle des branches P et R de la bande ν_2 de OCS.

Tableau III.3

Sur les figures III.16, III.17 et III.18, nous présentons, respectivement, l'évolution du déplacement de fréquence en fonction de m pour les couples OCS-N₂, OCS-Ar et OCS-He. Pour chaque couple nous avons tracé sur le même graphe les résultats des branches P et R.

Nous remarquons que pour les trois partenaires, les déplacements de fréquence sont négatifs. Il semble que les déplacements deviennent importants pour les faibles valeurs de m , mais le faible nombre de mesures et les fortes incertitudes ne nous permettent pas de préciser cette hypothèse. Nous pouvons même constater, surtout dans les cas de N₂ et Ar, que les mesures sont dispersées et ne montrent aucune corrélation avec m .

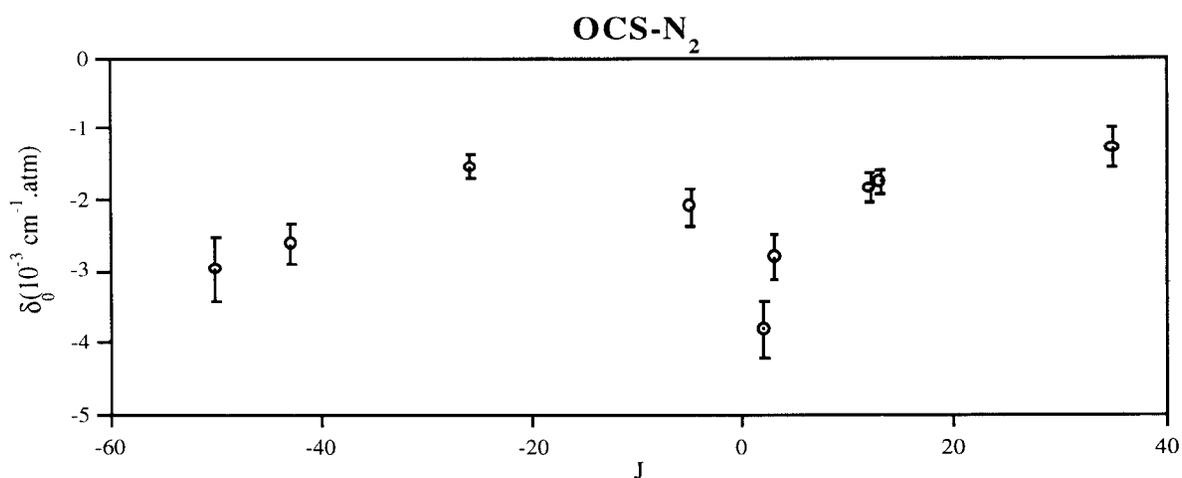


Figure III.16

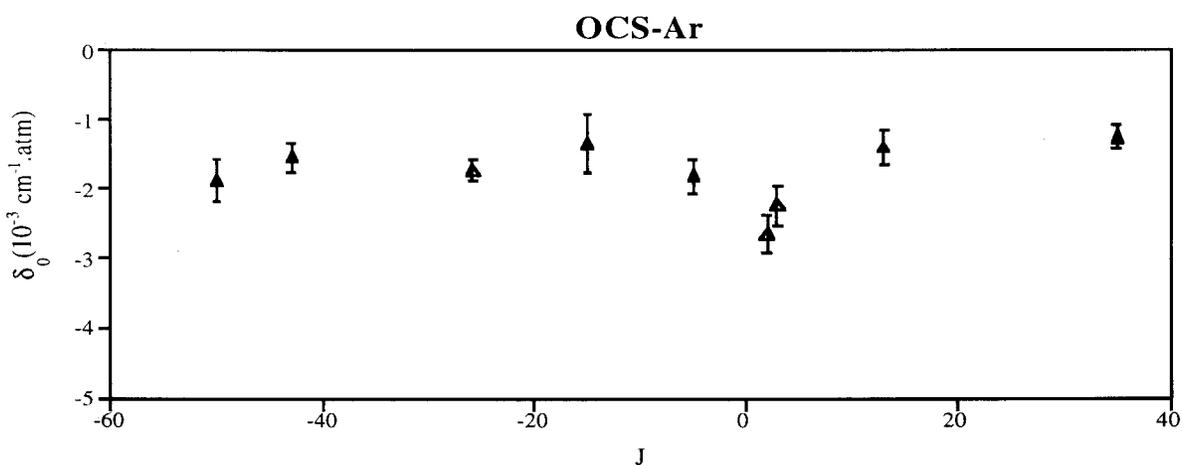


Figure III.17

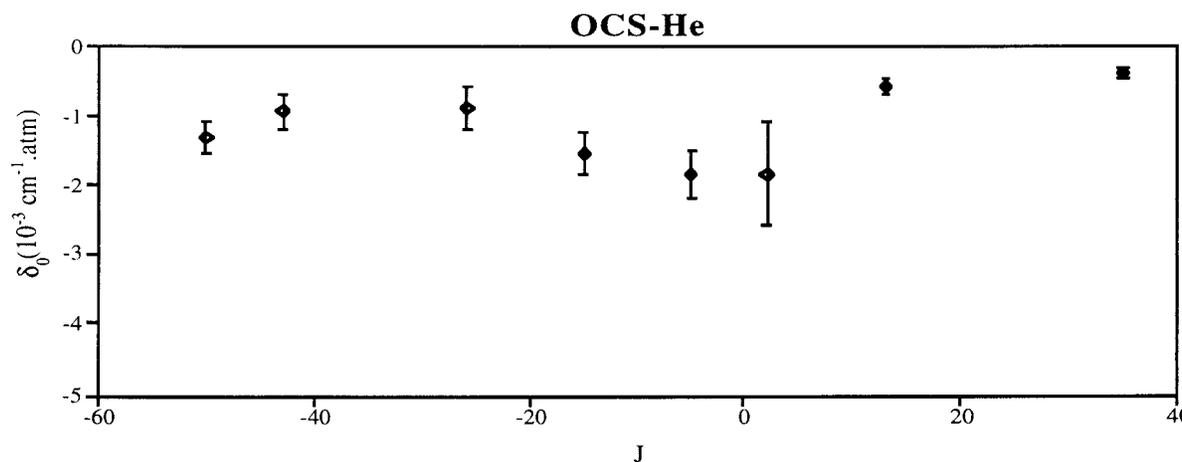


Figure III.18

Coefficient de déplacements de fréquence de raies induits par pression dans les branches P (m négatif) et R (m positif) de la bande ν_2 de OCS dilué dans N₂, Ar, et He.

III-5 Approche théorique

III-5- 1 Introduction

L'élargissement et le déplacement de fréquence induits par pression sont des conséquences directes des perturbations collisionnelles que subit la molécule active de la part du milieu environnant. Dans l'intention de comprendre la dynamique moléculaire mise en jeu, plusieurs théories ont été développées depuis le début du siècle. L'effet de l'élargissement a été initialement présenté sous deux aspects complètement différents qui ont donné lieu à deux théories :

⇒ la théorie statistique [Holtzmark 1919, Kuhn 1934, Margeneau 1935] dans laquelle les niveaux d'énergie de la molécule active sont aléatoirement perturbés par l'ensemble des molécules perturbatrices ;

⇒ la théorie d'impact [Lorentz 1906, Weisskopf 1933, Lenz 1934] qui suppose que les collisions interrompent momentanément le processus d'absorption causant ainsi un déphasage dans la radiation observée et donc un élargissement de la raie.

L'insuffisance de ces deux modèles est leur incapacité à tenir compte des transitions entre les différents niveaux d'énergie et donc de la dépendance rotationnelle de ces effets.

Un modèle plus complet introduisant la dépendance rotationnelle est formulé par Anderson [1949] dans le cadre de l'approximation d'impact qui consiste à considérer des collisions binaires très brèves et séparées dans le temps. Cette approximation est applicable tant que les collisions sont statistiquement indépendantes, c'est à dire à basse pression. Cette théorie tient compte des transitions entre états quantiques d'une façon semi-classique, dans la mesure où les degrés de libertés internes associés à la rotation et la vibration sont traités quantiquement, tandis que les degrés de libertés externes associés à la translation sont traités classiquement en terme de trajectoire. Cette approche d'une trajectoire classique reste valable tant que la longueur d'onde de Broglie associée à la molécule est négligeable, comparée à la portée des forces intermoléculaires.

Ce formalisme repris par Tsao et Curnutte [1962], connu actuellement sous le nom de ATC (Anderson-Tsao-Curnutte), suppose que le changement de l'état interne de la molécule n'a aucun effet sur son état externe, et que la trajectoire relative des molécules est rectiligne et parcourue à vitesse constante. Cette théorie néglige donc le rôle des collisions avec changement de vitesse. La théorie ATC décrit l'élargissement en terme de fonction d'interruption qui exprime l'efficacité de la collision pour interrompre le processus d'absorption. Cette fonction est développée à l'ordre deux du potentiel d'interaction intermoléculaire par un traitement perturbatif. Cette approximation au second ordre est valable dans le cas des collisions à grande distance. Pour des collisions fortes correspondant à des faibles paramètres d'impact, une procédure de coupure doit être introduite pour que le comportement de la fonction d'interruption soit raisonnable physiquement. Dans de nombreux cas, ce calcul s'avère assez sensible à la procédure de coupure (cut-off). Pour cela, plusieurs tentatives d'amélioration du formalisme ont été réalisées notamment par Murphy et Boggs [1967], et par Smith, Giraud et Cooper [1976].

Outre l'élargissement, le processus collisionnel peut causer un déplacement en fréquence du centre de la raie. La prise en compte de cet effet apparaît pour la première fois dans l'article de Herman [1963]. Le formalisme ATC, initialement utilisé pour le calcul de l'élargissement, a été étendu à l'étude du déplacement de fréquence par Frost [1976] et par Boulet et al. [1976] dans les domaines micro-onde et infrarouge.

Plus récemment, Robert et Bonamy [1979] ont développé un formalisme qui est la forme la plus réaliste du modèle semi-classique d'Anderson. Les améliorations apportées par ce modèle sont de trois ordres :

- > L'approximation de la fonction d'interruption utilise l'opérateur de relaxation, ce qui permet d'éviter la procédure de cut-off.
- > Le formalisme exprime mieux les interactions à courte approche, notamment par l'introduction d'un potentiel atome-atome.

> Enfin, il est plus réaliste dans la mesure où il considère des trajectoires paraboliques, au voisinage du point d'impact, contrairement au modèle de trajectoires linéaires de la théorie ATC.

Au cours du paragraphe qui suit, nous présenterons sommairement le formalisme de ATC étendu à l'étude des déplacements de fréquence par Boulet, puis comment il s'introduit dans le formalisme de Robert et Bonamy (R.B).

III-5- 2 Formalisme d'Anderson-Tsao-Curnutte

Ce formalisme est développé dans le cadre de l'approximation d'impact supposant que la durée de la collision est négligeable devant l'intervalle de temps entre deux collisions. Dans le domaine des temps, les collisions sont distribuées selon une loi de Poisson. Après transformation de Fourier, le profil résultant s'exprime en fonction du coefficient d'absorption (cf. Équation II.1) $k(\omega)$. On montre [Anderson 1949, Tsao et Curnutte 1962] que $k(\omega)$ est proportionnel à :

$$k(\omega) \propto \frac{N_2 v_r \sigma_R}{(N_2 v_r \sigma_R)^2 + (\omega - \omega_{fi} + N_2 v_r \sigma_I)^2} \quad (\text{III.1})$$

où N_2 est le nombre de molécules perturbatrices par unité de volume, v_r est la vitesse relative supposée égale à la vitesse relative moyenne, σ_R et σ_I sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la section efficace de collision $\tilde{\sigma}$. Les indices i et f désignent les états initial et final de la molécule active. L'équation (III.1) est une lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur $N_2 v_r \sigma_R$ et dont la fréquence centrale est déplacée par rapport à celle de la transition non perturbée de $N_2 v_r \sigma_I$. Ces quantités, exprimées en unité de fréquence, deviennent:

$$\gamma_c = \frac{N_2 v_r \sigma_R}{2\pi} \quad (\text{III.2})$$

$$\delta_c = -\frac{N_2 v_r \sigma_I}{2\pi} \quad (\text{III.3})$$

Dans ce travail, nous allons nous intéresser aux déplacements de fréquence en supposant que la vitesse moyenne relative v_r est constante. Nous serons amenés à calculer la partie imaginaire de la section efficace :

$$\tilde{\sigma}(v_r) = \sigma_R(v_r) + i\sigma_I(v_r) = \sum_{j_2} \rho_{j_2} [\sigma_R(j_2, v_r) + i\sigma_I(j_2, v_r)] \quad (\text{III.4})$$

où ρ_{j_2} est la densité des molécules perturbatrices dans l'état rotationnel j_2 avant la collision. Pour calculer la section efficace de collision $\tilde{\sigma}(j_2, v_r)$, il est nécessaire de calculer la fonction d'interruption $\tilde{S}(j_2, v_r)$. Ces deux quantités sont liées par la relation suivante :

$$\tilde{\sigma}(j_2, v_r) = \int_0^{\infty} 2\pi b db \tilde{S}(b, j_2, v_r) \quad (\text{III.5})$$

où b est le paramètre d'impact. $\tilde{S}(b, j_2, v_r)$ exprime l'efficacité de la collision d'une molécule active avec une molécule perturbatrice initialement dans l'état j_2 pour un paramètre d'impact b et pour une vitesse relative v_r .

Nous avons signalé qu'une différence majeure entre les formalismes ATC et RB, est le calcul de la fonction d'interruption $\tilde{S}(b, j_2, v_r)$. Pour illustrer cette différence, nous allons présenter les deux méthodes de calcul.

a) Calcul de la fonction d'interruption $\tilde{S}(b, j_2, v_r)$

i) Expression de la fonction d'interruption

Le système étudié est un mélange de molécules actives repérées désormais par l'indice "1" et perturbatrices non actives repérées par l'indice "2", il est irradié par un rayonnement électromagnétique. Le hamiltonien total utilisé pour décrire une collision s'écrit :

$$H(t) = H_1 + H_2 + V(t) + H_R + H_{1R} \quad (\text{III.6})$$

où H_1 et H_2 sont les hamiltoniens associés, respectivement, à l'état interne des molécules active et perturbatrice ; $V(t)$ est le potentiel d'interaction entre les molécules (1) et (2) en fonction du temps ; H_R est le hamiltonien du rayonnement électromagnétique et H_{1R} est le hamiltonien

d'interaction rayonnement-molécule active (dans notre cas, on considère des interactions de type dipôle-électrique). On définit le hamiltonien de la matière $H_m(t)$ comme :

$$H_m(t) = H_1 + H_2 + V(t) \quad (\text{III.7})$$

où $H_0 = H_1 + H_2$ est le hamiltonien de la matière non perturbée; $U_m(t)$ et $U_0(t)$ sont leurs opérateurs d'évolution respectifs.

Nous définissons l'opérateur de collision par :

$$T(t, b, v_r) = U_0^{-1}(t) U_m(t) \quad (\text{III.8})$$

qui vérifie l'équation d'évolution suivante:

$$i\hbar \frac{d}{dt} T(t, b, v_r) = [U_0^{-1}(t) V(t) U_0(t)] T(t, b, v_r) \quad (\text{III.9})$$

Le formalisme ATC postulait la commutativité de $V(t)$ à deux instants différents^(*); la solution de l'équation (III.9) se met alors sous la forme :

$$T(t, b, v_r) = \exp \left\{ \frac{1}{i\hbar} \int_0^t U_0^{-1}(t') V(t') U_0(t') dt' \right\} \quad (\text{III.10})$$

On montre [Anderson 1949] que la fonction d'interruption peut s'exprimer en fonction des coefficients de Clebsch-Gordan $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j m \rangle$, et l'opérateur de collision $T(t, b, v_r)$, qui rend compte de l'action de l'interaction collisionnelle entre les molécules (1) et (2) sur l'état du système; on obtient :

^(*) Cette hypothèse, émise par Anderson [1949], mais qui ne pourra être retenue dans les calculs de déplacement en fréquence (cf § III-5-2a iii)), permet de développer de façon plus simple les grandes lignes du calcul.

$$S(b, j_2, v_r) = 1 - \sum_{\substack{v_2, j_2 \\ m_i, m_i \\ m_f, m_f \\ m_2, m_2 \\ m}} \left[\frac{\langle j_f 1 m_f M | j_i m_i \rangle \langle j_f 1 m_f M | j_i m_i' \rangle}{(2j_2 + 1)(2j_i + 1)} \right. \\ \times \langle v_f j_f m_f; v_2 j_2 m_2 | T^{-1}(t, b, v_r) | v_f j_f m_f'; v_2 j_2 m_2' \rangle \\ \left. \times \langle v_i j_i m_i'; v_2 j_2 m_2' | T(t, b, v_r) | v_i j_i m_i; v_2 j_2 m_2 \rangle \right] \quad (\text{III.11})$$

Les v_ℓ, j_ℓ et m_ℓ sont respectivement les nombres quantiques vibrationnel, rotationnel et magnétique caractérisant les états des molécules ; les $\langle j_f 1 m_f | j_i m_i \rangle$ sont des coefficients de Clebsh-Gordan [Cohen-Tannoudji et al. 1977]; $M = 0, \pm 1$ rend compte de toutes les orientations possibles de la molécule active sur l'axe Oz fixé le long du vecteur paramètre d'impact \bar{b} (Figure III.20). Les états quantiques "primés" sont les états couplés par le potentiel d'interaction $V(t)$ aux états "non primés" correspondants.

ii) Développement de $S(b, j_2, v_r)$ à l'ordre 2

Elle consiste à approximer $S(b, j_2, v_r)$ à son développement en série de Taylor à l'ordre 2. Pour cela, il est nécessaire de procéder à un développement de $T(t, b, v_r)$. Étant donné que le potentiel d'interaction diminue très rapidement lorsque que l'on s'écarte de l'instant où l'interaction est maximale, on peut étendre les bornes d'intégration dans l'équation (III.10) à $\pm\infty$. Ainsi on obtient :

$$\begin{aligned} \text{ordre 0 :} \quad & T_0(t, b, v_r) = 1 \\ \text{ordre 1 :} \quad & T_1(t, b, v_r) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} U_0^{-1}(t) V(t) U_0(t) dt \\ \text{ordre 2 :} \quad & T_2(t, b, v_r) = \frac{1}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} U_0^{-1}(t) V(t) U_0(t) dt \\ & \quad \times \int_{-\infty}^{+\infty} U^{-1}(t') V(t') U_0(t') dt' \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

Par commodité, on introduit l'opérateur P :

$$P = i T_1(t, b, v_r) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} U_0^{-1}(t) V(t) U_0(t) dt \quad (\text{III.13})$$

En substituant le développement de $T(t, b, v_r)$ dans l'expression de $S(b, j_2, v_r)$ et en tenant compte des propriétés de normalisation des coefficients de Clebsh-Gordan, Anderson, Tsao et Curnutte montrent que :

$$S_0(b, j_2, v_r) = 0 \quad (\text{III.14})$$

$$S_1(b, j_2, v_r) = i \left[\begin{aligned} & \sum_{m_i, m_2} \frac{\langle v_i j_i m_i ; v_2 j_2 m_2 | P | v_i j_i m_i ; v_2 j_2 m_2 \rangle}{(2j_2 + 1)(2j_i + 1)} \\ & - \sum \frac{\langle v_f j_f m_f ; v_2 j_2 m_2 | P | v_f j_f m_f ; v_2 j_2 m_2 \rangle}{(2j_2 + 1)(2j_f + 1)} \end{aligned} \right] \quad (\text{III.15})$$

$$S_2(b, j_2, v_r) = \frac{1}{2} \sum_{m_i, m_2} \frac{\langle v_i j_i m_i ; v_2 j_2 m_2 | P^2 | v_i j_i m_i ; v_2 j_2 m_2 \rangle}{(2j_2 + 1)(2j_i + 1)} \\ + \frac{1}{2} \sum_{m_f, m_2} \frac{\langle v_f j_f m_f ; v_2 j_2 m_2 | P^2 | v_f j_f m_f ; v_2 j_2 m_2 \rangle}{(2j_2 + 1)(2j_f + 1)}$$

$$- \sum_{\substack{v_2, j_2 \\ m_i, m_i \\ m_f, m_f \\ m_2, m_2 \\ M}} \left[\begin{aligned} & \frac{\langle j_f 1 m_f M | j_i m_i \rangle \langle j_f 1 m_f' M | j_i m_i' \rangle}{(2j_2 + 1)(2j_2 + 1)} \\ & \times \langle v_f j_f m_f ; v_2 j_2 m_2 | P | v_f j_f m_f' ; v_2 j_2 m_2' \rangle \\ & \times \langle v_i j_i m_i' ; v_2 j_2 m_2' | P | v_i j_i m_i ; v_2 j_2 m_2 \rangle \end{aligned} \right] \quad (\text{III.16})$$

A l'ordre 0, il n'y a pas d'interaction collisionnelle. Nous remarquons que le terme d'ordre 1 est purement imaginaire et contribue donc seulement au déplacement en fréquence. Le terme d'ordre 2 est la somme de trois termes respectivement nommés $S_{2,i}^{outer}$, $S_{2,f}^{outer}$ et S_2^{middle} .

iii) Introduction du caractère complexe de $\tilde{S}_2(b, j_2, v_r)$

A ce stade du calcul le terme d'ordre 2 est réel et ne contribue qu'à l'élargissement. En tenant compte de la non commutativité du hamiltonien d'interaction $V(t)$ entre deux instants différents (cf. § III-5-2a)i)), Herman [1963] était le premier à révéler le caractère complexe de $\tilde{S}_2(b, j_2, v_r)$ dont la partie réelle contribue à l'élargissement et la partie imaginaire au déplacement de fréquence. La partie réelle $\Re \tilde{S}_2(b, j_2, v_r)$ dans la théorie de Herman est exactement la même que $S_2(b, j_2, v_r)$ donnée par l'équation (III.16).

On verra plus loin que le calcul de $S_2(b, j_2, v_r)$ fait intervenir des coefficients de Clebsch-Gordan qui rendent compte de la possibilité de transitions induites par collisions et des fonctions de résonances $f_\beta(k)$ qui décrivent le caractère résonant de la collision; $k = \frac{b\Delta E}{v_r}$ est un paramètre sans dimension associé à la variation d'énergie ΔE pendant la collision. Boulet et al. [1976] ont montré que la partie imaginaire $\Im m \tilde{S}_2(b, j_2, v_r)$ est obtenue à partir de $\Re e \tilde{S}_2(b, j_2, v_r)$ en remplaçant tout simplement dans $S_{2,i}^{outer}$ et $S_{2,f}^{outer}$ la fonction de résonance $f_\beta(k)$ par la quantité $If_\beta(k)$ exprimée ainsi :

$$If_\beta(k) = \frac{1}{\pi} P.P \int_{-\infty}^{+\infty} dk' \frac{f_\beta(k')}{k - k'} \quad (III.17)$$

où $P.P$ signifie la partie principale de Cauchy.

iiii) Introduction d'un paramètre de coupure (cut-off)

Si on analyse le comportement limite de $\tilde{S}_2(b, j_2, v_r)$, ainsi calculé, en fonction du paramètre d'impact b , on s'aperçoit qu'à très grand paramètre d'impact la fonction d'interruption tend vers zéro, alors qu'elle diverge vers l'infini à très courte approche ($b \rightarrow 0$). Des arguments physiques limitent la fonction d'interruption ou d'efficacité de la collision à "un", le développement à l'ordre 2 constitue donc une bonne approximation pour des grands paramètres d'impacts, mais cesse d'être valable pour les faibles valeurs de b . Afin de remédier à cette difficulté Anderson a proposé une procédure de coupure "cut-off", qui consiste à fixer

$\tilde{S}_2(b, j_2, v_r)$ à l'unité pour des paramètres d'impacts $b \leq b_0$, où b_0 est une valeur critique (Figure III.19). Pour les cas où la fonction d'efficacité est complexe, diverses définitions de b_0 ont été proposées [Fitz et Marcus 1973; Jaffe et al. 1964]. Boulet et al. [1976] montrent que la meilleure est celle proposée par Tipping et Herman [1970] :

$$\Re \tilde{S}_2(b_0, j_2, v_r) + \left| \Im \tilde{S}_2(b_0, j_2, v_r) \right| = 1 \quad (\text{III.18})$$

L'équation (III.5) devient :

$$\sigma_R(j_2, v_r) = \pi b_0^2 + \int_{b_0}^{+\infty} 2\pi b \, db \, \Re \tilde{S}_2(b, j_2, v_r) \quad (\text{III.19})$$

$$\sigma_I(j_2, v_r) = \int_{b_0}^{\infty} 2\pi b \, db \left[\Im \tilde{S}_1(b, j_2, v_r) + \Im \tilde{S}_2(b, j_2, v_r) \right] \quad (\text{III.20})$$

Contrairement à l'élargissement qui dépend aussi bien des collisions à grandes qu'à courtes distances, le déplacement de fréquence ne dépend que des chocs à grands paramètres d'impacts, c'est à dire qui ne perturbent pas trop les molécules actives.

Le modèle de ATC est adapté aux mélanges moléculaires pour lesquels le paramètre d'impact critique b_0 est très supérieur au paramètre de Lennard-Jones σ . En effet, dans ce modèle les chocs sont classés en deux catégories : les chocs faibles pour lesquels on utilise un traitement perturbatif de la fonction d'interruption et les chocs forts pour lesquels on admet que $S_2(b, j_2, v_r) = 1$. Pour éviter cette procédure de *cut-off*, contestable physiquement, Robert et Bonamy ont proposé une autre façon de calculer la fonction d'interruption.

b) Calcul de la fonction d'interruption $\tilde{S}_2(b, j_2, v_r)$ dans le formalisme

Robert-Bonamy

Dans le but de décrire les collisions fortes de faibles paramètres d'impacts, tout en évitant le recours à une procédure de coupure physiquement peu réaliste, Robert et Bonamy ont proposé une méthode de calcul de la fonction d'interruption faisant appel au "Linked Cluster theorem" [Roger 1971; 1972; 1973]. La méthode a permis de mettre la fonction d'interruption sous forme d'une exponentielle des termes S_1 et S_2 rencontrés dans le calcul ATC. Cela assure une dépendance réaliste de $\tilde{S}(b, j_2, v_r)$ à des faibles paramètres d'impact :

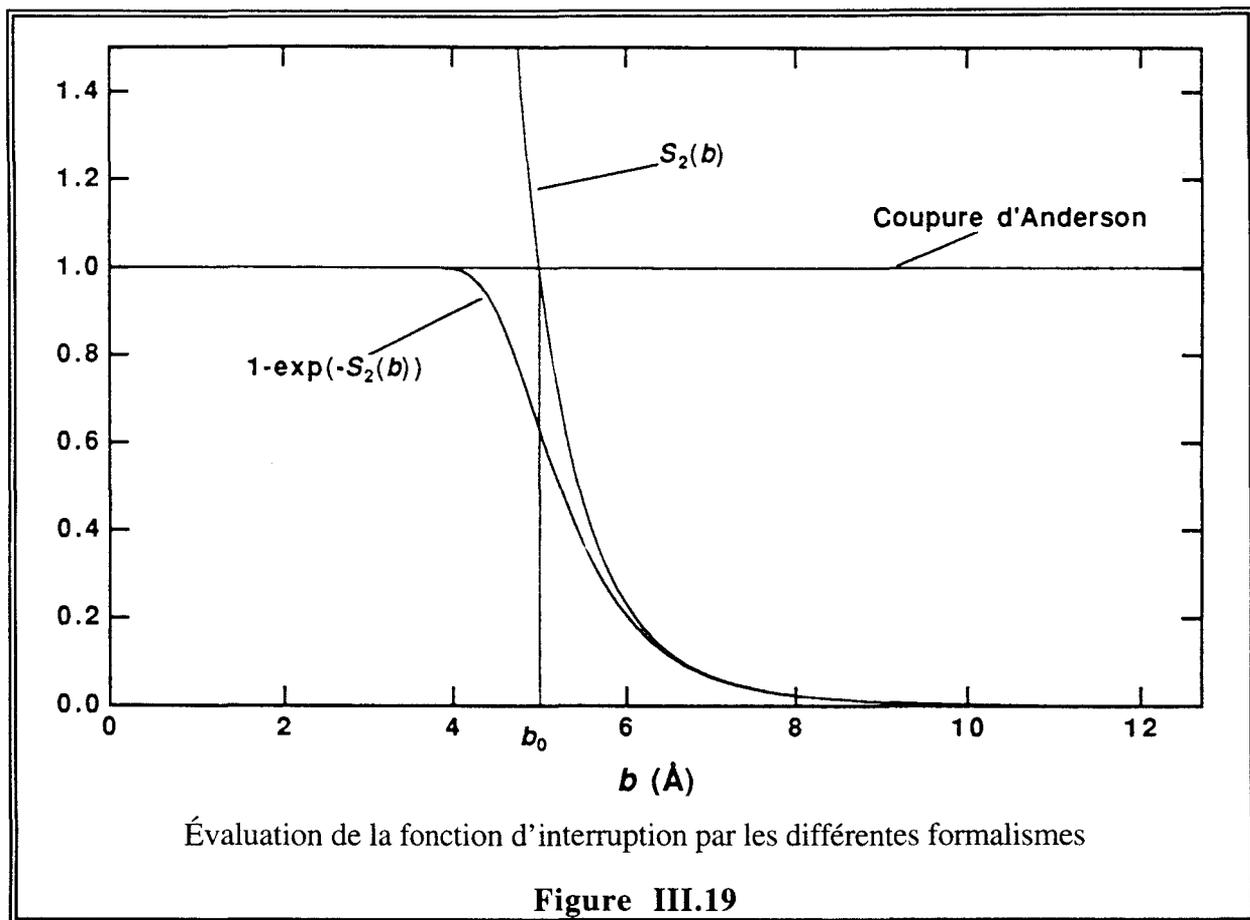
$$\tilde{S}(b, j_2, v_r) = 1 - (1 - S_2^{middle\ ND}) \exp\left\{-\left(\tilde{S}_{2,i}^{outer} + \tilde{S}_{2,f}^{outer} + S_2^{middle\ D}\right)\right\} \times \exp\left(-i \Im m \tilde{S}_1\right) \quad (\text{III.21})$$

où $\tilde{S}_{2,f}^{outer}$, $\tilde{S}_{2,i}^{outer}$, S_2^{middle} et $\Im m \tilde{S}_1$ gardent les mêmes définitions que dans la théorie ATC. $S_2^{middle\ ND}$ désigne la partie de la fonction S_2^{middle} relative aux contributions non diagonales, *très faible*, dans les états du perturbateur ($v'_2 j'_2 \neq v_2 j_2$), tandis que $S_2^{middle\ D}$ désigne la partie relative aux contributions diagonales ($v'_2 j'_2 = v_2 j_2$).

Dans ces conditions σ_R et σ_I deviennent :

$$\sigma_R = \int_0^{\infty} 2\pi b db \left\{ 1 - (1 - S_2^{middle\ ND}) \cdot \exp\left[-\left(\Re \tilde{S}_{2,i}^{outer} + \Re \tilde{S}_{2,f}^{outer} + S_2^{middle\ D}\right)\right] \right. \\ \left. \times \cos\left(\Im m \tilde{S}_1 + \Im m \tilde{S}_{2,i}^{outer} + \Im m \tilde{S}_{2,f}^{outer}\right) \right\} \quad (\text{III.22})$$

$$\sigma_I = \int_0^{\infty} 2\pi b db \left\{ (1 - S_2^{middle\ ND}) \cdot \exp\left[-\left(\Re \tilde{S}_{2,i}^{outer} + \Re \tilde{S}_{2,f}^{outer} + S_2^{middle\ D}\right)\right] \right. \\ \left. \times \sin\left(\Im m \tilde{S}_1 + \Im m \tilde{S}_{2,i}^{outer} + \Im m \tilde{S}_{2,f}^{outer}\right) \right\} \quad (\text{III.23})$$



c) Expressions des potentiels intermoléculaires

L'étape la plus délicate du calcul est la détermination du potentiel intermoléculaire décrivant le mieux les interactions. Selon leur rayon d'action, on peut distinguer les potentiels agissant à courte, à moyenne et à longue distance. La prise en compte de l'un ou l'autre dépend des partenaires de collision.

i) Potentiel à longue distance : formalisme de Buckingham

Pour modéliser l'énergie d'interaction, Buckingham [1967] suppose que les molécules sont suffisamment éloignées de sorte que le hamiltonien d'interaction est très petit devant ceux des molécules isolées, H_1 et H_2 . Une méthode de perturbation permet d'estimer cette énergie à :

$$\begin{aligned}
V(t) = & \langle \psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)} | H | \psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)} \rangle \\
& - \left[\sum_{j \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)} | H | \psi_0^{(1)} \psi_j^{(2)} \rangle|^2}{E_j^{(2)} - E_0^{(2)}} - \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)} | H | \psi_i^{(1)} \psi_0^{(2)} \rangle|^2}{E_i^{(1)} - E_0^{(1)}} \right] \\
& - \sum_{\substack{i \neq 0 \\ j \neq 0}} \frac{|\langle \psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)} | H | \psi_i^{(1)} \psi_j^{(2)} \rangle|^2}{E_i^{(1)} + E_j^{(2)} - E_0^{(1)} - E_0^{(2)}} + \dots
\end{aligned} \tag{III.24}$$

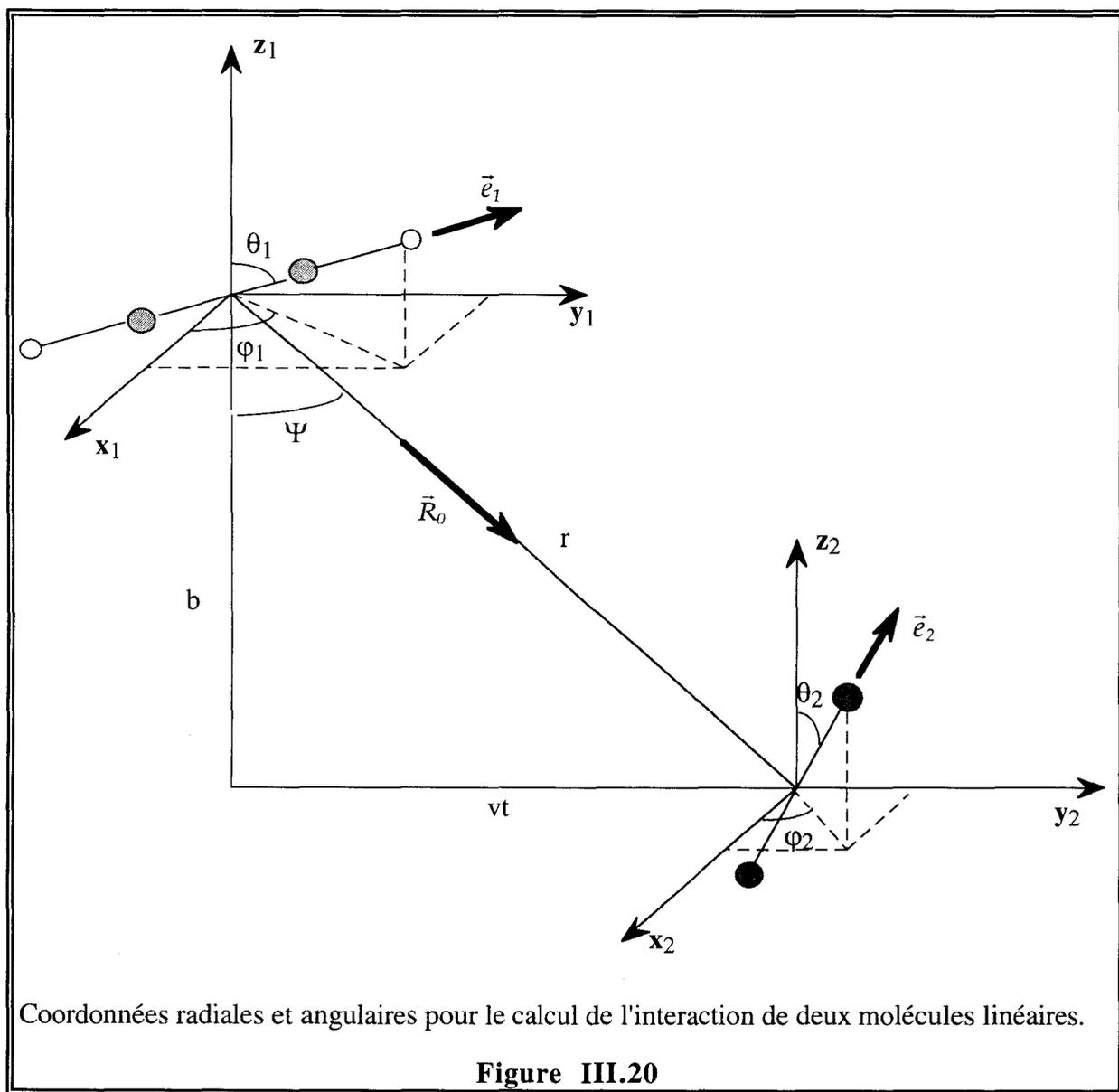
où $|\psi_0^{(1)}\rangle$ et $|\psi_0^{(2)}\rangle$ sont respectivement les kets propres des hamiltoniens non perturbés des molécules (1) et (2) dans leur état électronique fondamental, $|\psi_i^{(1)}\rangle$ et $|\psi_j^{(2)}\rangle$ sont les kets propres de ces mêmes hamiltoniens dans des états électroniques excités.

L'expression (III.24) est la somme de trois types de potentiels :

⇒ le premier terme est le **potentiel électrostatique** faisant intervenir les interactions multipolaires de type $V_{\mu_1\mu_2}, V_{\mu_1\theta_2}, V_{\theta_1\mu_2}, V_{\theta_1\theta_2} \dots$ où μ_i et θ_j sont respectivement les moments dipolaire et quadripolaire des molécule (i) et (j). Le potentiel électrostatique de type quadripôle-quadripôle $V_{\theta_1\theta_2}$ qui nous intéresse dans le cas de $C_2 H_2$ s'exprime [Robert et al. 1969] par :

$$\begin{aligned}
V_{\theta_1\theta_2} = & \frac{3}{4} \frac{\theta_1\theta_2}{R^5} \left[1 - 5(\bar{R}_0 \cdot \bar{e}_1)^2 - 5(\bar{R}_0 \cdot \bar{e}_2)^2 + 2(\bar{e}_1 \cdot \bar{e}_2)^2 \right. \\
& \left. - 20(\bar{R}_0 \cdot \bar{e}_1)(\bar{R}_0 \cdot \bar{e}_2)(\bar{e}_1 \cdot \bar{e}_2) + 35(\bar{R}_0 \cdot \bar{e}_1)^2(\bar{R}_0 \cdot \bar{e}_2)^2 \right]
\end{aligned} \tag{III.25}$$

où \bar{R}_0 et \bar{e}_i sont respectivement, les vecteurs unitaires de l'axe intermoléculaire et l'axe de symétrie de la molécule (i) (cf. Figure III.20).



⇒ le deuxième terme constitue le **potentiel d'induction** qui rend compte de la déformation du nuage électronique d'une molécule liée aux moments multipolaires de l'autre molécule. A titre d'exemple, on définit $V_{\mu_1\alpha_2\mu_1}$ comme le potentiel d'interaction d'induction entre le dipôle de la molécule (1) et le dipôle induit sur la molécule (2) par le champ de la molécule (1). α_2 est la polarisabilité de la molécule (2).

⇒ le troisième terme, appelé le **potentiel de dispersion**, est relatif à l'énergie due aux déformations mutuelles des nuages électroniques des deux molécules.

Dans ces conditions le potentiel s'écrit :

$$V(r) = V_{\text{élec}} + V_{\text{ind}} + V_{\text{disp}} \quad (\text{III.26})$$

Dans son approche du problème, Buckingham ne prend pas en compte un éventuel recouvrement des nuages électroniques. Dans ce cas les deux molécules perdent leur identité et forment une seule entité appelée "complexe". La prise en compte de cet effet sort du cadre de la théorie semi-classique et doit se traiter d'une façon purement quantique dans la mesure où le paramètre d'impact devient du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de Broglie associée à chacune des molécules.

ii) Potentiel à longue et à courte distance : formalisme de Tipping et Herman

Dans leur formalisme établi pour l'étude du couple HCl-gaz rare, Tipping et Herman [1970] proposent une expression empirique des énergies d'induction et dispersion :

$$V(r, \theta) = 4\varepsilon \left\{ \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \left[R_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - A_1 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] P_1(\cos \theta) + \left[R_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) \right\} \quad (\text{III.27})$$

Le premier terme, sous forme d'un potentiel 6-12 de Lennard-Jones, est relatif aux forces isotropes d'attraction et de répulsion pour des molécules à la distance r l'une de l'autre; r est la distance entre les centres de masses des deux molécules; ε et σ sont les paramètres de Lennard-Jones propres à chaque couple moléculaire et sont définis par des règles de combinaison [Hirschfelder et al. 1967]

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (\text{III.28})$$

où ε_i et σ_i sont les paramètres de Lennard-Jones propres à la molécule (i).

La dépendance anisotrope est décrite par une décomposition du potentiel à l'aide d'un développement limité à l'ordre 2 et faisant intervenir les polynômes de Legendre $P_n(\cos \theta)$, où θ est l'angle entre l'axe de symétrie de la molécule (1) et l'axe intermoléculaire. On remarque que l'expression (III.27) ne dépend que de l'orientation de la molécule (1). Ce potentiel est donc adapté pour les couples molécules actives - gaz rare. On peut montrer que [Herman 1963] $R_1 = 2A_1 = 12 \frac{d_{mc}}{\sigma}$, où d_{mc} est la distance entre le centre de masse et le centre de charge négative de la molécule (1); et que $R_2 = A_2 = \gamma_1 = \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}}$ avec γ_1 est l'anisotropie de la polarisabilité de la molécule (1); $\alpha_{//}$ et α_{\perp} sont les composantes du tenseur de polarisabilité dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de symétrie.

Une expression similaire à celle de Tipping et Herman a été proposée par Smith, Giraud et Cooper [1976] : le terme répulsif d'ordre 1, en $P_1(\cos \theta)$, varie en r^{-12} au lieu de r^{-13} et où R_1, A_1, R_2, A_2 sont des paramètres ajustables.

Une autre modélisation des interactions à courte et à moyenne distance a été proposé par Robert et Bonamy. Il s'agit d'une sommation sur toutes les interactions de type Lennard-Jones associées à chaque paire d'atomes des deux molécules, mais elle conduit à des modélisations numériques beaucoup plus lourdes.

En conclusion, on remarque donc que le potentiel total $V(t)$ utilisé peut être divisé en deux parties : une partie isotrope V_{iso} ne dépendant que de la distance intermoléculaire, et une partie anisotrope V_{aniso} dépendant de l'orientation relative des deux molécules. On démontre que V_{iso} ne contribue qu'à $\tilde{S}_1(b, j_2, \nu_r)$ et donc ne contribue qu'aux déplacements de fréquence de raie. Par contre V_{aniso} ne contribue qu'à $\tilde{S}_2(b, j_1, \nu_r)$ et intervient donc dans le calcul de l'élargissement et du déplacement de fréquence. Les déplacements de fréquence sont donc dus à des effets vibrationnels liés à V_{iso} et à des effets rotationnels liés à V_{aniso} .

d) Modélisation de la trajectoire

L'approximation d'une **trajectoire rectiligne** proposée dans la théorie ATC n'est physiquement acceptable qu'à grande **distance d'interaction**. A faible paramètre d'impact, la molécule perturbatrice subit une accélération de la part de la molécule active, ce qui cause une déviation de sa trajectoire. Afin de tenir compte de cette modification de la trajectoire au voisinage de la distance de plus courte approche, une modélisation plus élaborée s'impose.

Pour calculer les élargissements, Robert et Bonamy [1979] ont utilisé un modèle de **trajectoire parabolique** qui consiste à approcher la trajectoire réelle par la parabole osculatrice au point de plus courte approche. Ce formalisme suppose que cette trajectoire est essentiellement gouvernée par la partie isotrope du potentiel intermoléculaire $V_{iso}(r)$. Les paramètres qui la caractérisent sont donnés par (cf. Figure III.21) :

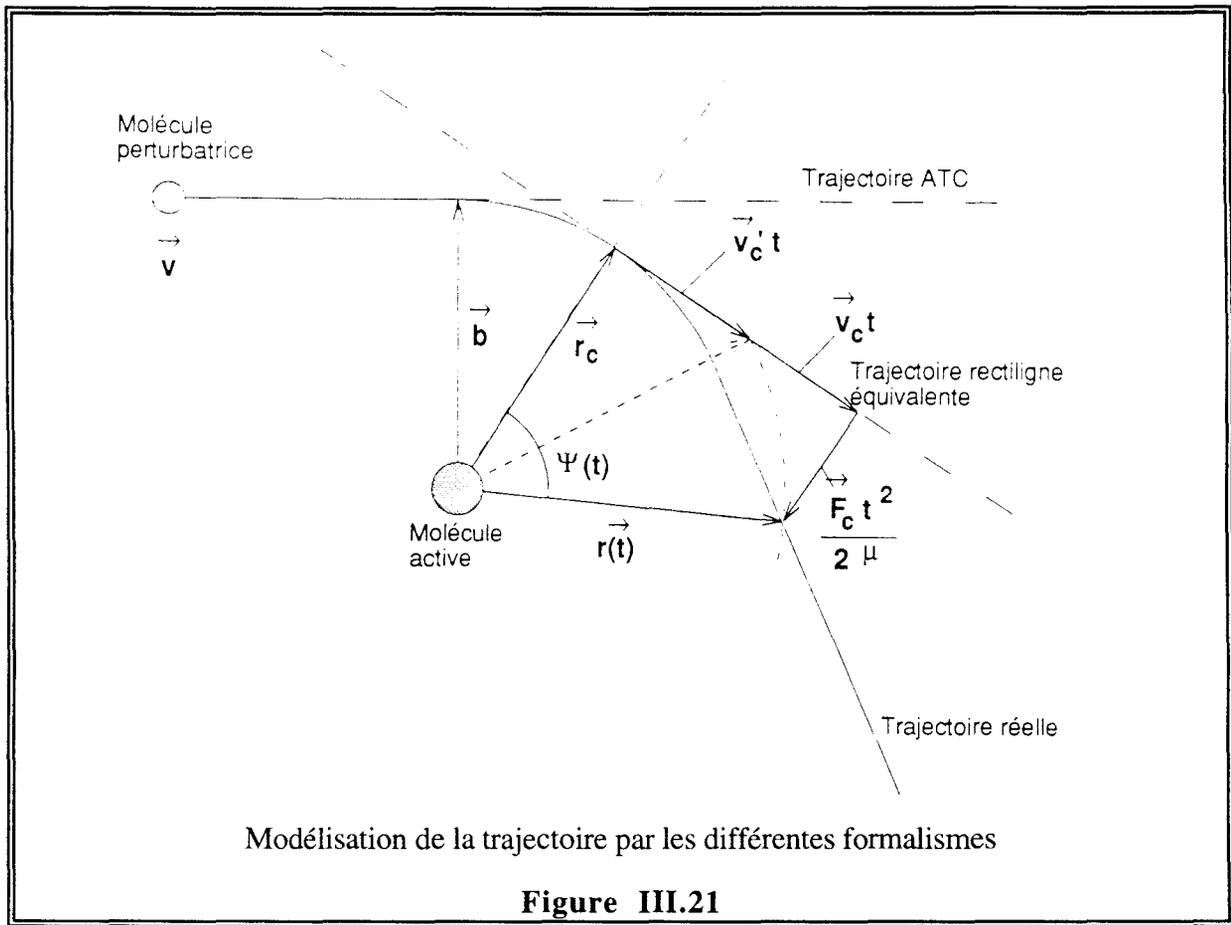
$$r(t) = \sqrt{r_c^2 + (v_c' t)^2} \quad (\text{III.29})$$

$$\psi(t) = \arcsin \left(\frac{v_c t}{\sqrt{r_c^2 + (v_c' t)^2}} \right) \quad (\text{III.30})$$

avec

$$v_c'^2 = v_c^2 + \frac{\vec{F}_c \cdot \vec{r}_c}{\mu} \quad (\text{III.31})$$

où $r(t)$ est la distance intermoléculaire instantanée, $\psi(t)$ est l'angle de $\vec{r}(t)$ par rapport à $\vec{r}_c(t)$; v_c est la vitesse relative incidente de la molécule perturbatrice; v_c' est la vitesse relative de la molécule perturbatrice à la distance de plus courte approche r_c ; $\vec{F}_c = -\text{grad}(V_{iso}(r))_{r_c}$ est la force qui s'exerce sur la molécule perturbatrice à la distance r_c , et μ la masse réduite des deux molécules.



Cette façon de faire nécessite une modification de toutes les fonctions de résonance de formalisme ATC, qui prennent une forme plus compliquée. Une simplification du problème, proposée par Bonamy, Bonamy et Robert [1977], revient à **approcher la trajectoire réelle par une trajectoire fictive rectiligne tangente à cette trajectoire réelle** (Figure III.21) au point de plus courte approche et parcourue à la vitesse constante v'_c ; c'est la trajectoire rectiligne équivalente. On aura donc :

$$r(t) = \sqrt{r_c^2 + (v'_c t)^2} \quad (\text{III.32})$$

$$\psi'(t) = \text{arc sin} \left(\frac{v'_c t}{\sqrt{r_c^2 + (v'_c t)^2}} \right) \quad (\text{III.33})$$

On obtient donc des expressions similaires à celles obtenues par la théorie ATC, il suffit de remplacer b par r_c et v_r par v'_c (cf. Figure III.21). L'intégration sur tous les paramètres d'impact se remplace par une intégration sur toutes les valeurs de distance de plus courte approche. Les équations (III.24) et (III.25) deviennent:

$$\sigma_R = \int_{r_{cmin}}^{+\infty} 2\pi r_c dr_c \left\{ 1 - \left(1 - S_2^{middle ND}(r_c, v_c') \right) \exp \left[- \left(\Re \tilde{S}_2^{outer}(r_c, v_c') + S_2^{middle D} \right) \right] \right. \\ \left. \times \cos \left(\Im \tilde{S}(r_c, v_c') + \Im \tilde{S}_2^{outer}(r_c, v_c') \right) \right\} \quad (\text{III.34})$$

$$\sigma_I = \int_{r_{cmin}}^{+\infty} 2\pi r_c dr_c \left\{ \left(1 - S_2^{middle ND}(r_c, v_c') \right) \exp \left[- \left(\Re \tilde{S}_2^{outer}(r_c, v_c') + S_2^{middle D}(r_c, v_c') \right) \right] \right. \\ \left. \times \sin \left(\Im \tilde{S}_1(r_c, v_c') + \Im \tilde{S}_2^{outer}(r_c, v_c') \right) \right\} \quad (\text{III.35})$$

où r_{cmin} est la valeur minimale de r_c obtenue pour une collision frontale. Dans le cas d'un potentiel de Lennard-Jones (12-6), le potentiel isotrope s'écrit :

$$V_{iso}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{III.36})$$

En appliquant les principes de conservation de l'énergie:

$$\frac{1}{2} \mu v_r^2 = \frac{1}{2} \mu v_c^2 + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{III.37})$$

et de conservation du moment angulaire :

$$r_c v_c = b v_r \quad (\text{III.38})$$

on obtient:

$$b = r_c \left\{ 1 - \frac{8\epsilon}{\mu v_r^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{III.39})$$

$$v_c' = v_r \left\{ 1 + \frac{8\epsilon}{\mu v_r^2} \left[5 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{III.40})$$

Enfin le point de plus courte approche est obtenu pour $b = 0$ ou $v_c = 0$, soit :

$$r_{cmin} = \sigma \left[\frac{2}{1 + \left(1 + \frac{\mu v_r^2}{2\epsilon} \right)^{1/2}} \right]^{1/6} \quad (\text{III.41})$$

Nous adopterons dorénavant le modèle de trajectoire rectiligne équivalente, et on utilisera donc r_c au lieu de b et v'_c au lieu de v_r .

On est maintenant en mesure de procéder au calcul explicite de $\tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$ qui représente la fonction d'interruption associée à un état initial j_2 de la molécule perturbatrice, et pour un paramètre d'impact b et une vitesse relative v_r . On distinguera le calcul de la partie réelle du terme de second ordre $\tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$, puis on déduira facilement le calcul de la partie imaginaire correspondante, enfin on calculera le terme du premier ordre \tilde{S}_1 qui est purement imaginaire. Une étude complète de l'aspect théorique du problème a été présentée en détails dans la thèse de Boulet [1979].

e) Calcul explicite de $\Re \tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$

Pour calculer $\tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$ il est nécessaire de calculer $S_{2,i}^{outer}$, $S_{2,f}^{outer}$ et S_2^{middle} de la théorie ATC. Dans ce paragraphe nous présenterons brièvement la contribution des différents potentiels d'interaction que nous allons utiliser pour interpréter nos résultats expérimentaux. Il s'agit du potentiel électrostatique de type quadripôle-quadripôle et de Tipping et Herman.

Dans le cas de deux molécules linéaires, le potentiel d'interaction peut se développer en fonction des harmoniques sphériques comme suit :

$$V(t) = V[r(t), \psi(t)] = \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ \lambda_1, \lambda_2}} C_\beta(k_1, k_2, \lambda_1, \lambda_2, t) Y_{k_1, \lambda_1}(\vec{e}_1) Y_{k_2, \lambda_2}(\vec{e}_2) \quad (\text{III.42})$$

où $r(t)$ et $\psi'(t)$ sont les paramètres caractérisant la trajectoire relative des deux molécules dans le modèle de la trajectoire rectiligne équivalente (cf. Figure III.21). L'indice β repère le type d'interaction considérée. $Y_{k_i, \lambda_i}(\vec{e}_i)$ sont les harmoniques sphériques qui dépendent de l'orientation \vec{e}_i de la molécule (i) et dont les ordres dépendent de la nature de l'interaction considérée (e.g. $k_1=k_2=2$ pour l'interaction quadripôle-quadripôle).

En calculant les éléments de matrice de l'opérateur P (équation III.13) on obtient $\Re e \tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$ à partir de l'équation (III.16) [Tsao et Curnutte 1962] :

$$\Re e \tilde{S}_{2,i}^{outer}(r_c, j_2, v'_c) = \frac{1}{32\pi^2} \sum_{\substack{j'_1, j'_2 \\ k_1, k_2 \\ \lambda_1, \lambda_2 \\ \beta}} \left[a_\beta(k_1, k_2, \lambda_1, k) \right]^2 \langle j_i k_1 00 | j'_1 0 \rangle^2 \langle j_2 k_2 00 | j'_2 0 \rangle^2 \quad (III.43)$$

$\Re e \tilde{S}_{2,f}^{outer}(r_c, j_2, v'_c)$ est obtenue à partir de $\Re e \tilde{S}_{2,i}^{outer}(r_c, j_2, v'_c)$ en remplaçant i par f .

$$\Re e S_2^{middle}(r_c, j_2, v'_c) = (-1)^{j_i + j_f} \frac{\sqrt{(2j_i + 1)(2j_f + 1)}}{16\pi^2} \times \sum_{\substack{j'_2 \\ k_1, k_2 \\ \lambda_1, \lambda_2 \\ \beta}} \begin{cases} (-1)^{k_1 + \lambda_1 + \lambda_2} \langle j_i k_1 00 | j_i 0 \rangle \langle j_f k_1 00 | j_f 0 \rangle \\ \times \langle j_2 k_2 00 | j'_2 0 \rangle W(j_i j_f j_i j_f ; 1 k_1) \\ \times a_\beta(k_1, k_2, \lambda_1, \lambda_2, k) \cdot a_{\beta'}(k_1, k_2, -\lambda_1, -\lambda_2, k) \end{cases} \quad (III.44)$$

Les $\langle j k 00 | j 0 \rangle$ sont les coefficients de Clebsh Gordan et $W(j_i j_f j_i j_f ; 1 k_1)$ est le coefficient de Racah [Racah 1942, Biedenharn et al. 1952]. Les a_β se calculent à l'aide d'une intégrale qui tient compte de la trajectoire de la molécule :

$$a_\beta(k_1, k_2, \lambda_1, \lambda_2, k) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} C_\beta(k_1, k_2, \lambda_1, \lambda_2, t) \exp\left(ik \frac{v'_c}{r_c} t\right) dt \quad (III.45)$$

k est le paramètre réduit qui dépend du bilan d'énergie rotationnel de la collision. Il s'exprime comme :

$$k = \frac{r_c \omega_{mn}}{v'_c},$$

$$\text{où } \omega_{mn} = \omega_{j_1 j'_1} + \omega_{j_2 j'_2} = \frac{E(j'_1, m'_1) - E(j_1, m_1)}{\hbar} + \frac{E(j'_2, m'_2) - E(j_2, m_2)}{\hbar}$$

i) Contribution de l'interaction électrostatique à $\Re \tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$

Ce type d'interaction intéresse, dans notre cas, le mélange C₂H₂ - molécule diatomique. Étant donné que les molécules (1) et (2) sont symétriques, les dipôles sont nuls et nous ne tenons compte que de la contribution de l'interaction quadripôle - quadripôle qui peut s'écrire sous la forme [Robert et al. 1969]

$$\Re \left\{ {}^{2,2} \tilde{S}_2^{\theta_1 \theta_2}_{\theta_1 \theta_2} (r_c, j_2, v'_c) \right\} = \frac{16}{25} \left[\frac{\theta_1 \theta_2}{\hbar v'_c} \right]^2 \frac{1}{r_c^8} \times \left[\sum_{j_i j'_i} C_{j_i}^{(2)} C_{j'_i}^{(2)} f_3(k) + \sum_{j_f j'_f} C_{j_f}^{(2)} C_{j'_f}^{(2)} f_3(k) + D \sum_{j_2} C_{j_2}^{(2)} f_3(k) \right] \quad (\text{III.46})$$

où θ_1, θ_2 sont respectivement, les moments quadripolaires, relatifs aux molécules (1) et (2); les $C_{j_l}^{(k_n)} = |\langle j k_n 00 | j_l 0 \rangle|^2$ sont les coefficients de Clebsh Gordan définis pour $l = i, f, 2$; D est défini par :

$$D = (-1)^{j_i + j_f} \cdot 2 \left[(2j_i + 1)(2j_f + 1) C_{j_i}^{(2)} C_{j_f}^{(2)} \right]^{1/2} W(j_i j_f j_i j_f; 12) \quad (\text{III.47})$$

$f_3(k)$ est la fonction de résonance associée à l'interaction de type quadripôle-quadripôle donnée [Robert et al. 1969] par :

$$f_3(k) = \frac{k^8}{2304} \left[K_4^2(k) + 8K_3^2(k) + 28K_2^2(k) + 56K_1^2(k) + 35K_0^2(k) \right] \quad (\text{III.48})$$

où $K_n(k)$ est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d'ordre n [Watson 1966].

Les trois termes de l'équation (III.36) correspondent respectivement à

$\Re \tilde{S}_{2,i}^{\text{outer}}$, $\Re \tilde{S}_{2,f}^{\text{outer}}$ et $\Re \tilde{S}_2^{\text{middle}}$.

ii) Contribution de l'interaction de Tipping-Herman

Du fait que nous étudions des molécules linéaires symétriques seul le terme $P_2(\cos \theta)$ du potentiel de Tipping-Herman contribue à $\Re \tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$. Cette contribution s'exprime comme [Lambot 1993] :

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re}\left\{ {}^{2,0}\tilde{S}(r_c, j_2, v'_c) \right\} &= \frac{21}{10} (4\varepsilon\sigma^6)^2 \left(\frac{\pi A_2}{16\hbar v'_c} \right)^2 \frac{1}{r_c^{10}} \left[\sum_{ji} C_{ji}^{(2)} g_4(k) + \sum_{jf} C_{jf}^{(2)} g_4(k) + D \right] \\
&\quad - \frac{63}{20} (4\varepsilon\sigma^9)^2 \left(\frac{\pi A_2}{16\hbar v'_c} \right)^2 \frac{1}{r_c^{16}} \left[\sum_{ji} C_{ji}^{(2)} g_5(k) + \sum_{jf} C_{jf}^{(2)} g_5(k) + D \right] \\
&\quad + \frac{48951}{40960} (4\varepsilon\sigma^{12})^2 \left(\frac{\pi A_2}{16\hbar v'_c} \right)^2 \frac{1}{r_c^{22}} \left[\sum_{ji} C_{ji}^{(2)} g_6(k) + \sum_{jf} C_{jf}^{(2)} g_6(k) + D \right]
\end{aligned} \tag{III.49}$$

où les fonctions de résonances $g_n(k)$ sont données par :

$$g_4(k) = \frac{e^{-2k}}{63} (2k^6 + 12k^5 + 39k^4 + 84k^3 + 126k^2 + 126k + 63)$$

$$\begin{aligned}
g_5(k) &= \frac{e^{-2k}}{45360} (2k^9 + 36k^8 + 330k^7 + 1974k^6 + 8343k^5 + 25560k^4 \\
&\quad + 56700k^3 + 88830k^2 + 90720k + 45360)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_6(k) &= \frac{e^{-2k}}{33041925} (2k^{12} + 60k^{11} + 912k^{10} + 9210k^9 + 68445k^8 + 393120k^7 \\
&\quad + 1786680k^6 + 6467580k^5 + 18474750k^4 + 4048300k^3 \\
&\quad + 64297800k^2 + 66083850k + 33041925)
\end{aligned}$$

Les $C_{ji}^{(k,n)}$ et D ont la signification habituelle (cf. §a).

f) Calcul explicite de $\Im m \tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$

Comme nous l'avons signalé auparavant (cf. § III-5-2 c)) Boulet a montré que la partie imaginaire de $\tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$ s'obtient aisément à partir d'une formule déduite de celle utilisée pour le calcul de la partie réelle. En effet, il suffit de remplacer dans l'expression de $\Re e \tilde{S}_2(r_c, j_2, v'_c)$, la fonction de résonance $f_\beta(k)$ par $\operatorname{If}_\beta(k)$ donné par :

$$\operatorname{If}_\beta(k) = \frac{1}{\pi} P.P \int_{-\infty}^{\infty} dk' \frac{f_\beta(k')}{k - k'} \tag{III.50}$$

Le terme *middle* purement réel n'apparaît pas. Par exemple, la contribution électrostatique de type quadripôle-quadripôle s'écrira :

$$\Im\left\{^{2,2}\tilde{S}_{\theta_1\theta_2}(r_c, j_2, v'_c)\right\} = \frac{16}{15} \left(\frac{\theta_1\theta_2}{\hbar v'_c}\right)^2 \frac{1}{r_c^8} \times \left[\sum_{j'_1 j'_2} C_{j'_1}^{(2)} C_{j'_2}^{(2)} I_{f_3}(k) + \sum_{j''_1 j''_2} C_{j''_1}^{(2)} C_{j''_2}^{(2)} I_{f_3}(k) \right] \quad (\text{III.51})$$

Les fonctions de résonance $I_{f\beta}(k)$ correspondant à la contribution de l'interaction β sont évaluées analytiquement par Forst [1976] et tabulées par Boulet et collaborateurs [1976]. La fonction $I_{f_3}(k)$ qui concerne l'interaction quadripôle-quadripôle s'exprime par :

$$I_{f_3}(k) = \frac{1}{2304} \pi k^8 [K_4 I_4 - 8K_3 I_3 + 28K_2 I_2 - 56K_1 I_1 + 35k_0 I_0] \quad (\text{III.52})$$

où $K_n(k), I_n(k)$ sont des fonctions de Bessel modifiées [Watson 1966].

g) Calcul explicite de $\Im\tilde{S}_1(r_c, j_2, v'_c)$

Le terme au premier ordre de la fonction d'interruption est d'origine vibrationnelle et s'exprime à l'aide de la variation du potentiel isotrope entre l'état vibrationnel initial v_i et l'état vibrationnel final v_f de la transition considérée :

$$\Im\tilde{S}_1(r_c, j_2, v'_c) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left[\langle v_f | V_{iso} | v_f \rangle - \langle v_i | V_{iso} | v_i \rangle \right] \quad (\text{III.53})$$

V_{iso} dépend des distances instantanées entre les noyaux de la molécule active, et de celles entre les noyaux de la molécule perturbatrice. Il peut être développé en fonction des diverses coordonnées normales des deux molécules, soit dans le cas du couple C_2H_2 -gaz rare, et en ne considérant que la vibration v_5

$$\begin{aligned} V_{iso}(t) &= \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \\ &= V_{iso}(r, q_5 = 0) + \frac{\partial V_{iso}}{\partial q_5} q_5 + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.54})$$

où $C_{12} = 4\varepsilon\sigma^{12}$, $C_6 = 4\varepsilon\sigma^6$ et q_5 est la coordonnée normale associée à la vibration ν_5 . Le premier terme correspond à la partie translationnelle et ne contribue donc pas au déplacement de fréquence. Seul le deuxième terme nous intéresse.

$$\Delta V_{iso} = \frac{1}{r^{12}} \frac{\partial C_{12}}{\partial q_5} q_5 - \frac{1}{r^6} \frac{\partial C_6}{\partial q_5} q_5 \quad (\text{III.55})$$

Il est donc nécessaire de calculer $\frac{\partial C_{12}}{\partial q_5}$ et $\frac{\partial C_6}{\partial q_5}$. En supposant [Friedman et al. 1965] que $\frac{\partial C_{12}}{C_{12}} = y \frac{\partial C_6}{C_6}$, tout le problème revient donc à calculer $\frac{\partial C_6}{\partial q_5}$. Cette dérivée est couplée à la polarisabilité α_1 de la molécule active [Buckingham 1967] par :

$$\frac{\partial C_6}{\partial q_5} = \frac{C_6}{\alpha_1} \times \frac{\partial \alpha_1}{\partial q_5}; \quad (\text{III.56})$$

Dans ce cas, l'équation (III.55) devient :

$$\Delta V_{iso} = 4\varepsilon \left[y \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial \alpha_1}{\partial q_5} q_5$$

En intégrant l'équation (III.53) le long de la trajectoire (dans notre cas la trajectoire rectiligne équivalente) $\Im m \tilde{S}_1(r_c, j_2, v'_c)$ s'exprime en fonction de la distance de plus courte approche r_c et de la vitesse relative à cette distance v'_c de la façon suivante [Bonamy et al. 1988] :

$$\begin{aligned} \Im m \tilde{S}_1(r_c, j_2, v'_c) &= \frac{3}{2} \left(\frac{\pi \varepsilon \sigma}{\hbar v'_c} \right) \left[\frac{21}{32} y \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{11} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^5 \right] \\ &\times \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial \alpha_1}{\partial q_5} [\langle v_f | q_5 | v_f \rangle - \langle v_i | q_5 | v_i \rangle] \end{aligned} \quad (\text{III.57})$$

Les dérivées partielles de la polarisabilité et les éléments de matrice de la coordonnée normale ne semblent pas être connus, pour cela on introduit [Bouanich et al. 1996^(a)] un paramètre ajustable $\frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1}$ et l'équation (III.46) devient :

$$\Im m \tilde{S}_1(r_c, j_2, v'_c) = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi \varepsilon \sigma}{\hbar v'_c} \right) \frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1} \left[\frac{21}{32} y \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{11} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^5 \right] \quad (\text{III.58})$$

III-6 Interprétation théorique des résultats expérimentaux sur C₂H₂

A basse pression, dans le cas de raies parfaitement isolées, la relaxation collisionnelle de C₂H₂ a été étudiée théoriquement en terme d'élargissement avec N₂ [Bouanich et al. 1990] et H₂ [Lambot et al. 1991] comme perturbateurs. Un bon accord avec les mesures a été obtenu en utilisant le formalisme de Robert-Bonamy et le potentiel d'interaction atome-atome. Par contre, aucun calcul ne semble avoir été fait sur les déplacements de fréquence de raies induits par collision.

Les résultats théoriques que nous venons de rappeler ont été utilisés pour interpréter les observations de déplacements de fréquence de raies induits par collision avec N₂, Ar, H₂, He. Les élargissements de raies étant également dus aux collisions, il est nécessaire que le formalisme utilisé soit capable d'expliquer à la fois les élargissements de raies déjà observés par d'autres auteurs et les déplacements de fréquence que nous avons mesurés.

L'interprétation que nous proposons a donc été faite en deux temps :

⇒ dans une première étape elle a consisté à rendre le potentiel d'interaction, c'est à dire la partie réelle de la fonction d'interruption, adapté à l'interprétation des élargissements;

⇒ dans une deuxième étape nous avons essayé de déterminer une contribution réaliste de la dépendance vibrationnelle de la polarisabilité, et donc aux déplacements de fréquence.

Le potentiel utilisé est celui décrit précédemment à savoir :

$$V = V_{iso} + V_{aniso} \quad (\text{III.59})$$

où

$$V_{iso} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{III.60})$$

et

$$V_{aniso} = 4\varepsilon \left[R_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) + V_{\theta_1 \theta_2} \quad (\text{III.61})$$

Ce potentiel de Tipping-Herman, adapté à la symétrie de C_2H_2 a été préféré au potentiel atome-atome pour des raisons de simplicité. Les calculs utilisent la notion de trajectoire rectiligne équivalente décrite précédemment.

III-6-1 Calcul des élargissements

Dans le potentiel de Tipping-Herman, $R_2 = A_2 = \alpha_1$ où α_1 est la polarisabilité de la molécule active ($\alpha_1 = 0.18$ pour C_2H_2 [Gray et Gubbin 1984]). En réalité, ces valeurs a priori de R_2 et A_2 ne permettent pas de reproduire de façon satisfaisante les valeurs des élargissements observées. Nous avons donc considéré R_2 et A_2 comme paramètres effectifs ajustables.

Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures III.22 à III.25 :

➤ on a reporté en fonction de m les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature pour la branche R des bandes ν_5 et $\nu_1 + \nu_5^l$ de C_2H_2 . Quelques résultats expérimentaux de la branche Q de $\nu_1 + \nu_5^l$ ont également été représentés pour compléter les données aux hautes valeurs de m .

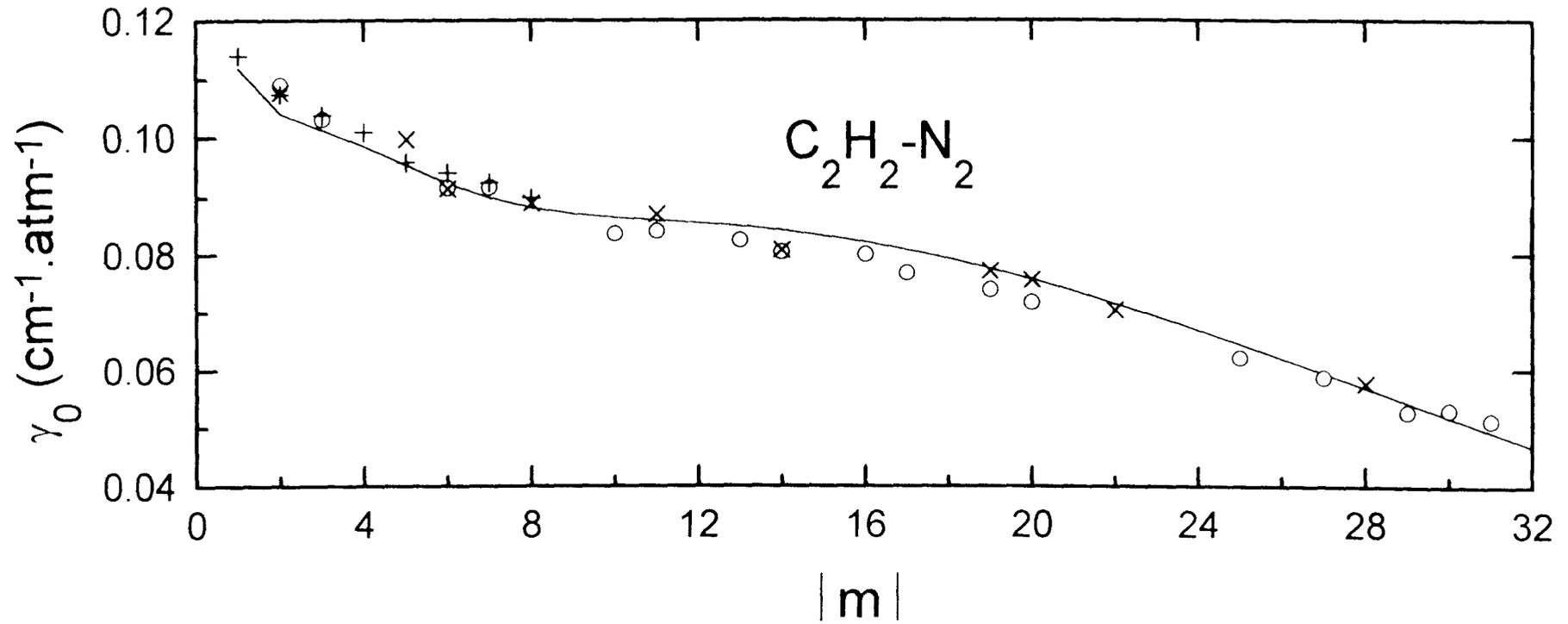
➤ les courbes théoriques ont été obtenues avec les paramètres moléculaires repris au tableau III.3; elles correspondent aux meilleurs résultats obtenus, les paramètres effectifs (R_2 , A_2) ayant été ajustés par approximations successives aux valeurs indiquées

	C_2H_2	N_2	H_2	Ar	He
B_i (cm^{-1})	1.176 64 ^a	1.989 62 ^d	59.334 5 ^g		
B_f (cm^{-1})	1.176 43 ^a				
θ ($D\text{\AA}$)	5.4 ^b	1.3 ^e	0.637 ^h		
σ (\AA)	4.221 ^c	3.816 ^f	2.944 ⁱ	3.504 ^j	2.64 ^k
ε (K)	185 ^c	92.91 ^f	32 ⁱ	117.7 ^j	10.8 ^k
A_2 ^l		0.2	0.45	0.34	0.24
R_2 ^l		0.2	1.2	0.8	0.9

Les constantes moléculaires utilisées dans le calcul de l'élargissement

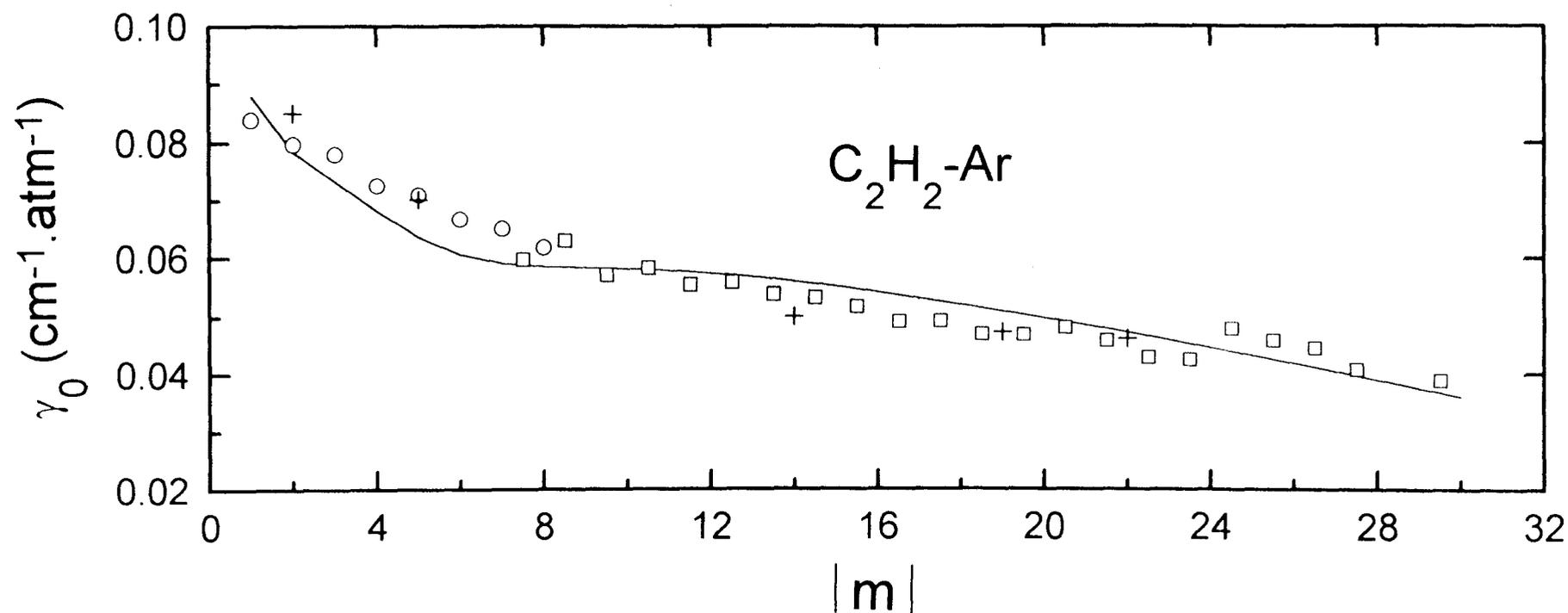
Tableau III.3

^a : Ref.[Heitnen et Kauppinen 1981] ; ^b : Ref. [Dagg et al. 1988] ; ^c : Ref. [Hirschfelder et al. 1967] ; ^d : Ref. [Reuter et al. 1986] ; ^e : Ref. [Harries 1979] ; ^f : Ref. [Schmidt et al. 1993] ; ^g : Ref. [Bragg et al. 1982] ; ^h : Ref. [Flygare et Benson 1971] ; ⁱ : Ref. [Bouanich et Brodbeck 1977] ; ^j : Ref. [Sherwood et Prausnitz 1964] ; ^k : Ref. [Aziz et al. 1979] ; ^l : voir texte.



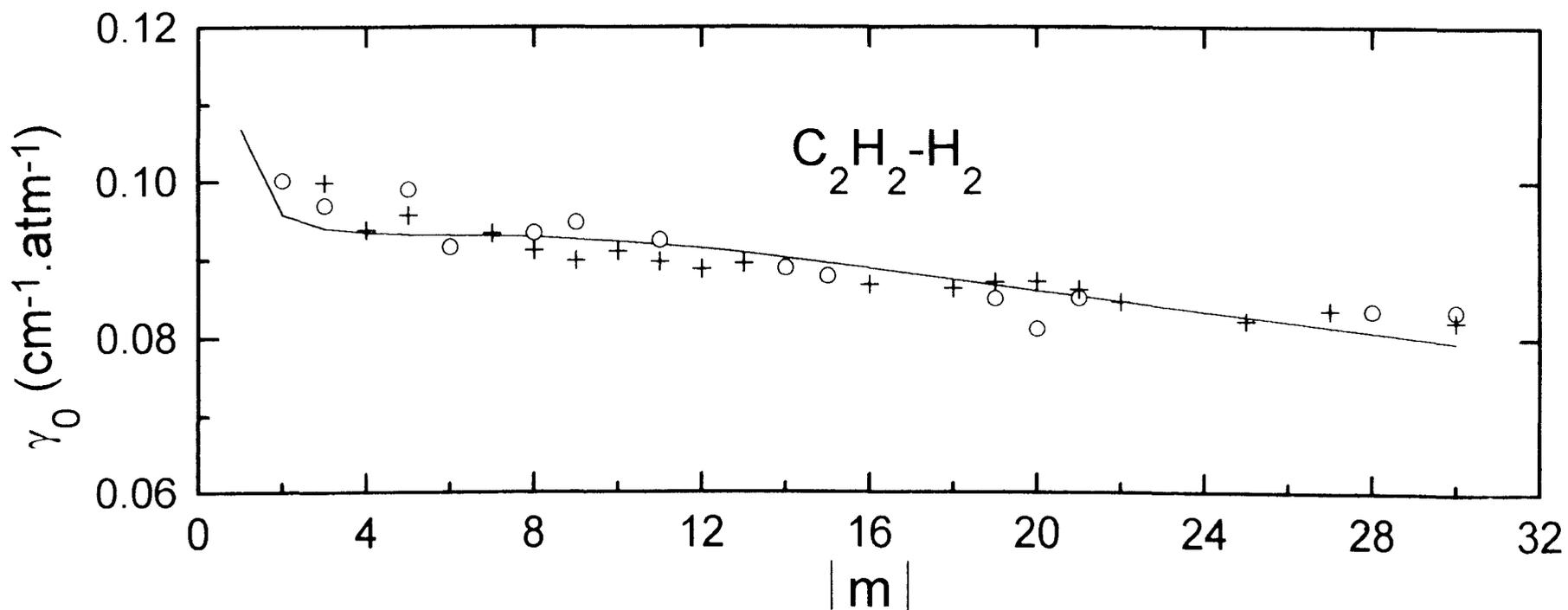
Coefficients d'élargissement collisionnel de C_2H_2 en collision avec N_2 : valeurs expérimentales (+ branche R de la bande $\nu_1+\nu_5$ [Pine 1993]; o branche R de la bande ν_5 [Bouanich et al. 1990]; x branche R de la bande ν_5 [Varanasi 1992]) ; ——— courbe théorique.

Figure III.22



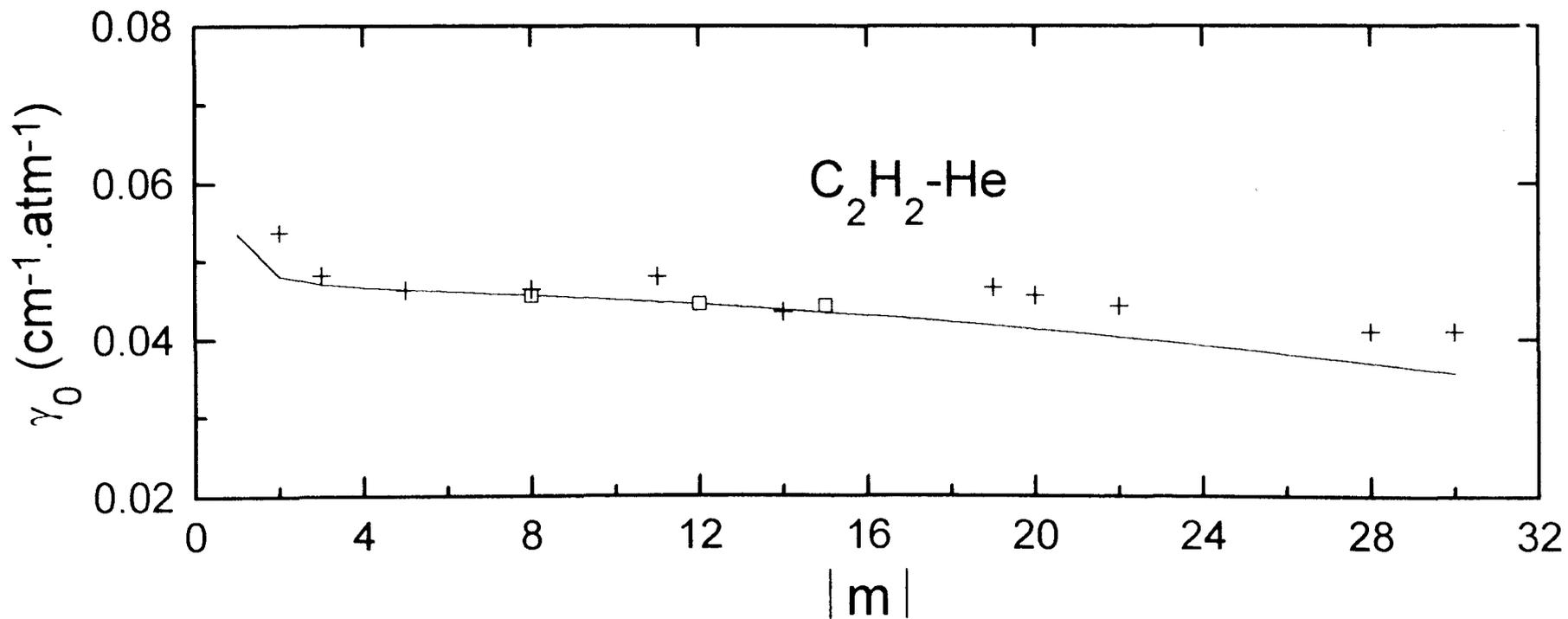
Coefficients d'élargissement collisionnel de C_2H_2 en collision avec Ar : valeurs expérimentales (o branche R de la bande $\nu_1+\nu_5$ [Pine 1993]; □ branche Q de la bande $\nu_1+\nu_5$ [Pine 1993]; + branch R de la bande ν_5 [Varanasi 1992]) ; — courbe théorique.

Figure III.23



Coefficients d'élargissement collisionnel de C_2H_2 en collision avec H_2 : valeurs expérimentales (+ branche R de la bande ν_5 [Lambot et al. 1991]; o branche R de la bande ν_5 [Varanasi 1992]); ——— courbe théorique.

Figure III.24



Coefficients d'élargissement collisionnel de C_2H_2 en collision avec He : valeurs expérimentales (□ branche R de la bande ν_5 [Bouanich et al. 1991]; + branche R de la bande ν_5 [Varanasi 1992]); ——— courbe théorique.

Figure III.25

Pour les gaz perturbateurs considérés, on obtient un assez bon accord des données théoriques et expérimentales :

- ⇒ Dans le cas $C_2H_2-N_2$ (Figure III.22), les calculs reproduisent parfaitement la dépendance en m de l'élargissement, surtout pour les hautes valeurs de m . Ceci est différent des prévisions théoriques utilisant le potentiel atome-atome [Bouanich et al 1990].
- ⇒ Pour $C_2H_2-H_2$ (Figure III.24), le potentiel TH aboutit à un très bon accord théorique de la dépendance en m des résultats observés. Un accord similaire est obtenu avec le potentiel atome-atome [Lambot et al 1991].
- ⇒ Hormis quelques désaccords aux basses valeurs de m dans le cas de Ar, (Figure III.23) et à hautes valeurs m dans le cas de He (Figure III.25), ce potentiel reproduit également bien l'élargissement induit par les gaz rares. Ces deux derniers cas n'ont pas été étudiés théoriquement jusqu'ici, et nous n'avons pas tenté les calculs utilisant le potentiel atome-atome.

III-6-2 Calcul des déplacements de fréquences

Ayant déterminé les paramètres A_2 et R_2 reproduisant les coefficients d'élargissement, observés, nous sommes en mesure d'étudier théoriquement les déplacements de fréquence. Le calcul des déplacements fait intervenir deux contributions :

- ⇒ $\Im m S_2^{aniso}$ est purement rotationnelle, elle est généralement faible, et donne lieu à une asymétrie aux faibles valeurs de m entre les déplacements de fréquence observés pour les branches P et R [Bouanich(a) et al 1996, Margottin-Maclou et al 1996].
- ⇒ S_1^{iso} est lié au déplacement de phase vibrationnelle associé à la variation de la partie isotrope du potentiel entre les états initial et final de la transition. Le potentiel isotrope utilisé est celui de Lennard-Jones. La contribution du déphasage vibrationnel obtenu de S_1^{iso} est donnée par l'équation III.58

$$S_1^{iso} = -\frac{3}{2} \frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} \frac{\pi \varepsilon \sigma}{\hbar v'_c} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^5 + \frac{63}{64} \frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} \frac{\pi \varepsilon \sigma}{\hbar v'_c} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{11} y \quad (\text{III.65})$$

Dans de récentes publications sur les déplacements en fréquence induits par pression dans les bandes 1-0 et 2-0 de CO, Bouanich et al. [1996(a) et (b)], montrent que :

⇒ la contribution rotationnelle $\Im m S_2^{aniso}$ est très faible, excepté à faibles valeurs de m , et le meilleur accord avec les données expérimentales est obtenu en considérant uniquement la contribution vibrationnelle S_1^{iso} ;

⇒ Les paramètres $\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1}$ et y déterminés à partir des valeurs de la polarisabilité de CO dans les différents états vibrationnels aboutissent à des déplacements de fréquence fortement surestimés.

L'étude des déplacements de fréquence de N₂O [Margottin-Maclou et al 1996] met en évidence les mêmes comportements.

Ceci laisse penser que ce comportement peut être généralisé à tous les systèmes. Ainsi dans nos calculs nous avons négligé la contribution purement rotationnelle et nous avons considéré que les paramètres $\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1}$ et y sont **ajustables**.

Dans nos calculs nous avons utilisé les valeurs $\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} = 0.0010$ et 0.0015 associées à différentes valeurs du paramètre y . L'accroissement de y favorise la contribution de la partie répulsive du potentiel isotrope, surtout à hautes valeurs de m [Bouanich et a 1996(b)].

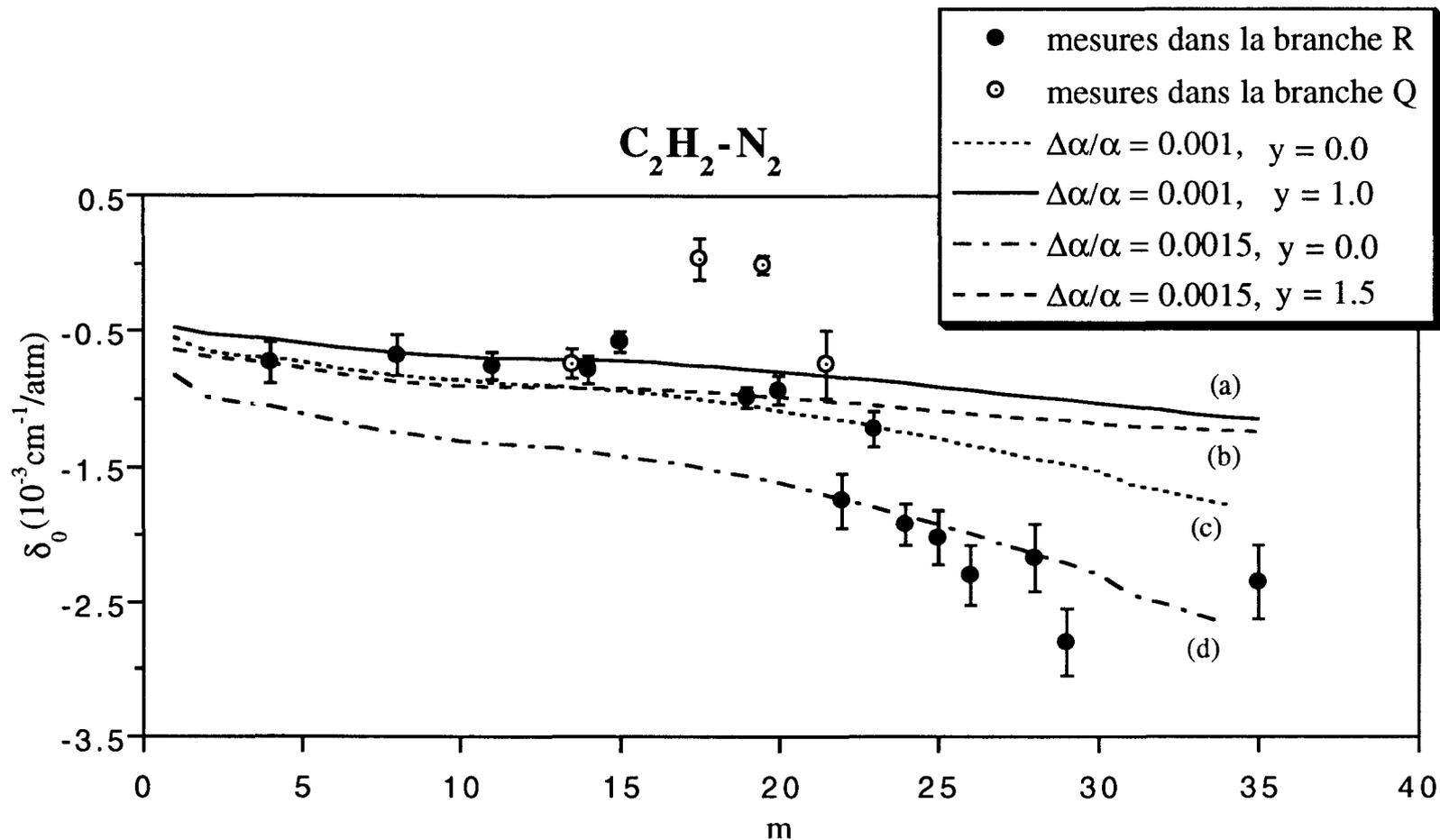
⇒ **C₂H₂-N₂ et C₂H₂-Ar**

Pour ces deux couples nous avons considéré les valeurs $y = 1.0$ ou 1.5 associé à $\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} = 0.0010$ ou 0.0015 . Les courbes a) et b) des figures III.26 et III.27 reproduisent, d'une façon satisfaisante les données expérimentales jusqu'à $m \approx 22$. En revanche, ces courbes ne rendent pas compte de la croissance (en valeur absolue) des données expérimentales au delà de $m = 25$. Cette croissance est mieux approchée en considérant $y \ll 1$. Les courbes c) et d) représentent les résultats obtenus pour $y = 0$. Considérer uniquement la partie attractive de S_1^{iso}

semble peu réaliste. Cependant ce résultat semble indiquer que la dépendance vibrationnelle à longue distance est le mécanisme dominant. Les résultats obtenus pour la branche Q sont représentés sur les figures III.28 et III.29 puisqu'ils sont similaires à ceux de la branche R . Notons que les déplacements de fréquences voisins de zéro obtenus pour deux raies dans le cas de $C_2H_2-N_2$ ne sont pas reproduits théoriquement.

$\Rightarrow C_2H_2-H_2$ et C_2H_2-He

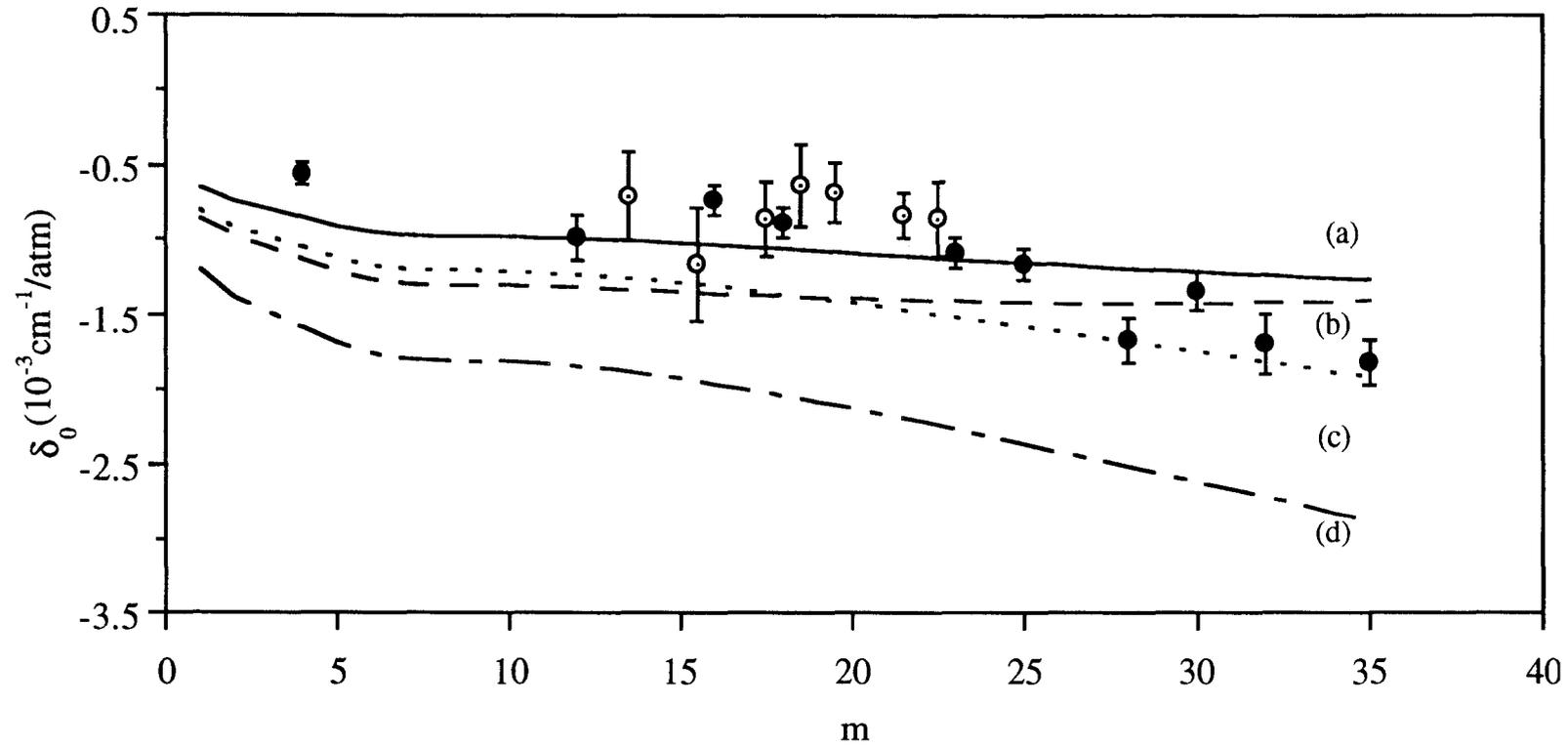
La courbe théorique a le même comportement en fonction de m que les données expérimentales (Figures III.28 et III.29) ; elles sont à peu près constantes et ne montrent aucune dépendance rotationnelle. Ceci montre que la contribution rotationnelle est négligeable et que le déplacement de fréquence est dû essentiellement à la dépendance vibrationnelle de la partie isotrope du potentiel. Les déplacements calculés deviennent positifs pour $y > 3$. Les résultats que nous présentons sont obtenus avec $y = 5$ ou 6 pour le couple $C_2H_2-H_2$, et avec $y = 4$ pour C_2H_2-He ; ils montrent un accord satisfaisant entre le calcul théorique et les données expérimentales.



Evolution des résultats expérimentaux et théoriques des coefficients de déplacements de fréquence induits par pression en fonction de m dans la bande ν_5 de C_2H_2 dilué dans N_2 .

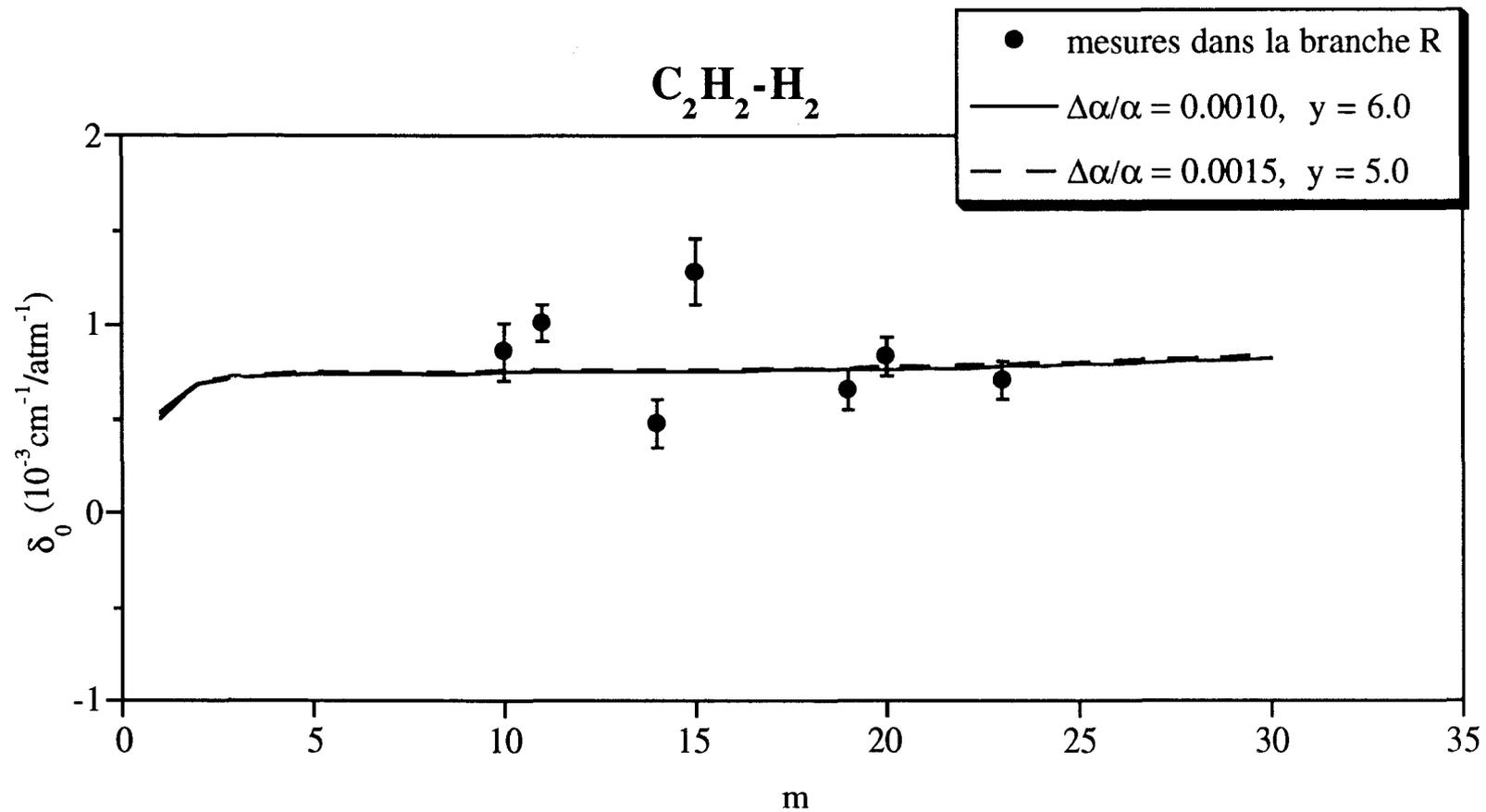
Figure III.26

C_2H_2 -Ar



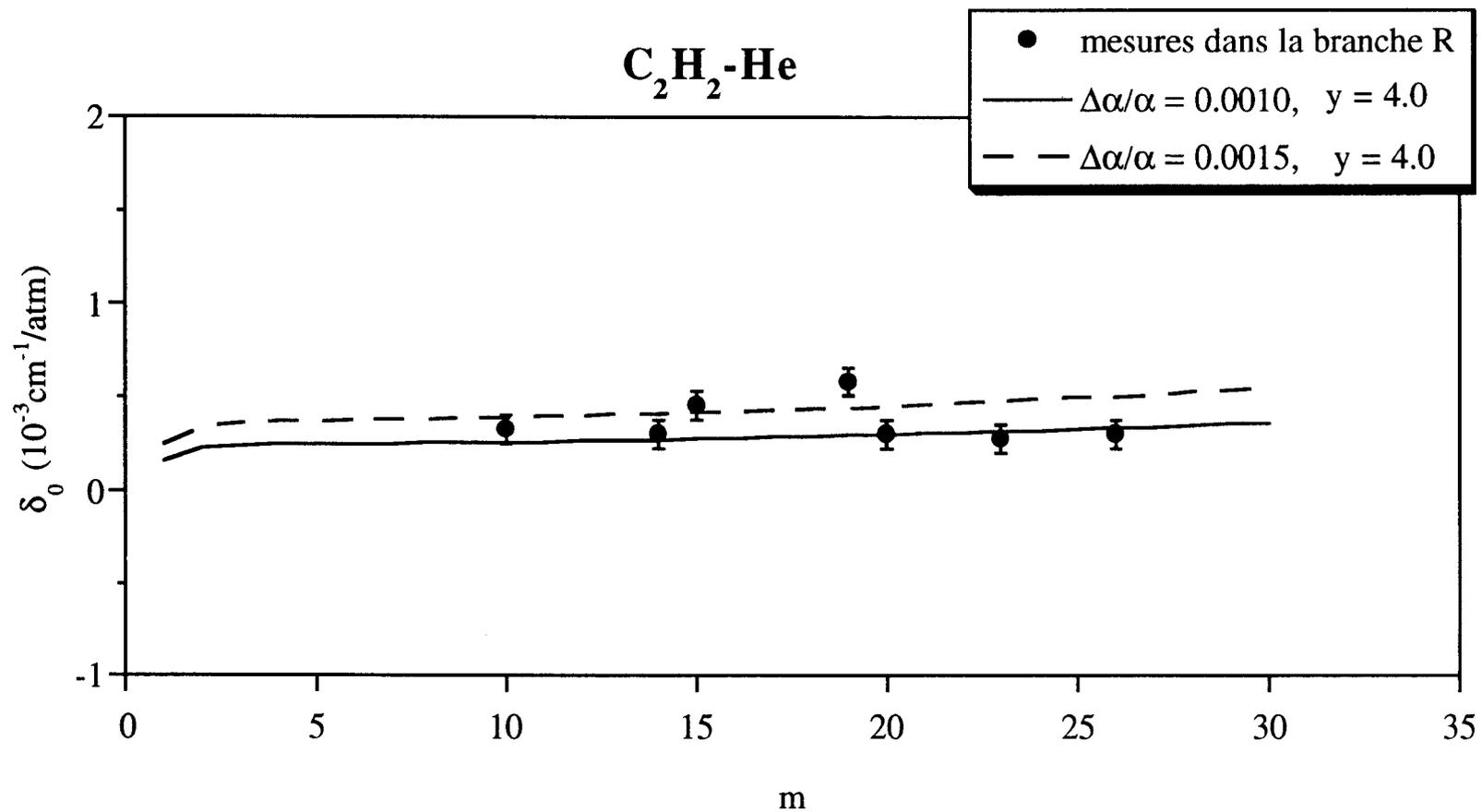
Evolution des résultats expérimentaux et théoriques des coefficients de déplacements de fréquence induits par pression en fonction de m dans la bande ν_5 de C_2H_2 dilué dans Ar. Les courbes (a), (b), (c) et (d) sont calculées dans les mêmes conditions que dans le cas de N_2 .

Figure III.27



Evolution des résultats expérimentaux et théoriques des coefficients de déplacements de fréquence induits par pression en fonction de m dans la bande ν_5 de C_2H_2 dilué dans H_2 .

Figure III.28



Evolution des résultats expérimentaux et théoriques des coefficients de déplacements de fréquence induits par pression en fonction de m dans la bande ν_5 de C_2H_2 dilué dans He.

Figure III.29

III-6- 3 Conclusion

Bien que les déplacements de fréquences de raies de C_2H_2 dans la bande ν_5 soient très faibles et donc très difficiles à mesurer avec précision, nous avons pu, grâce à la technique expérimentale utilisée, obtenir des résultats expérimentaux de bonne qualité. La haute sensibilité du dispositif expérimental est obtenue grâce à une technique de stabilisation de la fréquence du laser sur le sommet de la raie à étudier et à l'utilisation d'une raie de référence agissant comme un discriminateur de fréquence. Les résultats théoriques obtenus, en ne considérant que la dépendance vibrationnelle du potentiel isotrope comme origine de déplacements de fréquences de raies, semblent être satisfaisants. Les valeurs du paramètre $\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1}$ ($=0.0010$ ou 0.0015) sont réalistes; et les valeurs de y donnant le meilleur accord avec les données expérimentales sont grandes pour He et H_2 ($y = 4 - 6$) par comparaison avec celles utilisées pour N_2 et Ar ($y = 1.0 - 1.5$). Ceci laisse penser que la dépendance vibrationnelle du potentiel isotrope à courte approche est prédominante dans le cas des partenaires légers, par contre, que la dépendance à longue approche est prédominante dans le cas des partenaires lourds.

Conclusion

Ce travail, qui se situe dans le cadre des études de relaxation moléculaire faites au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, comportait deux objectifs principaux : bien comprendre le comportement inhabituel des raies de la molécule HCN en présence d'un partenaire lourd; combler le manque de mesure des déplacements de fréquence induits par pression dans le cas de C_2H_2 et de OCS. En effet, ces grandeurs difficiles à mesurer présentent une importance capitale pour la compréhension de la dynamique moléculaire et pour la modélisation des atmosphères. Ces objectifs ont au préalable nécessité le perfectionnement d'un spectromètre à diode laser équipé d'un dispositif de stabilisation.

Dans un premier temps nous avons présenté le principe de fonctionnement des éléments principaux du spectromètre et celui de la boucle de stabilisation. Par la conception de deux étalons Pérot-Fabry nous sommes parvenus à rendre autonomes deux spectromètres et à doubler la fréquence de modulation du trajet optique de l'étalon utilisé dans la boucle de stabilisation. Afin de caractériser notre boucle d'asservissement et le bruit de fréquence de l'émission laser, nous avons mis au point une technique très simple qui se base sur la discrimination en fréquence et qui a permis de mesurer directement la densité spectrale du bruit de fréquence. Ainsi nous avons montré que, dans nos conditions de travail, les instabilités de fréquence sont essentiellement de basses fréquences, et nous avons caractérisé les conditions de gain de boucle et de bande passante correspondant à un bon fonctionnement de la boucle de stabilisation.

Pendant l'étude des élargissements de HCN perturbé par HCN, N_2 et Ar, nous avons observé des rétrécissements de raies que nous n'avions jamais rencontré jusqu'ici, mais qui ont été observés auparavant par d'autres auteurs. Deux phénomènes physiques pouvant être à l'origine de cette anomalie ont été discutés; à savoir (a) les collisions avec changement de vitesse de la molécule active et (b) la dépendance en vitesse des taux de relaxation. Ces deux points de vue aboutissent à des profils de raies rétrécis qui, en vertu de considérations théoriques et expérimentales, semblent quasiment identiques. La conclusion à laquelle nous avons abouti et qui semble logique, est que les origines du rétrécissement sont indiscernables et qu'un modèle

convenable tiendrait en compte à la fois des collisions avec changement de la vitesse et la dépendance en vitesse des taux de relaxation.

Pour analyser expérimentalement ces rétrécissements, nous avons opté pour le profil de Galatry. Les résultats obtenus pour les couples HCN / HCN-N₂-Ar et H₂ sont très satisfaisants et confirment que le rétrécissement est plus important avec des partenaires lourds (HCN, N₂, Ar). Pour estimer théoriquement la contribution de chacun des effets (a) et (b), nous avons utilisé le modèle à diffusion moléculaire et le modèle à dépendance quadratique en vitesse des taux de relaxation. Les résultats confirment, effectivement, la contribution des deux effets et ceci pour chacun des partenaires de collision.

Les mesures des déplacements de fréquence induits par pression ont été menées à bien essentiellement à l'aide d'une technique développée au laboratoire et qui fait preuve d'une grande sensibilité pour la détermination des faibles déplacements de fréquence. Elle consiste à stabiliser la fréquence du laser sur le sommet de la raie étudiée, ainsi le déplacement de fréquence de la raie entraîne celui de la fréquence d'émission du laser. Nous avons pu détecter des déplacements d'environ 10 kHz/Torr avec une déviation standards de 1 kHz/Torr.

Nous avons mesuré des déplacements de fréquence de raies dans les branches R et Q de la bande ν_5 de C₂H₂ en utilisant N₂, Ar, H₂, et He comme gaz perturbateur. Nous avons mesuré aussi des déplacements de OCS perturbé par N₂, Ar et He pour une dizaine de transitions.

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cas de C₂H₂ ont été interprétés théoriquement en utilisant le formalisme de Robert-Bonamy : le potentiel électrostatique utilisé, de type quadripôle-quadripôle, a été complété par la contribution de Tipping-Herman qui décrit les collisions à courte approche. Dans une première étape le potentiel d'interaction a été adapté pour l'interprétation des élargissements de raies déjà observés par d'autres auteurs. Ensuite, pour expliquer les déplacements de fréquence observés, la dépendance vibrationnelle du potentiel isotrope, qu'est lié à celle de la polarisabilité α_1 de C₂H₂, a été ajusté pour chacun des partenaires de collision. Les résultats théoriques obtenus laissent penser que la dépendance vibrationnelle du potentiel isotrope à courte approche est prédominante dans le cas des

partenaires légers, par contre, que la dépendance à longue approche est prédominante dans le cas des partenaires lourds.

Ce travail a permis de développer les outils d'analyse pour les études d'élargissement, de formes de raies et de déplacements de fréquence de raies, et de disposer d'un spectromètre performant bien adapté à ce type d'étude. Ceci est actuellement mis à profit pour effectuer une analyse globale des déplacements de fréquence de raies de l'ammoniac [Ibrahimi]; et pour tester la validité des règles de combinaison de Rydberg-Ritz [Krupnov 1996; Belli et al. 1997].

Bibliographie

- Allan D.W., Proc. IEEE **54**, 221 [1966].
- Anderson P.W., Phys. Rev. **76**, 647 [1949].
- Angot A., "Compléments de mathématique", Paris [1957].
- Anselm N., Yamada K.M.T., Schieder R. et Winnewisser G., J. Mol. Spectros. **161**, 284 [1993].
- Arditi M. et Carver T.R., Phys. Rev. **109**, 1012 [1956]; **112**, 449 [1958].
- Aziz R., Nain V. S. P., Carley J. S., Taylor W. L. et McConville J. T., J. Chem. Phys. **70**, 4330 [1979].
- Babay A., "D.E.A", Université de Lille I [1993].
- Babay A., Ibrahim M., Lemoine B., Rohart F. et Bouanich J. P., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer (accepté) [1997].
- Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici V., Buffa G., et Tarrini O., J. Chem. Phys. **76**, 5271[1982].
- Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici, Sorge V., Buffa G. et Tarrini O., J. Chem. Phys. **72**, 665 [1983].
- Baldacchini G., Bizzarri A., Nencini L., Buffa G., et Tarrini O., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **42**, 423 [1989].
- Baldacchini G., Bizzarri A., Nencini L., Sorge V., Buffa G. et Tarrini O., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **43**, 371 [1990].
- Baldacchini^(a) G., Buffa G., D'amato F., Pelagalli F. et Tarrini O. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **55**, 741 [1996].
- Baldacchini^(b) G., D'amato F., De Rosa M., Buffa G. et Tarrini O., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **55**, 745 [1996].
- Baranger M., Phys. Rev.**111**, 481 [1958].
- Baranger M., Phys. Rev. **111**, 494 [1958].
- Barbov H., Ameer G. et Benesch W., J.Chem.Phys. **33**, 145 [1962].
- Belov S.P., Kazarov V.P., Krupnov A.F., Markov V.N., Mel'Nikov A.A., Skortsov V.A. et Tret'yakov M. Yu., J. Mol. Spectrosc. **94**, 264 [1982].
- Ben-Reuven A., Kimel S., Hirschfeld M.A. et Jaffe J.H., J. Chem. Phys.**35**, 955[1961].
- Bender P.L., Beaty E.C. et Chi A.R., Phys. Rev. Lett. **1**, 311 [1958].
- Berger J. Ph., Saint-Loup R., Berger H., Bonamy J. et Robert D., Phys. Rev. **A49**, 3396 [1994].
- Berman P.R., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **12**, 1331 [1972].
- Bernard M.G. et Duraffourg G., "Laser conditions in semiconductors", Phys. Status Solidi **1**, 699 [1961].

- Besson J.M., Butler J.F. et Calawa A.R. , Appl. Phys. Lett. **7**, 206 [1965].
- Biedenharn L.C., Blatt J.M. et Rose M.E., Rev. Mod. Phys. **24**, 249 [1952].
- Birnbaum G., Ad. Chem. Phys. **12**, 487 [1967].
- Bischel W.K., Kelly P.J., et Rhodes C.K., Phys. Rev. **A13**, 1829 [1976].
- Boileau E. et Picinbono B., IEEE, Trans. Instrum. and Meas. **25**, 66 [1976].
- Bonamy J., Bonamy L., et Robert D., J. Chem. Phys. **67**, 4441 [1977].
- Bonamy L., Bonamy J., Robert D., Lavorel B., Saint-Loup R., Chaux R., Santos J. et Berger H. J. Chem. Phys., **89**, 5568 [1988].
- Bouanich J. B. et Brodbeck C., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **17**, 777 [1977].
- Bouanich J.P., Boulet C., Blanquet G., Walrand J. et Lambot D., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **46**, 317 [1991].
- Bouanich J.P., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **47**, 243[1992]
- Bouanich J.P., Lambot D., Blanquet G., et Walrand J., J. Mol. Spectrosc. **140**, 195 [1990].
- Bouanich J.P., Blanquet G. et Walrand J., J. Mol. Spectrosc **173**, 532 [1995].
- Bouanich^(a) J.P., Bermejo D., Domenech J.L., Martinez R.Z., et Santos J., J. Mol Spec. **179**, 22 [1996].
- Bouanich^(b) J.P., Rachet F., et Valentin A., J. Mol. Spectros. **178**, 157 [1996].
- Boulet C., Robert D., et Galatry L. J. Chem. Phys. **65**, 5302 [1976].
- Boulet C., "Thèse de doctorat", Université de Paris Sud - Orsay [1979].
- Bragg S. L., Brault J. W. et Smith W. H., Astrophys. J. **263**, 999 [1982].
- Brodbeck C., Bouanich J.P., Jean-Louis A., Canad. J. Phy.**59**, 1434[1981]
- Buckingham A.D., Adv. Chem. Phys. **12**, 107 [1967].
- Buffa G., Carocci S., Di Lieto A., Minguzzi P., Quochi F., Tarrini O. et Tonelli M., Phys. Rev. Lett. **74**, 3356 [1995].
- Buijjs H.L. et Gush H.P., Can J. Phys. **49**, 2366 [1971].
- Burns M.J. et Coy S.L., J. Chem. Phys. **80**, 3544 [1984].
- Butler J.F., Calawa A.R. , "Physics of quantum electronics"Mac Graw Hill New-York ` [1966].
- Butler J.F., Calawa A.R. et Harman T.C., Appl. Phys. Letters **9**, 427 [1966].
- Bykovskii Y.A. et al., Soviet Physics semi-conductors **4**, 580 [1970].
- Chan Y.C. et Gelbwachs J.A., J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. **25**, 3601 [1992].
- Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys. **15**, 1 [1943]

- Clar H.J., Schieder R., Reich M. et Winnewisser G., *Appl. Opt.* **28**, n°9 [1989].
- Ciurylo R. et Szudy J., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **57**, 411 [1997].
- Cohen-Tannoudji C., Diu B et Laeö F., *Mécanique Quantique*, Herman, Paris [1977].
- Cooper V.G., May A.D., Hara E.H. et Knaap H.F.P., *Can J. Phys.* **46**, 2019 [1968].
- Cope D., Khoury R. et Lovett R.J., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **39**, 163 [1988].
- Coulombe M. J. et Pine A.S., *Appl. Opt.* **18**, 1505 [1979].
- Coustenis A., Encrenaz T., Bézard B., Bjoraker G., Graner G., Dang-Nhu M., et Arié E., *Icarus* **102**, 240 [1993].
- Coy S.L., *J. Chem. Phys.* **73**, 5531 [1980].
- Culter L.S. et Searle C.L., *Proc. IEEE* **54**, 136 [1966].
- Dagg I. R., Anderson A., Smith W., Missio M., Joslin C. G. et Read L. A. A., *Can. J. Phys.* **66**,453 [1988].
- Davies P.B., Hamilton P.A. et Johnson S.A., *J. Opt. Soc. Am.* **B2**, 794 [1985].
- De Vreede J.P.M., Gillis M.P.W. et Dijkerman H.A., *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 509 [1988]
- Dève H., "Thèse de doctorat", Université de Lille I [1983].
- Dicke R. H., *Phys. Rev.* **86**, 472 [1953].
- Domenech J.L., Bermejo D., Santos J., Bouanich J.P. et Boulet C., *J. Mol. Spectrosc.* **169**, 211 [1995]
- Duggan P., Sinclair P.M., Flohic M.P., Forsman J.W., Berman R., May A.D. et Drummond J.R., *Phys. Rev.* **A48**, 2077 [1993].
- Duggan P., Sinclair P.M., May A.D. et Drummond , *Phys. Rev.* **A51**, 218[1995].
- Edmonds F. N., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **8**, 1447 [1968].
- Eng R. S, Calawa A.R., Harman T.C., Kolley P.L. et Javan A., *Appl. Phys. Lett* **21**, 303 [1972].
- Fabian M., R. Schieder, Yamada K. M.T.et Winnewisser G., *J. Mol.Spectros.* **177**, 294 [1996].
- Fabry C. et Pérot A., *Ann. Chem. Phys.* **7**, 115 [1899].
- Farrow R.L., Rahn L.A., Sitz G.O., et Rosasco G.J., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 746 [1989].
- Fink V., Wiggins T.A. et Rank D.H., *J. Mol. Spectrosc.* **18**, 384 [1965].
- Fitz D.E. et Marcus R.A., *J. Chem Phys.* **59**, 4380 [1973].
- Flygare W. L. et Benson R. C., *Mol. Phys.* **20**, 225 [1971].
- Forst B.S., *J. Phys. B.: At. Mol. Phys.* **9**, 1001 [1976].

- Fowler B. W. et Sung C.C., J. Opt. Soc. Am. **65**, 949 [1975].
- Fraser G.T. et Coy S. L., J. Chem. Phys. **83**, 5687 [1985].
- Freund M. et Oka T., Phys. Rev. **A13**, 2178 [1976].
- Friedman H. et Kimel S., J. Chem. Phys. **43**, 3925 [1965].
- Galatry L., Phys. rev. **122**, 1218 [1961].
- Gamache R. R., Lynch R., Plateaux J. J. et Barbe A., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **57**, 485 [1997].
- Gebbie H.A., Stone N.W.B., Roc.R.Soc.(Lond.) **82**, 309 [1963].
- Gersten J. I. et Foley H. M., J. Opt. Soc. Am. **58**, 933 [1968].
- Gillespie D.T., Am. J. Phys. **61**, 1077 [1993].
- Gordon J.P., "Quantum Effects in communication systems" Proc. IRE, **50**, 1898 [1982].
- Gray C.G., Gubbins K.E., "Theory of Molecular Fluids Vol.I : Fundamentals", Clarendon Press, Oxford[1984].
- Gross E. P., Phys. Rev. **97**, 395 [1955].
- Grossman B.E. et Browell E.V., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **45**, 339 [1991]; J. Mol. Spectrosc. **136**, 264 [1989]; **138**, 562 [1989].
- Grossman S.B., Schenzle A. et Brewer R.G., Phys. Rev. Lett. **38**, 275 [1977].
- Gudeman C.S et Saykally R.J., Ann. Rev. Phys. Chem. **35**, 387 [1984].
- Haekel J. et Mäder H., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **46**, 21 [1991].
- Hall R.N., Fenner G.E., Kinglsey J.D., Soltys T.J. et Carlson R.O. [1962], Phys. Rev. Lett. **9**, 366 [1962].
- Hamdouni A., Barbe A., Plateaux J-J., Langlois V., Dana V., Mandin J-Y. et Badaoui M., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **50**, 247 [1993].
- Harries J. E., J. Opt. Soc. Am. **69**, 386 [1979].
- Harris M. Lewis E.L., Mc. Hugh D.R. et Shannon I., J. Phys. B.: At. Mol. Phys. **17**, 661 [1984].
- Heitnen J. et Kauppinen J., Mol. Phys. **42**, 411 [1981].
- Henesian M.A., Kulevskii L.A., Byer R.L. et Herbst R.L., Opt. com. **18** 225 [1976].
- Henry A., Valentin A., Mangottin-Maclou M. et Racht F., J. Mol. Spectrosc. **166**, 41 [1994].
- Henry A., Margottin-Maclou M., Hurtmans D., Bouanich J.P. et Valentin A., the XIVth Colloquium on High Resolution Spectroscopy., Dijon, France, Poster D32, Dijon [1995].
- Henry A., Hurtmans D., Margottin-Maclou M. et Valentin A., J. Quant. Spectrosc. Radiat.

- Transfer **56**, 647 [1996].
- Henry A., Hurtmans D., Margottin-Maclou M. et Valentin A. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **57**, 411 [1997].
- Henry A., Margottin-Maclou M. et Valentin A, Abstract 614, International Conference on T.D.L. Spectroscopy, Moscow (9-11 Juillet 1995). publié dans Spectrochim. Acta.(....).
- Herman R. M., Phys.Rev. **132**, 262 [1963]
- Herman R. M., et Tipping R.H., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **10**, 897 [1970].
- Herzberg G., "Molecular spectra and molecular structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", New York : Van Nostrand, 422 [1945].
- Herzberg G., Canad J. of Research **28**, 144 [1950].
- Hinckley E. D. et Freed C., Phys. Rev. Lett. **23**, 277 [1969].
- Hirota E., "High Resolution Spectroscopy of Transient Molecules" Springer-Verlag Berlin [1985].
- Hirschfelder J. O., Curtiss C.F. et Bird R.B. , "Molecular Theory of Gases and Liquids", J. Wiley, New-York [1954].
- Hirschfelder J. O., Curtiss C. F. et Bird R. B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", J. Wiley, New York [1967].
- Holnyak N., Bavacqua Jr., Bevacqua S.F., Appl.Phys.Letters **1**, 82 [1962].
- Holzmark J., Ann. Phys. (Lerpzig) **58**, 577 [1919].
- Husson N., Bonnet B., Scott N.A. et Chedin A., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **48**, 509 [1992]
- Ikegami T., Sudo S, et Sakai Y, "Frequency stabilization of semiconductor laser diodes", Artech House, Boston.London [1995]
- Jaffe J.H., Hirshfeld M.A. et Ben-Reuven A., J. Chem. Phys. **40**, 1705 [1964].
- Jennings^(a) D.E. et Hillman J.J., Rev. sci. Instrum. **48**, 1716 [1977].
- Jennings^(b) D.E. et Hillman J.J., Rev. Sci. Instrum. **48**, 1568 [1977].
- Jennings D. E.,Appl. Opt. **23**, 1299 [1984].
- Johnson J. B., Phys. Rev. **32**, 97[1928].
- Kaghat F. , "Thèse de doctorat", Université de Lille I [1995].
- Kanamori H., Butler J.E., Kawaguchi K., Yamada C. et Hirota E., J. Mol. Spectrosc. **113**, 262 [1985].
- Keijsers R.A., Jansen M., Cooper V.G. et Knaap H.F.P., Physica **51**, 593 [1971].
- Krynetsky B.B., Kulevski L.A., Mishin V.A., Prokhorov A.M., Sovol'ev A.D. et Smirnov V.V., Opt. Com **21**, 225 [1971].

- Kuhn H., *Phil. Mag.* **18**, 987 [1934].
- Kupta B.K. et May A.D., *Can J. Phys.* **50**, 1747 [1972].
- Kupta B.K., Hess S. et May A.D., *Can J. Phys.* **50**, 778 [1972].
- Labie D. et Reid J., *Appl. Phys.* **24**, 381 [1981].
- Lallemant P. Simova P. et Bret G., *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1239 [1966].
- Lambot D., Banquet G. et Bouanich J.P., *J. Mol. Spectrosc.* **136**, 86 [1989].
- Lambot D., Blanquet G., Walrand J. et Bouanich J.P., *J. Mol Spectrosc.* **150**, 164 [1991].
- Lambot D., "Thèse de doctorat", Université de Namur [1993].
- Lavorel B., Millot G., R. Saint-Loup et H. Berger, Bonamy.L., Bonamy J. et Robert D., *J. Chem. Phys.* **93**, 2185[1990].
- Lemaire V., Lemoine B., Rohart F., *J.Mol.Spectrosc.* **161**, 253 [1993].
- Lemaire V., "Thèse de doctorat", Université de Lille I [1995].
- Lemaire V., Babay A., Lemoine B., Rohart F. et Bouanich J. P., *J. Mol. spectrosc.* **177**, 40 [1996].
- Lenz W. Z., *Physik* **80**, 423 [1934].
- Looney J. P., "Thèse de doctorat", Université de l'état de Pennsylvanie, USA [1987]
- Lorentz H.A., *Proc. Amsterdam Acad.* **8**, 591 [1906].
- Luijendijk S.C.M., *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **10**, 1735 [1977].
- Lundqvist S., Margolis J. et Reid J., *Appl. Opt.* **21**, 3109 [1982].
- Malathy Devi V., Benner C. D., Smith M. A. H. et Rinsland C. P., *App. Opt.* **30**, 287 [1991].
- Malathy Devi V., Benner C. D., Curtis P. Rinsland et Smith M. A. H., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **48**, 581 [1992].
- Mandin J.-Y., Dana V., Badaoui M., Barbe A., Hamdouni A. et Plateaux J.-J., *J. Mol. Spectros.* **164**, 328 [1994].
- Margenau H., *Phys. Rev.* **48**, 755 [1935].
- Margenau H., P. Fontana et Klein L., *Phys. Rev.* **15**, 87 [1958].(?)
- Margottin-Maclou M., Racht F., Henry A., et Valentin A., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **56**, 1 [1996].
- Matick A.T., Sanchez A., Kurnit N.A. et Javan A., *Appl. Phys. Lett.* **23**, 675 [1973].
- Mc Kellar A.R.W. et Oka T., *Canad. J. Phys.* **56**, 1315 [1978].
- Millot G., Lavorel B., Saint-Loup R. et Berger H., *J. Phys. Fr.* **46**, 1925 [1985].

- Mizushima M., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **7**, 505 [1967]; **11**, 471[1971].
- Motoichi Ohtsu, "Highly Coherent Semiconductor Lasers", Artech House, Boston.London [1992].
- Murray J.R. et Javan A., J. Mol. Spectrosc **26**, 502 [1969],
- Murray J.R. et Javan A., J. Mol. Spectrosc **42**, 1[1972]
- Nadezdhinskii A.I., XIVth Colloquium on High Resolution Spectroscopy., Dijon, France, Poster M33, Dijon [1995].
- Nathan M.I., Dunke W.P., Burns G., Dills F.M. et Lasher G., Appl.Phys.Letters **1**, 62 [1962].
- Nazemi S., Javan A. et Pine A.S., J. Chem. Phys. **78**, 4797 [1983].
- Nelkin M. et Ghatak A., Phys. rev. **135**, A4[1964].
- Nicolaisen H. -W. et Mäder H, Mol. Phys.**73**, 349 [1991].
- Nicolas C., Mantz A.W., Appl.Opt. **28**, 4525 [1989]
- Noll K.S., Knacke R.F., Tokunaga A.T., Lacy J.H., Beck S., et Sarabyn E., Icarus, **65**, 257 [1986].
- Owyoung A., Opt Lett. **2**, 91 [1978].
- Papoulis A., "Signal Analysis", Mac Graw Hill New-York [1988].
- Partin D. L., Appl. Phys. Lett. **43**, 996 [1983].
- Peterson D.C. et Yariv A. , App. Opt. **5**, 985 [1966].
- Physik instrumente, Guide Piezo Catalogue PZ 36 F [1990].
- Petiprez D., "Thèse de doctorat", Université de Lille I [1991].
- Pickett H., J. Chem. Phys. **73**, 6090 [1980].
- Pine A.S. , J. Opt. Soc. Amer. **64**, 1683[1974].
- Pine A.S., J. Opt. Soc. Am. **66**, 97 [1976].
- Pine A.S., J. Mol. Spectrosc. **82**, 435 [1980].
- Pine A.S., Maki A. et Chou N.-Y., J. Mol. Spectrosc. **114**, 132 [1985].
- Pine A.S. et Fried A., J. Mol. Spectrosc. **114**, 148 [1985].
- Pine A.S. et J. P. Looney, J. Mol. Spectros. **122**, 41 [1987].
- Pine A.S., J. Chem. Phys. **91** 2002 [1989].
- Pine A. S., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **50**, 149 [1993].
- Pine A.S., Markov V.N., Buffa G. et Tarrini O., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **50**, 337 [1993].

- Pine A.S., J. Chem. Phys. **101**, 3444 [1994].
- Preier H. , Appl, Phys. **20**, 189 [1979].
- Press W.H.,Flannery B.P., Teukolsky S.A.et Vetterling W.T., “Numerical Recipes”, Cambridge [1988]
- Preumont A., “Vibrations Aléatoires et Analyse Spectrale”, Editions Polytechniques et universitaires romandes [1990].
- Quist T. M., Rediker R.H., Keyes R.J., Krag W.E., Lax B., Mc Whorter A.L. et Ziegler H.J. , Appl. Phys. Lett. **1**, 91 [1962].
- Racah G., Phys. Rev.**61**, 186 [1942].
- Rachet F., “Thèse de Doctorat”, Université Pierre et Marie Curie de Paris VI [1995].
- Ramachandra Rao D. et Oka T. , “34 th Symposium on Molecular Spectroscopy”, Columbus, Ohio [1979].
- Ramachancha Rao. D. et Oka T., J. mol. Spectrosc. **122**, 16 [1987].
- Rank D. H. et Wiggins T. A., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **3**, 377 [1963].
- Rank D.H. et Wiggins T.A., J. Chem. Phys. **39**, 1378 [1963].
- Rank D.H., Eastman D.P., Rao B.S. et Wiggins T.A., J. Molec. Spectrosc. **10**, 34 [1963].
- Rank D.H., Fink U., et Wiggins T.A., Astrophys. J. **143**, 980 [1966].
- Rautian S. G. et Sobel'man I.I., Sov. Phys. Uspekkii **9**, 701 [1967].
- Raynaud , “D.E.A”, Université de Lille I [1992].
- Raynaud F., Lemoine B. et Rohart F., J. Mol. Spectrosc. **168**, 584 [1994].
- Raynaud F., “Thèse de doctorat”, Université de Lille I [1997].
- Reddy S. P., Ivancic W., Malathy D. V., Baldacci A., Rao K. N., Eng R. S. et Mantz A. W., Appl. Opt. **18**, 1350 [1979].
- Régalia L., Barbe A., Plateaux J.-J., Dana V., Mandin J.-Y. et Allout M.-Y., J. Mol. Spectros. **172**, 563 [1995].
- Reich M., Schieder R., Clar H.J. et Winnewisser G., Appl. Opt. **25**, 130 [1986].
- Reid J. et Mc Kellar A. R. W., Phys. Rev. **A18**, 224 [1978].
- Reuter D., Jennings D. E. et Brault J. W., J. Mol. Spectrosc. **115**, 294 [1986].
- Rinsland C. P., Malathy D. V., Smith M. A. H. et Chris Benner D., App. opt. **27**, 631 [1988].
- Ritter K.J. et Wilkerson T.D., J. Mol Spectrosc **121**, 1 [1987].
- Robert D., Giraud M. et Galatry L., J. Chem. Phys. **51**, 2192 [1969].
- Rohart F., Mäder H. et Nicolaisen H. -W., J. Chem Phys. **101**, 6475 [1994].

- Rohart F., Ellendt A., Kaghat F. et Mäoer H., *J. Mol. Spectrosc.* (accepté) [1997].
- Rotondaro M.D. et Perram G.P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **57**, 497 [1997].
- Roy R., Elliott D.S., Meschede D., Pipkin F.M. et Smith J.S., *Chem. Phys. Rev. Lett.* **93**, 603 [1982].
- Royer A., *Phys. Rev.* **3**, 2044 [1971]; *Phys. Rev.* **4**, 499 [1971]; *Phys. Rev.* **6**, 1741 [1972]; *Phys. Rev.* **7**, 1078 [1973].
- Rutman J., "Thèse de doctorat d'état", Université de Paris VI [1972].
- Rydbeck O.E.H., Hjalmarsen, "Molecular Astrophysics : State of the art and future directions", Dierksen G.H.F., Huerbner W.F., Langhoff P.W. Eds., P. 45, D. Reidel Publishing Company [1985].
- Sams R.L. et Fried A., *Appl. Opt.* **17**, 3552 [1987].
- Sandholm S.T., Bjarnov E., et Schwendeman R.H., *J. Mol. Spectrosc.* **95**, 276 [1982].
- Schannon I., Harris M., Mc Hugh D. P. et Lewis El., *J. Phys.* **B19**, 1409 [1986].
- Schiffman A. et Nesbitt D.S., *J. Chem. Phys.* **100**, 2677 [1993].
- Schmidt C., Populaire J. C., Walrant J., Blanquet C. et Bouanich J. P., *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 423 [1993].
- Shabestary N., S.T. Sandholm et R.H. Schwendeman , *J. Mol. Spectrosc* **113**, 315 [1985].
- Shannon I., Harris M., Mc Hugh D.R. et Lewis E.L., *J. Phys.* **B19**, 1409 [1986].
- Sherwood A. E. et Prausnitz J. M., *J. Chem. Phys.* **41**, 429 [1964].
- Smith E.W., Giraut M. et Cooper J., *J.Chem.Phys.* **65**, 1256 [1976].
- Smith W.V. et Sorokin P.P, "The laser", Mac Graw Hill New-York [1966].
- Steinberg G. N., *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 1622 [1979].
- Takami M., *Appl. Phys. Lett.* **34**, 682 [1979].
- Thibault F., Boissoles J., Le Doucen R., Bouanich J.P., Arcas Ph et Boulet C, *J.Chem. Phys.* **96**, 4945 [1992].
- Tsao C.T. et Curnutte B., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2**, 41 [1962].
- Valentin A., Nicolas C., Henry L. et Mantz A. W., *Appl. Opt.* **26**, 41 [1987].
- Vanek M.D., Wells J.S. et Maki A.G., *J. Mol. Spectrosc.* **147**, 398 [1991].
- Varanasi P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **47**,263 [1992].
- Varghese^(a) Li et Hanson R. K., *App. Opt.* **23**, 2376 [1984].
- Varghese^(b) P.L. et Hanson R. K., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **31**, 545 [1984].
- Vasilenko L.S., Rubtsova N.N. et Hvorostov E.B., XIVth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France, poster Q41, Dijon [1995].

- Ward J., Cooper J. et Smith E.W., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **14**, 555 [1974].
- Watson G.N., "A Treatise on the Theory of Bessel Fonctions", Cambridge University Press, Cambridge [1966].
- Webster C.R., Appl. Opt. **23**, 1140 [1984].
- Weisskopf V., Z. Physik **34**, 1 [1933].
- Werle P., Slemr F., Gehrtz M. et Bräuchle C., Appl. Opt. **28**, 1638 [1989].
- Wittke J.P. et Dicke R.H., Phys. Rev. **103**, 620 [1956].
- Worchesky T. L., Ritter K. J., Sattler J. P. et Riessler W. A., Opt. Lett. **2**, 70 [1978]; **5**, 21 [1980].

Annexe

Self- and Foreign-Gas-Broadening and Shifting of Lines in the ν_2 Band of HCN

V. Lemaire,*¹ A. Babay,* B. Lemoine,* F. Rohart,* and J. P. Bouanich†

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne,² Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France; and †Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications,³ C.N.R.S., Université de Paris-Sud, Bâtiment 350, 91405 Orsay Cedex, France

Received November 27, 1995; in revised form February 5, 1996

Collisional self-, N₂-, H₂-, and Ar-broadening and self-, H₂-, and He-shifting parameters of HCN lines in the ν_2 band of HCN have been investigated in the spectral range 735–810 cm⁻¹. Line broadenings were determined with a frequency-stabilized tunable diode laser spectrometer. Lineshifts were determined separately by monitoring the frequency of the diode laser, which was frequency-stabilized on the absorption peak of the studied line. Semiclassical calculations of self- and H₂-induced broadenings and of self-induced shifts have been performed from the Robert–Bonamy formalism; the results are generally in satisfactory agreement with the experimental data. © 1996 Academic Press, Inc.

I. INTRODUCTION

The important role of hydrocyanic acid, HCN, in the atmospheres of Earth and other planets has long been recognized by spectroscopic techniques, but such developments require preliminary laboratory studies of collisional relaxation. HCN has been extensively studied and results on line broadenings are available for several vibrational states. In the ground state, the relaxation of the $J = 1-0$ rotational line broadened by various buffer gases at low temperatures (1–3) has been studied, as well as the relaxation of high- J rotational lines broadened by N₂ (4). Similarly, numerous studies deal with ν_1 vibrational bands; they include N₂- (5, 6) and Ar- (5, 7, 8) induced relaxation of the fundamental band, as well as the relaxation of anharmonic rovibrational transitions (9, 10) or of combination band transitions (11). For the ν_2 band, measurements of broadening parameters concern l -doubling transitions (12, 13) and rovibrational lines of HCN perturbed by N₂ at room and low temperatures (14, 15) or by Ar (16). However, for pressure-induced lineshifts, only a few measurements have been reported in the microwave range (17, 3).

In this paper, we present results on line broadenings and shifts obtained in the R branch of the ν_2 vibrational band at 14 μm for high m ($=J + 1$) values. Measurements were performed with a stabilized diode laser spectrometer (18, 19) and include mainly self- and H₂-induced line broadenings and self-induced lineshifts; some N₂- and Ar-induced broadening measurements were also done for the sake of comparison with previous work (14, 16). Finally, measured

broadening and shift parameters have been compared with theoretical values calculated from the semiclassical formalism of Robert and Bonamy (20).

II. MEASUREMENT OF PRESSURE INDUCED LINE BROADENINGS OF HCN

Broadening measurements were performed with the frequency stabilized tunable diode laser spectrometer, as described previously in detail (18). In this system, the laser is frequency locked on top of a resonance mode of a Fabry–Pérot cavity. For this purpose, the feedback signal is obtained by modulation of the optical length of the cavity. The laser frequency is then swept by variation of the optical length of the cavity thanks to a KBr plate set in the beam axis and mounted on a scanner, and an accurate frequency scale is provided by a second Fabry–Pérot étalon. The absorption cell is closed by ZnSe windows and has a 32 cm length and a 2.5 cm diameter. The absorption signal is modulated by a wheel chopper, detected by a HgCdTe detector, and, after demodulation, sampled by a computer controlled microprocessor.

HCN samples have been produced from KCN (21). From low resolution Fourier transform spectra, the purity was estimated to be better than 98% (22). Buffer gases, N₂, H₂, He, and Ar, were purchased from L'Air Liquide and had a claimed purity of 99.9%. For self-broadening measurements, HCN pressures ranged from 0.5 up to about 3–10 Torr, according to line intensities; for foreign gas broadening experiments, the HCN partial pressure was less than 1 Torr and buffer gas pressures up to 30 Torr were used. These pressures were measured with a 0–100 Torr MKS-Baratron gauge with an experimental accuracy better than 1%.

The consequences of HCN adsorption in the cell were

¹ Present address: Dipartimento di Chimica "G. Ciamician," Università di Bologna, via Selmi 2, I-40126 Bologna, Italy.

² Laboratoire associé au C.N.R.S.

³ Laboratoire associé aux Universités Paris-Sud et Pierre et Marie Curie.

TABLE 1

Self-, N_2 -, H_2 -, and Ar-broadening Parameters γ_0 (in $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) Measured in the R Branch of the ν_2 Band of HCN at Room Temperature

m	HCN-HCN	HCN- N_2		HCN- H_2	HCN-Ar	
	this work	this work	Ref. 14	this work	this work	Ref. 16
20		103 (6)	112.1	106 (4)	44.0 (25)	47.9 (17)
24	345 (45)	101 (8)	105.6	101 (6)	38.0 (15)	
25	293 (30)	101 (4)	106.6	99 (6)	38.8 (20)	
28	270 (25)					
29	222 (15)	93 (6)	97.8			
31	175 (15)	88 (4)	94.6	88 (6)		
32	164 (11)	89 (4)	92.1			
33		90 (6)	89.0			

Note. Errors in parentheses refer to the last digits quoted (see text).

avoided by waiting a sufficient time before starting measurements (about 20 mn for a 10 Torr HCN pressure) and a check was given by the behavior of the integrated line strength versus the active gas pressure. In case of foreign gas broadening experiments, the gaseous sample homogeneity was obtained thanks to an additional delay taking into account diffusion processes.

For each studied line, the determination of the broadening parameter γ_0 included the following steps: (i) a record of the laser power versus the frequency, obtained with the absorption cell evacuated; (ii) four to eight records of the absorption signal with various HCN pressures for self-broadening, or the same HCN partial pressure and increasing buffer gas pressures for foreign gas broadening; (iii) a final record with the empty cell. This showed that the power of the laser emission was stable within 1%. From time to time, some records were also made with a HCN pressure sufficiently high to give a zero transmission, which allowed the purity of the laser emission to be checked.

For each sample pressure, the normalized transmission was obtained from the ratio of recorded signals with and without gas. The transmission curve was then fitted through a nonlinear least-squares procedure to a lineshape described by a Voigt profile and taking into account the Beer-Lambert law related to the optical thickness of the sample. In these fits, the Doppler broadening contribution was fixed to the theoretical value corresponding to the experimental room temperature and four parameters were determined: the collision half-width γ_L , the integrated intensity S , the line center ν_0 , and a parameter K describing the residual continuum absorption. The broadening parameter γ_0 was then deduced by a linear least-squares fit of γ_L versus the pressure, but it

was not possible to obtain reliable results on pressure induced lineshifts from the behavior of line centers.

Line broadenings in the R branch of the ν_2 band of HCN has been studied at room temperature for high m values ranging from 20 to 33, and the resulting broadening parameters γ_0 are reported in Table 1. The experimental errors were estimated to be twice the standard deviation derived from the linear least-squares fit plus 2% of γ_0 .

The case of the N_2 -induced broadening was first considered for the purpose of comparison, since it was recently measured for the same rovibrational band (14) with an estimated relative error of 5%: as can be seen from Table 1, we obtained good agreement with these values, generally better than 5%, so we estimate that a conservative reliability in our broadening measurements should be about 5%.

Our results of self-broadening parameters are reported in Table 1 and compared in Fig. 1 to those published previously for R branches of other rovibrational bands (9-11) and for l -doubling (12, 13) and rotational transitions (1, 3). The general trend of our results at high m values shows that the vibrational dependence of self-relaxation should be small, even in the case of an anharmonic band such as $5\nu_1$ (10).

H_2 -induced relaxation has not been considered previously for rovibrational bands. Our results, obtained for high m values and reported in Table 1, are plotted in Fig. 2 along with results previously published for l -doubling (12, 13) and rotational lines (1-3); this shows that the H_2 -induced broadening is slowly decreasing with increasing m values, inasmuch as vibrational effects remain negligible.

Finally, the Ar-induced broadening parameters have also been studied for a few lines; the results are also in good agreement with those published in Ref. (16).

For the sake of completeness, some comments should be made about the fitting of lines. We generally used the Voigt

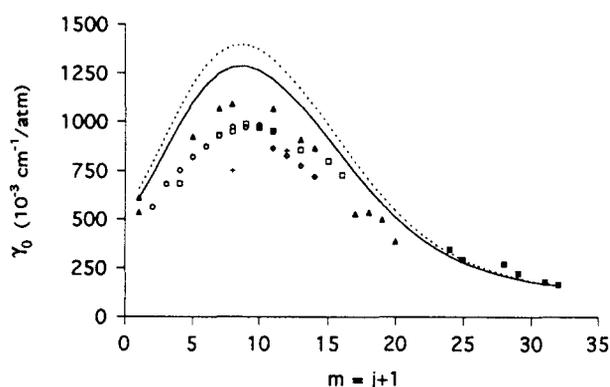


FIG. 1. Self-induced broadening of HCN at room temperature. The experimental broadening parameter γ_0 (in $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) is reported versus m for rovibrational transitions {■ R branch of the ν_2 band (this work), □ $2\nu_1$ overtone band (9), ○ R branches of the $\nu_1 + \nu_2$ combination band (11), △ R branch of the $5\nu_1$ overtone band (10)}, for l -doubling transitions {+, ◇ ν_2 state (12, 13)}, and for rotational transitions {▲ ground state (1, 3)}. Calculated results obtained from the ATC (---) and the RB (—) formalisms.

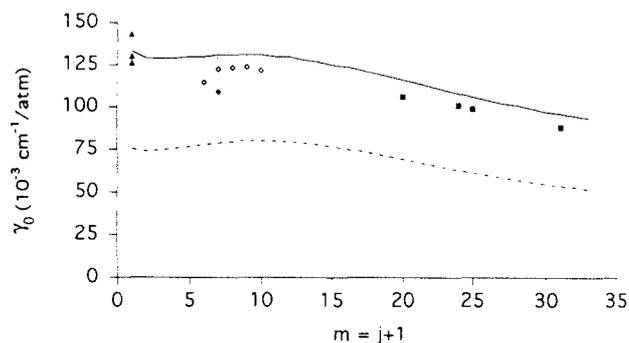


FIG. 2. H_2 -induced broadening of HCN at room temperature. The experimental broadening parameter γ_0 (in $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) is reported versus m for rovibrational transitions {■ R branch of the ν_2 band (this work)}, for l -doubling transitions {◆, ◇ ν_2 state (12, 13)}, and for rotational transitions {▲ ground state ($J-3$)}. Calculated results obtained from the RB formalism including electrostatic and atom-atom interactions (—), and electrostatic interactions only (---).

profile, which implies that correlations between molecular velocities and relaxation were neglected. However, in the case of perturbers, such as HCN, N_2 , and Ar, whose masses are similar to those of the absorbing molecules, residuals of line fits exhibit the characteristic feature of a small line narrowing (22). This can be attributed either to velocity-changing collisions or to speed dependence of collisional relaxation; the corresponding lineshapes are the Galatry profile (23) or the speed-dependent Voigt profile (24), respectively. More probably, the actual lineshape results from a combination of both processes, which occur simultaneously (25, 26). It has been shown that, inasmuch as the line narrowing is small, these various lineshapes are similar at the lowest order with a suitable correspondance of parameters (26); thus it seems impossible, from the inspection of experimental signals only, to discriminate between these two effects—velocity-changing collisions and speed dependence of relaxation.

As a consequence, we have fitted some lines using the Galatry profile (23), which leads to the following results: (i) by comparison with the Voigt profile model, modifications in broadening parameters γ_0 are not significant, since they are smaller than the standard deviations derived from the fits; (ii) narrowing parameters β are in agreement with previously observed values. As an example, we get for the case of the $R(24)$ transition (all units are in $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, uncertainties refer to one standard deviation) $\beta = 71 \pm 10$ for N_2 -induced collisions, and 17 ± 3 for Ar-induced collisions; these results compare to the values 66 (N_2 -perturber) and 30 (Ar-perturber) obtained for low m values in the ν_1 band (5), and to the value 25 (Ar-perturber) obtained in the ν_2 band (16); (iii) last, as in previous experiments (5, 16), no m -dependence of the narrowing parameter β has been displayed, which indicates that velocity-changing collisions should be dominant in the line narrowing process induced by N_2 and Ar.

III. MEASUREMENT OF PRESSURE INDUCED LINESHIFTS OF HCN

Lineshift measurements were done with the method presented in Ref. (19). With this technique, the diode laser is

frequency stabilized on the top of the line under study, so the lineshift parameter δ_0 is simply deduced by monitoring the laser frequency versus the gas pressure, which can be done by using the same molecular line as a frequency discriminator. The main advantages of such a technique are the strong sensitivity achieved, which allows measurements at low pressures, and the quite good stability of the frequency reference.

For this purpose, the laser is frequency modulated at a 20 kHz frequency and part of the infrared power is sent through a first cell filled with the active gas. After detection and demodulation, the resulting signal is sent back to the laser power supply to achieve laser frequency stabilization on top of the line. Laser frequency drifts related to pressure induced lineshifts are then monitored, thanks to a reference cell filled with the same active gas and set at a fixed pressure. After detection and demodulation, the resulting reference signal is proportional to the first derivative of the line shape versus the frequency: with typical operating conditions, this signal behaves linearly on a 20 MHz interval around the line center (19). The calibration of this reference signal is performed separately by recording the reference cell response versus the laser frequency. Its accuracy, better than 5%, was checked by recording the calibration signal twice, before and after the shift measurements themselves.

Lineshifts in the R branch of the ν_2 band of HCN have been measured at room temperature for m values ranging

TABLE 2
Self-, H_2 -, and He-Lineshift Parameters δ_0 (in $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) Measured in the R Branch of the ν_2 Band of HCN at Room Temperature

m	HCN-HCN	HCN- H_2	HCN-He
	this work	this work	this work
9	63 (15)		
10	41 (18)		
15		2.5 (7)	
18	-37 (8)		
20	-44 (10)		
21	-42 (8)		
22	-34 (8)	2.2 (7)	1.6 (5)
25	-34 (8)	2.6 (7)	
26	-38 (8)		
29	-23 (5)		
31	-22 (5)	2.5 (10)	2.4 (12)

Note. Errors in parentheses refer to the last digits quoted (see text).

from 9 to 31; however, lines with m values in the 11 to 17 interval were disregarded because of their too large absorption intensities. Resulting lineshift parameters δ_0 are reported in Table 2. Conservative experimental errors were estimated to be twice the standard deviation, derived from the linear least-squares fit plus 5% of δ_0 .

Our results for self-induced lineshifts are compared in Fig. 3 with values published previously for l -doubling transitions of the ν_2 state (17) and for the $J = 1-0$ millimeter line (3). As predicted for rotational transitions or for R branches in the case of strong dipolar interactions (27), the lineshifts are positive for low m values and negative at high m . This behavior was actually observed in fundamental bands of HF and HCl (28). A similar tendency was also reported in the case of the $\nu_2 + 5\nu_1$ band of HCN (10), with quite large negative shift values at high m that could be explained by the negative vibrational dependence of lineshifts, which is strongly enhanced for the R branch of such an anharmonic band.

Some lineshifts were also measured for high m values using H_2 and He as buffer gases: observed shifts (see Table 2) are positive and, as expected, much weaker than self-induced lineshifts.

IV. THEORETICAL CALCULATIONS OF OBSERVED BROADENINGS AND SHIFTS

The collisional broadening induced by N_2 and Ar in the ν_2 band of HCN has been extensively studied theoretically (14–16), so we restrict this paper to the cases of self- and H_2 -induced relaxation.

1. Self-Broadening Calculations

The large self-broadened widths observed for HCN lines originate from the long range interactions involved. Taking

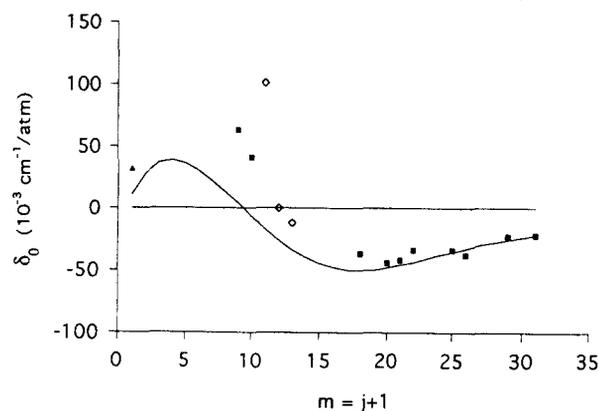


FIG. 3. Self-induced lineshift of HCN at room temperature. The experimental lineshift parameter δ_0 (in $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) is reported versus m for rovibrational transitions {■ R branch of the ν_2 band (this work)}, for l -doubling transitions {◇ ν_2 state (17)} and for rotational transitions {▲ ground state (3)}. Calculated results obtained from the RB formalism (—).

TABLE 3
Molecular Parameters Used in the Calculations

	B_0 (cm^{-1})	D_0 (cm^{-1})	B_2^e (cm^{-1})	μ_{000} (D)	μ_{010} (D)	Q (D.Å)	ϵ/k (K)	σ (Å)	γ_1
HCN	1.4782196 (a)	$2.9056 \cdot 10^{-6}$ (a)	1.4780254 (a)	2.963 (b)	2.915 (b)	3.10 (c)	81.31 (d)	3.918 (d)	0.257 (c)
H_2	59.3345 (e)	$4.5651 \cdot 10^{-2}$ (e)				0.613 (f)			

^a Ref. (29).

^b Ref. (30).

^c Ref. (31).

^d Ref. (15).

^e Ref. (32).

^f Ref. (33).

into account the very large dipole moment of HCN (≈ 3 D), it is reasonable to deduce the collisional relaxation parameters mainly from electrostatic interactions. We have thus considered for the anisotropic part of the potential the major electrostatic contributions as well as a dispersion contribution according to (14),

$$V_{\text{aniso}} = V_{\mu_1\mu_2} + V_{\mu_1Q_2} + V_{Q_1\mu_2} + V_{Q_1Q_2} - 4\epsilon\gamma_1 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 P_2(\cos\theta), \quad [1]$$

where μ and Q are the dipole and quadrupole moments of the collisional partners (the index 1 refers to the absorber and 2 to the perturber), γ_1 is the polarizability anisotropy of HCN, ϵ and σ are the Lennard–Jones (LJ) parameters of the isotropic potential, P_2 is a second-order Legendre polynomial, r is the intermolecular distance, and θ is the angle between the molecular axis of molecule 1 and the intermolecular axis. All the values of the molecular constants used in the calculations are given in Table 3. It should be noted that the dipole moments of HCN in the initial ground state and final ν_2 state are slightly different. The dispersion contribution to the broadening is quite negligible except at low m values.

In view of the predominant long range interactions of the potential, a first calculation was done with the Anderson–Tsao–Curnutte (ATC) formalism (34), which considers straight-path trajectories with constant velocities. The resulting broadening parameters are shown in Fig. 1 along with the experimental data. The m -behavior of relaxation displays good agreement between experimental and theoretical values, and exhibits a maximum for $m_{\text{max}} \approx 10$ which corresponds to the maximum of the Maxwell–Boltzman population distribution (35).

However, the calculated broadenings are much too large. Thus, another calculation was done with the Robert–Bo-

namy (RB) formalism (20), which considers more realistic molecular trajectories. These trajectories are governed by the isotropic part of the interaction potential, taken as the usual 6–12 LJ, potential whose parameters are given in Table 3. The calculation was done with consideration of the same anisotropic potential defined by Eq. [1] and the corresponding results are displayed in Fig. 1. Although a better agreement has been obtained with observed relaxation parameters, theoretical values are still too large by 20% for $m \approx 10$. Such an effect is generally observed for self-broadening of strongly polar and/or quadrupolar molecules, such as OCS (36) or CH₃CN (37). A similar behavior, previously observed with the strongly polar LiH–HCN system (38), was attributed to the breakdown of the Born approximation used in the second order development of the differential cross section $S(b)$.

2. Self-Induced Lineshift Calculations

Pressure-induced lineshift parameters δ_0 are related to the imaginary part $S^s(b)$ of the differential cross section by

$$\delta_0 = \frac{n_2 \bar{v}}{2\pi c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^\infty 2\pi b S^s(b) db, \quad [2]$$

where \bar{v} is the mean relative collision speed, n_2 the number density of the perturbing gas, b the impact parameter, and ρ_{J_2} the Boltzmann factor of the ($\nu_2 = 0, J_2$) state of the perturbing molecule. The differential shifting cross section $S^s(b)$ is given from the RB formalism (20) by

$$S^s(b) = \exp[-\text{Re}\{S_2^{\text{aniso}}(b)\}] \cdot \sin[\text{Im}\{S_2^{\text{aniso}}(b)\} + S_1^{\text{iso}}(b)], \quad [3]$$

where $\text{Re}\{S_2^{\text{aniso}}\}$, derived from the anisotropic part V_{aniso} of the potential, represents the second-order terms of the perturbation development of $S(b)$ in the ATC formalism ($S_{2,i}^{\text{outer}} + S_{2,f}^{\text{outer}} + S_2^{\text{middle}}$); $\text{Im}\{S_2^{\text{aniso}}\}$ is purely rotational and is related to the noncommutative character of V_{aniso} at different times (27); and S_1^{iso} is a vibrational phase shift defined from the difference of the isotropic part of the potential V_{iso} in the initial and final states of the transition. V_{iso} is in first approximation proportional to the polarisability of HCN whose vibrational dependence has not been studied so far, to our knowledge. The calculations have been performed by using the interaction potential defined by Eq. [1]. The vibrational dependence of V_{iso} was first neglected and only second-order contributions arising from V_{aniso} have been taken into account.

The results are compared to experimental data in Fig. 3. A good agreement is obtained, especially for high m values which exhibit negative lineshifts. The sign change in δ_0 occurring in the vicinity of m_{max} is qualitatively reproduced, but some discrepancies still remain at low m values. No significant improvements (22) were obtained with the introduction of the first order contribution S_1^{iso} from a realistic

TABLE 4
Atom–Atom Parameters, Intramolecular Distances r_{1i} and r_{2j} , and Lennard–Jones (6- n) Parameters Fitting $U_{000}(r)$ for HCN–H₂ Interactions

ϵ_{ij} (*) (10 ⁻¹² erg. Å ⁶)	d_{ij} (*) (10 ⁻⁹ erg. Å ¹²)	ϵ/k (K)	σ (Å)	n	r_{1i}, r_{2j} (Å)
$\epsilon_{\text{H-H}}=2.316$	$d_{\text{H-H}}=0.8632$	48.762	3.450	15.0	$ r_{1\text{H}} =1.6236$
$\epsilon_{\text{C-H}}=9.303$	$d_{\text{C-H}}=8.484$				$ r_{1\text{C}} =0.5581$
$\epsilon_{\text{N-H}}=8.012$	$d_{\text{N-H}}=5.683$				$ r_{1\text{N}} =0.5952$
					$ r_{2\text{H}} =0.3754$

* Computed from Ref. (39).

vibrational dependence of the polarizability, so the deviation may be explained by the neglect of higher-order terms in the development of the differential cross section.

3. H₂-Broadening Calculations

In the case of HCN–H₂ collisions, the weaker line broadenings observed result from the greater importance of short-range interactions. In addition to the electrostatic interactions, the short-range interactions were taken into account through the atom–atom model, such that

$$V_{\text{T}} = V_{\mu_1 Q_2} + V_{Q_1 Q_2} + \sum_{ij} 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad [4]$$

where ϵ_{ij} and σ_{ij} are parameters describing the interaction of the i th atom of HCN with the j th atom of H₂, and r_{ij} is the distance between these atoms. By expanding r_{ij} in power series of the intermolecular distance r , the atom–atom potential can be expressed in terms of the intramolecular distances r_{1i} of HCN, r_{2j} of H₂, and the spherical harmonics Y_l^m belonging to each molecule (20). The atomic pair energy parameters $e_{ij} = 4 \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6$ and $d_{ij} = e_{ij} \sigma_{ij}^6$ for H–C and H–N are calculated from ϵ_{ij} and σ_{ij} with $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2}$ and $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$. The LJ parameters for H–H, C–C, and N–N are taken from Ref. (39) and correspond to the results obtained for site–site potentials of H₂, CO, and N₂, respectively. The isotropic potential $U_{000}(r)$ (20) used in the trajectory model may be well represented by a 6- n LJ potential. The molecular parameters $B_0, D_0, \mu,$ and Q used for H₂ and HCN are given in Table 3. The atom–atom parameters, the intramolecular distances r_{1i}, r_{2j} , and the LJ parameters ϵ, σ, n fitting $U_{000}(r)$ are given in Table 4.

The theoretical results are shown in Fig. 2 along with the experimental data. An agreement better than 10% is obtained and the m -behavior of the broadening parameters is very well reproduced. Let us note that if only electrostatic interac-

tions are considered, the same behavior is obtained but with values smaller by ≈ 25 – 35% .

V. CONCLUSION

We have presented an experimental and theoretical study of collisional relaxation in the ν_2 band of HCN. For pure HCN collisions, the experimental broadening is in good agreement with the results obtained for other vibrational bands, which indicates that vibrational effects should be small. Some lineshifts in the R branch have been measured: the results are theoretically well explained at high m values, but others measurements and more refined calculations are still needed at low m . Last, the H_2 -induced broadening has been considered for the first time in rovibrational bands: by comparison with microwave observations, the vibrational dependence is small and the weak m -dependence is well reproduced by theoretical calculations.

ACKNOWLEDGMENTS

This study has been supported in part by the INSU (Programme National de Planétologie). The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Région Nord-Pas de Calais, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, and the Fond Européen de Développement Régional. The authors thank F. Raynaud and L. Paccou for experimental assistance and B. Pouilly for a helpful discussion.

REFERENCES

1. R. B. Nerf, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 479–480 (1975).
2. F. Rohart, D. Derozier, and J. Legrand, *J. Chem. Phys.* **87**, 5794–5803 (1987).
3. F. Kaghat, Thèse de Doctorat. Université de Lille I, 1995.
4. M. Sergent-Rozey, Nguyen-Van-Thanh, I. Rossi, and J. P. Bouanich, *J. Mol. Spectrosc.* **142**, 182–190 (1990).
5. P. L. Varghese and R. K. Hanson, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **31**, 545–559 (1984).
6. M. A. H. Smith, G. A. Harvey, G. L. Pellett, A. Goldman, and D. J. Richardson, *J. Mol. Spectrosc.* **105**, 105–112 (1984).
7. R. J. Thibault, A. G. Maki, and E. K. Plyler, *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 1255–1258 (1963).
8. A. Y. Chang and R. K. Hanson, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **33**, 213–217 (1985).
9. M. T. Pigott and D. H. Rank, *J. Chem. Phys.* **26**, 384–391 (1957).
10. A. M. Smith, K. K. Lehmann, and W. Klempner, *J. Chem. Phys.* **85**, 4958–4965 (1986).
11. A. S. Pine, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **50**, 149–166 (1993).
12. M. Charron, T. G. Anderson, and J. I. Steinfeld, *J. Chem. Phys.* **73**, 1494–1497 (1980).
13. S. C. Mehrotra, H. Mäder, J. P. M. De Vreede, and H. A. Dijkerman, *Chem. Phys.* **93**, 115–125 (1985).
14. C. Schmidt, D. Lambot, J. Walrand, G. Blanquet, and J. P. Bouanich, *J. Mol. Spectrosc.* **151**, 292–302 (1992).
15. C. Schmidt, J. C. Populaire, J. Walrand, G. Blanquet, and J. P. Bouanich, *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 423–432 (1993).
16. J. P. Bouanich, G. Blanquet, and J. Walrand, *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 532–539 (1995).
17. J. P. M. De Vreede, S. C. Mehrotra, A. Tal, and H. A. Dijkerman, in "Seventh Colloquium on High Molecular Resolution Spectroscopy, Reading, 1981."
18. V. Lemaire, B. Lemoine, and F. Rohart, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 253–263 (1993).
19. F. Raynaud, B. Lemoine, and F. Rohart, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 584–592 (1994).
20. D. Robert and J. Bonamy, *J. Phys. (Paris)* **40**, 923–943 (1979).
21. A. C. Legon, D. J. Millen, and S. C. Rogers, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **370**, 213–237 (1980).
22. V. Lemaire, Thèse de Doctorat. Université de Lille I, 1995.
23. L. Galatry, *Phys. Rev.* **122**, 1218–1223 (1961).
24. P. R. Berman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **12**, 1331–1342 (1972).
25. J. P. Looney, Ph.D. Thesis. Pennsylvania State University, Philadelphia, 1987.
26. F. Rohart, H. Mäder, and H. W. Nicolaisen, *J. Chem. Phys.* **101**, 6475–6486 (1994).
27. C. Boulet, D. Robert, and L. Galatry, *J. Chem. Phys.* **65**, 5302–5314 (1976).
28. A. S. Pine and A. Fried, *J. Mol. Spectrosc.* **114**, 148–162 (1985).
29. J. Hietanen, K. Jolma, and V. M. Horneman, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 272–274 (1988).
30. U. G. Jørgensen, J. Almlöf, B. Gustafsson, M. Larsson, and P. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **83**, 3034–3040 (1985).
31. C. G. Gray and K. E. Gubbins, "Theory of Molecular Fluids. Vol. 1. Fundamentals." Oxford Univ. Press (Clarendon), London/New York, 1984.
32. S. L. Bragg, J. W. Brault, and W. H. Smith, *Astrophys. J.* **263**, 999–1004 (1982).
33. J. Komasa and A. J. Thakkar, *Mol. Phys.* **78**, 1039–1046 (1993).
34. C. J. Tsao and B. Curnutte, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2**, 41–91 (1962).
35. M. Giraud, D. Robert, and L. Galatry, *C. R. Acad. Sci. Paris* **272**, 1252–1255 (1971).
36. J. P. Bouanich and G. Blanquet, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **40**, 205–220 (1988).
37. G. Buffa, O. Tarrini, P. De Natale, M. Inguscio, F. S. Pavone, M. Prevedelli, K. M. Evenson, L. R. Zink, and G. W. Schwaab, *Phys. Rev. A* **45**, 6443–6450 (1992).
38. J. Dagdigian and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **72**, 6513–6520 (1980).
39. J. P. Bouanich, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **47**, 243–250 (1992).



A high precision technique for pressure lineshift measurements: application to NH_3 and HCN

F. Raynaud, A. Babay, V. Lemaire*, B. Lemoine, F. Rohart

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au CNRS, Université de Lille I, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Accepted 23 October 1995

Abstract

High precision pressure-induced lineshifts have been measured by a technique involving an infrared diode laser which is frequency stabilized on the absorption peak of the molecular line under study. The corresponding frequency shifts of the stabilized laser are discriminated by means of a reference absorbing cell filled with the same active gas set at a fixed pressure. This avoids any reference to absolute or secondary frequency standards and allows a very high sensitivity for the determination of small lineshift parameters (down to 10 kHz Torr^{-1} with a 10 Torr explored pressure range). As an application, H_2 , He and self-induced lineshifts of the ν_2 and $(2\nu_2 - \nu_2)$ band of NH_3 and of the ν_2 band of HCN have been determined.

Keywords: Ammonia; Cyanhydric acid; Diode laser; Infrared; Lineshift measurements

1. Introduction

Spectroscopy is devoted to the fundamental analysis of molecular structures and intermolecular interactions. It is also a major tool for monitoring molecular species in atmospheres. Such studies then require a good knowledge of line parameters, such as absorption frequencies and intensities, lineshapes, pressure induced broadenings and shifts. Among these quantities, pressure-induced lineshifts provide useful and critical information in order to check the consistency of molecular collision theories, but these shifts can be very weak at the scale of linewidths so their

experimental determination remains difficult because precise and stable frequency references are needed.

Pressure-induced lineshifts are generally measured along with line broadenings. If we restrict to the infrared range, several experiments use Fourier transform spectrometers: a reliable wavenumber calibration is achieved via distinct spectra recorded under low gas pressure [1] or via the simultaneous recording of the line positions of a reference gas [2–5]. Other experiments use tunable diode laser spectrometers which are frequency stabilized on a tunable Fabry–Pérot cavity [6,7]: the frequency scale is then provided by a He–Ne laser fringe system obtained from the same cavity. Using pressures up to 1 atm or more, lineshifts as low as 10 kHz Torr^{-1} (0.25×10^{-3}

* Corresponding author.

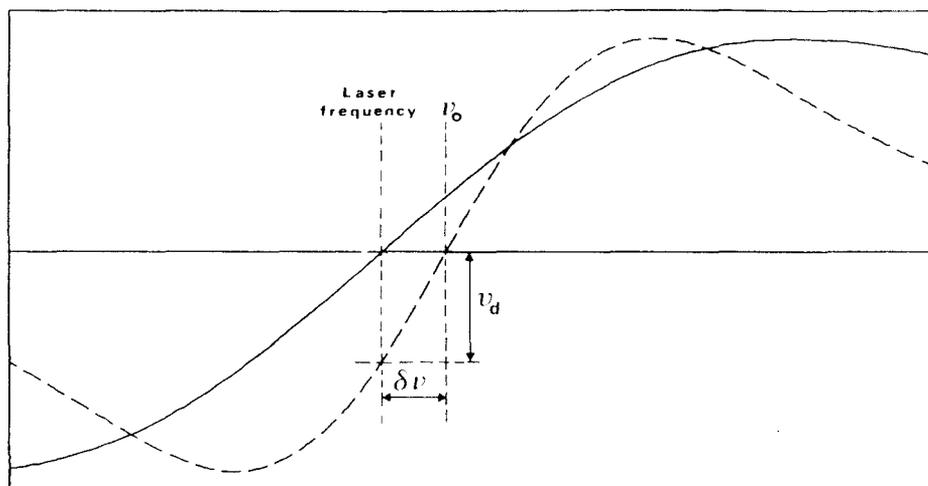


Fig. 1. Principle of pressure-induced lineshift measurements. The full curve is the first derivative vs. the frequency of the pressure shifted line on top of which the laser is frequency stabilized. The dotted curve is the corresponding derivative of the active gas calibration line of fixed frequency ν_0 . The ν_d signal allows one to monitor the pressure-induced frequency shift via the frequency displacement $\delta\nu$.

$\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$) have been observed with these experiments [1].

For the measurements of lineshift parameters, we have developed [8] a novel technique in which the tunable diode laser used is frequency stabilized onto the absorption peak of the line under study: when changing the gas pressure, the induced lineshift entails in turn a shift of the frequency of the stabilized laser. These laser frequency shifts are then monitored thanks to a reference absorbing cell, filled with the same active gas set at a fixed pressure, which acts as a frequency discriminator. To be more explicit, the principle of measurements is illustrated in Fig. 1. The frequency stabilization of the laser on the top of the line was performed via a regular first derivative stabilization procedure [9]: it involved a frequency modulation of the laser and the error (feedback) signal was obtained by a synchronous demodulation of the signal transmitted through the measurement cell. The modulation frequency was chosen well beyond the cut-off frequency of the feedback loop, so the synchronous demodulation of the signal transmitted through the reference cell led to the first derivative of the reference lineshape, that is, to a response which remained linear vs. the frequency in a several MHz fre-

quency intervals apart from the top of the line. Once the reference cell signal had been calibrated vs. the laser frequency, the pressure-induced lineshift parameter C_s was deduced from the behavior of the reference cell signal vs. the measurement cell pressure.

2. Experimental set-up and operation

The measurements were performed with the experimental arrangement of Fig. 2. The diode laser, mounted in a commercial Spectra Physics head and cooled to 15 K by a closed cycle compressor, operated in the 8–14 μm range. The emission mode was selected by a monochromator and the resulting beam was divided in two parts: the first beam was sent into the measurement cell made of a 0.5 m long stainless steel tube and connected to the gas handling system; the second beam was sent into the reference cell, made of a 0.2 m long Pyrex[®] tube and filled with pure active gas set at a fixed pressure. Both cells were closed with slightly wedge shaped or tilted ZnSe windows to avoid interference fringes. In the measurement cell, pressures, up to 50 Torr, were determined with an absolute capacitance gauge calibrated to better than 1%.

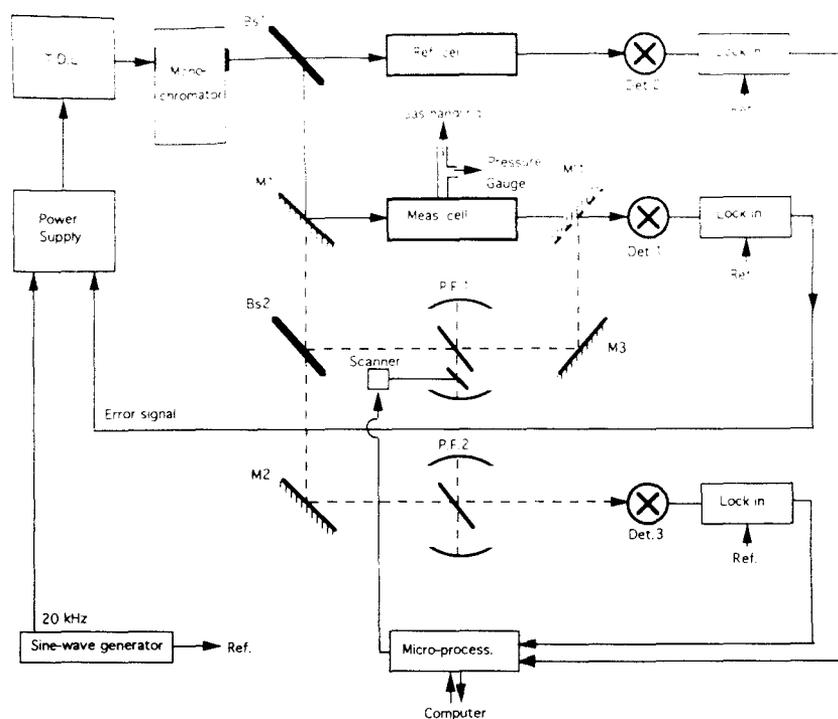


Fig. 2. Experimental set-up used for pressure-induced lineshift measurements. TDL: tunable diode laser; Bs1 and Bs2: beam splitters; Det. 1, Det. 2 and Det. 3: HgCdTe detectors; M1, M'1, M2 and M3: mirrors; PF1: tunable Fabry-Pérot interferometer; PF2: Fabry-Pérot étalon. Dotted lines correspond to the calibration step, M1 mirror being set in M'1.

The laser was frequency stabilized on the absorption peak of the studied absorption line in the following way. Its emission was frequency modulated by a 20 kHz sine wave via the external input of the laser power supply and the signal corresponding to the measurement cell was demodulated by a lock-in amplifier: it gave the feedback signal which was added to the modulation sine wave to achieve the laser frequency stabilization. With this arrangement, the cut-off frequency of the closed feedback loop was checked to remain below 1 kHz [10], that is much smaller than the 20 kHz modulation frequency. The mean frequency of the laser, slaved to the absorption peak of the pressure shifted line, was then monitored by measuring the mean value of the demodulated signal issued from the reference cell detector.

The calibration of the reference cell signal was obtained by recording the reference line derivative vs. the frequency, using the same conditions for the laser frequency modulation as those used dur-

ing lineshift measurements. This was achieved in the following way: the laser radiation was switched from the measurement cell to a custom build confocal Fabry-Pérot interferometer internally coupled by a beam splitter and the corresponding signal was demodulated and used for the stabilization of the laser frequency on a fringe peak. The frequency of the stabilized laser was then swept by scanning the optical length of the interferometer using a rotating KBr plate set at the Brewster angle in the beam axis. Another beam splitter sent a part of the radiation through another confocal Fabry-Pérot étalon which gave an accurate wavelength scale. Finally, the demodulated signal related to the reference cell was recorded vs. the frequency by an HP-9000 computer via a microprocessor system.

Typical conditions involved a reference linewidth of about 60 MHz with a modulation amplitude in the 20–30 MHz range. With such values, the calibration signal remained linear to

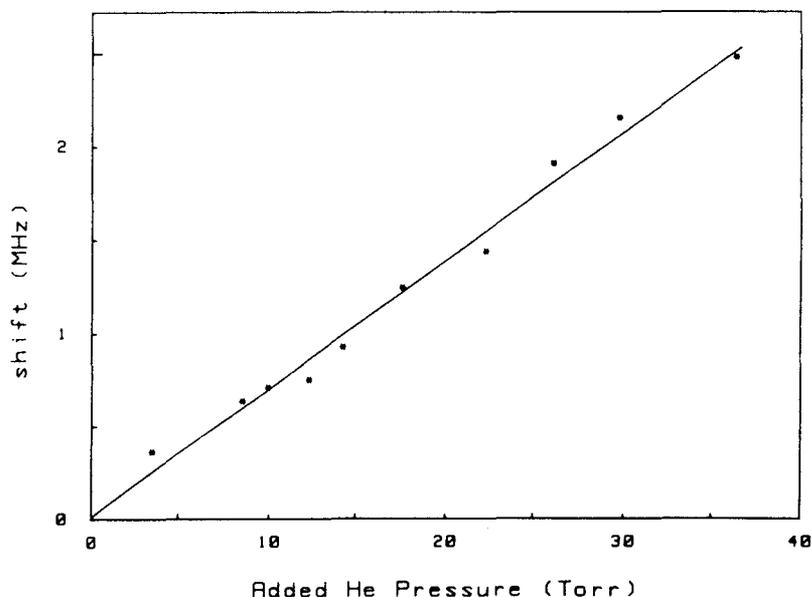


Fig. 3. Pressure-induced lineshifts observed on the R(21) line of HCN induced by collisions with He. The initial active gas pressure was 0.2 Torr: indicated pressures and frequency shifts are the differences from this initial measurement. Pressure-induced lineshift parameter C_2 : 68.1(21) kHz Torr⁻¹.

within 2% over 15 MHz from the line center. The quality of the laser diode used, and thus the remaining instabilities of the frequency locked laser, governed the achieved sensitivity of the system: in the best conditions, laser frequency shifts as low as 10 kHz have been observed [8].

As an example, Fig. 3 presents the determination of the pressure lineshift induced by He on the R(21) line of the ν_2 band of HCN at 12.9 μm . The initial HCN gas pressure of the measurement cell was about 0.2 Torr, a sufficient value to achieve the laser stabilization on the peak of the absorption line, and the corresponding reference cell signal was taken as an origin of pressure-induced frequency shifts. Then, about 10 measurements were done with increasing He pressures up to about 40 Torr: as plotted in Fig. 3, lineshifts exhibit a good linearity vs. the pressure with a standard deviation of the slope in the 3% range. In this experiment, the calibration cell was filled with a 2–3 Torr HCN pressure and the calibration factor of the reference cell signal was determined before and after the measurements of the pressure-induced shifts: this checked the experiment stability which was estimated to about 5% at

a 1 h scale, whereas only 10–20 min were required for the shift measurements themselves. For consistency, each lineshift determination was performed with two different experiments at least.

3. Experimental results

3.1. Ammonia

This experimental set-up was used for the study of pressure-induced lineshifts of some rovibrational transitions of the ν_2 and $(2\nu_2 - \nu_2)$ bands of NH_3 in the 10.5–11 μm range. Buffer gases were NH_3 for the sake of comparison with previous works, and H_2 and He for applications to atmospheric studies of giant planets. Gas samples, purchased from Prodair and Air Liquide, has claimed purities better than 99.9%. (Let us note that the gauge used bounded the explored pressure range to 10 Torr in this experiment.)

The results obtained for the pressure-induced shifts are collected in Table 1 along with those previously measured or calculated by other groups [11,12]. A good agreement is obtained with previ-

Table 1
Pressure-induced lineshifts of rovibrational transitions of the ν_2 and $(2\nu_2 - \nu_2)$ bands of $^{14}\text{NH}_3$ ammonia

Transition	ν_0^a	Buffer gases				
		NH_3			H_2	He
		Observed this work	Observed ^b	Calculated ^b	Observed this work	Observed this work
2sP(2,1)	909.194	-0.87(2)	≈ 0	-0.2	0.121(7)	-0.047(3)
2sP(3,0)	887.198		≈ 0	0.0	0.043(3)	0.009(2)
2sP(3,1)	887.636	0.66(3)	≈ 0	0.4	0.130(8)	0.012(2)
2sP(3,2)	888.959	1.63(4)	2.0	2.2	0.107(5)	
2sQ(1,1)	949.446	3.00(8)	>0	2.7	0.151(5)	
2sQ(4,4)	949.550	3.77(9)	2.3	3.3	0.417(15)	
2sQ(6,6)	950.469	3.56(8)	3.0	3.3	0.422(15)	
2sQ(7,6)	945.176	3.19(4)	>0	3.0	0.311(7)	
1aP(2,0)	892.1566	-1.2(1)	-2.0	-2.4	0.18(3)	
1aP(2,0) ^d	888.3176	-1.88(4)	-1.7	-2.3	0.163(7)	0.057(3)
1aP(2,1)	891.8819	-1.7(2)	<0	-1.5	0.12(2)	

^a In MHz Torr^{-1} . Errors in parentheses refer to the last digits quoted. ^b Line wavenumbers ν_0 (in cm^{-1}) are taken from G. Guelachvili and K.N. Rao, Handbook of Infrared Standards, Academic Press, San Diego, 1986. ^c ν_2 band, see Ref [11]; $(2\nu_2 - \nu_2)$ band, see Ref. [12]. For some lines, theoretical calculations are also discussed by G. Buffa and O. Tarrini, Appl. Opt., 28 (1989) 1800. ^d $^{15}\text{NH}_3$ isotopomer.

ous works, but the quite better sensitivity achieved with our technique must be emphasized. In the case of self-collisions, it has been possible to determine some small lineshifts previously unobservable. In cases of H_2 and He collisions, the small observed lineshifts clearly demonstrate the high sensitivity achieved. Lineshifts available for other NH_3 vibrational states [13,14] are not reported here because they have very different values, that originate from the dependence of shifts on vibrational quantum numbers [1,15].

3.2. Cyanhydric acid

The case of the ν_2 band of HCN in the 12.5–13.5 μm range was also considered because of its interest for planetary atmosphere studies. To our knowledge, no lineshift has been published for the infrared bands of this molecule. HCN samples were prepared from KCN [16] and the purity checked by low resolution Fourier transform spectroscopy was better than 98% [17], which allowed self-induced lineshift studies. Some H_2 - and He-induced lineshifts were also determined. Buffer gas pressures ranged up to 50 Torr with H_2

and He; they were limited to a few Torr with HCN because of the strong line intensities.

The results obtained for the pressure-induced lineshifts of HCN are collected in Table 2. For convenience, self-induced lineshift parameters are also plotted vs. m ($= J + 1$) in Fig. 4 along with the values previously published for the 1-doublet microwave lines [18]. In agreement with a theoretical analysis [15], lineshift parameters are positive for low J values; they become negative for high J values, the change of sign occurring for a J value corresponding roughly to the most populated rotational level.

4. Conclusion and discussion

It is interesting to emphasize the advantage of this technique in connection with the precision and the reliability actually obtained in the determination of pressure-induced lineshift parameters C_s .

As already quoted, the achieved sensitivity in lineshift determination strongly depends on the quality of the laser diode device used. Although

Table 2
Pressure-induced lineshifts of rovibrational transitions of the ν_2 band of HCN

Transition	ν_0^b	Buffer Gases		
		HCN	H ₂	He
		Observed this work	Observed this work	Observed this work
R(8)	738.562	2.48(21)		
R(9)	741.512	1.62(30)		
R(14)	756.241		0.098(11)	
R(17)	765.061	-1.46(30)		
R(19)	770.933	-1.73(17)		
R(20)	773.866	-1.65(12)		
R(21)	776.797	-1.34(13)	0.087(11)	0.063(8)
R(24)	785.578	-1.34(13)	0.102(11)	
R(25)	788.500	-1.50(14)		
R(28)	797.253	-0.91(9)		
R(30)	803.076	-0.87(9)	0.098(19)	0.095(21)

^a In MHz Torr⁻¹. Errors in parentheses refer to the last digits quoted. ^b Line wavenumbers ν_0 (in cm⁻¹) are taken from J. Hietanen and J. Kauppinen, J. Mol. Spectrosc. 42 (1988) 411.

the frequency stabilized laser suffered large frequency jumps related to the cold head compressor shocks [10], its mean frequency could be determined within a few 10 kHz. However, the actual uncertainties in the determination of lineshift parameters were closely related to the reference signal calibration and stability. Under our experimental conditions, wall gas adsorption was negligible after a 30 mn waiting period and the calibration factor then changed by only 3–4% h⁻¹; since the lineshift measurement step lasted 10–20 mn, the calibration uncertainty was esti-

mated to a few percent.

Small pressure-induced lineshift parameters in the 10 kHz range have been observed with a few 10 Torr buffer gas pressure only. At such low pressures, line broadenings remained small, which avoided the non-linear behavior of shifts related to line mixing effects appearing in case of closed lines [1]. However, the laser was stabilized on the peak of the studied absorption line which may not coincide with its center if the spectrometer transmission curve depended on the frequency; great care was given to the adjustment of optical beams, which made negligible this base line effect. This has been confirmed by the linear behavior of pressure-induced frequency shifts and by the experimental reproducibility.

Finally, our technique assumes that the studied line as well as the field power spectrum of the laser have a symmetric lineshape. From a detailed analysis of the laser frequency instabilities [10] as well as of absorption lineshapes [17], the laser power spectrum may be considered as symmetric. An asymmetry of the lineshape could originate from a speed dependence of pressure-induced lineshifts [19], an effect which results in an incorrect estimate of the lineshifts [20]. As a matter of fact, this effect cannot occur with buffer gases,

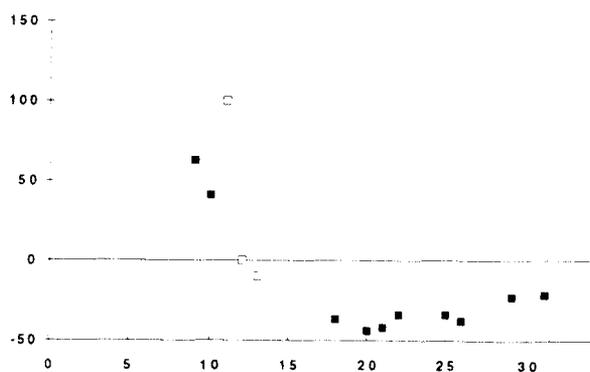


Fig. 4. Self-induced lineshift parameters measured for HCN. C_s values (in 10^{-3} cm⁻¹ atm⁻¹) are plotted vs. m for the ν_2 branch (■, this work) and for 1-doublet lines (□, Ref. [18]).

such as H₂ and He, which are much lighter than the active gas. For the case of self-induced lineshifts, numerical simulations showed that this error should remain less than 5% for the pressure range explored.

As a result of these possible systematic errors, and taking into account the experimental reproducibility, more conservative uncertainties have been estimated; they are reported in Tables 1 and 2.

In conclusion, we have presented a new experimental technique for the determination of pressure induced lineshifts. The frequency stabilisation of the laser on the peak of the studied line, combined with a reference cell acting as a frequency discriminator, leads to a simple experimental design and allows reliable and quite sensitive measurements.

Acknowledgements

This study has been supported in part by the INSU (Programme National de Planétologie).

References

- [1] F. Thibault, J. Boissoles, R. Le Doucen, J.P. Bouanich, Ph. Arcas and C. Boulet, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 4945.
- [2] A. Hamdouni, A. Barbe, J.-J. Plateaux, V. Langlois, V. Dana, J.-Y. Mandin and M. Badaoui, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 50 (1993) 247.
- [3] M.A.H. Smith, C.P. Rinsland, V. Malathy Devi and D.C. Benner, *Spectrochim. Acta Part A*, 48 (1992) 1257.
- [4] J.-Y. Mandin, V. Dana, M. Badaoui, A. Barbe, A. Hamdouni and J.-J. Plateaux, *J. Mol. Spectrosc.*, 164 (1994) 328.
- [5] V. Malathy Devi, D.C. Benner, C.P. Rinsland and M.A.H. Smith, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 48 (1992) 581.
- [6] H.-J. Clar, R. Schieder, G. Winnewisser and K.M.T. Yamada, *J. Mol. Struct.*, 190 (1988) 447.
- [7] N. Anselmi, K.M.T. Yamada, R. Schieder and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.*, 161 (1993) 284.
- [8] F. Raynaud, B. Lemoine and F. Rohart, *J. Mol. Spectrosc.*, 168 (1994) 584.
- [9] M. Reich, R. Schieder, H.J. Clar and G. Winnewisser, *Appl. Optics*, 25 (1986) 130.
- [10] V. Lemaire, B. Lemoine and F. Rohart, *J. Mol. Spectrosc.*, 161 (1993) 253.
- [11] G. Baldacchini, S. Marchetti, V. Montelatici, G. Buffa and O. Tarrini, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 5271.
- [12] G. Baldacchini, S. Marchetti, V. Montelatici, V. Sorge, G. Buffa and O. Tarrini, *J. Chem. Phys.*, 78 (1983) 665.
- [13] A.S. Pine, V.N. Markov, G. Buffa and O. Tarrini, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 50 (1993) 337.
- [14] S.P. Belov, V.P. Kazakov, A.F. Krupnov, V.N. Markov, A.A. Mel'nikov, V.A. Skvortsov and M.Yu. Tret'yakov, *J. Mol. Spectrosc.*, 94 (1982) 264.
- [15] C. Boulet, D. Robert and L. Galatry, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 5302.
- [16] A.C. Legon, D.J. Milen and S.C. Rogers, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 370 (1980) 213.
- [17] V. Lemaire, Thesis, Université de Lille I, 1995.
- [18] J.P.M. De Vreede, S.C. Mehrotra, A. Tal and H.A. Dijkerman, 7th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Reading, UK, 1981.
- [19] P.R. Berman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 12 (1972) 1331.
- [20] I. Shannon, M. Harris, D.R. McHugh and E.L. Lewis, *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, 19 (1986) 1409.

LINE FREQUENCY SHIFTING IN THE ν_5 BAND OF C_2H_2 A. BABAY,^a M. IBRAHIMI,^a V. LEMAIRE,^a B. LEMOINE,^a
F. ROHART^{a†} and J. P. BOUANICH^b^aLaboratoire de Spectroscopie Hertzienne[‡], Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille 1, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France and ^bLaboratoire de Physique Moléculaire et Applications[§], CNRS, Université de Paris-Sud, Bâtiment 350, 91405 Orsay Cedex, France

Abstract—The pressure induced line frequency shifts of C_2H_2 in the ν_5 band at 13.7 μm have been measured with N_2 , H_2 , Ar and He as buffer gases. The experiment used a diode laser which was frequency stabilized on the absorption peak of the studied line, and line shifts were determined by monitoring the laser frequency drifts vs the gas pressure. Comparisons have been made with calculated results based on a semi-classical model including adjustable potential parameters. © 1997 Elsevier Science Ltd

1. INTRODUCTION

Acetylene C_2H_2 has been revealed in the atmospheres of giant planets¹ and of Titan² by a prominent spectral feature at 13.7 μm characteristic of the ν_5 band and it has been shown that this trace constituent plays an important role in the chemistry of these atmospheres.³ This molecule is also an important minor species of the Earth's atmosphere, because of the large intensity of the ν_5 band which coincides with the maximum of the Earth's black body emission.⁴

In view of the importance of this molecular species, a lot of laboratory work has been devoted to the ν_5 band and especially the band intensity,^{5,6} and the line broadening induced by C_2H_2 itself⁷ or by foreign gases such as H_2 ,^{8,9,6} N_2 ,^{8,10,11,6} O_2 ,^{10,11} He,^{12,6} and Ar.⁶ A comprehensive bibliography of work dealing with other bands can be found in Ref.¹³. Line mixing effects have been also studied on the Q-branch of the $\nu_1 + \nu_5$ band at 2.44 μm at high pressures,¹³ and deviations from the usual Voigt profile have been observed for the ν_5 band using Kr as buffer gas.¹² However, no line frequency shift measurements have been published on this molecule, except few results dealing with the $\nu_1 + \nu_5$ band.¹³

In this paper, we present results on the line frequency shifts obtained in the R-branch of the ν_5 band of C_2H_2 for J values up to 34, and some results in the Q-branch. The buffer gases were chosen because of their interest (N_2 for the Titan and Earth atmospheres, H_2 for those of Jupiter and Saturn) or because of previous line broadening measurements (Ar and He). Measurements were carried out with a diode laser frequency stabilized on the absorption peak of the line under study. As already demonstrated,^{14,15} this technique gives high sensitivity to small line frequency shifts. Finally, measured line broadening and frequency shifting parameters have been compared with theoretical values calculated from the semi-classical formalism of Robert and Bonamy.¹⁶ Previously published experimental results on line broadenings are well explained using a Tipping–Herman intermolecular potential¹⁷ with adjustable parameters. The shifts are predominantly due to the vibrational dependence of the isotropic part of the potential which is not well known. Therefore we have considered different possible values for the vibrational dependence of the attractive and repulsive part of the isotropic potential.

[†]To whom all correspondence should be addressed.

[‡]Laboratoire associé au CNRS.

[§]Laboratoire associé aux Universités de Paris-Sud et Pierre-et-Marie-Curie.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The experimental technique used for the measurement of line frequency shifts has been described in details previously^{14,15} and we only recall the basic features which allow a high sensitivity. Its principle is based on the stabilization of the laser frequency on the absorption peak of the molecular line under study, so that pressure induced line frequency shifts are converted to laser frequency shifts. For this purpose, the tunable diode laser used (Laser Analytics) is frequency modulated at 20 kHz and the infrared power is divided into two parts:

1. A first beam is sent through the absorption cell filled with absorbing and added buffer gases, and the demodulated detected signal provides the feed back signal used for the laser stabilization;
2. The second beam is sent through a reference cell filled with the same absorbing gas set at *fixed* pressure conditions. This second cell is used as a frequency discriminator and, after demodulation, the corresponding detected signal is the frequency derivative of the reference line. For our experimental conditions, observed pressure induced lineshifts are small, so the laser frequency remains in the vicinity of the reference line center, that is in the linear part of the frequency discriminator response. Thus, this reference cell response is proportional to the pressure induced lineshifts which have been converted to laser frequency shifts.

With such a technique, the quality of the frequency reference allows a high sensitivity, so that experiments can be carried out with buffer gas pressures over a range of only a few tens of torr.¹⁴ At these low pressures, the line widths remain small, so possible residual base line curvatures play nearly no role, and overlapping effects are reduced for close lines. The difficulties related to an absolute frequency calibration are also avoided by the use of an absorption line as a frequency discriminator. However, this technique assumes that line shapes remain symmetrical as the pressure is increased, an assumption which seems to be valid since line frequency shift parameters δ_0 are at least 10–15 times smaller than line broadening parameters γ_0 for the considered buffer gases. Finally, the accuracy actually achieved is governed by the calibration of the frequency discriminator. This calibration was performed in a separate experiment by recording the reference cell response versus the laser frequency: this response was linear in the frequency range of interest and its slope was checked to be reproducible within 5% by recording the calibration signal twice, before and after the shift measurements themselves.

Line frequency shifts have been measured for the R-branch of the ν_5 band at 730 cm^{-1} of C_2H_2 in collision with N_2 , H_2 , Ar and He. A few measurements were also carried out on the Q-branch. Due to the high intensity of this band, the absorption cell length was limited to 4 cm for m values lower than 26 and was about 40 cm for the highest m values. An active gas pressure in the 0.1–1.5 torr range was sufficient to get an absorption of about 30–65% in the pure gas. Buffer gas pressures up to about 30–50 torr were used in most cases. R-branch lines are well separated from each other and generally from hot band or isotopomer lines, so their frequency shifts could be measured over a wide range of m -values. On the other hand, line overlapping in the Q-branch prevents considering lines with m values lower than 13.

The reference cell, about 22 cm long, was filled with the active gas at a pressure of a few 0.1 torr. In order to increase the stability of the reference signal against residual leaks, a small quantity of a buffer gas (about 10 torr) was added, so that the reference line had approximately 40% intensity and 60 MHz half width.

Absorption cell pressures were measured with a 0–100 torr MKS-Baratron gauge giving an experimental accuracy better than 1%. Buffer gases were purchased from L'Air Liquide and Prodair with a stated purity better than 99.95%. C_2H_2 , purchased from Prodair, had a purity (99.5%) sufficient enough for foreign gas relaxation studies. All experiments were carried out at room temperature between 290 and 295 K.

As an example we present in Fig. 1 the line frequency shift δ of the R(19) line of C_2H_2 in collision with N_2 , Ar, H_2 and He. Using the lowest pressure measurement as the origin, the variations of the reference cell signal (converted to frequency shifts δ) are plotted vs the added buffer gas pressure P_b . The observed slope, determined by linear least-squares fitting, gives the frequency shift parameter δ_0 ($\delta_0 = d\delta/dP_b$).

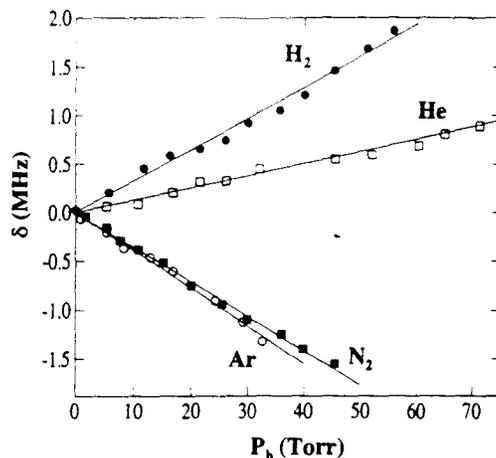


Fig. 1. Pressure induced frequency shifts observed for the R(19) line of C_2H_2 in collision with H_2 (●), He (□), N_2 (■) and Ar (○). Active gas pressures were maintained constant in a 0.15–0.20 torr range, and frequency shifts δ are plotted vs buffer gas pressures P_b . The frequency shift parameters δ_0 are respectively: 32(1), 13(1), –35(1) and –38(1) kHz/torr (1 kHz/torr = $25.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$).

All the line frequency shift measurements performed on the R-branch of the ν_5 band of C_2H_2 in collision with the diatomic molecules N_2 and H_2 , and with the atoms Ar and He are reported in Table 1. For consistency, line shift determinations were generally performed in at least two different experiments, so reported values result from a weighted mean of these determinations. Experimental uncertainties were conservatively estimated to be twice the standard deviation, derived from the linear least-squares fit, plus 5% of δ_0 . These results are also presented in Figs 2 and 3 as a function of m ($m = J + 1$ in the R-branch). With the buffer gases N_2 and Ar, line frequency shifts are negative, in contrast with previous observations on the $\nu_1 + \nu_5$ band,¹³ and a strong m dependence is observed at high m values. On the other hand, H_2 - and He-induced line frequency shifts are positive, rather small and independent on rotational levels within experimental uncertainties.

Results obtained on the Q-branch with the buffer gases N_2 and Ar are reported in Table 2. They are presented in Fig. 2 as a function of m ($m = J + 1/2$ in the Q-branch).† With the exception of two N_2 -perturbed lines, observed frequency shifts are similar for the Q- and R-branches. However, the few measurements available concern a limited range of m -values, so no m dependence can be displayed in this branch.

3. THEORETICAL CALCULATIONS

In the low pressure regime, i.e., in the case of non-overlapping lines, the collisional relaxation of C_2H_2 has been theoretically studied so far for line broadening only, with N_2 ¹¹ and H_2 ⁹ as perturbers. A good agreement with experimental observations has been obtained by using the Robert–Bonamy formalism¹⁶ and an atom–atom interaction potential. We have extended these calculations to the C_2H_2 line frequency shifts induced by collisions with N_2 , H_2 , Ar and He, by considering the simpler potential of Tipping–Herman¹⁷ represented by a Legendre polynomial for the non-electrostatic, anisotropic interactions. The potential used may be written as

$$V = V_{\text{iso}} + V_{\text{aniso}} = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] + 4\epsilon\left[R_2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - A_2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] P_2(\cos \theta) + V_{Q_1Q_2}, \quad (1)$$

where r is the intermolecular distance, and θ is the angle between the axis of the absorbing molecule and the intermolecular axis. The Lennard–Jones (LJ) parameters have been calculated from the usual combination rules $\epsilon = (\epsilon_1\epsilon_2)^{1/2}$ and $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$. The electrostatic contribution $V_{Q_1Q_2}$, which depends on the quadrupole Q_1 and Q_2 of the collisional partners, is of interest for diatomic perturbers only, whereas the first part of V_{aniso} accounts for short-range interactions.

†In a Q-branch, the relation $m = J + 1/2$ may be deduced for $J \geq 4$ from a semi-classical calculation of N_2 -broadening coefficients γ_0 in P-, Q- and R-branches of HCN.¹⁹

Table 1. Line frequency shifts measured for the R-branch of the ν_5 band of C_2H_2

J	ν_0^* (cm^{-1})	Buffer gases			
		N_2	H_2	Ar	He
		δ_o^{\ddagger} ($10^{-3} cm^{-1} atm$)	δ_o ($10^{-3} cm^{-1} atm$)	δ_o ($10^{-3} cm^{-1} atm$)	δ_o ($10^{-3} cm^{-1} atm$)
3	738.564	-0.74 (14)		-0.56 (8)	
7	747.963	-0.68 (14)			
9	752.658		+0.86 (15)		+0.33 (7)
10	755.005	-0.76 (8)	+1.01 (10)	-0.98 (12)	
13	762.040	-0.79 (9)	+0.48 (13)	-0.73 (8)	+0.30 (7)
14	764.382	-0.58 (7)	+1.29 (17)	-0.87 (8)	+0.46 (7)
18	773.744	-0.99 (10)	+0.66 (9)	-1.09 (10)	+0.58 (8)
19	776.081	-0.92 (8)	+0.83 (9)	-1.16 (9)	+0.30 (5)
21	780.753	-1.75 (20)		-1.67 (13)	
22	783.086	-1.22 (11)	+0.71 (9)	-1.34 (12)	+0.28 (7)
23	785.419	-1.93 (14)		-1.68 (17)	
24	787.750	-2.03 (20)			
25	790.080	-2.31 (22)		-1.83 (13)	+0.30 (7)
27	794.734	-2.18 (26)		-2.53 (30)	
28	797.059	-2.81 (24)		-2.10 (16)	
34	810.974	-2.34 (24)		-2.35 (25)	

*GEISA data bank (see Ref.¹⁸).[‡]Uncertainty given in parentheses refers to the last digits quoted (see text).

In this potential, $R_2 = A_2 \approx \gamma_1$, the polarizability anisotropy of the active molecule ($\gamma_1 \approx 0.18$ for C_2H_2 ²⁰). Here we have considered R_2 and A_2 as adjustable effective parameters.

The calculations are presented in details in Refs.²¹⁻²⁴ and only main features are briefly recalled here. The broadening and shifting parameters γ_0 and δ_0 are related to the real and imaginary parts of the differential cross section $\bar{S}(b)$ by

$$\gamma_0 + i \delta_0 = \frac{n_2 \bar{v}}{2\pi c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^\infty 2\pi b \bar{S}(b) db \quad (2)$$

where n_2 is the number density of the perturbing gas, \bar{v} is the mean relative velocity, b is the impact parameter, and ρ_{J_2} is the Boltzmann factor of the J_2 state of the perturbing molecule

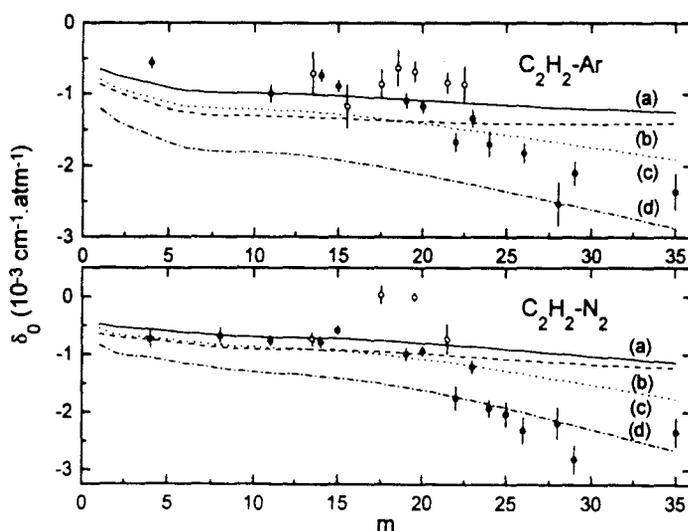


Fig. 2. Pressure induced line frequency shifting parameters δ_0 in the ν_5 band of C_2H_2 in collision with Ar (upper panel) and with N_2 (lower panel). Experimental values with error bars (\bullet R-branch, \circ Q-branch); theoretical calculations with: (a) — $\Delta\alpha/\alpha = 0.0010$, $y = 1.0$; (b) --- $\Delta\alpha/\alpha = 0.0015$, $y = 1.5$; (c) \cdots $\Delta\alpha/\alpha = 0.0010$, $y = 0.0$; (d) -.- $\Delta\alpha/\alpha = 0.0015$, $y = 0.0$.

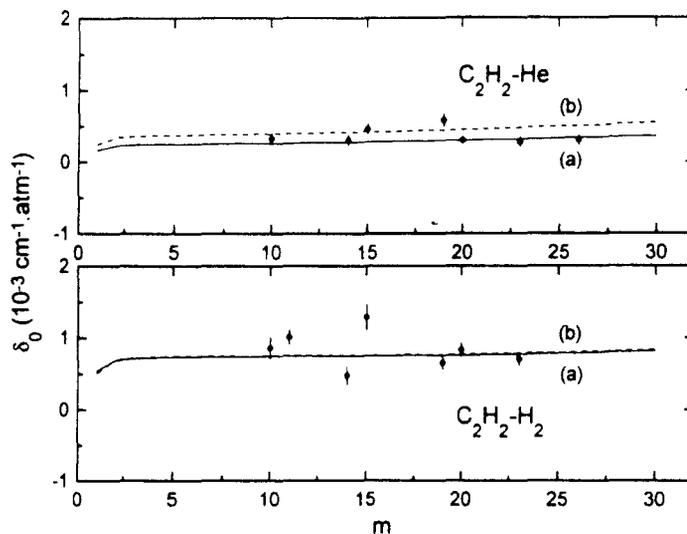


Fig. 3. Pressure induced line frequency shifting parameters δ_0 in the ν_5 band of C_2H_2 in collision with He (upper panel) and H_2 (lower panel). Experimental values with error bars (\bullet R-branch); theoretical calculations with: (a) — $\Delta\alpha/\alpha = 0.0010$, $y = 4.0$ (C_2H_2 -He) and $y = 6.0$ (C_2H_2 - H_2); (b) - - - $\Delta\alpha/\alpha = 0.0015$, $y = 4.0$ (C_2H_2 -He) and $y = 5.0$ (C_2H_2 - H_2).

(this factor is 1 in the case of an atomic perturber). By neglecting the imaginary part of $\tilde{S}_2^{\text{aniso}}$ derived from V_{aniso} , the real and imaginary parts of $\tilde{S}(b)$ are given by

$$\text{Re}[\tilde{S}(b)] = 1 - \exp\{-\text{Re}[\tilde{S}_2^{\text{aniso}}(b)]\} \cdot \cos[S_1^{\text{iso}}(b)] \quad (3)$$

and

$$\text{Im}[\tilde{S}(b)] = \exp\{-\text{Re}[\tilde{S}_2^{\text{aniso}}(b)]\} \cdot \sin[S_1^{\text{iso}}(b)] \quad (4)$$

where $\tilde{S}_2^{\text{aniso}}$ represents the second order term of the perturbative expansion of $\tilde{S}(b)$; S_1^{iso} is a vibrational phase shift arising from the difference of the isotropic part of the potential in the initial and final states of the transition.²¹

We first adjusted the parameters A_2 and R_2 of the potential in order to reproduce experimental line broadening parameters. The results are only $|m|$ dependent ($m = -J$ in the P-branch, $J + 1$ in the R-branch and $J + 1/2$ in the Q-branch) and are presented vs $|m|$ in Figs 4 and 5 along with other experimental results available in the literature for the R-branches of the ν_5 and $\nu_1 + \nu_5$ bands of C_2H_2 . In Table 3 are reported the molecular parameters used in the calculations as well as the effective parameters (A_2 , R_2) finally retained in the calculations. For C_2H_2 - H_2 and C_2H_2 - N_2 , the potential used leads to a quite good agreement with the behavior of γ_0 . This po-

Table 2. Line frequency shifts measured for the Q-branch of the ν_5 band of C_2H_2

J	ν_0^{\dagger} (cm^{-1})	Buffer gases	
		N_2	Ar
		δ_0^{\ddagger} ($10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$)	δ_0 ($10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$)
13	729.975	-0.74 (11)	-0.71 (30)
15	730.229		-1.17 (30)
17	730.523	+0.04 (15)	-0.86 (20)
18	730.687		-0.63 (25)
19	730.855	-0.00 (7)	-0.68 (14)
21	731.223	-0.74 (25)	-0.84 (14)
22	731.417		-0.86 (25)

[†]GEISA data bank (see Ref.¹⁸).

[‡]Uncertainty given in parentheses refers to the last digits quoted (see text).

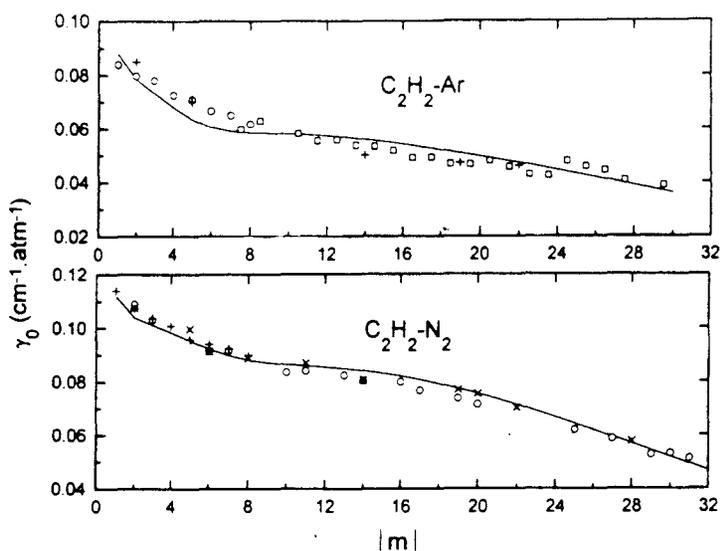


Fig. 4. Pressure induced line broadening parameters γ_0 of C_2H_2 . In collision with Ar (upper panel): experimental values (\circ R-branch in the $\nu_1 + \nu_5$ band¹³, \square Q-branch in the $\nu_1 + \nu_5$ band¹³, $+$ R-branch of the ν_5 band⁶); — theoretical calculation. In collision with N_2 (lower panel): experimental values ($+$ R-branch in the $\nu_1 + \nu_5$ band¹³, \circ R-branch in the ν_5 band¹¹, \times R-branch of the ν_5 band⁶); — theoretical calculation.

tential is well suited for reproducing rare gas induced broadening and only minor discrepancies are observed for Ar at low m and for He at high m .

The Lennard-Jones isotropic part of the potential can be written as

$$V_{\text{iso}} = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}, \quad \text{with } C_6 = 4\epsilon\sigma^6 \text{ and } C_{12} = 4\epsilon\sigma^{12}. \quad (5)$$

The vibrational dependence of V_{iso} is generally derived from the polarisability matrix elements α_1 of the absorbing molecule²¹ and a y parameter³⁶ such that

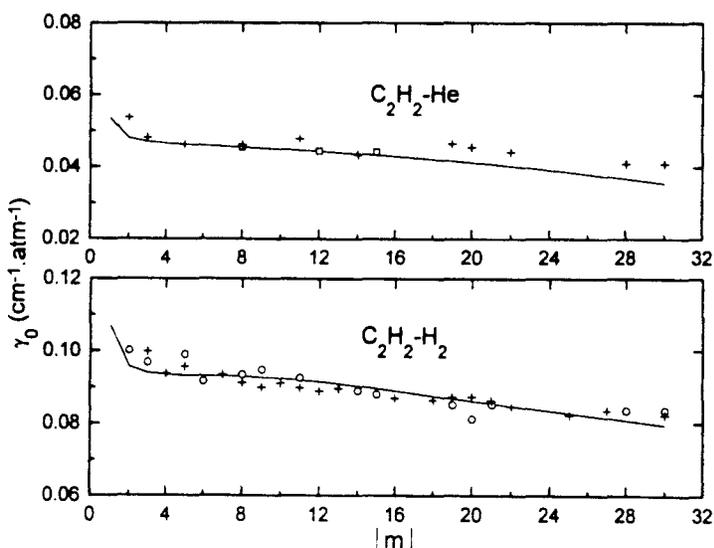


Fig. 5. Pressure induced line broadening parameters γ_0 of C_2H_2 . In collision with He (upper panel): experimental values (\square R-branch in the ν_5 band¹², $+$ R-branch in the ν_5 band⁶); — theoretical calculation. In collision with H_2 (lower panel): experimental values ($+$ R-branch in the ν_5 band⁹, \circ R-branch in the ν_5 band⁶); — theoretical calculation.

Table 3. Molecular parameters used in theoretical calculations

	C_2H_2	N_2	H_2	Ar	He
Rotational constant B_i (cm^{-1})	1.17664 ^a	1.98962 ^d	59.3345 ^h		
Rotational constant B_f (cm^{-1})	1.17643 ^a				
Quadrupole moment Q_i (DÅ)	5.4 ^b	1.3 ^e	0.637 ^h		
LJ potential radius σ (Å)	4.221 ^c	3.816 ^f	2.944 ⁱ	3.504 ^j	2.64 ^k
LJ potential well ϵ (K)	185 ^c	92.91 ^f	32 ⁱ	117.7 ^j	10.8 ^k
Potential parameter A_2 ¹		0.2	0.45	0.34	0.24
Potential parameter R_2 ¹		0.2	1.2	0.8	0.9

^aRef.²⁵, ^bRef.²⁶, ^cRef.²⁷, ^dRef.²⁸, ^eRef.²⁹, ^fRef.³⁰, ^gRef.³¹, ^hRef.³², ⁱRef.³³, ^jRef.³⁴, ^kRef.³⁵. ¹See text and Equation (1).

$$\frac{\Delta C_6}{C_6} = \frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1} \quad \text{and} \quad y = \frac{\Delta C_{12}/C_{12}}{\Delta C_6/C_6} \quad (6)$$

However, the consideration of $\Delta \alpha_1/\alpha_1$ and y generally leads to overestimated calculated line-shifts²²⁻²⁴ and these parameters are not directly available for C_2H_2 , thus we considered $\Delta C_6/C_6$ and y as adjustable. In our calculations we have used $\Delta C_6/C_6 = 0.0010$ and 0.0015 associated with different values of the parameter y . It should be noted that a larger value of y increases the positive contribution of the line frequency shift arising from the repulsive part of the isotropic potential, especially at high m values.²³

3.1. $C_2H_2-N_2$ and C_2H_2-Ar

We first considered reasonable values of y ($y = 1.0$ or 1.5) associated with $\Delta C_6/C_6 = 0.0010$ or 0.0015 . Figure 2 displays a rather satisfactory agreement of theoretical calculations (curves a and b) with the experimental results in the R-branch up to $m \approx 22$. However these theoretical curves do not reproduce the strong increase (in absolute value) of the experimental data as m increases from 25. This increase of $|\delta_0|$ can be best approached by considering $y < 1$, but a poorer agreement is then obtained at low m values. As an illustration, we have represented the results derived for $y = 0$ (curves c and d). Although the consideration of only the attractive part of S_1^{iso} does not seem realistic, this could mean that the long-range part of the vibrationally dependent isotropic potential is the dominant mechanism. In the case of the Q-branch, theoretical results have not been drawn since they are almost identical to the R-branch results. Let us note that the nearly zero frequency shift observed for two Q-lines in the $C_2H_2-N_2$ system is not reproduced theoretically.

3.2. $C_2H_2-H_2$ and C_2H_2-He

The theoretical curves are similar to the overall behavior of the experimental data (Fig. 3): they are roughly constant with m , i.e., rotationally independent. It may be shown that the pure rotational contribution is quite negligible^{22,23} and the line frequency shifts are only due to the vibrational dependence of the isotropic potential. The calculated shifts become positive for $y > 3$. The results obtained with $y = 5$ or 6 for $C_2H_2-H_2$, and with $y = 4$ for C_2H_2-He are in reasonable agreement with our data.

4. CONCLUSION

Although the very small line frequency shifts of C_2H_2 in the ν_5 band are difficult to measure accurately, consistent experimental results have been obtained thanks to the experimental technique used. More particularly, the frequency stabilization of the laser on the absorption peak of the studied line, combined with a reference absorption cell acting as a frequency discriminator, leads to high sensitivity and a reliable frequency calibration. Our calculations including adjustable parameters provide rather accurate broadening parameters. The results on line shifting parameters which are assumed to originate from vibrational dephasing effects are less satisfactory for C_2H_2-Ar and $C_2H_2-N_2$ since the strong increase of $|\delta_0|$ for $m > 20$ cannot be predicted theoretically. The values considered for the parameters $\Delta C_6/C_6$ and y seem to indicate that the repulsive short-range part of the vibrationally dependent isotropic potential is prepo-



derant for light perturbers whereas the long-range part of this potential is predominant for heavy perturbers.

Acknowledgements—This study has been supported in part by the INSU (Programme National de Planétologie). The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Région Nord-Pas de Calais, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, and the Fond Européen de Développement Régional.

REFERENCES

1. Noll, K. S., Knacke, R. F., Tokunaga, A. T., Lacy, J. H., Beck, S. and Serabyn, E., *Icarus*, 1986, **65**, 257.
2. Coustenis, A., Encrenaz, T., Bézard, B., Bjoraker, G., Graner, G., Dang-Nhu, M. and Arié, E., *Icarus*, 1993, **102**, 240.
3. Strobel, D. F., *The Photochemistry of Atmospheres*, ed. J. S. Levine. Academic Press, New York, 1985, p. 394.
4. R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*. Clarendon Press, Oxford, 1991.
5. Weber, M., Blass, W. E. and Salanave, J. L., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1989, **42**, 437.
6. Varanasi, P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1992, **47**, 263.
7. Lambot, D., Olivier, A., Blanquet, G., Walrand, J. and Bouanich, J. P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1991, **45**, 145.
8. Blass, W. E. and Chin, W. L., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1987, **38**, 185.
9. Lambot, D., Blanquet, G., Walrand, J. and Bouanich, J. P., *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, **150**, 164.
10. Lambot, D., Blanquet, G. and Bouanich, J. P., *J. Mol. Spectrosc.*, 1989, **136**, 86.
11. Bouanich, J. P., Lambot, D., Blanquet, G. and Walrand, J., *J. Mol. Spectrosc.*, 1990, **140**, 195.
12. Bouanich, J. P., Boulet, C., Blanquet, G., Walrand, J. and Lambot, D., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1991, **46**, 317.
13. Pine, A. S., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1993, **50**, 149.
14. Raynaud, F., Lemoine, B. and Rohart, F., *J. Mol. Spectrosc.*, 1994, **168**, 584.
15. Raynaud, F., Babay, A., Lemaire, V., Lemoine, B. and Rohart, F., *Spectrochim. Acta*, 1996, **A52**, 1061.
16. Robert, D. and Bonamy, J., *J. Phys. (Paris)*, 1979, **40**, 923.
17. Tipping, R. H. and Herman, R. M., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1970, **10**, 881.
18. Husson, N., Bonnet, B., Scott, N. A. and Chedin, A., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1992, **48**, 509.
19. Schmidt, C., Lambot, D., Walrand, J., Blanquet, G. and Bouanich, J. P., *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, **151**, 292.
20. Gray, C. G. and Gubbins, K. E., *Theory of Molecular Fluids*, Vol. 1, *Fundamentals*. Clarendon Press, Oxford, 1984.
21. Thibault, F., Boissoles, J., Le Doucen, R., Bouanich, J. P., Arcas, Ph. and Boulet, C., *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 4945.
22. Bouanich, J. P., Ratchet, F. and Valentin, A., *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, **178**, 157.
23. Bouanich, J. P., Bermejo, D., Domenech, J. L., Martinez, R. Z. and Santos, J., *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, **179**, 22.
24. Margoïn-Maclou, M., Ratchet, F., Henry, A. and Valentin, A., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1996, **56**, 1.
25. Heitnen, J. and Kauppinen, J., *Mol. Phys.*, 1981, **42**, 411.
26. Dagg, I. R., Anderson, A., Smith, W., Missio, M., Joslin, C. G. and Read, L. A. A., *Can. J. Phys.*, 1988, **66**, 453.
27. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1967.
28. Reuter, D., Jenning, D. E. and Brault, J. W., *J. Mol. Spectrosc.*, 1986, **115**, 294.
29. Harries, J. E., *J. Opt. Soc. Am.*, 1979, **69**, 386.
30. Schmidt, C., Populaire, J. C., Walrand, J., Blanquet, G. and Bouanich, J. P., *J. Mol. Spectrosc.*, 1993, **158**, 423.
31. Bragg, S. L., Brault, J. W. and Smith, W. H., *Astrophys. J.*, 1982, **263**, 999.
32. Flygare, W. H. and Benson, R. C., *Mol. Phys.*, 1971, **20**, 225.
33. Bouanich, J. P. and Brodbeck, C., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1977, **17**, 777.
34. Sherwood, A. E. and Prausnitz, J. M., *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 429.
35. Aziz, R., Nain, V. S. P., Carley, J. S., Taylor, W. L. and McConville, G. T., *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 4330.
36. Boulet, C. and Rosenberg, A., *J. Phys.*, 1980, **42**, 203.