

Jan 20006610

50376
1997
N° D'ORDRE : 2186 301

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

Lasers, Molécules et Rayonnement Atmosphérique

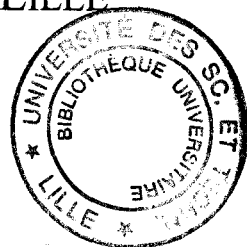
par

Eric RUSINEK

Spectroscopie subdoppler par source laser infrarouge.

Evolution d'un prototype vers un spectromètre automatisé

à large gamme d'accord en fréquence.



Soutenue le 12 décembre 1997 devant la Commission d'Examen :

M. P. GLORIEUX	Professeur à l'Université de Lille I	Président
M. D. BERMEJO	Directeur de recherche au CSIC de Madrid	Rapporteur
M. G. PIERRE	Professeur à l'Université de Bourgone	Rapporteur
M. A. FAYT	Professeur à l'Université Catholique de Louvain La Neuve	Examineur
M. P. KENNIS	Professeur à l'Université de Lille I	Examineur
M. F. HERLEMONT	Professeur à l'Université de Lille I	Codirecteur de thèse
M. J. LEGRAND	Maître de Conférences à l'Université de Lille I	Codirecteur de thèse

A Delphine,

A ma famille,

A mes amis.

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, unité associée au CNRS (URA 249), dirigé par Monsieur le professeur P. GLORIEUX qui me fait l'honneur de présider le jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Je remercie le Docteur D. BERMEJO d'avoir accepté de juger ce travail et de m'avoir accueilli durant trois mois à l'Instituto de Estructura de la Materia de Madrid où j'ai passé un agréable et intéressant séjour.

Je suis également gré à Monsieur le Professeur G. PIERRE qui a bien voulu juger ce travail de thèse.

Mes remerciements vont également à Messieurs les Professeurs A. FAYT et P. KENNIS qui me font l'honneur de se joindre au jury.

Arrivé au terme de ce travail, j'exprime ma plus sincère reconnaissance à Messieurs J. LEGRAND et F. HERLEMONT pour m'avoir accueilli dans leur équipe. Je les remercie de m'avoir proposé ce sujet de thèse et d'en avoir assuré la direction commune.

J'ai eu la chance et le plaisir de travailler en compagnie de M. KHELKHAL et de H. FICHOUX. Je les remercie pour leur aide et leur adresse mes salutations amicales.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs J. DEMAISON, J. BURIE, J. COSLEOU, F. ROHART, J-C. GARREAU, G. WLODARCZAK, D. HENNEQUIN, M. CORDONNIER et S. RANDOUX pour leurs précieux conseils et leur aide amicale.

Sans l'assistance de Messieurs J-M. LAPAUW, A. LECLUSE, D. LESAGE, L. PACCOU et de l'ensemble du personnel des ateliers d'électronique et de mécanique, les développements techniques présentés dans ce mémoire n'auraient pu être réalisés. Qu'ils soient ici remerciés pour leur sympathique collaboration.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire et de l'U.F.R. de Physique grâce auquel ce travail s'est déroulé dans les meilleures conditions.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
CHAPITRE I	
LA SPECTROSCOPIE DE SATURATION	
ET DE DOUBLE RESONANCE INFRAROUGE-INFRAROUGE	13
I. INTRODUCTION	14
II. SPECTROSCOPIE DE SATURATION	15
II.1 RAPPELS SUR LA SPECTROSCOPIE LINEAIRE	15
II.1.1 Généralités	15
II.1.2 Profil d'absorption	16
II.1.3 Exemples	17
II.1.3.1 Spectroscopie par Transformée de Fourier	17
II.1.3.2 Spectroscopie par diode laser	17
II.1.3.3 Spectroscopie par laser à CO ₂ guide d'onde	18
II.1.4 Conclusion	18
II.2 LA SPECTROSCOPIE DE SATURATION	19
II.2.1 Modèle du 'hole burning'	19
II.2.2 Modèle du 'Lamb dip'	23
II.3 CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES	28
II.3.1 Introduction	28
II.3.2 Conditions de saturation	29
II.3.3 Causes d'élargissement	30
II.3.3.1 Elargissement par collisions	30
II.3.3.2 Effet du temps de transit	30
II.3.3.3 Elargissement par saturation	31
II.3.3.4 Elargissements secondaires	33

II.3.4	Contraste des résonances de saturation	33
II.3.5	Conclusion.....	34
II.3.6	Exemples	35
II.3.6.1	<i>Spectroscopie en cavité laser</i>	35
II.3.6.2	<i>Spectroscopie extracavité</i>	36
II.3.6.2.1	<i>Par laser à CO₂</i>	36
II.3.6.2.2	<i>Par bandes latérales accordables</i>	37
III.	SPECTROSCOPIE DE DOUBLE RESONANCE INFRAROUGE-	
	INFRAROUGE	38
III.1	INTRODUCTION	38
III.2	PRINCIPES	39
III.3	VALIDITE DU MODELE.....	43
CHAPITRE II		
LE SPECTROMETRE INFRAROUGE A BANDES LATERALES		
ACCORDABLES.....		
		45
I.	INTRODUCTION	46
II.	LA SOURCE INFRAROUGE ACCORDABLE	48
II.1	LE LASER A CO ₂	48
II.2	LES MODULATEURS ELECTRO-OPTIQUES D'AMPLITUDE.....	51
II.2.1	Introduction	51
II.2.2	Principes de la modulation électro-optique d'amplitude.....	51
II.2.2.1	<i>Généralités</i>	51
II.2.2.2	<i>Quelques rappels théoriques</i>	52
II.2.2.3	<i>Rendement du processus de modulation</i>	54
II.2.2.4	<i>Limitations dues au temps de transit</i>	54
II.2.2.5	<i>Modulateur à ondes progressives</i>	55

II.2.3 Le modulateur à guide d'onde creux métallique	56
II.2.3.1 Introduction	56
II.2.3.2 Description du modulateur	56
II.2.3.2.1 Dimensions du guide d'onde	56
II.2.3.2.1.1 Largeur du guide et fréquence centrale de modulation	56
II.2.3.2.1.2 Longueur du guide et bande passante de modulation	57
II.2.3.2.1.3 Section du cristal	57
II.2.3.2.2 Caractéristiques du bloc modulateur	58
II.2.3.3 Rendement du modulateur et puissance de bandes latérales	60
II.2.3.3.1 Rendement de modulation théorique	60
II.2.3.3.2 Puissance des bandes latérales	61
II.2.4 Le modulateur à guide d'onde à ligne micro-ruban	62
II.2.4.1 Introduction	62
II.2.4.2 Caractéristiques de la ligne microruban	62
II.2.4.2.1 Description du modulateur	62
II.2.4.2.2 Adaptation d'impédance de la ligne	64
II.2.4.2.3 Accord des vitesses de phase	65
II.2.4.2.4 Nécessité d'une ligne enterrée	65
II.2.4.2.5 Nécessité d'un modulateur à structure fermée	65
II.2.4.3 Puissance de bandes latérales	66
II.3 LA SOURCE MICRO-ONDE	68
II.3.1 Introduction	68
II.3.2 Description du dispositif micro-onde antérieur	68
II.3.2.1 La source YIG	68
II.3.2.2 Utilisation d'une alimentation externe stabilisée	69
II.3.2.3 Asservissement par un calculateur	69
II.3.3 Le synthétiseur HP 83752 A	70
III. LA REFERENCE DE FREQUENCE	72
III.1 INTRODUCTION	72
III.2 PRINCIPES DE LA STABILISATION DE FREQUENCE	72

III.3 DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE STABILISATION	74
III.3.1 Montage optique	74
<i>III.3.1.1 La cellule de référence</i>	74
<i>III.3.1.2 Augmentation du contraste d'absorption du CO₂</i>	74
<i>III.3.1.3 L'isolateur optique</i>	75
III.3.2 Montage électronique.....	77
III.4 PERFORMANCES DE L'ASSERVISSEMENT	78
III.5 DISCUSSION	79
IV. LE DISPOSITIF D'ABSORPTION	81
IV.1 LA CELLULE D'ABSORPTION	81
IV.2 MONTAGE OPTIQUE	82
IV.2.1 Caractéristiques du faisceau	82
IV.2.2 Séparation des bandes latérales et de la porteuse	83
<i>IV.2.2.1 Principe</i>	83
<i>IV.2.2.2 Efficacité du filtrage</i>	85
IV.3 MONTAGE ELECTRONIQUE.....	86
IV.3.1 balayage en fréquence.....	86
IV.3.2 Détection du signal	87
IV.3.3 Discussion.....	88
V. INFORMATISATION DU DISPOSITIF	90
V.1 INTRODUCTION	90
V.2 LE PROGRAMME D'ACQUISITION	92
V.2.1 Présentation générale	92
<i>V.2.1.1 L'écran de contrôle principal</i>	92
<i>V.2.1.2 Organisation du programme</i>	93
V.2.2 Entrée des données.....	93
V.2.3 Contrôle de la fréquence micro-onde.....	96
V.2.4 Acquisition du signal	97
<i>V.2.4.1 Forme du signal à traiter</i>	97

V.2.4.2 Procédures d'élimination des commutations	98
V.2.4.2.1 Utilisation de la 'GATE' de l'ADS	98
V.2.4.2.2 Utilisation d'un échantillonneur bloqueur externe	98
V.2.4.3 Echantillonnage du signal	99
V.2.5 Exemple d'acquisition large gamme	101
V.3 LE PROGRAMME DE TRAITEMENT DES DONNEES.....	103
V.3.1 Introduction.....	103
V.3.2 Détermination manuelle des fréquences	104
V.3.3 Détermination automatique des fréquences	105
V.3.3.1 Caractéristiques des spectres	105
V.3.3.2 Calcul de la dérivée du spectre	106
V.3.3.3 Algorithme de mesure des fréquences	108

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	109
I. INTRODUCTION	110
II. SPECTROSCOPIE DE SATURATION DE C₂H₄	111
III. ETUDE DE LA BANDE CHAUDE 2ν_3-ν_3 DE SF₆.....	132
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	146
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	149
ANNEXE.....	156

INTRODUCTION

Dès sa mise au point dans les années soixante, le laser à CO₂ s'est avéré être un outil très performant pour la spectroscopie infrarouge. Ses principales qualités sont une puissance d'émission importante sur environ quatre vingt raies, une pureté spectrale élevée et un domaine d'émission où peu de sources émettent. Elles font de lui une source de rayonnement attrayante pour l'exploration et l'étude des bandes d'absorption moléculaires dans le domaine compris entre 9 et 11 μm correspondant à la fenêtre d'observation atmosphérique.

Toutefois, l'accord en fréquence de ce type de laser est faible. Dans le cas du laser à CO₂ à onde libre, la fréquence d'émission ne peut être accordée typiquement que sur une centaine de MHz au voisinage de chacune de ses raies d'émission. Ces raies sont discrètes et séparées en moyenne d'une cinquantaine de GHz. La couverture spectrale est alors inférieure à 0.2 % du domaine d'émission. Devant ce manque d'accord en fréquence, les possibilités d'études spectroscopiques détaillées réalisées à l'aide du laser à CO₂ restent limitées à d'accidentelles coïncidences entre les fréquences d'émission de celui-ci et celles des transitions d'absorption moléculaires.

Diverses solutions peuvent être envisagées pour pallier cet inconvénient. L'une des plus fructueuses est d'effectuer une somme (ou une différence) de fréquence entre celle du laser et un oscillateur de fréquence variable et parfaitement connue. La technique qui est mise à profit sur notre spectromètre consiste à moduler l'amplitude de l'onde émise par le laser à l'aide d'un cristal électro-optique soumis à une onde électrique hyperfréquence de fréquence accordable. Les bandes latérales engendrées par cette modulation électro-optique d'amplitude conservent la pureté spectrale du laser et possèdent une fréquence continûment accordable autour de chaque raie d'émission du laser. Elles constituent des sources infrarouges secondaires et sont utilisées pour des expériences de spectroscopie. On obtient ainsi, avec une fréquence de modulation comprise entre 8 et 18 GHz, une couverture spectrale d'environ 50 % du domaine 9-11 μm avec un seul laser à CO₂.

Les études spectroscopiques menées au laboratoire visent à contribuer à des analyses globales de bandes d'absorption incluant des mesures de fréquence dans des gammes différentes (micro-onde, millimétrique, submillimétrique) et à des études de structures non résolues en spectroscopie à Transformée de Fourier où la qualité de ces analyses est de ce fait limitée. Dans ce travail, nous avons poursuivi le développement du spectromètre dans le but d'exploiter au maximum sa gamme d'accord sans chercher à atteindre, dans un premier temps, les limites ultimes de résolution.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous rappelons les principes théoriques et pratiques essentiels ainsi que les avantages et les inconvénients de différentes méthodes de spectroscopie d'absorption linéaire et non linéaire. Nous nous intéressons ici plus en détail à deux méthodes d'investigation très performantes à savoir, la spectroscopie de saturation qui permet d'atteindre des résolutions subdoppler et la double résonance infrarouge infrarouge qui simplifie l'exploitation et l'identification des transitions des bandes chaudes des spectres très denses tout en donnant accès aussi à une résolution subdoppler.

Le second chapitre est consacré à l'aspect expérimental de ce travail. Nous décrivons dans son ensemble le dispositif qui a été mis en place en insistant plus précisément sur les diverses modifications qui ont été apportées par rapport au dispositif antérieur. D'une manière générale, ces modifications ont pour objectif d'accroître la productivité en augmentant la gamme d'accord en fréquence du spectromètre et en simplifiant son utilisation et son exploitation.

Les diverses possibilités d'utilisation de ce spectromètre sont illustrées dans le troisième chapitre. Nous y présentons deux articles concernant les études réalisées par spectroscopie de saturation sur la bande ν_7 de C_2H_4 et par spectroscopie de double résonance infrarouge-infrarouge sur la bande chaude $2\nu_3-\nu_3$ de SF_6 .

En fin de ce mémoire, nous proposons quelques améliorations supplémentaires à apporter à l'installation expérimentale et nous discutons de nouvelles perspectives d'études spectroscopiques.

CHAPITRE I

Spectroscopie de saturation et
de double résonance
infrarouge-infrarouge

I. INTRODUCTION

Dans ce premier chapitre, nous présentons différentes méthodes de spectroscopie linéaire et non linéaire en nous limitant toutefois à la région spectrale couvrant la bande d'émission des lasers à CO₂ vers 10 μm de longueur d'onde. Notre objectif principal est de souligner les avantages et les inconvénients inhérents à chacune d'entre elles. Nous rappelons tout d'abord quelques caractéristiques essentielles de la spectroscopie linéaire dont la résolution est généralement limitée à l'élargissement Doppler. Puis, nous nous intéressons plus en détail aux techniques de spectroscopie non linéaire comme la spectroscopie de saturation. Nous montrons, à l'aide du modèle du 'hole burning' et de la théorie de Lamb comment il est possible d'atteindre des résolutions subdoppler. Nous décrivons également quelles sont les conditions expérimentales typiques permettant d'observer ces résonances de saturation. Enfin, nous présentons une technique de double résonance infrarouge-infrarouge qui permet d'étudier les transitions de bandes chaudes des spectres denses par la sélection d'un niveau rovibrationnel et d'une classe de vitesse.

II. SPECTROSCOPIE DE SATURATION

II.1 RAPPELS SUR LA SPECTROSCOPIE LINEAIRE

II.1.1 GENERALITES

La spectroscopie linéaire est une méthode d'analyse relativement simple à mettre en œuvre (Figure II-1). On illumine un gaz contenu dans une cellule d'absorption à l'aide d'un rayonnement électromagnétique monochromatique, comme celui issu d'un laser ou une diode laser, d'intensité I_0 et de pulsation variable ω . Un détecteur permet de recueillir le rayonnement transmis d'intensité I en fonction de la pulsation de la source lumineuse.

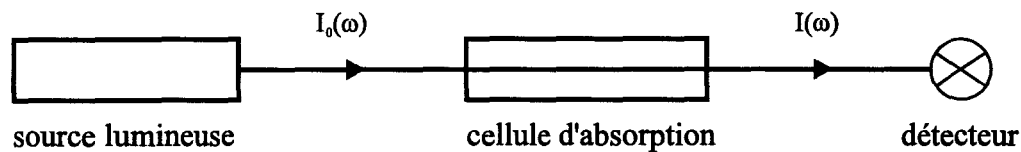


Figure II-1 Principe de la spectroscopie linéaire d'absorption.

L'expression de l'intensité transmise détectée peut être écrite sous la forme :

$$I(\omega) = I_0(\omega) \exp(-\alpha_0(\omega)pL) \quad (\text{II-1})$$

où p , L et $\alpha_0(\omega)$ désignent respectivement la pression du gaz, la longueur de la cellule et le coefficient d'absorption. A faible puissance, le coefficient d'absorption est constant et indépendant de l'intensité. On parle alors d'absorption linéaire.

Notons qu'il est également possible d'utiliser une source lumineuse non monochromatique telle qu'une source blanche. Dans ce cas, on peut soit avoir recours à un dispositif dispersif, tel qu'un prisme, placé devant le détecteur pour sélectionner les différentes longueurs d'onde, soit effectuer, à l'aide d'un interféromètre, la Transformée de Fourier pour extraire du rayonnement transmis l'ensemble des composantes spectrales.

II.1.2 PROFIL D'ABSORPTION

En spectroscopie linéaire, la largeur et la forme des raies d'absorption sont généralement caractérisées par un élargissement homogène et inhomogène. L'élargissement homogène est principalement lié à l'élargissement par pression. Toutes les molécules du gaz ont la même pulsation centrale de résonance ω_0 et les raies d'absorption ont une forme Lorentzienne. En revanche, l'élargissement inhomogène, dû à l'effet Doppler, est fonction de la vitesse des molécules. Un photon est alors absorbé si sa pulsation ω vérifie la relation :

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right) \tag{II-2}$$

où v_z est la composante de vitesse d'une molécule par rapport à l'axe de propagation du faisceau et c la célérité de la lumière. Pour chaque classe de vitesse v_z , l'absorption d'un photon a donc lieu à une pulsation ω différente. La distribution de la composante des vitesses est un profil Maxwellien et on observe globalement en fonction de la pulsation de la source un profil d'absorption inhomogène, composé de profils homogènes relatifs à chaque classe de vitesse (Figure II-2).

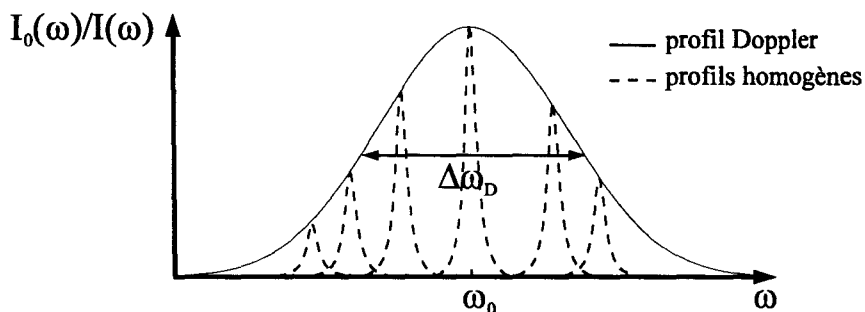


Figure II-2 Profil d'absorption élargi par effet Doppler.

A basse pression, la largeur totale à mi-hauteur $\Delta\omega_D$ du profil Doppler est donc bien plus grande que la largeur homogène. Elle est donnée par [Hollas87] :

$$\Delta\omega_D = \frac{2\omega_0}{c} \sqrt{2 \frac{RT}{M} \ln 2} \tag{II-3}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température et M la masse molaire du gaz.

Pour des longueurs d'onde de 10 μm , l'élargissement Doppler est de l'ordre de 60 MHz pour une molécule telle que SF_6 . Comme la pression du gaz est généralement faible (≈ 100 mT), l'élargissement par collisions qui est en moyenne de 10 MHz/Torr est considéré comme négligeable. L'élargissement Doppler est donc, en infrarouge, la principale limite de résolution.

II.1.3 EXEMPLES

II.1.3.1 Spectroscopie par Transformée de Fourier

Bien que la résolution obtenue soit généralement inférieure à la résolution atteinte en spectroscopie laser, l'intérêt de cette méthode est la possibilité d'explorer de très larges gammes de fréquence. Il est alors possible d'étudier simultanément plusieurs bandes de rotation-vibration difficilement accessibles par d'autres moyens. On obtient donc, en un seul enregistrement, un nombre important de raies d'absorption avec une résolution limitée à la largeur Doppler et qui atteint 10^{-3} cm^{-1} (30 MHz) pour des appareils commerciaux. Par exemple, les spectres infrarouges des deux isotopes $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ et $\text{H}^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ ont été récemment obtenus par spectroscopie TF dans toute la gamme 500-10000 cm^{-1} [Maki96]. Cependant la forte densité de certains spectres rend très difficile l'identification de raies ou la résolution de structures. Il est alors nécessaire d'avoir recours à d'autres méthodes plus résolventes comme la spectroscopie subdoppler. Parmi les nombreux exemples que l'on peut citer, nous retiendrons celui obtenu récemment au laboratoire. Lors de cette étude, plusieurs doublets ($\Delta\nu=400$ kHz) correspondant à des structures de type A_1-A_2 de CDF_3 ont été observés par spectroscopie de saturation ce qui a permis de compléter l'analyse réalisée à partir de spectres TF [Pracna97].

II.1.3.2 Spectroscopie par diode laser

Les spectromètres à diodes lasers sont accordables sur de très larges gammes de fréquence (plusieurs dizaines de cm^{-1}) et offrent la possibilité de mesurer de nombreuses raies d'absorption d'une même bande de rotation-vibration. Cependant l'émission est en général multimode et la pureté spectrale des diodes laser (5-20 MHz) est nettement moins bonne que celle des lasers à CO_2 (généralement quelques kHz). De plus, la puissance de sortie est dans la

plupart des cas inférieure au mW. Leur emploi est alors essentiellement limité à la spectroscopie linéaire où elles fournissent des sensibilités d'observation nettement supérieures à celles des spectromètres à TF. Elles sont par exemple utilisées sur des systèmes portables ou embarqués pour la détection de traces de gaz dans l'atmosphère terrestre ou extraterrestre ou sur des sites à risques. Les références [Feher95, Mantz95] donnent de nombreux exemples récents d'applications des diodes pour l'analyse de l'atmosphère terrestre et pour d'autres applications spectroscopiques.

II.1.3.3 Spectroscopie par laser à CO₂ guide d'onde

Le laser à CO₂ guide d'onde permet d'étudier le domaine infrarouge entre 9 et 11 μm . Cependant, l'utilisation de ce laser est assez limitée car l'accord en fréquence autour des raies d'émission est très faible. Il est typiquement de 500 MHz alors que les raies d'émission sont séparées d'environ 50 GHz. Ce faible facteur de 'remplissage' restreint fortement le nombre de coïncidences entre les raies d'émission du laser et les transitions moléculaires qui peuvent être étudiées. De plus, les absorptions élargies par effet Doppler sont observées sur le profil d'émission du laser. La précision sur la mesure des fréquences centrales de transition, estimée à partir des variations de la puissance arrivant sur le détecteur, est donc limitée à une fraction de la largeur Doppler, soit quelques dizaines de MHz typiquement.

Néanmoins, le laser à CO₂ guide d'onde a été utilisé, entre autre, au laboratoire [Herlemont79a-b, Lyszyk78] pour des études préliminaires de spectres infrarouges afin d'estimer le nombre de transitions observables et les coefficients d'absorption dans les zones de fréquence accessibles autour de chaque raie d'émission. Ces études préliminaires ont permis de préparer des études ultérieures en spectroscopie de saturation.

II.1.4 CONCLUSION

Généralement, en spectroscopie linéaire infrarouge, la résolution des raies est limitée par l'élargissement Doppler qui donne un profil inhomogène. Pour atteindre des résolutions subdoppler, il existe d'autres techniques expérimentales pour lesquelles on cherchera à observer le profil d'absorption homogène d'une seule classe de vitesse. Deux techniques peuvent être utilisées.

Tout d'abord, il est possible, en spectroscopie linéaire, d'obliger toutes les molécules d'un gaz à acquérir une vitesse bien définie. C'est par exemple le cas de la spectroscopie par jet moléculaire où le gaz est propulsé perpendiculairement au faisceau. Toutes les molécules acquièrent alors la même vitesse \vec{v} . L'élargissement Doppler est fortement réduit mais reste cependant limité à plusieurs centaines de kHz voir quelques MHz dans l'infrarouge ($\lambda=10 \mu\text{m}$) à cause notamment de la divergence du jet.

Il est également possible, à l'aide de techniques de spectroscopie non linéaire de ne sélectionner qu'une seule classe de vitesse. C'est le cas de la spectroscopie de saturation dont le principe est de modifier à l'aide d'un premier rayonnement laser la distribution des vitesses du profil Doppler d'un gaz. Un second rayonnement est utilisé pour détecter cette modification dont la largeur est une largeur homogène. C'est sur ce principe, que nous rappelons dans le paragraphe suivant, que repose notre spectromètre.

II.2 LA SPECTROSCOPIE DE SATURATION

II.2.1 MODELE DU 'HOLE BURNING'

De façon qualitative, la spectroscopie de saturation peut être comprise simplement à partir du modèle du 'hole burning'. Cet effet ayant été observé pour la première fois en 1962 par Bennett, on parle également de trou de Bennett ou 'Bennett hole' [Bennett62].

Considérons un gaz composé de systèmes à deux niveaux d'énergie dont la pulsation centrale de transition est ω_0 . Ce gaz est éclairé par un rayonnement électromagnétique dont la pulsation ω se trouve dans le profil Doppler d'absorption c'est à dire $|\omega - \omega_0| < \omega_D$. Comme nous l'avons déjà précisé, les molécules contenues dans la cellule ne sont pas au repos mais animées d'une vitesse \vec{v} par rapport au référentiel lié au laboratoire. La composante de cette vitesse suivant l'axe de propagation du faisceau incident est v_z . Les molécules du gaz vont interagir avec le rayonnement de vecteur d'onde \vec{k} lorsque :

$$\omega = \omega_0 + \vec{k}\vec{v} = \omega_0 + kv_z \quad (\text{II-4})$$

La composante de vitesse v_z de ces molécules est :

$$v_z = \frac{\omega - \omega_0}{k} \quad (\text{II-5})$$

Si le rayonnement est suffisamment intense, il peut saturer la transition, c'est à dire lutter contre le processus de relaxation et modifier les populations N_1 et N_2 des deux niveaux d'énergie de la transition. Cette modification des populations ne s'effectue que pour les molécules dont la composante de vitesse v_z satisfait l'équation (II-5). La population du niveau inférieur pour la classe de vitesse v_z va décroître alors que celle du niveau supérieur pour la même classe de vitesse va augmenter. Les équations suivantes permettent de rendre compte de cet effet de peuplement du niveau supérieur de la transition et de dépeuplement du niveau inférieur [Demtröder96].

$$N_1(\omega, v_z) = N_1^0(v_z) - \frac{\Delta N^0}{\gamma_1 \tau} \left[\frac{G(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma/2)^2} \right] \quad (\text{II-6})$$

$$N_2(\omega, v_z) = N_2^0(v_z) + \frac{\Delta N^0}{\gamma_2 \tau} \left[\frac{G(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0 - kv_z)^2 + (\gamma/2)^2} \right] \quad (\text{II-7})$$

avec :

$N_1^0(v_z)$ et $N_2^0(v_z)$: populations des niveaux inférieurs et supérieurs à l'équilibre thermodynamique,

ΔN^0 : différence de population à l'équilibre thermodynamique,

$G = \frac{\tau}{\gamma} \Omega_R^2$: paramètre de saturation,

$\Omega_R = \frac{\mu E}{\hbar}$: pulsation de Rabi,

μ : moment dipolaire de transition,

E : amplitude du champ électrique du rayonnement électromagnétique,

$\tau = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right)$: temps de relaxation longitudinal,

$\gamma = \frac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)$: taux de relaxation transverse,

γ_1 : taux de désexcitation du niveau 1,

γ_2 : taux de désexcitation du niveau 2,

ω_0 : pulsation centrale de la transition,

ω : pulsation de l'onde électromagnétique.

Un trou (diminution de population) est donc creusé dans le profil des vitesses du niveau inférieur alors qu'un pic (augmentation de population) apparaît sur le niveau supérieur (Figure II-3).

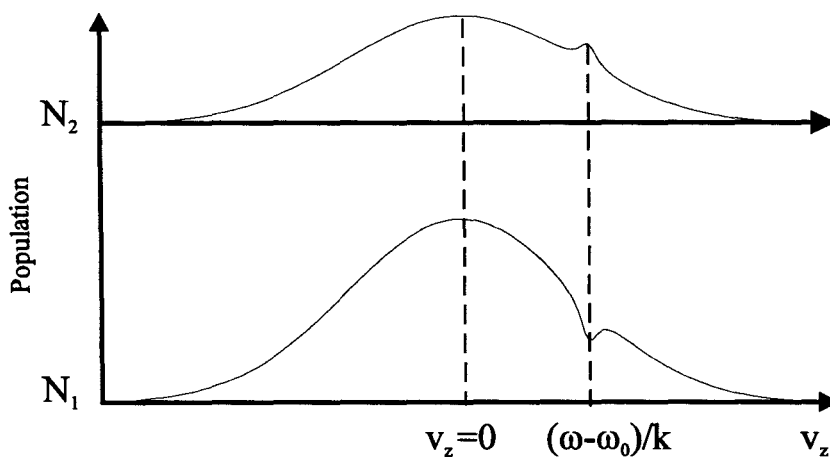


Figure II-3 Trou et pic de Bennett obtenus pour une seule classe de vitesse par un faisceau laser saturant sur le profil d'absorption Doppler.

Le trou a une largeur homogène puisqu'il n'est créé que pour une seule classe de vitesse. Cependant sa largeur dépend de l'importance de la saturation selon l'expression suivante [Letokhov76]:

$$\gamma_s = \gamma\sqrt{1+G} \tag{II-8}$$

Lorsque la fréquence de la source est 'balayée', un trou est créé pour chaque classe de vitesse. Le coefficient d'absorption total en régime inhomogène, obtenu en tenant compte de l'absorption de chaque classe de vitesses, est défini par [Demtröder96]:

$$\alpha(\omega) = \int \alpha(\omega, v_z) dv_z \quad (\text{II-9})$$

Après intégration, son expression est donnée par:

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{\sqrt{1+G}} \quad (\text{II-10})$$

Le profil du coefficient d'absorption ainsi obtenu est donc toujours un profil inhomogène de largeur $\Delta\omega_D$ mais d'amplitude réduite d'un facteur $\sqrt{1+G}$ par rapport à l'absorption linéaire (Figure II-4).

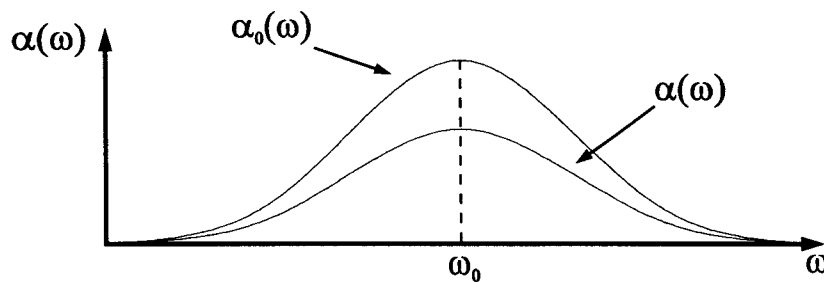


Figure II-4 Profil du coefficient d'absorption en régime linéaire $\alpha_0(\omega)$ et en régime saturant $\alpha(\omega)$ obtenu par une seule onde laser.

II.2.2 MODELE DU 'LAMB DIP'

Considérons maintenant le cas où le faisceau laser est renvoyé sur lui-même à l'aide d'un miroir placé derrière la cellule (Figure II-5) :

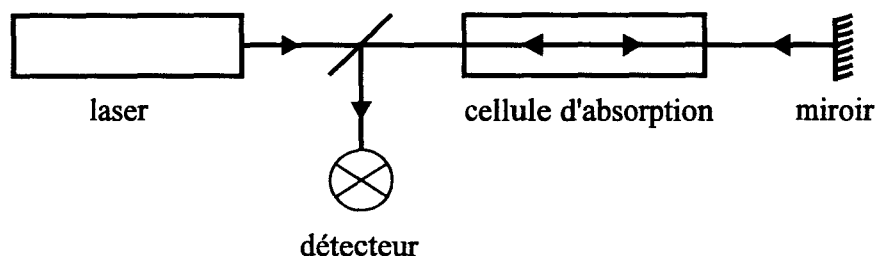


Figure II-5 Principe de la spectroscopie de saturation où le faisceau laser est renvoyé sur lui-même.

Le faisceau 'retour' va créer un nouveau trou dans le profil des vitesses pour les molécules de classe de vitesse $-v_z$ et au total, deux trous apparaissent dans le profil des vitesses (Figure II-6).

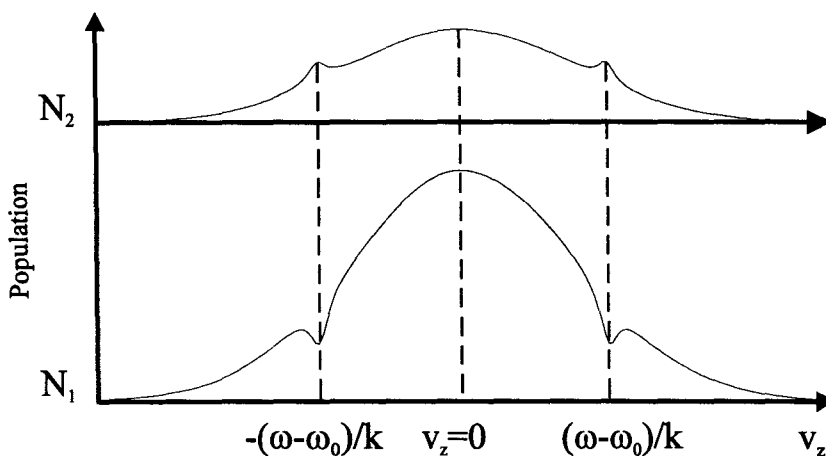


Figure II-6 Pour $\omega \neq \omega_0$ chaque faisceau laser interagit avec une classe de vitesse différente et deux trous ainsi que deux pics apparaissent dans les profils des vitesses.

Les deux classes de vitesses, v_z et $-v_z$, interagissent chacune avec l'un des deux rayonnements. L'absorption totale est alors égale à la somme des deux absorptions. Lorsqu'on change la pulsation ω des deux rayonnements, les deux trous vont se recouvrir au centre du profil Doppler. Pour $\omega=\omega_0$, seules les molécules de classes de vitesse $v_z = 0$ interagissent simultanément avec les deux rayonnements (Figure II-7).

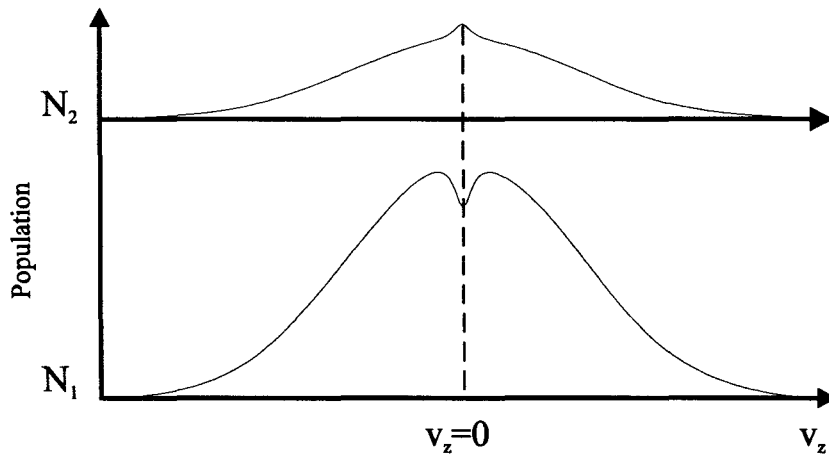


Figure II-7 Pour $\omega=\omega_0$ seules les molécules de classes de vitesse $v_z=0$ interagissent simultanément avec les deux rayonnements et un seul trou est creusé au centre du profil des vitesses.

Dans ces conditions, l'amplitude du champ qui interagit avec ces molécules est deux fois plus grande que dans le cas précédent⁽¹⁾. Autrement dit, le paramètre de saturation devient égal à $2G$. A cause de la réponse non linéaire du gaz, l'absorption totale pour cette classe de molécules n'est donc plus égale à la somme des deux absorptions et le coefficient total d'absorption $\alpha(\omega_0)$ devient:

$$\alpha(\omega_0) = \frac{\alpha_0(\omega_0)}{\sqrt{1+2G}} \tag{II-11}$$

¹ On considère l'absorption suffisamment faible pour que les deux champs soient d'amplitude égale.

Pour rendre compte plus précisément des effets non linéaires dans l'interaction d'un milieu inhomogène avec une onde plane stationnaire, Lamb a effectué en 1964 un traitement utilisant la théorie des perturbations à l'ordre trois en champ électrique dans le cas où l'intensité du champ est faible. Ce traitement a été fait dans le cadre d'un milieu amplificateur et reste valable dans le cas d'un milieu absorbant. Il est basé sur la résolution de la matrice densité. Le milieu est assimilé à un ensemble de systèmes quantiques à deux niveaux, animés de vitesses différentes et soumis à une onde stationnaire. On montre alors que le coefficient d'absorption saturée peut être écrit sous la forme [Lamb64] :

$$\alpha(\omega) = \alpha_0(\omega) \left[1 - \frac{G}{2} \left(1 + \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2} \right) \right] \quad G \ll 1 \quad (\text{II-12})$$

Par rapport à l'approximation linéaire, l'expression de $\alpha(\omega)$ met en évidence autour du centre de la raie une diminution d'absorption, appelée 'Lamb dip', de profil Lorentzien et de demi-largeur à mi-hauteur γ très inférieure à la largeur Doppler (Figure II-8). Le gain en résolution est considérable par rapport à la spectroscopie linéaire et résulte de la sélection de la classe de molécules pour laquelle la vitesse axiale est nulle ($v_z = 0$).

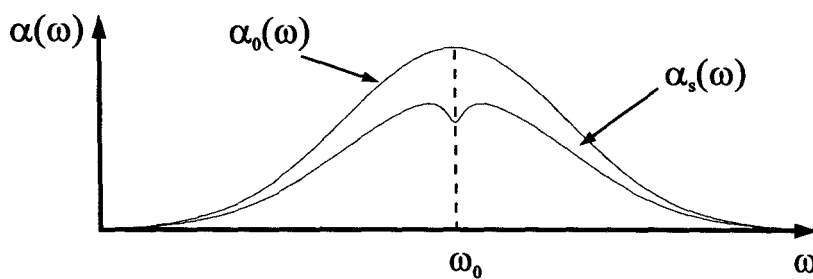


Figure II-8 Lamb-dip observé pour $\omega = \omega_0$ sur le profil du coefficient d'absorption saturée obtenu à l'aide de deux rayonnements lasers colinéaires se propageant en sens opposé.

Ces résonances de saturation sont observées sur des milieux amplificateurs ('Lamb dip') [Lamb64] ou sur des milieux absorbants ('Lamb dip' inverse) [Lee67]. Elles apparaissent respectivement comme des diminutions du coefficient d'amplification ou du coefficient d'absorption, et sont centrées sur la transition moléculaire. Depuis le traitement initial de Lamb, de nombreuses extensions ont été réalisées:

- ⇒ en développant jusqu'au cinquième ordre en champ électrique [Thomas77],
- ⇒ en incluant les effets liés à la géométrie Gaussienne des faisceaux lasers utilisés et les effets dus au temps de transit [Bordé76],
- ⇒ en tenant compte des collisions élastiques d'angle faible [Bordé77],
- ⇒ en considérant la polarisation des faisceaux et la dégénérescence des niveaux d'énergie [Bordé79],
- ⇒ en incluant l'effet de recul [Hall76].

La méthode de perturbation utilisée par Lamb est valable dans le cas d'intensités de champ électrique faibles c'est à dire pour $G \ll 1$. Toutefois cette théorie ne met pas en évidence les effets d'élargissement par saturation observés expérimentalement en champ fort c'est à dire pour $G \gg 1$. Pour tenir compte de ces effets, il est nécessaire de résoudre les équations de la matrice densité, soit par la méthode des fractions continues pour des valeurs de champ relativement grandes [Feldman70, Stenholm69], soit dans le cadre de l'approximation des équations cinétiques ('Rate Equation Approximation') pour des valeurs de champs modérées [Salomon79]. Ces traitements sont complexes et ne peuvent être réalisés qu'à l'aide de méthodes numériques. On peut cependant retenir les formes approchées suivantes pour l'amplitude relative et la demi-largeur du signal de saturation [Letokhov76]:

$$A(G) = \frac{1}{\sqrt{1+G}} - \frac{1}{\sqrt{1+2G}} \quad (\text{II-13})$$

$$L(G) = \frac{\gamma_s}{\gamma} = \sqrt{1+G} \quad (\text{II-14})$$

Le terme $A(G)$ représente la profondeur relative du signal d'absorption saturée. Ce terme prend une valeur maximale égale à 0,13 pour la valeur $G=1,4$ et reste relativement

important pour des valeurs de G supérieures (Figure II-9). L'expression de $L(G)$ permet d'estimer l'effet de la saturation sur la largeur des résonances (Figure II-10).

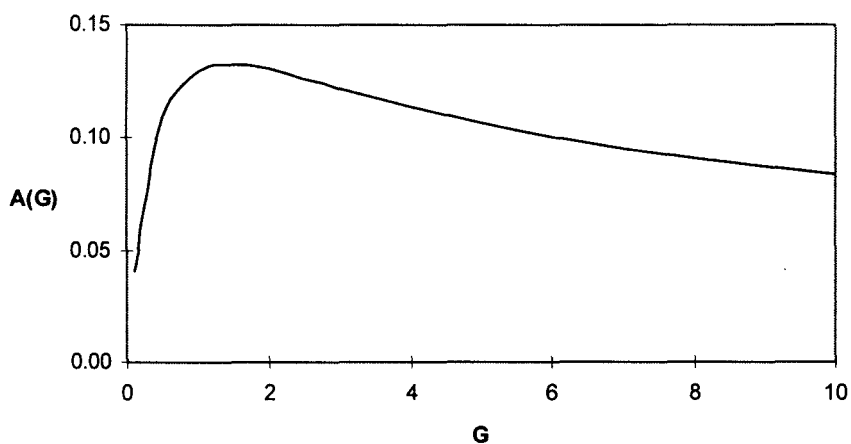


Figure II-9 Evolution de la profondeur relative du signal d'absorption saturée en fonction du paramètre de saturation G .

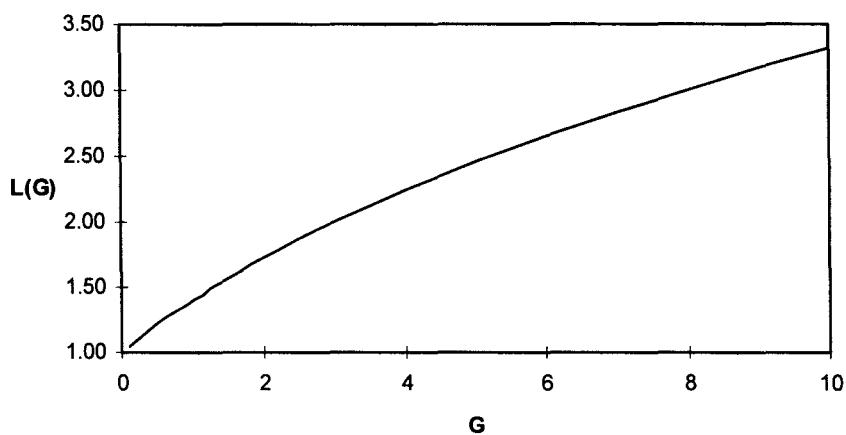


Figure II-10 Influence du paramètre de saturation G sur la largeur des résonances de saturation.

II.3 CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES

II.3.1 INTRODUCTION

La spectroscopie de saturation est une technique permettant d'atteindre des résolutions subdoppler de plusieurs ordres de grandeur meilleurs que celles obtenues en spectroscopie linéaire. Le développement d'un spectromètre de saturation nécessite de rechercher des compromis entre les grandeurs expérimentales compte tenu des objectifs à atteindre.

En effet, les résolutions subdoppler que l'on peut espérer obtenir sont toujours limitées par différents paramètres expérimentaux. Parmi ceux-ci, les plus importants sont l'élargissement dû au temps de transit fini des molécules dans le faisceau laser, l'élargissement par collisions moléculaires et l'élargissement par saturation. A cela, il faut ajouter la contribution d'autres sources d'élargissement telles que la modulation de fréquence utilisée pour la détection des signaux de saturation ou l'effet Doppler résiduel dû au mauvais recouvrement des faisceaux. Toutefois, en ajustant les différents paramètres expérimentaux, on peut tenter d'augmenter la résolution mais cela se fera au détriment du rapport signal sur bruit. C'est pourquoi, un compromis doit être défini en se fixant une largeur de résonance de saturation et en recherchant, ensuite, le meilleur contraste de saturation.

Dans notre cas, le spectromètre de saturation a été développé dans le but d'obtenir des résonances de saturation avec une résolution subdoppler de l'ordre de 100 à 200 kHz. Afin de chiffrer les paramètres expérimentaux du spectromètre permettant d'atteindre ces objectifs, nous rappelons, dans la suite, quelles sont les conditions expérimentales permettant de saturer un gaz et nous évaluons les différentes causes d'élargissement possibles ainsi que le contraste d'absorption correspondant. Nous nous intéressons ici, plus particulièrement, aux molécules de C_2H_4 , SF_6 et CO_2 qui sont celles que nous avons étudiées au cours du développement du spectromètre.

II.3.2 CONDITIONS DE SATURATION

L'existence des résonances de saturation est liée à la nonlinéarité de l'interaction dipolaire électrique d'un milieu inhomogène avec deux ondes se propageant en sens opposés. Comme nous l'avons vu précédemment (Figure II-9), ces effets non linéaires sont importants pour $G \geq 1$, c'est à dire lorsque la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{\mu E}{\hbar} \geq \frac{1}{\tau} \quad (\text{II-15})$$

où E est l'amplitude du champ infrarouge, μ l'élément de la matrice du moment dipolaire de la transition infrarouge considérée et τ le temps de relaxation des niveaux d'énergie⁽²⁾ qui pour nous est fonction principalement de la pression du gaz. Cette relation montre que la saturation est d'autant plus facile à établir que la transition moléculaire est fortement permise et que la pression du gaz est faible, c'est à dire que τ est grand. De même, pour un gaz dont la probabilité de transition (ou le moment dipolaire) est faible, la pression du gaz doit être plus élevée et l'intensité du champ électrique plus grande. Le choix des paramètres expérimentaux dépend donc des paramètres intrinsèques des molécules étudiées que nous rappelons dans le Tableau II-1 :

	C_{ep} (MHz/Torr)	μ (Debye) ⁽³⁾	α_0 (cm ⁻¹ .Torr ⁻¹)
C ₂ H ₄	6 [Tejwani78]	0,16 [Huisken87]	0,3 [Fayt97]
SF ₆	17 [Avrillier78]	0,437 [Kim80]	0,6 [Varanasi92]
CO ₂	7 [Witteman86]	0,03 [Chardonnet89]	3 10 ⁻⁴ [Chardonnet89]

Tableau II-1 Coefficients d'élargissement (demi-largeur à mi-hauteur) par pression (C_{ep}), moment dipolaire de transition pour les transitions intenses (μ) et coefficient moyen d'absorption linéaire (α_0) pour $\lambda=10 \mu\text{m}$ de différentes molécules.

² On suppose ici que les taux de relaxation des deux niveaux d'énergie γ_1 et γ_2 sont égaux ($\gamma=\tau^{-1}$).

³ 1 Debye = 3.33 10⁻³⁰ C.m

Comme le montre ce tableau, les paramètres de chaque gaz sont relativement différents et on s'attend donc à trouver des conditions expérimentales fort distinctes, en particulier, dans le cas du CO_2 qui possède un moment dipolaire et un coefficient d'absorption dans l'infrarouge très faible.

II.3.3 CAUSES D'ÉLARGISSEMENT

II.3.3.1 Élargissement par collisions

L'une des premières causes d'élargissement des raies d'absorption est due aux collisions entre les molécules. Ces collisions, dont la fréquence dépend de la pression, diminuent la durée de vie des niveaux d'énergie et contribuent à l'élargissement des raies d'absorption. La demi-largeur à mi-hauteur de ces dernières est évaluée à partir du temps moyen entre deux collisions τ_{coll} par :

$$\Delta\nu_{\text{coll}} = \frac{1}{2\pi\tau_{\text{coll}}} \quad (\text{II-16})$$

Typiquement, cet élargissement est de l'ordre de 10 MHz/Torr. En spectroscopie de saturation, la pression du gaz étudié est généralement inférieure à 10 mT, ce qui donne un élargissement de l'ordre de quelques dizaines de kHz.

II.3.3.2 Effet du temps de transit

La durée finie du temps d'interaction des molécules avec l'onde infrarouge due à la dimension transverse du faisceau conduit à un élargissement des résonances de saturation. A très faible pression, l'interaction onde-molécule est limitée par le temps de transit à travers le faisceau (régime de vol libre). La contribution de cet élargissement à la demi-largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption est [Salomon79] :

$$\Delta\nu_{\text{transit}} = \frac{1}{8} \frac{u}{w} \quad (\text{II-17})$$

où $u = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$ est la vitesse la plus probable, R la constante des gaz parfaits, T la température du gaz, M la masse molaire du gaz et w le rayon du faisceau Gaussien. Il existe donc un diamètre minimal du faisceau laser pour lequel cet élargissement est inférieur à l'élargissement par pression, c'est à dire lorsque le temps de transit est supérieur au temps moyen entre deux collisions. Ainsi, pour des pressions de quelques mT, le temps moyen τ_{coll} est de quelques μs et le diamètre minimal est de l'ordre du millimètre. Le Tableau II-2 présente ces élargissements pour un diamètre de faisceau de 2 mm.

	M (g/mol)	u (m/s)	$\Delta\nu_{1/2 \text{ transit}}$ (kHz)
CO ₂	44	333	21
SF ₆	146	183	12
C ₂ H ₄	28	417	26

Tableau II-2 Elargissements dus au temps de transit des molécules à travers la section transverse d'un faisceau laser de diamètre 2 mm et à température ambiante (20 °C).

En régime de vol libre, l'élargissement par temps de transit peut donc être relativement faible et constitue la limite ultime de résolution qu'on peut espérer atteindre par spectroscopie de saturation.

II.3.3.3 Elargissement par saturation

En spectroscopie de saturation, l'élargissement des résonances de saturation est proportionnel à $\sqrt{1+G}$. Il est donc d'autant plus important que le paramètre de saturation, G, est élevé. Ce dernier est défini par la relation $G=P_L/P_S$ où P_L est la puissance laser dans la cellule d'absorption et P_S la puissance correspondant à $G=1$. Cette dernière est déterminée à partir du champ électrique E (II-15) ou de la relation suivante [Letokhov76]:

$$P_s = \frac{\epsilon_0 c \hbar^2 \gamma A}{2\mu^2 \tau} \tag{II-18}$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et A la section transverse du faisceau dans la cellule. Nous présentons (Tableau II-3) l'amplitude du champ infrarouge et la puissance P_s correspondante calculées pour une pression de gaz de 5 mT et un diamètre de faisceau de 2 mm :

	$\Delta\nu_{\text{coll}}$ (kHz)	E (V/m)	P_s (μW)
C ₂ H ₄	32	40	7
SF ₆	85	38	6
CO ₂	35	232	224

Tableau II-3 Estimation de l'élargissement par pression, de l'amplitude du champ infrarouge et de la puissance laser saturante calculés pour une pression de 5 mT et un diamètre de faisceau de 2 mm.

Ces résultats montrent que l'amplitude du champ infrarouge saturant est 6 fois plus importante dans le cas du CO₂ et s'explique par la faible valeur de son moment dipolaire. Nous avons également estimé (Tableau II-4), en fonction du paramètre G, les élargissements par saturation.

	G	0,5	1	1,4	2	10
$\Delta\nu_{1/2\text{sat}}$ (kHz)	C ₂ H ₄	22	32	38	45	100
	SF ₆	60	85	100	120	270
	CO ₂	25	35	42	50	110

Tableau II-4 Estimation des élargissements (demi-largeur à mi-hauteur) par saturation pour différentes valeurs du paramètre de saturation G calculés pour une pression de gaz de 5 mT.

II.3.3.4 Elargissements secondaires

En spectroscopie à très haute résolution, des effets d'élargissement secondaires comme la courbure des faisceaux gaussiens [Bordé76, Shimoda76], l'effet Doppler du second ordre [Bordé77] (de l'ordre de $v^2/c^2=10^{-12}$ à $\lambda=10 \mu\text{m}$), l'effet de recul [Hall76] ou l'effet de lentille gazeuse [Acef89] doivent être pris en compte. Dans notre cas, ces effets sont faibles et négligeables devant les autres causes d'élargissement vues précédemment.

II.3.4 CONTRASTE DES RESONANCES DE SATURATION

L'observation des résonances de saturation n'est possible que si le rapport signal sur bruit (S/B) des signaux est suffisamment élevé. Pour un dispositif expérimental donné, le S/B est principalement fonction du contraste d'absorption non linéaire et de la qualité de la chaîne de détection. Avec les systèmes de détection couramment utilisés sur les spectromètres infrarouges, le S/B du signal continu observé lorsque le détecteur est éclairé par le laser est généralement de l'ordre de 10^4 - 10^5 ($/\text{Hz}^{1/2}$).

Le contraste non linéaire, C_{NL} , est défini comme la variation relative d'intensité observée sur le détecteur. A partir des relations (II-1) et (II-13), pour des absorptions faibles ($\alpha\text{PL} \ll 1$) et pour la valeur $G=1,4$, ce contraste peut être exprimé simplement :

$$C_{\text{NL}} = \frac{\Delta I}{I} \approx \alpha\text{p}(2L) \approx 0,13\alpha_0\text{p}(2L) \quad (\text{II-19})$$

où α et α_0 sont les coefficients d'absorption non linéaire et linéaire. Le coefficient α_0 étant proportionnel à la population du niveau initial et au carré du moment dipolaire de transition ces deux paramètres jouent un rôle important pour l'obtention d'un contraste élevé.

Pour une pression de 5 mT et une longueur d'interaction $2L=100$ cm, le contraste est de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} pour des molécules telles que SF_6 ou C_2H_4 , ce qui donne un S/B de 10^2 - 10^3 ($/\text{Hz}^{1/2}$).

En revanche, dans les mêmes conditions expérimentales et pour une longueur de cellule identique, le contraste d'absorption du CO_2 est beaucoup plus faible ($\approx 10^{-5}$). Ceci est essentiellement dû au faible moment dipolaire de ce gaz, mais aussi à la population du niveau

initial, situé vers 1334 cm^{-1} (cf. chapitre II), qui est environ 1000 fois plus faible que celle du niveau fondamental. L'augmentation de ce contraste est obtenue en modifiant les paramètres expérimentaux. Une solution consiste à augmenter la pression du gaz. Toutefois, celle-ci doit rester compatible avec la résolution recherchée et la puissance infrarouge disponible pour saturer le gaz. Ainsi, en travaillant à une pression maximale de 30 mT l'élargissement par pression correspondant est de 180 kHz et la puissance saturante est de quelques mW. Une autre solution consiste à chauffer le gaz pour accroître la population du niveau inférieur de la transition. Suivant la répartition statistique de Boltzmann, pour des températures de l'ordre de 200 à 250°C, la population est multipliée par un facteur 10 à 20. Dans ces conditions expérimentales (pression de 30 mT et température de 250°C), le contraste est augmenté d'un facteur 50-100 ce qui donne un S/B de l'ordre de 10 à 10^2 ($/\text{Hz}^{1/2}$). Celui-ci reste faible mais est suffisant pour observer les résonances de saturation du CO_2 . Notons, qu'en élevant la température du gaz, on augmente la vitesse moyenne des molécules, ce qui réduit le temps de transit comme le montre l'équation (II-17). Toutefois, l'élargissement correspondant n'est augmenté que de quelques kHz et reste négligeable devant les autres causes d'élargissement.

II.3.5 CONCLUSION

Dans les paragraphes précédents, nous avons déterminé les conditions expérimentales permettant d'atteindre une résolution de 100 à 200 kHz avec un contraste suffisant pour permettre l'observation des résonances de saturation. Le Tableau II-5 résume, pour ces conditions expérimentales, la contribution des différentes causes d'élargissement et donne la

demi-largeur à mi-hauteur totale des résonances égale à $\Delta\nu_{1/2\text{ total}} = \sqrt{\sum \Delta\nu_{1/2}^2}$.

	p (mT)	E (V/m)	P _L (μW)	$\Delta\nu_{1/2\text{ coll.}}$ (kHz)	$\Delta\nu_{1/2\text{ sat.}}$ (kHz)	$\Delta\nu_{1/2\text{ tran.}}$ (kHz)	$\Delta\nu_{1/2\text{ total}}$ (kHz)
SF ₆	5	38	6	85	100	12	131
C ₂ H ₄	5	40	7	30	38	26	56
CO ₂	20	232	$4 \cdot 10^3$	140	42	27	148

Tableau II-5 Demi-largeurs à mi-hauteur des résonances de saturation estimées dans les conditions expérimentales standard.

Comme le montrent ces résultats, les contributions à la largeur totale de la pression et de la saturation sont prépondérantes. Rappelons, qu'expérimentalement, il faut également tenir compte des effets dus aux techniques de détection du signal (modulation, démodulation) qui permettent d'accroître le rapport signal sur bruit mais au détriment de la résolution. Ces élargissements supplémentaires sont généralement une proportion non négligeable de la largeur des résonances sans modulation. Nous traiterons de la modulation plus en détail dans le chapitre II. Dans le paragraphe suivant, nous présentons quelques exemples de dispositifs expérimentaux de spectroscopie de saturation.

II.3.6 EXEMPLES

II.3.6.1 Spectroscopie en cavité laser

Dans cette technique la cellule contenant le gaz absorbant est placée à l'intérieur même de la cavité laser. Cette disposition offre les avantages suivants :

- ⇒ l'exploitation de l'onde stationnaire disponible à l'intérieur de la cavité laser conduit à une simplification remarquable du dispositif expérimental. On s'affranchit en effet des problèmes d'alignement des faisceaux aller et retour.
- ⇒ l'existence d'une densité de puissance importante dans la cavité ($\approx 1 \text{ kW/cm}^2$) rend cette configuration bien adaptée à l'étude des transitions rovibrationnelles des molécules possédant un faible moment dipolaire.
- ⇒ une forte sensibilité près du seuil d'émission du laser.

Des expériences d'absorption saturée ont été effectuées au laboratoire sur les molécules CH_3Br [Herlemont82] et CH_3Cl , SiF_4 , CD_3I [Herlemont85]. Elles illustrent fort bien l'importance de cette configuration qui reste cependant tributaire des effets résultants du couplage des milieux amplificateur et absorbant (réduction de la gamme d'accord, asymétrie des raies enregistrées, instabilités du laser...).

II.3.6.2 Spectroscopie extracavité

II.3.6.2.1 Par laser à CO_2

Le dispositif extracavité, dans lequel le gaz absorbant est placé dans une cellule d'absorption externe à la cavité laser, est particulièrement adapté à la spectroscopie des molécules ayant un moment dipolaire électrique assez élevé. On peut néanmoins élargir le champ des applications et étudier des molécules de moments dipolaires faibles en ayant recours à un résonateur de type Pérot-Fabry à la place de la cellule d'absorption pour augmenter le contraste. L'avantage de cette technique est de mieux contrôler les paramètres expérimentaux responsables des élargissements des raies de saturation. On peut ainsi optimiser plus facilement les paramètres, indépendamment les uns des autres, et atteindre des résolutions très élevées.

La meilleure résolution est obtenue actuellement avec le spectromètre du Laboratoire de Physique des Lasers de Villetaneuse. Les principales caractéristiques de ce spectromètre sont :

- ⇒ la cellule a une longueur de 18 m et un diamètre de 70 cm,
- ⇒ des miroirs placés dans la cellule permettent d'obtenir une longueur totale d'interaction entre le laser et le gaz absorbant de 108 m,
- ⇒ la pression du gaz est de 10^{-5} Torr,
- ⇒ le diamètre du faisceau laser dans la cellule est de 10 cm et sa puissance est de quelques μW ,
- ⇒ la pureté spectrale des lasers utilisés, considérés comme les plus stables existant, est meilleure que 10 Hz.

Dans ces conditions, la résolution spectrale obtenue est limitée par le temps de transit et est meilleure que le kHz. Avec ce spectromètre, les structures hyperfines et superhyperfines de la bande ν_3 de SF_6 [Bobin87] ont été observées.

Très récemment, la sélection des molécules lentes en cavité Pérot-Fabry a fourni des signaux d'une largeur de 592 Hz à 10 μm par spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé [Durand95]. La très grande sensibilité de détection de ce spectromètre

permet de travailler à très basse pression et à faible puissance laser. Dans ces conditions, seules les molécules ayant une faible vitesse transverse, de l'ordre de 6 m/s (la vitesse la plus probable est d'environ 190 m/s), interagissent suffisamment longtemps avec le laser pour contribuer au signal d'absorption. La largeur des raies observées est alors très inférieure à la largeur de transit qui est de 7 kHz et seul subsiste l'élargissement par modulation. Le développement de nouvelles techniques de modulation devrait permettre d'atteindre des résolutions de 100 Hz dans les mêmes conditions expérimentales.

II.3.6.2.2 Par bandes latérales accordables

Avec un laser à CO₂, les études sont limitées aux coïncidences entre les raies d'émission du laser et les transitions moléculaires. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, cette limite peut être repoussée en utilisant des modulateurs électro-optiques. Ceux-ci permettent de créer de part et d'autre des raies d'émission du laser des bandes latérales continûment accordables sur de larges intervalles de fréquences et de pureté spectrale identique à celle du laser. Des études récentes ont montré qu'il est tout à fait possible d'utiliser ces bandes latérales pour des expériences de spectroscopie subdoppler avec des résolutions de quelques kHz [Pfister93].

Dans notre laboratoire, nous nous attachons à étudier, pour chaque bande de vibration, un grand nombre de transitions qui ne sont pas accessibles avec le laser seul, puis pour chacune de ces bandes, nous nous limitons, pour l'essentiel, à l'étude des structures fines, superfines et quadripolaires. Notre équipe a pu ainsi étudier à l'aide d'une cavité Pérot-Fabry la bande ν_7 de l'éthylène [Legrand95] ainsi que la bande $2\nu_3$ de l'hexafluorure de soufre par spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé (DFTP) [Azizi93].

III. SPECTROSCOPIE DE DOUBLE RESONANCE INFRAROUGE-INFRAROUGE

III.1 INTRODUCTION

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré qu'à l'aide de deux rayonnements laser, de même pulsation et se propageant en sens opposé, il est possible de ne sélectionner qu'une seule classe de vitesse ($v_z=0$) pour obtenir des spectres d'absorption moléculaire avec une résolution subdoppler. L'étude de ces spectres, c'est à dire l'identification et la mesure des fréquences centrales des résonances observées, permet d'en déduire des informations très précises sur les niveaux d'énergie rovibrationnelle.

Généralement, les spectres de saturation sont constitués à la fois de transitions de bandes froides et de bandes chaudes pour lesquelles l'absorption a lieu respectivement à partir du niveau fondamental ou d'un niveau de vibration excité. L'identification des résonances de bandes chaudes peut s'avérer difficile en particulier lorsque les spectres sont très denses. En effet, les informations spectroscopiques sur ces niveaux excités sont généralement peu nombreuses et peu précises et, par suite, les prévisions concernant les fréquences de transitions correspondantes sont de moins bonne qualité.

Une solution à ce problème consiste à sélectionner à l'aide d'un premier rayonnement modulé en fréquence une classe de vitesse d'une transition particulière de la bande froide. On 'marque' ainsi les résonances de bandes chaudes qui deviennent facilement détectables par un second rayonnement. Les spectres observés ne contiennent alors que des résonances de bande chaude qui possèdent un niveau commun avec la transition de bande froide qui a été sélectionnée par le premier rayonnement, facilitant ainsi leur identification. Cette technique de double résonance infrarouge-infrarouge qui découle de la spectroscopie de saturation est présentée dans les paragraphes suivants.

III.2 PRINCIPES

La technique qui nous utilisons peut être comprise de façon très simple à l'aide du modèle du 'hole burning' vu précédemment. Cette description n'est valable que pour des champs faibles et sera justifiée par la suite. Nous montrerons dans le Chapitre III que cette condition est satisfaite expérimentalement.

Nous nous intéressons ici plus particulièrement à un système à trois niveaux d'énergie en 'cascade' comme celui représenté ci-dessous et correspondant, par exemple, aux bandes ν_3 et $2\nu_3-\nu_3$ de la molécule SF_6 . On suppose ici que les niveaux $\nu=0$ et $\nu=2$ ont même parité, ce qui exclut, en considérant les transitions dipolaires électriques, la transition directe à un seul photon reliant ces deux niveaux [Herzberg].

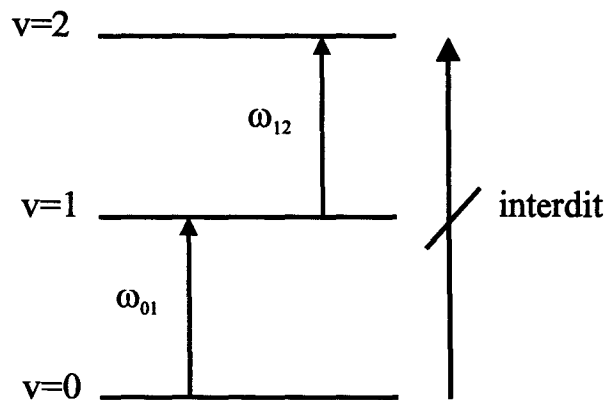


Figure III-1 Système à trois niveaux d'énergie en 'cascade'. La transition directe $\nu=2 \rightarrow \nu=0$ est interdite par les règles de sélection de type dipolaire électrique.

Un premier rayonnement (pompe), de pulsation ω_1 fixe ($\Delta\omega = |\omega_1 - \omega_{01}| \ll \Delta\omega_D$) et de vecteur d'onde \vec{k}_1 , est utilisé pour modifier sélectivement la distribution des populations du niveau fondamental et du premier niveau excité (Figure III-2). Ainsi, à cause du pompage

sélectif et après un aller retour dans la cellule d'absorption, deux trous (diminution de la population) et deux pics (augmentation de la population) apparaissent dans le profil de distribution des vitesses de ces deux niveaux pour les deux classes de vitesses opposées correspondantes v_z et $-v_z$.

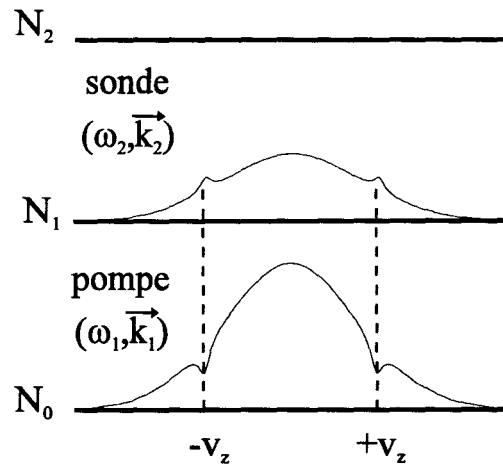


Figure III-2 Principe de la double résonance infrarouge-infrarouge : les deux trous créés dans le profil des vitesses par la pompe sur la transition de bande froide sont détectés par la sonde sur la transition de bande chaude.

On sélectionne ainsi dans le profil Doppler deux classes de vitesses de profil homogène qui vérifient l'équation suivante :

$$v_z = \pm \frac{\omega_1 - \omega_{01}}{k_1} \quad (\text{III-1})$$

Un second rayonnement (sonde), de vecteur d'onde \vec{k}_2 et de pulsation ω_2 accordable effectue également un aller retour dans la cellule d'absorption. Lorsque cette sonde est en résonance avec une transition de bande chaude (ω_{12}) possédant un niveau commun avec la transition de bande froide (ω_{01}), elle permet de détecter la perturbation (surpeuplement) créé

par la pompe. Expérimentalement, la pompe est modulée en fréquence et le signal de sonde est démodulé à une harmonique de cette fréquence de modulation. Ainsi, seules les molécules qui interagissent simultanément avec la pompe et la sonde contribuent au signal de double résonance. La vitesse des molécules sondées vérifie alors la relation :

$$v_z = \pm \varepsilon \frac{\omega_2 - \omega_{12}}{k_2} \quad (\text{III-2})$$

où ε vaut +1 ou -1 suivant qu'une molécule interagit simultanément avec un photon de porteuse et un photon de sonde se propageant dans le même sens ou en sens opposé. Suivant le cas, le signal de double résonance est observé pour des pulsations ω_2 de la sonde différentes. En combinant les deux expressions précédentes et en considérant $k_1 \approx k_2$ ⁽⁴⁾ on peut écrire les conditions de double résonance entre le niveau fondamental et le niveau excité sous la forme :

$$\varepsilon = +1 \quad \omega_1 - \omega_2^D = \omega_{01} - \omega_{12} \quad (\text{III-3})$$

$$\varepsilon = -1 \quad \omega_1 + \omega_2^S = \omega_{01} + \omega_{12} \quad (\text{III-4})$$

où ω_2^D et ω_2^S sont les pulsations de la sonde pour lesquelles on observe un signal de double résonance correspondant respectivement au cas où les deux rayonnements se propagent dans le même sens (signal différence) ou dans le sens opposé (signal somme) (Figure III-3). L'écart entre les deux résonances est fonction de l'écart $\Delta\omega$ entre la pulsation de la pompe et celle de la transition de bande froide et vaut $2\Delta\omega$. Précisons que dans le cas particulier où $\omega_1 = \omega_{01}$, autrement dit lorsque la classe de vitesse $v_z = 0$ est sélectionnée, on n'observe qu'un seul signal de double résonance pour la pulsation $\omega_2 = \omega_{12}$.

⁴ Dans le cas qui nous intéresse expérimentalement (cf. Chapitre II), les deux rayonnements infrarouges utilisés ont des pulsations relativement proches (l'écart relatif est d'environ 10^{-3}) et l'approximation $k_1 \approx k_2$ est justifiée.

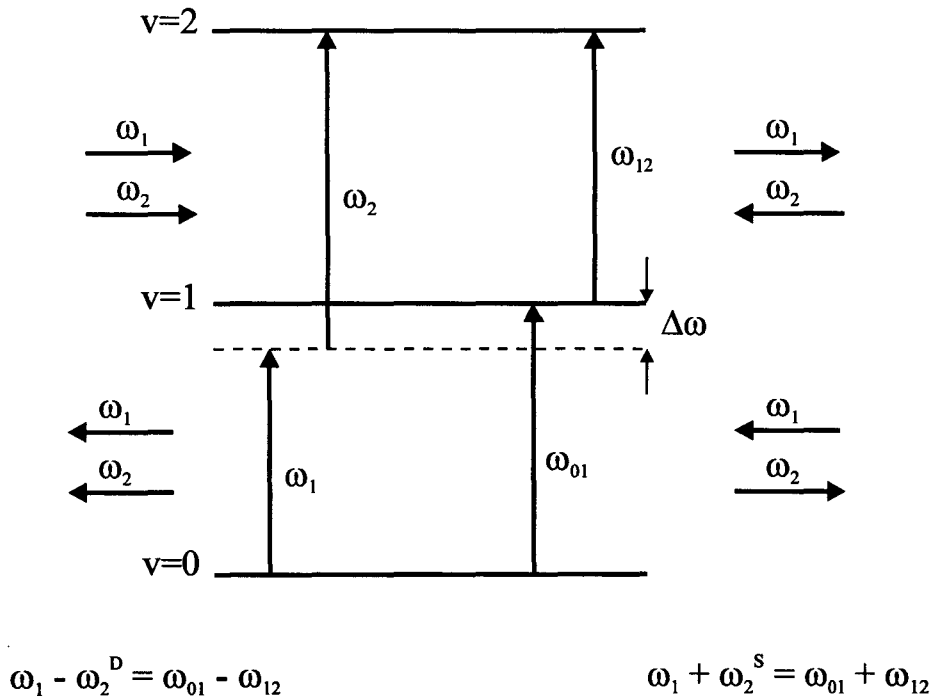


Figure III-3 Représentation des niveaux d'énergie de la bande froide et de la bande chaude. Les conditions de double résonance sont indiquées suivant que les deux rayonnements se propagent dans le même sens (signal différence) ou en sens opposé (signal somme).

L'intérêt de cette technique de double résonance infrarouge-infrarouge est la simplification considérable des spectres d'absorption observés (cf. Chapitre III) résultant de la sélection par la pompe d'un niveau rovibrationnel particulier, et pour ce niveau, d'une classe de vitesse. De plus, la configuration aller et retour permet d'observer successivement en un seul enregistrement les deux signaux de double résonances aux pulsations ω_2^D et ω_2^S de la sonde. On détermine ainsi à la fois les pulsations des transitions de la bande froide (ω_{01}) et de la bande chaude (ω_{12}) et avec la même précision de mesure.

La largeur des résonances est du même ordre de grandeur que celle obtenue en spectroscopie de saturation classique. Elle est affectée des mêmes effets d'élargissement dus à la saturation, à la pression et au temps de transit. Enfin, l'intensité des résonances est

comparable à celle obtenue en spectroscopie de saturation à condition toutefois d'être relativement proche de la résonance pour que le facteur de population, relatif à la classe de vitesse qui est sélectionnée, ne soit pas trop défavorable.

III.3 VALIDITE DU MODELE

La description précédente n'est valable que dans le cas où la saturation est faible. En effet, dans le cas contraire, le traitement ne peut se faire qu'à partir du formalisme de la matrice densité [Chebotayev76 et références citées]. Il fait apparaître des effets de cohérence à deux photons.

Ainsi, lorsque le champ de pompe est résonant et très intense, on observe un dédoublement des résonances sondées dont l'écart est fonction de la pulsation de Rabi de la pompe. C'est l'effet Autler Townes [Autler55]. Cet effet s'observe d'autant plus facilement que l'intensité de la pompe est élevée et que l'élargissement inhomogène de la transition sondée, qui peut masquer ce dédoublement, est petit devant la pulsation de Rabi. C'est pourquoi cet effet a d'abord été observé dans les domaines micro-onde et radiofréquence [Cox65] où il est facile d'obtenir de fortes densités de puissance et où l'effet Doppler est de l'ordre de quelques kHz. Dans le cas de la double résonance infrarouge-micro-onde, le traitement théorique a été effectué par Takami [Takami76] qui a notamment étudié la forme des résonances observées en champ fortement saturant. On peut montrer que, dans le cas d'un champ faiblement saturant, ces résonances conservent une forme Lorentzienne [Kalbe95]. Dans le domaine optique, cet effet a été étudié en particulier par Delsart et Keller qui ont proposé une représentation graphique du phénomène [Delsart78]. Récemment, Song et Schwendeman [Song91] ont réussi à observer ce phénomène par double résonance infrarouge-infrarouge sur les molécules $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ et $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. Le moment dipolaire de transition élevé, de l'ordre de 0.2 debye, permet d'obtenir un écart de quelques MHz entre les deux composantes du doublet, ce qui le rend facilement observable avec une densité de puissance raisonnable (4 W/cm^2).

Lorsque la pompe est hors résonance avec les niveaux inférieurs, il subsiste un décalage des fréquences dû à l'effet Stark dynamique. En effet, le champ électrique intense du

rayonnement de pompe peut interagir avec le moment dipolaire induit et créer un décalage des niveaux d'énergie. Observé par Platz pour la première fois dans le domaine optique [Platz68], cet effet a été décrit théoriquement dans le domaine micro-onde par Glorieux *et al.* [Glorieux72]. Par la suite, des déplacements de fréquences sur NH_3 par double irradiation infrarouge-micro-onde ont été observés au laboratoire par notre équipe [Lemaire76]. Ce déplacement radiatif est également couramment observé en spectroscopie Raman où le rayonnement de pompe est généralement constitué de lasers pulsés de forte puissance [Santos92].

Dans le cas de nos expériences de double résonance infrarouge-infrarouge, la densité de puissance du rayonnement de pompe est relativement faible ($<10 \text{ mW/cm}^2$) comparée aux densités de puissance utilisées pour l'observation du dédoublement Autler Townes en infrarouge. De plus, pour les mêmes raisons, nous pouvons négliger le déplacement de fréquence dû à l'effet Stark dynamique. Nous nous limitons donc, pour la description des effets observés, à un raisonnement basé sur le modèle du 'hole burning'.

CHAPITRE II

**Le spectromètre infrarouge à
bandes latérales accordables**

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les principales caractéristiques du spectromètre subdoppler infrarouge à bandes latérales accordables qui est utilisé au laboratoire. Depuis sa mise en place initiale, ce spectromètre a subi de nombreuses transformations dont certaines ont fait l'objet de ce travail. Après une première phase de développement, correspondant à l'évaluation de la faisabilité, nous avons pris en charge l'optimisation des performances du spectromètre et son informatisation dans le but d'augmenter sa gamme d'accord, de faciliter l'acquisition et l'exploitation de spectres sur de très larges gammes de fréquences et d'accroître sa productivité.

Dans la suite de ce chapitre nous décrivons en détail le dispositif actuellement utilisé au laboratoire et qui est schématisé sur la Figure I-1. Dans une première partie, nous présentons la source infrarouge accordable, composée d'un laser à CO₂, de deux modulateurs électro-optiques fonctionnant dans des gammes de fréquences différentes, dont nous rappelons les propriétés essentielles, et d'une nouvelle source micro-onde. Nous examinons ensuite le dispositif de stabilisation de fréquence du laser à CO₂ par absorption saturée qui a été mis en place. Son originalité réside dans l'utilisation comme gaz absorbant du CO₂ lui-même ce qui permet de stabiliser la fréquence du laser sur toutes ses raies d'émission et d'augmenter le domaine spectral accessible. Nous décrivons également le dispositif de saturation extracavité que nous avons installé ainsi que la nouvelle chaîne de détection et de traitement électronique du signal. Enfin, nous traitons de l'informatisation du spectromètre qui permet désormais d'automatiser le balayage en fréquence, l'acquisition du signal et le traitement numérique des spectres, rendant ainsi l'utilisation du spectromètre plus facile et son fonctionnement plus rapide.

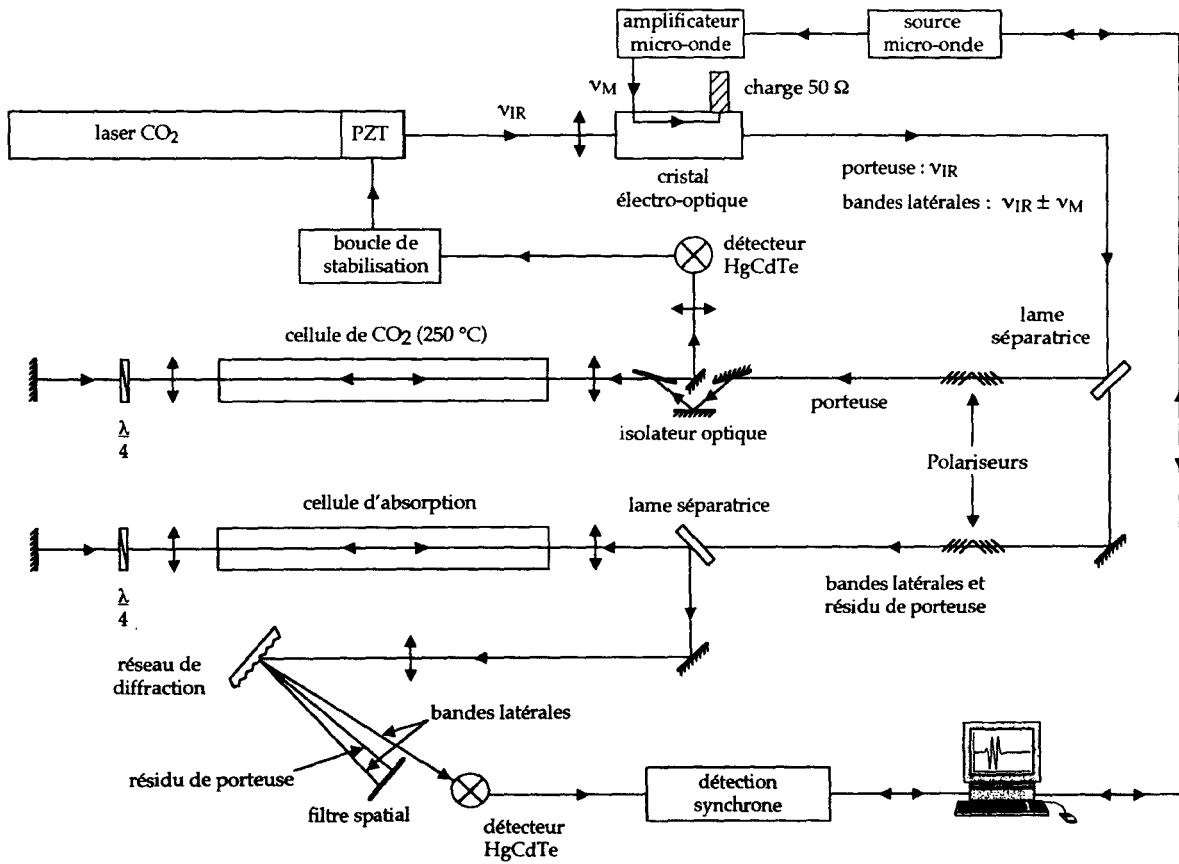


Figure I-1 Schéma du spectromètre infrarouge à bandes latérales micro-ondes accordables.

II. LA SOURCE INFRAROUGE ACCORDABLE

II.1 LE LASER A CO₂

La source infrarouge principale utilisée au laboratoire est un laser à CO₂ à ondes libres fonctionnant entre 9 et 11 μm avec la variété ¹²C¹⁶O₂. Les niveaux correspondant à l'émission laser sont représentés sur la Figure II-1 d'après [Yariv91].

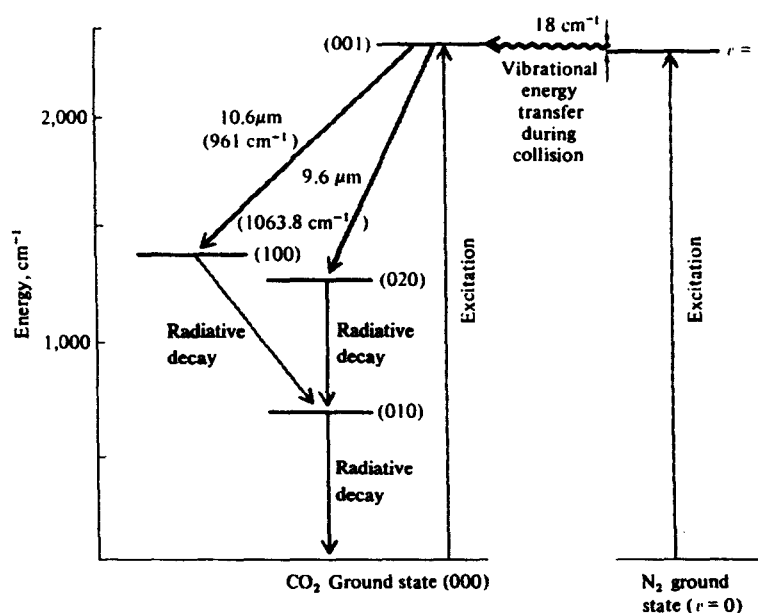


Figure II-1 Niveaux d'énergie du CO₂ pour les deux bandes d'émission laser à 10.6 μm et 9.6 μm .

L'émission laser a lieu à 10.6 μm entre les niveaux (001) et (100) ou à 9.6 μm entre les niveaux (001) et (020). Pour favoriser l'inversion de population de ces niveaux excités, le milieu amplificateur est constitué d'un mélange de CO₂, de N₂ et de He. En effet, l'azote, facilement excité par les collisions électroniques dans la décharge électrique, possède un niveau d'énergie vibrationnel $v=1$ très proche du niveau supérieur (001) du CO₂. Un mécanisme de transfert énergétique par collisions quasi-résonantes permet alors d'enrichir la

population de ce niveau excité. De même, la désexcitation des niveaux inférieurs de l'émission laser est facilitée par le transfert d'énergie au cours des chocs avec les atomes d'hélium. Ce mélange circule en continu dans un tube en verre d'environ 1.4 m de long et de 1.5 cm de diamètre interne. Suivant les raies d'émission choisies, la composition de ce mélange et sa pression moyenne sont ajustées pour optimiser la puissance d'émission et réduire le bruit d'amplitude du laser. En moyenne le mélange est ainsi composé d'environ 25% de CO₂, 25% de N₂ et de 50 % de He pour une pression totale de 10 Torr.

Le schéma du laser est présenté sur la Figure II-2. Le tube est fermé à chaque extrémité par deux lames en ZnSe transparentes au rayonnement infrarouge. Ces lames sont placées sous incidence de Brewster pour la longueur d'onde moyenne de 10.6 μm afin de minimiser les pertes par réflexion et imposent une polarisation de l'onde infrarouge parallèle au plan d'incidence. Le pompage du milieu amplificateur est assuré par une décharge électrique continue haute tension (15-20 kV) délivrée par une alimentation dont le courant est régulé ($\approx 10^{-5}$) et dont la valeur est ajustable entre 10 et 40 mA. Le tube est refroidi par une circulation d'eau froide à faible débit de façon à limiter les vibrations.

La cavité optique du laser, de type plan-concave, est constituée d'un réseau plan et d'un miroir de couplage concave. Le réseau de diffraction, qui comporte 150 traits par mm, assure la sélection de la longueur d'onde de la raie d'émission du laser. Le miroir de couplage est un miroir concave en ZnSe de rayon de courbure 10 m et de coefficient de transmission voisin de 5%. La longueur de la cavité est de 2 m ce qui donne un intervalle spectral libre de 75 MHz. Le miroir de couplage est supporté par une céramique piézo-électrique permettant de contrôler la longueur de la cavité optique et donc la fréquence du laser. Deux diaphragmes, dont les diamètres sont réglables, sont placés dans la cavité près du réseau et du miroir concave. Ils permettent de définir l'axe du faisceau et d'assurer l'émission sur le mode fondamental TEM₀₀ en augmentant les pertes des modes transverses d'ordre supérieur.

Cet ensemble est maintenu par quatre barres d'Invar supérieur dont le coefficient de dilatation linéique est inférieur à 10^{-7} à température ambiante pour minimiser les dérives thermiques. Le laser est posé sur une table en marbre isolée des vibrations du bâtiment par un ensemble de chambres à air.

En fonctionnement monomode et monoraie, ce laser délivre une puissance de 1 à 5 W pour les raies les plus intenses et de quelques centaines de mW pour les raies les plus faibles. La largeur spectrale à court terme des raies d'émission est de l'ordre du kHz [Azizi93] ce qui fait de ce laser à CO_2 une source particulièrement bien adaptée à la spectroscopie subdoppler.

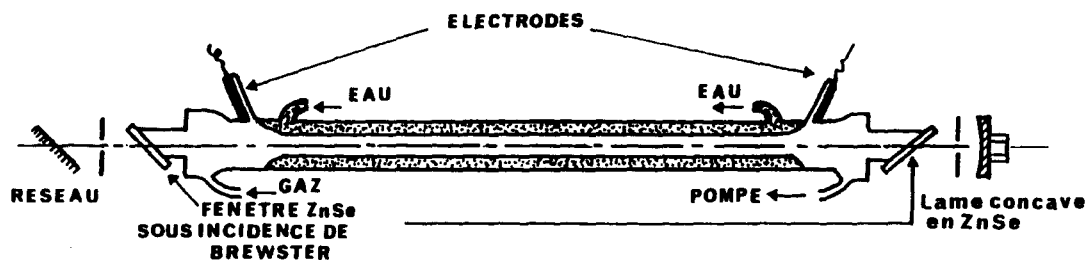


Figure II-2 Schéma du laser à CO_2 à onde libre mis au point au laboratoire.

II.2 LES MODULATEURS ELECTRO-OPTIQUES D'AMPLITUDE

II.2.1 INTRODUCTION

Les premiers résultats concernant l'utilisation d'une modulation électro-optique d'un rayonnement infrarouge ont été publiés en 1970 par Corcoran *et al.* [Corcoran70]. Depuis, de nombreuses applications spectroscopiques ont été reportées [Lee86, Magerl82, Cheo94, Legrand89, Pfister93, Ainetschian93]. Le principe de cette modulation repose sur l'effet électro-optique linéaire [Nye61], à savoir la modification de l'indice de réfraction d'un monocristal sous l'action d'un champ électrique appliqué à ce cristal. Si ce champ dépend du temps, un rayonnement optique se propageant dans un tel cristal est alors affecté d'une modulation de phase [Kaminow74].

Sur ce principe ont été élaborés divers types de modulateurs longitudinaux ou transverses suivant que le champ électrique de commande est parallèle ou orthogonal à la direction de propagation du faisceau optique [Yariv91]. Ces dispositifs peuvent être à propagation optique libre [Magerl82] ou guidée [Cheo94]. Dans la suite, nous nous bornons à une description sommaire des modulateurs utilisés dans nos expériences, c'est à dire des modulateurs d'amplitude, transverses, à propagation optique libre et à propagation micro-onde guidée.

II.2.2 PRINCIPES DE LA MODULATION ELECTRO-OPTIQUE D'AMPLITUDE

II.2.2.1 Généralités

Un monocristal est généralement caractérisé, d'un point de vue optique, par son ellipsoïde des indices dont les axes principaux sont déterminés à partir de ses axes cristallographiques. L'application d'un champ électrique modifie à la fois la direction des axes primaires de l'ellipsoïde ainsi que sa forme (effet électro-optique), ce qui entraîne une modification des indices optiques des axes lent et rapide. Dans les monocristaux qui n'ont pas de centre de symétrie [Nye61], cet effet est proportionnel à l'amplitude du champ électrique appliqué (effet Pockels).

Pour réaliser des modulateurs dans le domaine infrarouge, on recherche des cristaux qui possèdent à la fois un effet électro-optique important et un coefficient de transmission infrarouge élevé. Les cristaux les plus souvent utilisés sont le CdTe, l'AsGa ou le ZnSe qui appartiennent tous au groupe de symétrie $\bar{4}3m$ et qui sont isotropes en l'absence de champ électrique. Dans notre cas, nous utilisons des cristaux en CdTe.

II.2.2.2 Quelques rappels théoriques

Pour obtenir un modulateur transverse d'amplitude, le cristal est taillé de manière à ce que d'une part, en présence d'un champ électrique, l'anisotropie dans le barreau soit maximum et que d'autre part les axes lent et rapide du cristal soient contenus dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation du rayonnement optique. La configuration utilisée ici (Figure II-3) est semblable à celle décrite par Yariv [Yariv91].

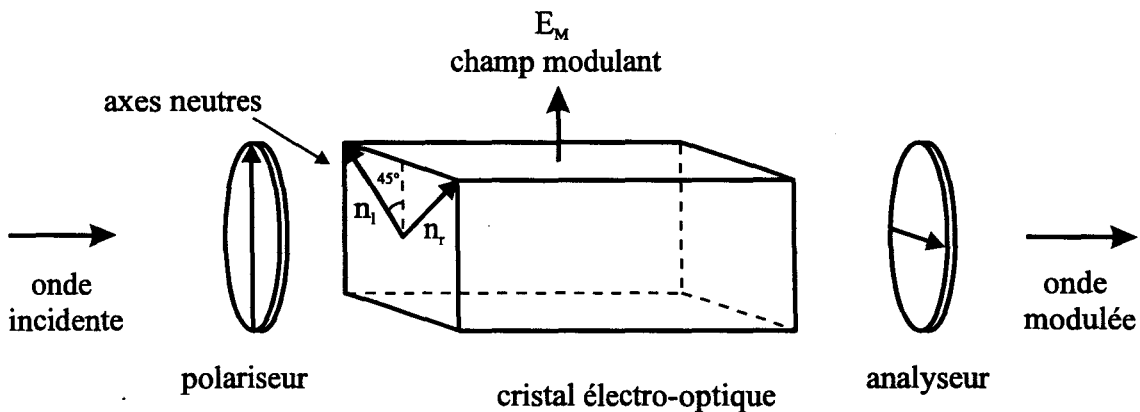


Figure II-3 Principe de la modulation électro-optique transverse d'amplitude.

Le champ de l'onde incidente est polarisé à 45° des axes neutres du cristal. Le modulateur est placé entre un polariseur et un analyseur croisés. En absence de champ modulant, le matériau étant isotrope aucune onde infrarouge n'est transmise, alors qu'en présence de champ modulant une onde est transmise.

Dans ce dernier cas, les indices de réfraction des axes lent et rapide du cristal sont respectivement [Namba61]:

$$n_l = n_0 + \frac{1}{2} n_0^3 r_{41} E_M \quad (\text{II-1})$$

$$n_r = n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 r_{41} E_M \quad (\text{II-2})$$

où n_0 est l'indice de réfraction du cristal de CdTe en l'absence de champ modulant (2.67 à 10.6 μm), r_{41} son coefficient électro-optique ($6.8 \cdot 10^{-12}$ m/V) et E_M l'amplitude du champ électrique modulant. Il apparaît en sortie de cristal un déphasage Γ entre les deux composantes du champ incident suivant ces mêmes axes. Ce déphasage se met sous la forme:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} L(n_r - n_l) = \frac{2\pi}{\lambda} L n_0^3 r_{41} E_M \quad (\text{II-3})$$

où L est la longueur du cristal et λ la longueur d'onde du champ optique incident. Dans la situation où le champ modulant oscille à la pulsation ω_M l'onde transmise est modulée en amplitude à la pulsation ω_M et son spectre ne comporte que deux composantes appelées bandes latérales [Yariv91] aux pulsations:

$$\omega_{BL} = \omega_{IR} \pm \omega_M \quad (\text{II-4})$$

Chacune de ces bandes latérales constitue une source infrarouge qui conserve la pureté spectrale du rayonnement laser. La pulsation de ces sources est continûment accordable autour de chaque raie d'émission du laser. En pratique, la biréfringence résiduelle du cristal et le taux d'extinction limite de l'analyseur font qu'il subsiste toujours une faible fraction du champ infrarouge incident à la pulsation ω_{IR} . La conjonction de ces deux effets fait que la polarisation de ce résidu de porteuse peut être quelconque.

II.2.2.3 Rendement du processus de modulation

Le rendement théorique η_0 du processus de modulation peut être évalué dans le cas d'un champ faiblement modulant ($\Gamma < 1$) par la relation [Yariv91] :

$$\eta_0 = \frac{P_{BL}}{P_{IR}} = \left(\frac{n_0^3 r_{41} \omega_{IR}}{4c} \right)^2 E_M^2 L^2 \quad (\text{II-5})$$

où P_{BL} et P_{IR} sont respectivement les puissances d'une bande latérale et de l'onde incidente et c la célérité de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/s). Cette expression, établie en admettant que le champ modulant est constant pendant la traversée de l'onde infrarouge dans le cristal, montre que, pour une puissance infrarouge incidente et un cristal donnés, la puissance transférée sur une bande latérale croît avec la longueur du cristal et l'amplitude du champ électrique modulant. Ces remarques conditionnent la géométrie retenue pour nos modulateurs.

II.2.2.4 Limitations dues au temps de transit de l'onde infrarouge dans le cristal

L'expression précédente du rendement reste valable tant que l'onde infrarouge 'voit' au cours de sa traversée dans le cristal un champ modulant constant. Ceci est encore vrai tant que le temps de transit de l'onde infrarouge τ_{IR} dans le cristal est très inférieur à la période du champ modulant c'est à dire [Yariv91] :

$$\omega_M \cdot \tau_{IR} \rightarrow 0 \quad (\text{II-6})$$

Dans le cas contraire, l'effet du temps de transit entraîne une réduction du déphasage et par conséquent une perte d'efficacité [Yariv91]. Pour une modulation à fréquence très élevée, il est donc nécessaire de réduire le temps de transit de l'onde optique. Une des solutions consisterait à utiliser des cristaux de longueur plus petite mais cela conduirait à une dégradation du rendement comme le montre l'équation (II-5).

Pour s'affranchir de cet effet de temps de transit, le champ modulant est appliqué sous la forme d'une onde progressive ce qui autorise, en principe, des longueurs de cristal plus importantes. De plus, le confinement de l'onde progressive dans une structure guidée

contribue à obtenir une amplitude de champ modulant E_M maximale pour une puissance micro-onde donnée.

II.2.2.5 Modulateur à ondes progressives

Dans les modulateurs à guide d'onde, le signal de modulation micro-onde est appliqué sous la forme d'une onde progressive se propageant dans le même sens que l'onde infrarouge. Dans une telle structure, le rendement s'écrit [Yariv91] :

$$\eta = \eta_0 \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{\omega_M L}{2} \left(\frac{1}{v_{IR}} - \frac{1}{v_M} \right) \right) \quad (\text{II-7})$$

où v_{IR} et v_M sont respectivement les vitesses de phase de l'onde infrarouge et de l'onde micro-onde. La dégradation du rendement n'est maintenant liée qu'à la seule différence des vitesses de phases. Si la vitesse de phase de l'onde modulante est égale à celle de l'onde optique, imposée par l'indice de réfraction du milieu, l'efficacité de modulation est maximale. Toutefois, à cause de la forte dispersion des vitesses de phase des structures guide d'onde, cet accord des vitesses n'est généralement possible que pour une fréquence particulière fixée par les dimensions du guide.

Pour créer des bandes latérales accordables sur de très grandes gammes de fréquences, il est donc nécessaire de disposer de plusieurs modulateurs adaptés à chaque gamme de fréquence. Ainsi, différents types de modulateurs à onde progressive ont été construits au laboratoire. Le premier est un modulateur à structure guide d'onde creux métallique fonctionnant en haute fréquence (8-18 GHz) et le second, à structure à ligne micro-ruban, fonctionnant à basse fréquence (<8 GHz). Ces deux modulateurs sont présentés dans les paragraphes suivants.

II.2.3 LE MODULATEUR A GUIDE D'ONDE CREUX METALLIQUE

II.2.3.1 Introduction

Il s'agit de l'un des premiers modulateurs construits au laboratoire suivant le concept développé par Magerl, Schupita et Bonek [Magerl82]. C'est un modulateur massif à structure guide d'onde creux métallique. Il a été développé dans le but d'obtenir des bandes latérales accordables sur la gamme 8-18 GHz compatible avec les sources micro-ondes disponibles au laboratoire et dont la puissance est suffisamment intense ($\approx 100 \mu\text{W}$) pour nos expériences de spectroscopie de saturation.

Dans la suite de ce paragraphe, nous donnons les principales caractéristiques de ce modulateur qui a été, par ailleurs, décrit plus en détail dans la thèse de J. M. Chevallier [Chevallier89].

II.2.3.2 Description du modulateur

II.2.3.2.1 Dimensions du guide d'onde

Le choix des dimensions du guide d'onde et du barreau de CdTe résulte d'un compromis entre la fréquence centrale d'accord, la bande passante de modulation et le rendement du modulateur. Dans la suite, nous présentons les choix qui ont été faits.

II.2.3.2.1.1 Largeur du guide et fréquence centrale de modulation

Nous avons vu que dans le cas d'un modulateur à ondes progressives il est nécessaire de réaliser l'accord entre les vitesses de phase du champ modulant et du champ infrarouge. Ces vitesses peuvent être exprimées sous la forme [Magerl82] :

$$v_M = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r - \frac{\pi^2 c^2}{a^2 \omega_M^2}}} \quad v_{\text{IR}} = \frac{c}{n_0} \quad (\text{II-8})$$

où ϵ_r (≈ 10 pour le CdTe) est la constante diélectrique du cristal et a la largeur du guide.

Dans le cas d'une modulation large bande (8-18 GHz), l'accord des vitesses de phase est obtenu pour la fréquence centrale de cette bande (13 GHz) ce qui impose la largeur du guide :

$$a = \frac{c\pi}{\omega_M \sqrt{\epsilon_r - n_0^2}} \quad (\text{II-9})$$

soit $a=6.8$ mm.

II.2.3.2.1.2 Longueur du guide et bande passante de modulation

Pour la largeur de guide définie précédemment, la bande passante du modulateur est donnée par [Magerl82] :

$$\Delta f (\text{GHz}) = 250 / L(\text{mm}) \quad (\text{II-10})$$

La bande passante est donc d'autant plus élevée que la longueur du barreau est petite. Le choix de cette longueur est imposé par deux conditions contradictoires relatives au rendement et à la bande passante. La solution qui a été adoptée, à savoir $L=40$ mm, est de privilégier le rendement maximum en acceptant que la bande passante de modulation couvre exactement la bande 8-18 GHz. Dans ces conditions le rendement du modulateur tend vers zéro aux limites de la gamme soit vers 8 et 18 GHz.

II.2.3.2.1.3 Section du cristal

La section du cristal est encore gouvernée par deux critères contradictoires. En effet, la hauteur du guide, et donc du cristal, doit être la plus faible possible pour permettre le meilleur confinement de l'onde micro-onde. Toutefois, il faut assurer une propagation optique la plus 'libre' possible à travers le cristal afin de limiter les pertes d'insertion ainsi que les effets de dépolarisation et de diffraction dans le cas où les parois du barreau intercepteraient le faisceau. Les principaux inconvénients causés par les pertes d'insertion sont liés à un échauffement prohibitif du cristal qui pourrait conduire à sa destruction ou simplement à une modification des paramètres du faisceau par un effet de 'thermal lensing'. En ce qui concerne la dépolarisation du faisceau, elle fait apparaître à la pulsation ω_{IR} et dans la même direction de polarisation que celle des bandes latérales, un rayonnement qui pourrait être suffisamment puissant pour perturber la détection du signal ou détériorer les détecteurs.

La solution qui a été adoptée ici consiste à prendre une marge de sécurité suffisante [Delacressonnière88] entre l'ouverture du modulateur et le diamètre optimum du faisceau optique qui se propage sur la longueur L du cristal. Cette section a ainsi été choisie égale à $3 \times 3 \text{ mm}^2$. La largeur du guide devant être de 6.8 mm, l'espace restant est comblé, dans la zone où l'onde infrarouge ne se propage pas, par deux cales d'alumine dont la permittivité micro-onde relative ($\epsilon_r=9.9$) est proche de celle du CdTe ($\epsilon_r=10$).

II.2.3.2.2 Caractéristiques du bloc modulateur

Le bloc modulateur est représenté sur la Figure II-4. Il est constitué d'un cristal de CdTe de $3 \times 3 \times 40 \text{ mm}^3$ dont les extrémités sont traitées antireflet à $10.6 \text{ }\mu\text{m}$. Le cristal et les deux cales d'alumine sont insérés dans un guide d'onde rectangulaire en laiton qui assure la propagation guidée de l'onde hyperfréquence et permet la propagation libre de l'onde infrarouge. Le rayonnement micro-onde est couplé au bloc modulateur à l'aide d'une transition coaxiale/guide d'onde et d'un coude à 90° . Ces éléments sont fabriqués au standard 'double ridge' WRD750 qui assure une transmission monomode dans la bande de fréquence utile. L'adaptation d'impédance entre ces éléments et le bloc modulateur est obtenue à l'aide de deux transitions pyramidales. A la sortie du modulateur, la puissance micro-onde est guidée de la même façon vers une charge adaptée haute puissance où elle est absorbée. Un trou de 4 mm de diamètre est percé dans chaque coude afin de permettre la propagation du faisceau infrarouge au travers du cristal. La perturbation induite par ces trous sur la propagation micro-onde est négligeable.

Le faisceau infrarouge est collimaté de façon que son diamètre minimal ($\approx 1.8 \text{ mm}$) soit situé au centre du cristal. Dans ces conditions, les pertes d'insertion sont limitées à quelques pourcents. De plus, la densité de puissance, de l'ordre de 0.07 kW/cm^2 , est inférieure aux valeurs limites indiquées par le constructeur pour ne pas détruire les couches antireflet (20 kW/cm^2) et pour ne pas détériorer le cristal par effet de 'thermal lensing' (1 kW/cm^2).

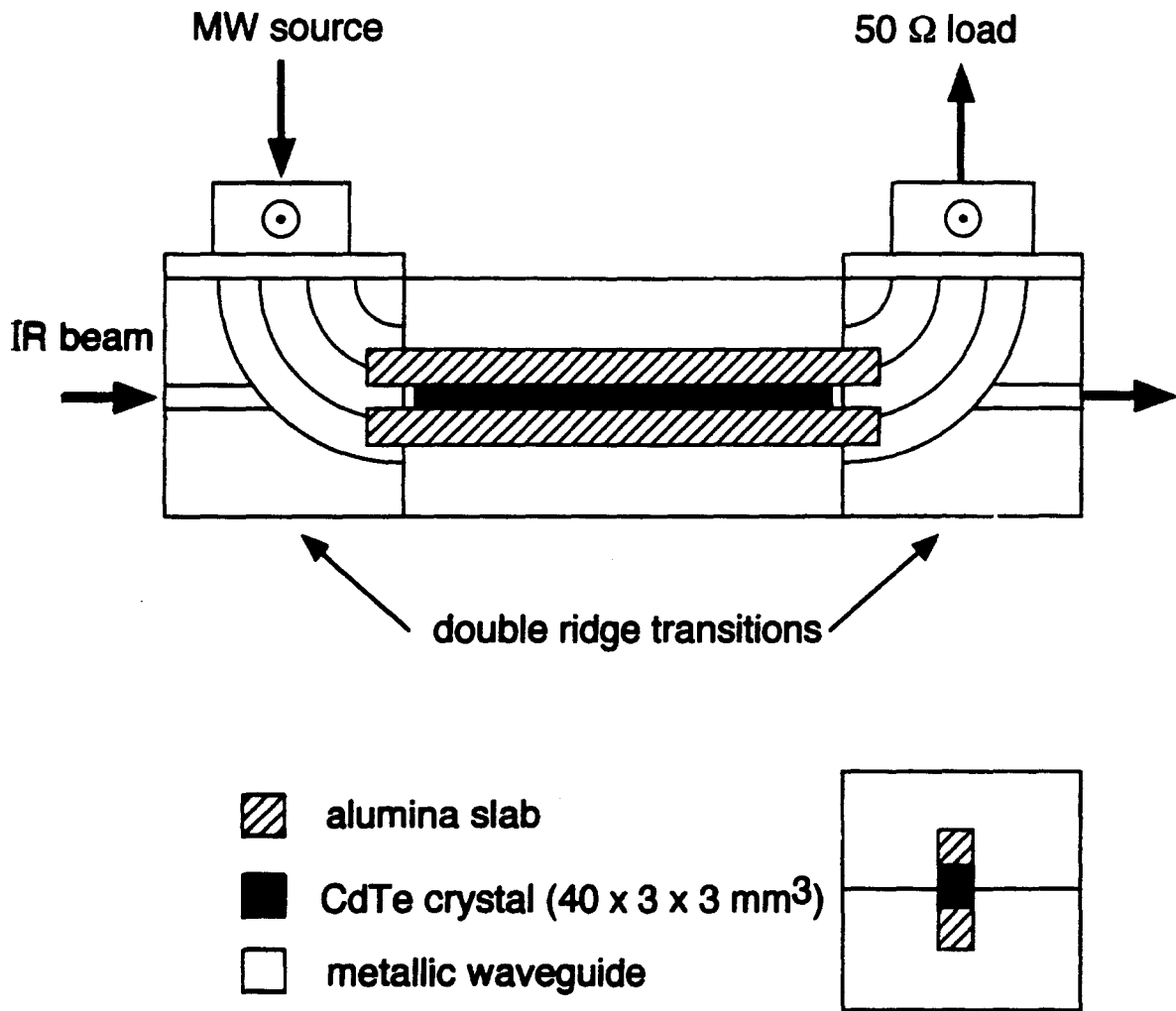


Figure II-4 Schéma du modulateur à guide d'onde creux à propagation micro-onde guidée.

II.2.3.3 Rendement du modulateur et puissance de bandes latérales

II.2.3.3.1 Rendement de modulation théorique

Nous avons représenté (Figure II-5) le rendement théorique de ce type de modulateur en fonction de la fréquence de modulation pour différentes fréquences d'accord et à puissance micro-onde constante. Dans chaque cas, les dimensions du cristal sont déterminées comme précédemment.

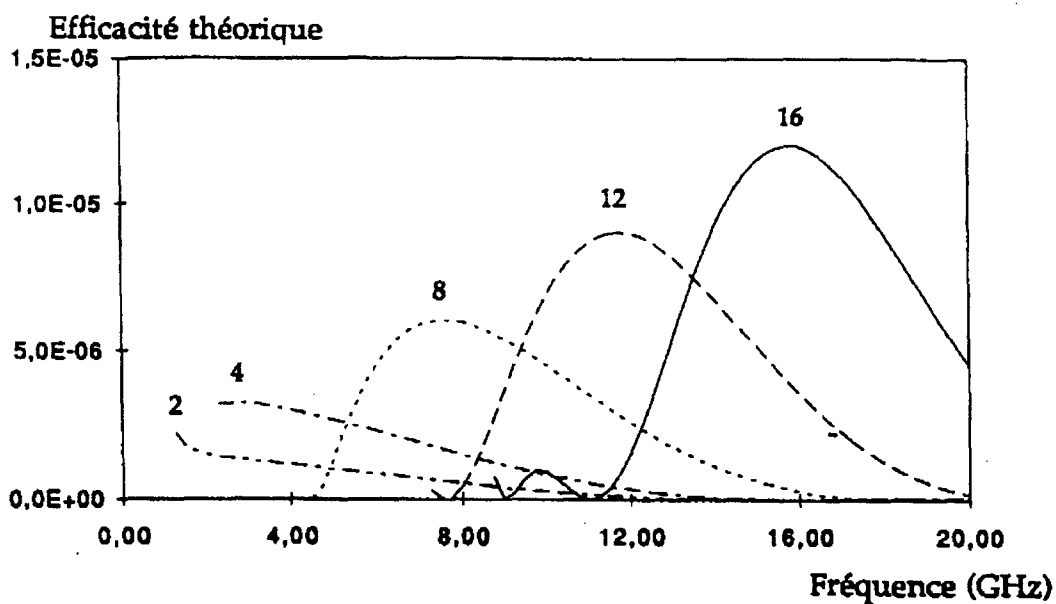


Figure II-5 Efficacité du modulateur à guide d'onde en fonction de la fréquence micro-onde pour différentes fréquences d'accord à puissance micro-onde constante.

Cette figure montre que l'efficacité présente une forme asymétrique par rapport à la fréquence d'accord des vitesses et chute brutalement vers zéro à la fréquence de coupure du guide d'ondes. Par ailleurs, à puissance modulante constante, le maximum d'efficacité décroît avec la fréquence d'accord des vitesses. Ceci s'explique par le fait que la largeur du guide augmente lorsque la fréquence centrale d'accord tend vers les basses fréquences (II-9) et par conséquent l'amplitude du champ micro-onde au centre du cristal diminue. Ce type de modulateur est donc bien adapté à la modulation électro-optique d'amplitude pour des fréquences de modulation élevées.

II.2.3.3.2 Puissance des bandes latérales

La figure suivante présente la puissance infrarouge, transférée sur les deux bandes latérales, obtenue avec ce modulateur et enregistrée en fonction de la fréquence micro-onde appliquée entre 8 et 18 GHz. La puissance de rayonnement infrarouge incidente est de l'ordre de 2 W et celle du rayonnement micro-onde de l'ordre de 15 W au centre de la bande. Compte tenu de l'évolution du gain de l'amplificateur micro-onde, on obtient alors un rendement pratique compris entre 70 et 90 % de la valeur théorique sur toute la bande.

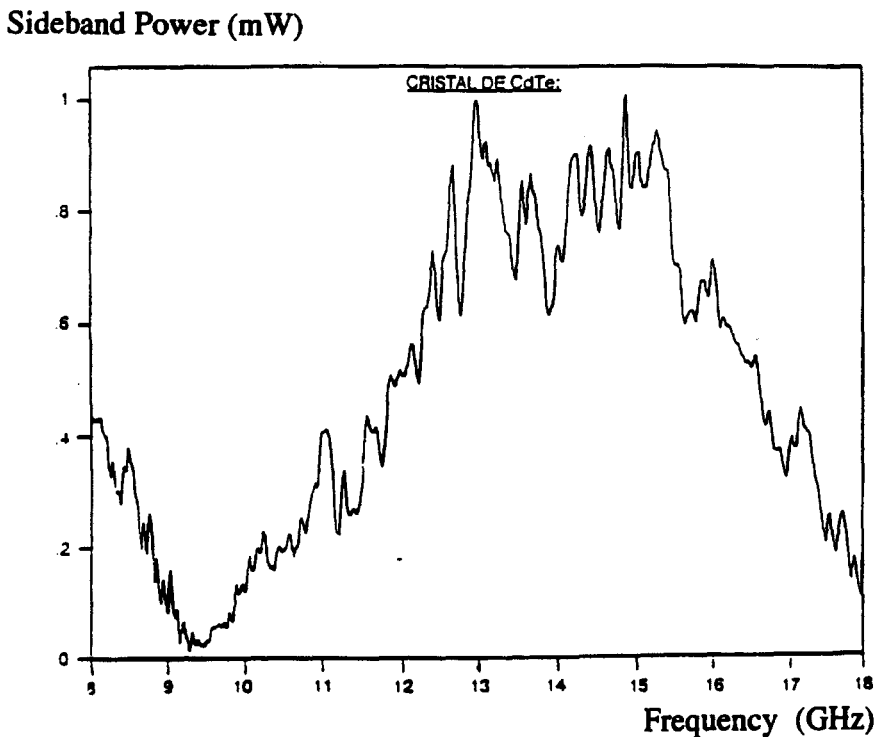


Figure II-6 Puissance des deux bandes latérales en fonction de la fréquence micro-onde de modulation entre 8 et 18 GHz pour une puissance infrarouge de 2 W et micro-onde de 15 W au centre de la bande.

L'analyse de cet enregistrement montre que la courbe est centrée sur 14 GHz au lieu de 13 GHz. Ceci est dû aux imperfections de réalisation mécanique du modulateur et à la présence d'un interstice d'air ($\approx 2/100$ mm de jeu) entre l'ensemble cristal-cales d'alumine et la paroi du modulateur [Chevallier89]. Ce décalage vers les hautes fréquences de la courbe d'efficacité, a pour conséquence une diminution très importante de la puissance disponible entre 9 et 10 GHz.

II.2.4 LE MODULATEUR A GUIDE D'ONDE A LIGNE MICRO-RUBAN

II.2.4.1 Introduction

Pour augmenter l'accord en fréquence de notre source infrarouge, il est intéressant d'étendre le domaine de modulation vers les basses fréquences (0-8 GHz). Pour cela, on peut envisager de conserver une structure guide d'onde creux et adapter ses dimensions. Or, l'efficacité de ce type de structure décroît avec la fréquence d'accord tout comme la bande passante de modulation (cf. Figure II-5). De plus, ce type de modulateur est toujours limité vers les basses fréquences par la fréquence de coupure du guide. Les modulateurs à structure guide d'onde sont donc peu adaptés à l'extension du domaine de modulation vers les basses fréquences.

Une autre solution consiste à remplacer la structure guide d'onde creux par une structure guide d'onde à ligne micro-ruban [Yamashita74]. Au laboratoire, les études de faisabilité et la réalisation expérimentale de ce type de modulateur ont été effectuées par V. Boulet [Boulet90] et A. Cornet [Cornet93] en collaboration avec le CHS (Centre Hyperfréquences et Semi-conducteurs) de Lille. Nous ne donnerons ici que les éléments principaux sur lesquels repose la conception de ce modulateur et les performances obtenues.

II.2.4.2 Caractéristiques de la ligne microruban

II.2.4.2.1 Description du modulateur

Le modulateur à ligne micro-ruban est représenté sur la Figure II-7. Comme dans le cas du modulateur à guide d'onde creux, on utilise un cristal CdTe de dimensions $3 \times 3 \times 40 \text{ mm}^3$ qui permet la propagation libre du faisceau infrarouge dans les mêmes conditions que précédemment. La principale différence entre ces deux modulateurs réside dans le type de guidage de l'onde micro-onde qui est assuré ici par une ligne micro-ruban.

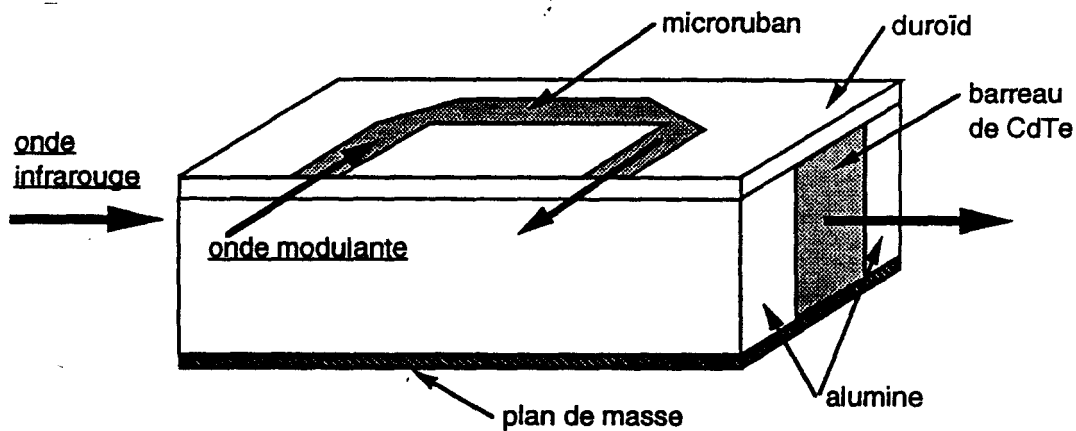


Figure II-7 Schéma du modulateur à guide d'onde à ligne micro-ruban.

Dans cette ligne microruban, le diélectrique est constitué par le cristal lui-même et deux cales d'alumine. La ligne métallique est placée au dessus du cristal et l'onde micro-onde, qui se propage entre cette ligne et le plan de masse, est principalement localisée dans le cristal. Il n'est pas concevable de déposer la ligne directement sur le cristal, en revanche, il est tout à fait possible de la déposer sur une plaquette très fine de permittivité diélectrique voisine de celle du CdTe et de l'alumine et de recouvrir l'ensemble barreau-cales par cette plaquette. Deux matériaux sont couramment utilisés dans le domaine de fréquence envisagé : l'alumine ($\epsilon_r=9.9$) et le Duroïd ($\epsilon_r=10.2$). Ces deux matériaux sont disponibles en couches minces et ont été expérimentés. Le Duroïd, plus commode d'emploi, a finalement été retenu avec une épaisseur de 0.635 mm.

Le principal problème pour ce type de structure se situe au niveau des connexions qui couplent l'énergie micro-onde à la ligne. En effet, les positions de celles-ci doivent être dégagées du trajet du faisceau infrarouge qui traverse le cristal. La solution qui a été adoptée consiste à utiliser une ligne en forme de 'U' (3 tronçons rectilignes et deux coudes) ce qui permet de déporter la position des connecteurs. Cette structure ne pose pas de problème particulier de réalisation. Toute la difficulté se situe au niveau de la détermination des dimensions des divers tronçons de la ligne qui doivent satisfaire aux problèmes d'adaptation d'impédance et de dispersion des vitesses de propagation de l'onde micro-onde dans le plus large domaine de fréquences possible.

II.2.4.2.2 Adaptation d'impédance de la ligne

L'optimisation de la transmission de l'onde micro-onde nécessite d'adapter à 50Ω l'impédance de la ligne en entrée et en sortie. Pour éviter d'avoir recours à des transformateurs quart d'onde, tous les éléments de la ligne (tronçons et coudes) sont adaptés à 50Ω ce qui permet de conserver une largeur de ligne constante.

Une première approche du problème montre que l'impédance de la ligne est fonction de l'épaisseur du substrat (hauteur du cristal et Duroïd), de la largeur de la ligne et de la fréquence micro-onde. Les caractéristiques géométriques de la ligne et la forme des coudes ont été déterminées à partir de simulations effectuées sur le logiciel 'Touchstone' sur la gamme 0-8 GHz. Les résultats de cette étude montrent que l'adaptation à 50Ω est bien réalisée lorsque l'épaisseur du substrat est proche de la largeur de la ligne. Dans notre cas, l'adaptation est obtenue pour une largeur de ligne de 3 mm et une hauteur de substrat de 3.635 mm. Enfin, pour limiter les pertes liées au phénomène de pénétration du champ micro-onde dans le métal conducteur de la ligne, l'épaisseur de celle-ci doit être supérieure à trois fois l'épaisseur de peau pour une fréquence donnée. En se fixant comme limite basse de la fréquence de modulation 100 MHz l'épaisseur de la ligne correspondante est d'environ $17.5 \mu\text{m}$. Dans ces conditions, l'influence de l'épaisseur de la ligne sur l'impédance de celle-ci est négligeable [Cornet93].

II.2.4.2.3 Accord des vitesses de phase

Comme pour le modulateur à structure guide d'onde creux, le maximum d'efficacité est atteint lorsque les vitesses de phase sont égales. La vitesse de phase de l'onde micro-onde dans cette structure vaut [Gupta79] :

$$v_M = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r^{\text{eff}}}} \quad (\text{II-11})$$

où ϵ_r^{eff} est la constante diélectrique effective de la ligne qui dépend des dimensions de la ligne et de la fréquence micro-onde. Dans notre cas, l'accord des vitesses de phase est réalisé exactement vers 3 GHz. La bande passante à -3 dB calculée en tenant compte de la dépendance en fréquence de ϵ_r^{eff} se situe vers 12 GHz. L'effet de la dispersion des vitesses de phase micro-onde n'affecte donc quasiment pas le rendement du modulateur dans la bande de fréquence considérée (0-8 GHz).

II.2.4.2.4 Nécessité d'une ligne enterrée

Une des conditions à remplir pour optimiser la transmission de la ligne, est d'assurer une propagation monomode quasi TEM dans la gamme 0-8 GHz et d'éviter l'apparition de modes d'ordre supérieur. La fréquence de coupure basse de ces modes est inversement proportionnelle à la hauteur du substrat. Ainsi, pour le premier mode d'ordre supérieur, la fréquence de coupure basse, égale à 8 GHz, est obtenue pour une hauteur de substrat de 3 mm, ce qui correspond à la hauteur du cristal. C'est pourquoi, sur le modulateur actuellement utilisé au laboratoire, la plaquette de Duroïd a été retournée pour que la ligne soit en contact direct avec le cristal. On parle alors de ligne enterrée ou 'buried stripline'. Notons qu'il existe également une limitation due à la résonance transverse sur la largeur du ruban. Toutefois, dans notre cas, cette fréquence de résonance est supérieure à 13 GHz et nous n'en tenons pas compte.

II.2.4.2.5 Nécessité d'un modulateur à structure fermée

La hauteur du substrat diélectrique du modulateur est beaucoup plus grande que celle des circuits hyperfréquences habituels. De plus, pour obtenir l'adaptation d'impédance, la

largeur de la ligne est elle aussi relativement grande. Cela conduit à un rayonnement nuisible de l'énergie micro-onde qu'il faut réduire. Pour minimiser cet effet, un couvercle métallique est placé au dessus de la ligne constituant ainsi une structure fermée. Les dimensions de ce dernier ont été choisies de façon à limiter son influence sur l'impédance de la ligne et à s'affranchir d'éventuels problèmes de résonance sur la bande 0-8 GHz [Cornet93]

II.2.4.3 Puissance de bandes latérales

La Figure II-8 représente une coupe de la configuration du modulateur à ligne micro-ruban actuellement utilisé au laboratoire ainsi que sa courbe de transmission jusqu'à 8 GHz. La transmission est très bonne jusqu'à 4 GHz environ. Au delà de cette fréquence, elle diminue, principalement à cause des résonances entre la ligne et le couvercle. Ces dernières devraient toutefois être réduites en diminuant la distance entre la ligne et le couvercle [Cornet93]. Dans l'état actuel, ce modulateur reste bien adapté à la modulation basse fréquence jusqu'à 4 GHz.

La puissance de bandes latérales obtenue expérimentalement entre 2 et 4 GHz est constante et de l'ordre de $5 \mu\text{W}$ pour une puissance infrarouge de 2 W et une puissance micro-onde de 1 W. Ce résultat est équivalent à celui qu'on aurait pu obtenir avec un modulateur à guide d'onde creux centré vers 5 GHz, mais ici nous ne sommes limités ni par la fréquence de coupure basse du guide, ni par la dispersion des vitesses.

Dans cette gamme de fréquence, nous ne disposons pas, à l'heure actuelle, d'amplificateur suffisamment puissant. Ceci explique la faible valeur de la puissance micro-onde excitatrice (1 W) comparée à celle disponible en haute fréquence (10-20 W). Néanmoins, pour des basses fréquences de modulation (typiquement inférieures à 200 MHz), nous pouvons combler ce manque de puissance à l'aide d'un circuit résonant. Pour cela, on ajoute une bobine entre l'entrée de la ligne et le plan de masse du modulateur. La sortie de la ligne est ouverte et on ne dispose donc plus d'une structure à onde progressive. Nous avons pu ainsi obtenir plus de 6 mW de puissance pour une fréquence de résonance centrée vers 125 MHz. Toutefois, la largeur totale à mi-hauteur de la courbe de résonance (de 1 à 2 MHz), limite l'utilisation de ce dispositif à des expériences de double résonance où le rayonnement de pompe est à fréquence fixe.

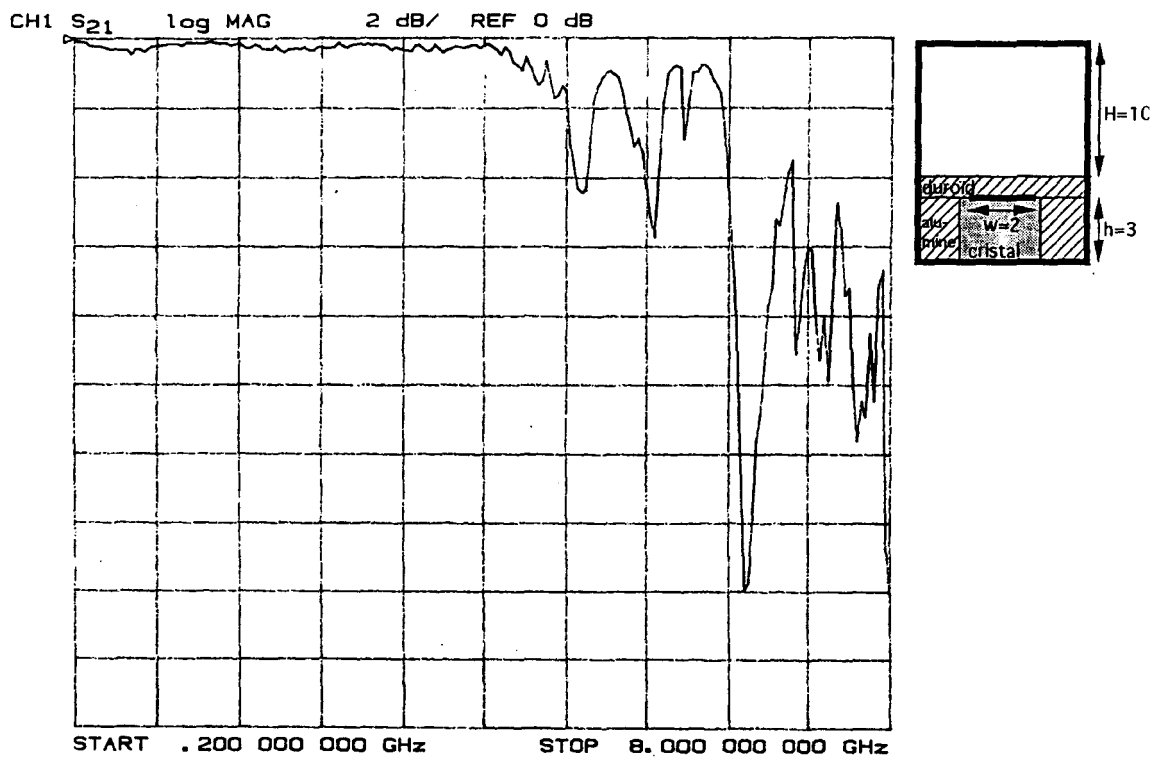


Figure II-8 Courbe de transmission du modulateur à ligne micro-ruban enterrée en fonction de la fréquence micro-onde.

II.3 LA SOURCE MICRO-ONDE

II.3.1 INTRODUCTION

Les premières applications spectroscopiques destinées à évaluer la faisabilité d'une installation à résolution subdoppler ont été établies à l'aide d'une source micro-onde à sphère YIG. L'un des objectifs de ce travail a été de modifier ce dispositif micro-onde pour l'informatiser et effectuer rapidement de très larges balayages de fréquence.

Nous décrivons brièvement le dispositif micro-onde antérieur et nous présentons les différentes solutions techniques qui ont été envisagées pour s'affranchir de ses limites.

II.3.2 DESCRIPTION DU DISPOSITIF MICRO-ONDE ANTERIEUR

II.3.2.1 La source YIG

La source est constituée d'un oscillateur à sphère YIG dont la fréquence est accordable sur la gamme 8-18 GHz. Un amplificateur micro-onde à tube à onde progressive (de type TOP) délivre une puissance de l'ordre de 10 à 20 Watts sur cette gamme de fréquences. L'accord en fréquence de cette source est obtenu en ajustant la valeur du champ magnétique dans lequel la sphère est plongée. Ce champ magnétique est créé par deux bobines : la bobine principale qui permet de couvrir la gamme 8-18 GHz et la bobine secondaire qui permet un ajustement plus fin sur une gamme d'une centaine de MHz environ. Le courant appliqué à la bobine principale est créé par un 'driver' piloté par une tension comprise entre 0 et 10 V.

La fréquence du signal délivré par cette source présente une très forte sensibilité aux fluctuations de tension de l'alimentation de la bobine principale (≈ 1 MHz/mV) et aux divers champs magnétiques rayonnés par les alimentations de la source et les appareils environnants. Ainsi, la largeur à -3 dB du spectre du signal micro-onde est de l'ordre de 1 MHz ce qui rend son utilisation incompatible avec la résolution subdoppler recherchée. Cependant, en mettant en oeuvre un dispositif d'asservissement de phase, la largeur à -3 dB du spectre d'émission a été ramenée à quelques kHz [Azizi93].

La gamme d'accord de la source ainsi stabilisée est limitée par la dynamique d'accord autorisée par la boucle d'asservissement soit environ 60 MHz. Pour exploiter complètement une bande de 1 GHz, il est nécessaire d'intervenir plusieurs fois sur la boucle d'asservissement. De plus, pour des raisons techniques, cette source n'est pas commodément informatisable. L'utilisation de ce système pour des études spectroscopiques sur de grandes gammes de fréquences n'est donc pas aisée. C'est pourquoi nous avons, dans un premier temps, examiné la possibilité de modifier le dispositif de stabilisation de phase pour disposer d'une source micro-onde contrôlée par un ordinateur. Dans la suite, nous énumérons les différentes solutions qui ont été envisagées.

II.3.2.2 Utilisation d'une alimentation externe stabilisée

La première solution est basée sur l'utilisation d'une alimentation externe régulée en température et contrôlée par un convertisseur numérique/analogique (18 bits). L'ensemble est placé dans un boîtier isolant des perturbations électromagnétiques extérieures. Ce dispositif permet d'atteindre une résolution de 40 μ V sur la gamme de tension 0-10 V. Le développement de cette alimentation a été réalisé en collaboration avec Marc Daman du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Louvain La Neuve (Belgique).

La largeur spectrale à -3 dB du signal micro-onde ainsi obtenu devient tout à fait satisfaisante (≈ 10 kHz) et le pas minimal d'avance de fréquence est de 40 KHz sur une gamme de 10 GHz. De plus, comme le convertisseur est adressé comme une mémoire de l'ordinateur, le contrôle de la fréquence de la source est très rapide. Cette méthode simple et peu coûteuse résout le problème de la pureté spectrale de la source et de son pilotage par ordinateur mais laisse entier celui de la connaissance précise de sa fréquence lorsque celle-ci est 'balayée'. De plus, nous avons observé des dégradations de la tension de commande délivrée par l'alimentation dues à une régulation thermique insuffisante. Cette solution a donc été abandonnée.

II.3.2.3 Asservissement par un ordinateur

La seconde solution proposée consiste à remplacer la boucle d'asservissement par un ordinateur du type 'microwave counters'. Ces systèmes sont basés sur l'utilisation d'un fréquencemètre très rapide qui délivre une tension de pré-conduite appliquée à la bobine

principale et une tension de correction appliquée à la bobine secondaire. Ils présentent l'avantage d'être simples à mettre en place et à utiliser. De plus, ils peuvent être entièrement contrôlés par ordinateur.

Les différents modèles que nous avons examinés permettent d'obtenir une largeur spectrale à -3 dB de quelques kHz. Toutefois, le mode de fonctionnement de ces appareils est exclusivement du type 'continuous wave', c'est à dire que tout changement de fréquence doit être programmé soit manuellement soit par un ordinateur via l'interface IEEE. La recherche de fréquence est alors effectuée, à chaque fois, par dichotomie sur l'ensemble de la gamme de fonctionnement de la source. Ainsi, même si on ne désire modifier la fréquence que de 1 kHz, l'algorithme de recherche de ces calculateurs est activé sur toute la gamme 8-18 GHz. Nos essais ont montré que dans ces conditions, on ne peut effectuer plus de 3 changements de fréquence par seconde quels que soient les écarts de fréquence demandés. Cette cadence étant tout à fait insuffisante pour nos applications, nous avons écarté cette solution.

II.3.3 LE SYNTHETISEUR HP 83752 A

Les solutions permettant d'améliorer les performances de la source YIG n'étant pas totalement satisfaisantes, nous nous sommes tournés vers un autre type de source: les synthétiseurs. Ces appareils remplacent à la fois la source YIG et toute la chaîne de stabilisation de phase. Les boucles d'asservissement internes permettent d'obtenir des signaux de fréquences dites 'synthétisées' d'excellente pureté spectrale. Après avoir examiné plusieurs modèles, notre choix s'est porté sur un synthétiseur HP 83752 A, en remplacement du dispositif micro-onde existant. Ce synthétiseur fonctionne entre 10 MHz et 20 GHz ce qui permet d'exciter nos deux modulateurs.

Le choix de ce synthétiseur a été motivé par les nombreux modes de fonctionnement dont il dispose et notamment le mode 'stepped sweep'. Dans ce mode, il suffit de programmer la fréquence de départ, la fréquence d'arrivée et le pas d'avance de fréquence. Le changement de fréquence peut alors être déclenché par un 'trigger externe' comme par exemple une impulsion TTL produite par un ordinateur. Ce type de fonctionnement autorise des vitesses de balayage élevées puisque les changements de fréquence s'effectuent en moins de 10 ms. Nous avons ainsi pu obtenir des vitesses de balayage de l'ordre de 100 points par seconde.

Nous disposons désormais d'un nouveau dispositif micro-onde composé d'un synthétiseur délivrant un rayonnement micro-onde de très bonne qualité spectrale, ne nécessitant aucun asservissement externe, capable d'effectuer des changements de fréquence très rapides et contrôlés par ordinateur. Avec cette source, il est maintenant possible d'effectuer des excursions sur de très larges gammes de fréquences (8-18 GHz) beaucoup plus simplement et beaucoup plus rapidement qu'avec le système d'origine. De plus, ce synthétiseur est également utilisable en basse fréquence avec le modulateur à ligne micro-ruban.

III. LA REFERENCE DE FREQUENCE

III.1 INTRODUCTION

Pour les expériences de spectroscopie à haute résolution, il est essentiel que la laser possède une pureté spectrale compatible avec la résolution recherchée. De plus, la stabilité à long terme (>1 s) de la fréquence d'émission du laser est un facteur important qui détermine la précision des mesures de fréquence. Enfin, il est nécessaire de connaître avec une précision suffisante la fréquence d'émission du laser. Le laser utilisé au laboratoire a été construit dans le but d'être le plus stable possible naturellement : sa largeur d'émission est de l'ordre du kHz [Azizi93]. Toutefois, des perturbations d'origines diverses peuvent engendrer des dérives de la fréquence d'émission. Les principales causes de ces perturbations sont les variations lentes de la longueur du laser dues aux dérives thermiques et les modifications de l'indice du milieu amplificateur dues aux fluctuations de température, de la pression des gaz et des courants d'excitation. Ces dérives lentes sont dans notre cas de l'ordre de plusieurs dizaines de kHz par seconde et limitent fortement la précision de nos mesures de fréquence. Il est donc nécessaire d'avoir recours à un dispositif électronique de stabilisation de la fréquence d'émission du laser.

III.2 PRINCIPES DE LA STABILISATION DE FREQUENCE

Depuis les premières expériences de Lee et Skolnick [Lee67], la stabilisation de la fréquence des lasers a connu un essor considérable et différentes techniques expérimentales ont été développées. Elles ont toutes en commun l'utilisation d'un discriminateur convertissant les fluctuations de fréquence en fluctuations d'amplitude permettant ainsi l'obtention d'un signal d'erreur traité par une boucle d'asservissement.

Généralement, le discriminateur est une transition moléculaire dont les avantages sont la haute stabilité intrinsèque en fréquence et la possibilité d'obtenir par spectroscopie de

saturation des résonances de largeur très étroite. Notons que, dans le cas des lasers bruyants tels que les lasers ioniques (Kr^+ , Ar^+) ou les lasers à colorants, le discriminateur peut être une frange de transmission d'un interféromètre très stable et présentant un contraste important. La connaissance précise de la fréquence du laser ainsi asservi est alors obtenue par une seconde boucle de stabilisation dont le discriminateur est cette fois une résonance moléculaire dont la fréquence est très bien connue [Martinez94].

Pour stabiliser le laser à CO_2 , il faut utiliser un gaz dont les résonances de saturation sont en quasi-coïncidence avec ses raies d'émission. Dans la bande d'émission à $10.6 \mu m$, on utilise couramment [Chardonnet89, Salomon79, Azizi93] des gaz tels que SF_6 ou OsO_4 qui présentent quelques raies d'absorption très intenses et très bien connues proches des raies d'émission du laser. En revanche, pour les émissions dans la bande à $9.6 \mu m$, les coïncidences connues sont rares et peu intenses. Dans ce cas, le discriminateur peut être un Lamb Dip détecté sur le signal de fluorescence du CO_2 passif contenu dans une cellule placée à l'intérieur de la cavité laser [Azizi93]. L'utilisation du CO_2 offre l'avantage de pouvoir stabiliser le laser sur toutes ses raies d'émission. Cependant, la largeur de ce discriminateur est relativement élevée (≈ 1 MHz) par rapport à celle obtenue par détection d'absorption saturée (≈ 200 kHz) et limite la précision de l'asservissement du laser. De plus, la durée de vie assez grande (≈ 2.5 ms) du niveau supérieur de la transition, limite la fréquence de modulation à des valeurs inférieures au kHz lorsqu'on détecte le signal de fluorescence.

L'un des objectifs de ce travail a été d'étendre le domaine spectral accessible avec notre laser à CO_2 . Pour cela, nous avons décidé d'utiliser comme discriminateur de fréquence les résonances de saturation du CO_2 lui-même placé dans une cellule d'absorption hors cavité. Cette solution présente l'avantage de permettre la stabilisation du laser sur toutes ses raies d'émission aussi bien à $10.6 \mu m$ qu'à $9.6 \mu m$. Toutefois, à cause du coefficient d'absorption très faible, le contraste de ces résonances de saturation est plus faible que dans le cas de SF_6 (cf. Chapitre I). De plus, comme le moment dipolaire de transition du CO_2 est environ 15 fois plus faible que celui de SF_6 , il est souhaitable de travailler à puissance laser plus élevée ce qui pose des problèmes d'isolation optique du laser. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons le dispositif de stabilisation et nous présentons les différentes solutions qui ont été adoptées pour pallier ces inconvénients.

III.3 DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE STABILISATION

III.3.1 MONTAGE OPTIQUE

III.3.1.1 La cellule de référence

Le dispositif mis en place au laboratoire est représenté sur la Figure I-1 (page 47). A l'aide d'une lame séparatrice en ZnSe, placée sous incidence de Brewster entre le modulateur et l'analyseur, on réfléchit une partie de l'onde porteuse vers la cellule de référence et on transmet la quasi-totalité des bandes latérales vers la cellule d'absorption. La cellule de référence est composée d'un tube en acier inoxydable de longueur 1.2 m et de diamètre 4 cm. Ce tube est fermé à chaque extrémité par une fenêtre en ZnSe légèrement inclinée afin de minimiser les réflexions parasites vers le laser. Un polariseur permet d'ajuster la puissance du rayonnement envoyé dans la cellule à une valeur de l'ordre de quelques mW. Le faisceau est focalisé au centre de la cellule à l'aide d'une lentille et son diamètre est de 2 mm environ. Après avoir traversée la cellule, le faisceau est renvoyé sur lui-même. Pour focaliser les deux ondes aller et retour au même point et pour obtenir le meilleur recouvrement possible, on utilise un dispositif en 'œil de chat' constitué d'un miroir plan placé au voisinage du foyer image d'une lentille convergente et deux diaphragmes placés de part et d'autre de la cellule et dont les diamètres d'ouverture sont ajustés à la taille des faisceaux.

La cellule d'absorption n'étant pas parfaitement étanche (le taux de remontée en pression est de quelques mT par heure) et compte tenu du faible coût de la variété la plus abondante du CO₂ naturel (¹²C¹⁶O₂) utilisée pour le laser, nous avons préféré opérer avec un écoulement lent de façon à conserver dans la cellule une pression constante, d'environ 20-30 mT, et une pureté de gaz adéquate. Dans ces conditions, le 'shift' par pression est négatif et de l'ordre du kHz [Chardonnet89].

III.3.1.2 Augmentation du contraste d'absorption du CO₂

La principale difficulté à l'utilisation du gaz CO₂ comme discriminateur résulte de son faible coefficient d'absorption qui est proportionnel aux populations des niveaux initiaux, situés vers 1335 cm⁻¹ (Figure II-1). Pour remédier à ce problème, le gaz est chauffé de façon à accroître les populations selon la loi de distribution de Boltzmann. Dans un premier temps, à

l'aide d'un ruban chauffant, la température de la cellule était portée à 80 °C. Puis, nous avons équipé cette dernière d'un système de chauffage et d'isolation thermique plus efficace (isolant, fil résistif, laine de verre) qui permet d'atteindre une température à la surface de la cellule de l'ordre de 250°C. Une circulation d'eau froide a également été installée près des deux fenêtres pour éviter de les détériorer. Dans ces conditions, le contraste des résonances observées est augmenté de plus d'un facteur 15 par rapport à la situation où la cellule est à température ambiante. Nous obtenons ainsi un confort suffisant pour repérer rapidement les 'dips' de saturation et boucler l'asservissement. Le contraste des résonances de saturation du CO₂ observées est de l'ordre de 10⁻⁴ et le rapport signal sur bruit est supérieur à 100 pour une constante d'intégration de 100 ms. La largeur crête à crête du signal détecté à l'harmonique trois est de l'ordre de 200 kHz.

III.3.1.3 L'isolateur optique

Pour pallier les inconvénients liés au faible moment dipolaire de transition, la puissance du rayonnement laser est relativement élevée (quelques mW). En dépit des précautions prises lors de la fabrication de la cellule de référence pour éviter les réflexions parasites, celles-ci ne sont pas négligeables et font apparaître un phénomène d'onde stationnaire optique sur la voie référence. Ces variations de puissances affectent considérablement la stabilité de fréquence à moyen et long terme du laser asservi, en induisant des variations du niveau continu sur lequel apparaît la résonance de saturation qui sert de discriminateur. Pour minimiser ces réflexions, le faisceau retour est découplé à l'aide d'un isolateur optique associé à une lame quart d'onde (Figure III-1).

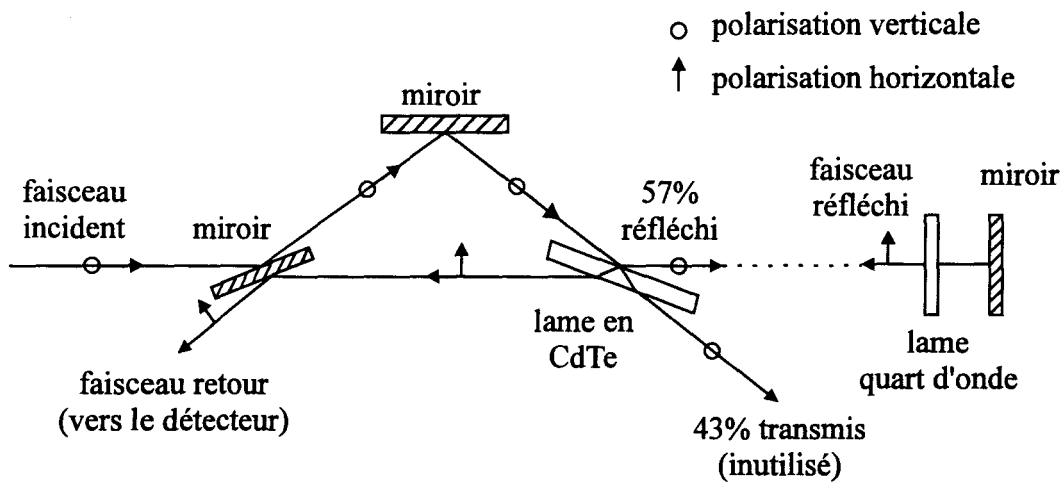


Figure III-1 Principe du découplage des faisceaux aller et retour.

La direction de polarisation de l'onde aller est perpendiculaire au plan d'incidence de la lame en CdTe dont le coefficient de réflexion à l'incidence de Brewster est de 57 %. Les lignes neutres de la lame quart d'onde sont orientées à 45° des directions de polarisation du faisceau incident. Après un double passage à travers de celle-ci, la polarisation rectiligne de l'onde retour subit une rotation de 90° par rapport à celle de l'onde incidente et se trouve donc dans le plan d'incidence de la lame en CdTe. Le faisceau retour est alors totalement transmis par cette lame et se trouve ainsi découplé du faisceau incident.

Le faisceau retour est focalisé sur un détecteur en HgCdTe de la SAT (Société Anonyme de Télécommunications), refroidi à la température de l'azote liquide (77 K) et associé à un convertisseur courant tension à très bas bruit. Ces détecteurs présentent une bande passante de plusieurs centaines de MHz et une très bonne détectivité ($D^* = 4.10^{10} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{Hz}^{1/2}$). Au delà du convertisseur, débute le traitement électronique des signaux qui est décrit dans le paragraphe suivant.

III.3.2 MONTAGE ELECTRONIQUE

La boucle de stabilisation permettant d'asservir la fréquence du laser est schématisée sur la Figure III-2.

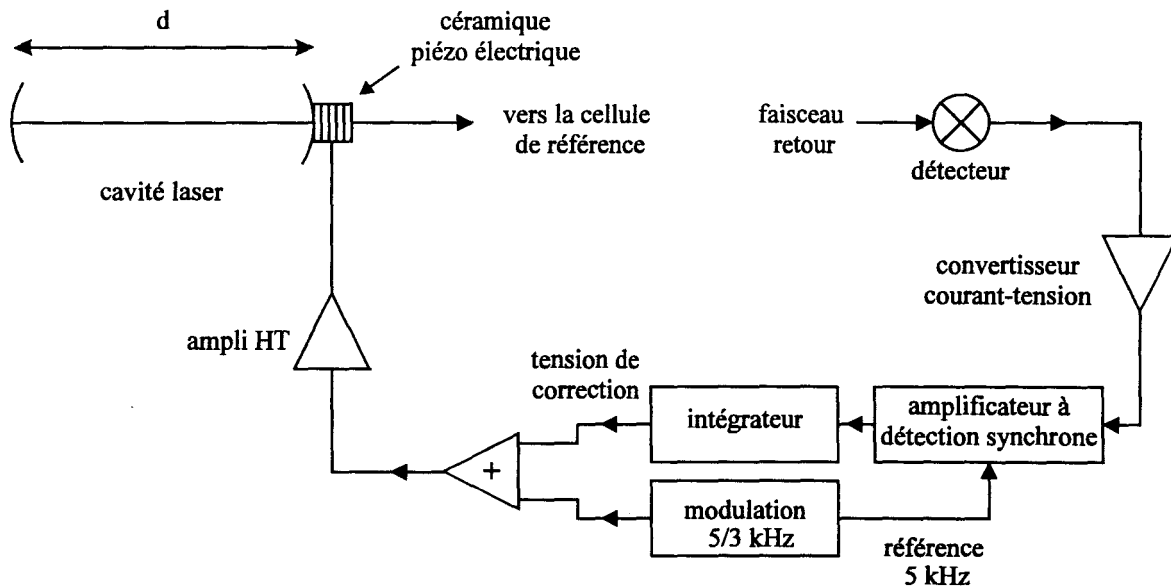


Figure III-2 Boucle d'asservissement de la fréquence du laser

La fréquence du laser est modulée en appliquant à la céramique supportant le miroir de sortie de la cavité une tension sinusoïdale de fréquence $5/3$ kHz et dont l'excursion en fréquence est petite devant la largeur des résonances de saturation. Le signal de saturation provenant du détecteur est démodulé à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone (ADS) à la fréquence triple (5 kHz) de la fréquence de modulation. Le signal obtenu correspond sensiblement à la dérivée troisième de la résonance de saturation [Arndt65]. Il est de symétrie impaire et s'annule lorsque la fréquence du laser correspond exactement à la fréquence de la transition moléculaire du CO_2 . On obtient donc directement le signal d'erreur qui est utilisé pour asservir la longueur de la cavité optique du laser. Expérimentalement, la détection à l'harmonique trois, permet d'obtenir un contraste plus important pour les signaux étroits en fréquence (résonance de saturation) que pour les signaux larges (profil d'absorption Doppler ou franges) et de s'affranchir des variations de la ligne de base sur laquelle apparaît le signal de saturation. Par ailleurs, la détection du signal est effectuée dans une bande très étroite autour

de 5 kHz située en dehors du bruit d'amplitude du laser qui est généralement limité à quelques kHz.

Le signal d'erreur issu de l'ADS est traité par un dispositif classique de double correction proportionnelle et intégrale [Manneville90] schématisé sur la Figure III-3. Il est composé d'une première voie de gain faible et de bande large qui permet de fermer la boucle et de corriger les fluctuations rapides de la fréquence du laser. La seconde voie permet d'intégrer le signal d'erreur avec une constante de temps relativement longue ($\tau=20$ s) et un gain plus important pour corriger les dérives lentes (>1 s). Le signal de correction est ensuite ajouté au signal de modulation, amplifié par un amplificateur haute tension (1000 Volts) et appliqué à la céramique piézo-électrique.

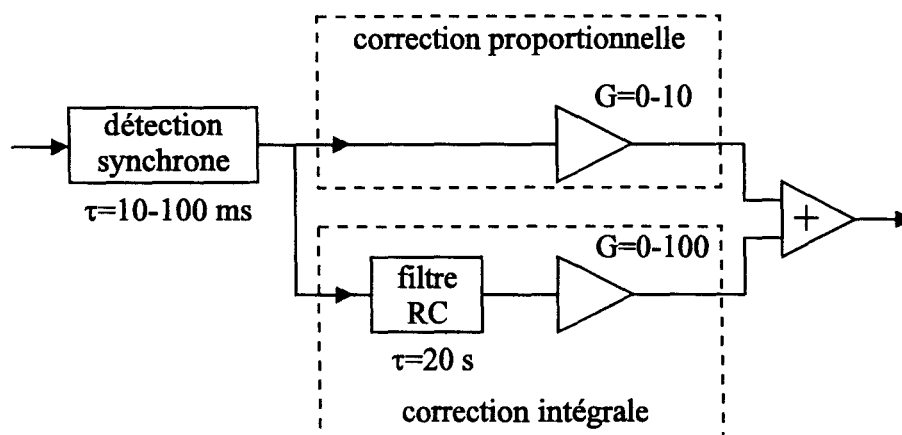


Figure III-3 Dispositif de correction proportionnelle et intégrale.

III.4 PERFORMANCES DE L'ASSERVISSEMENT

Pour estimer la précision de nos mesures et leur reproductibilité, nous avons procédé plusieurs séries d'enregistrements de la fréquence centrale d'une raie intense de SF₆. Nous avons comparé nos mesures avec celles provenant du Laboratoire Primaire du Temps et des Fréquences de Paris [Acef89] dont la précision est meilleure que le kHz. Au total, nous avons obtenu un échantillon de soixante dix mesures de la fréquence centrale d'une même raie d'absorption. Les écarts entre nos mesures et celles du LPTF sont présentés sur la Figure III-4.

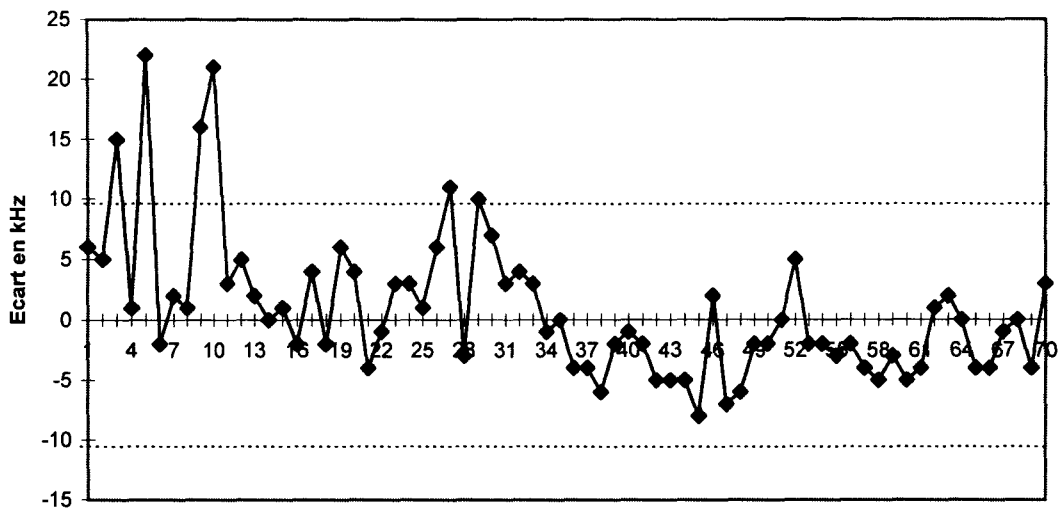


Figure III-4 Ecarts entre nos mesures de fréquence et celles réalisées au LPTF.

L'intervalle de temps entre chaque mesure est d'environ 1 à 2 minutes et un enregistrement dure approximativement 1 minute. L'analyse de ces écarts montre que l'asservissement de notre laser permet d'obtenir une précision de mesure généralement meilleure que 10 kHz pour les raies d'absorption les plus intenses. Notons que les premières mesures (effectuées le matin) révèlent des écarts plus importants (>15 kHz) que l'on peut attribuer à une plus grande instabilité du laser probablement due à l'élévation de la température ambiante du laboratoire et du laser lui-même.

III.5 DISCUSSION

La précision des mesures de fréquence obtenue avec ce dispositif est suffisante pour les expériences de spectroscopie de saturation que nous envisageons de faire. Toutefois, la technique de modulation utilisée impose certaines contraintes. En effet, la modulation de fréquence du laser peut conduire à une modulation d'amplitude résiduelle de la puissance de sortie. Ces variations de l'amplitude sont inévitablement interprétées par la boucle de correction comme des fluctuations de la fréquence du laser et limitent la précision de

l'asservissement. Une solution à ces problèmes pourrait être par exemple de mettre en place une modulation extracavité à l'aide d'un modulateur électro-optique éventuellement associée à une détection hétérodyne. Cette technique très performante est actuellement en cours d'évaluation et devrait permettre de disposer d'un laser dont la fréquence est stabilisée sans être entachée d'une modulation.

IV. LE DISPOSITIF D'ABSORPTION

IV.1 LA CELLULE D'ABSORPTION

Les premières expériences de spectroscopie de saturation à bandes latérales menées au laboratoire ont permis d'étudier la faisabilité et d'évaluer les différents paramètres expérimentaux du spectromètre. La cellule d'absorption était alors constituée d'un résonateur de type Pérot-Fabry choisi à cause des nombreux avantages qu'il procure. Tout d'abord, dans ce résonateur permet d'augmenter la densité de puissance infrarouge à laquelle est soumis le gaz absorbant et de disposer en même temps d'un contraste d'absorption important. Ceci autorise l'étude de molécules dont le coefficient d'absorption est faible comme OCS [Azizi93]. De plus, on peut sélectionner très facilement l'une des deux bandes latérales et filtrer de façon efficace le résidu de porteuse. Enfin, on obtient dans la cavité un bon recouvrement des faisceaux aller et retour ce qui élimine l'élargissement résiduel dû à un mauvais recouvrement des deux ondes [Letokhov76].

Toutefois, avec ce dispositif, les excursions de fréquences sont limitées. En effet, la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance de ce résonateur est limitée à quelques MHz (typiquement 5 MHz). Pour enregistrer un spectre d'absorption couvrant une gamme de fréquence plus large, on est donc amené à accorder la longueur de la cavité du résonateur sur le sommet de sa courbe de transmission de façon synchrone avec le balayage en fréquence du rayonnement de bande latérale [Azizi93]. Expérimentalement, cet accord simultané n'est conservé que sur quelques dizaines de MHz ce qui interdit l'excursion sur de très grandes gammes de fréquences. Notons que, avec la source YIG stabilisée en fréquence, ceci n'était pas un réel problème puisque ces excursions de fréquence étaient, de toutes façons, limitées par la dynamique de la boucle d'asservissement de la fréquence de la source micro-onde (60 MHz).

Dans ce travail, nous avons cherché à exploiter les possibilités d'accord en fréquence sur de très larges gammes du spectromètre. Suite aux remarques faites précédemment et aux

premiers résultats obtenus avec le dispositif antérieur, nous avons entrepris de le modifier pour s'affranchir des limites d'accord de fréquence imposées par l'utilisation du résonateur. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de molécules de moments dipolaires de transitions relativement importants comme SF₆ ou C₂H₄. Nous avons pour cela remplacé le résonateur par une cellule d'absorption semblable à celle utilisée pour la stabilisation en fréquence du laser et dont la longueur (70 cm) est suffisante pour l'observation de résonances de saturation de ce type de molécules (cf. Chapitre I). Nous disposons ainsi d'un nouveau dispositif (cellule d'absorption et synthétiseur), qui est beaucoup plus simple à utiliser que le précédent et qui n'impose aucune limite sur les excursions de fréquence. Cependant, il ne permet pas de filtrer les bandes latérales et le résidu de porteuse. C'est pourquoi, nous avons mis en place un système de séparation qui est décrit dans le paragraphe suivant. Enfin, notons que le résonateur Pérot-Fabry peut toujours être réutilisé dans des cas bien précis où on cherchera, par exemple, à observer avec un contraste d'absorption suffisant des transitions de saturation de très faible intensité.

IV.2 MONTAGE OPTIQUE

IV.2.1 CARACTERISTIQUES DU FAISCEAU

Comme le montre la Figure I-1 page 47, une première lame séparatrice en ZnSe, placée sous incidence de Brewster, transmet la totalité de la puissance de bandes latérales et environ 50 % de la puissance de porteuse vers la cellule d'absorption. L'autre partie de la porteuse est réfléchiée vers la cellule de référence. Un polariseur, de coefficient d'extinction d'environ 2.10^{-3} , élimine la puissance de la porteuse transmise. En aval de ce polariseur, la puissance du résidu de porteuse (≈ 1 mW) est encore supérieure à celle des bandes latérales (≈ 100 μ W). Cette puissance de résidu élevée peut engendrer un bruit d'amplitude supérieur au bruit de la chaîne de détection ou saturer le détecteur. Nous verrons dans la suite comment s'affranchir de ce problème.

Le faisceau infrarouge est focalisé au centre de la cellule d'absorption avec un diamètre de 1 mm environ. Un dispositif similaire à celui utilisé pour la cellule de référence ('œil de chat' et diaphragmes) assure le meilleur recouvrement des faisceaux aller et retour. Le

découplage du faisceau retour est obtenu par un dispositif identique à celui utilisé avec la cellule de référence (miroir, lame quart d'onde et lame séparatrice sous incidence de Brewster). Toutefois, ce dispositif ne transmet au détecteur que 43% de la puissance incidente (cf. Figure III-1). Cette perte ne présente pas d'inconvénient majeur pour la stabilisation du laser compte tenu de la puissance relativement importante du faisceau incident (plusieurs mW). En revanche, une telle perte peut dégrader sensiblement les performances compte tenu de la puissance relativement faible des bandes latérales dans la cellule d'absorption. C'est pourquoi, nous utilisons une lame séparatrice en ZnSe dont les faces sont traitées par un revêtement diélectrique. Cette lame transmet la quasi totalité (>98%) de la puissance incidente polarisée verticalement vers la cellule d'absorption et réfléchit presque intégralement (>98%) vers le détecteur le faisceau retour polarisé horizontalement. Cette lame contribue également à éliminer une partie de la porteuse résiduelle dont la polarisation est orthogonale à celle des bandes latérales.

IV.2.2 SEPARATION DES BANDES LATÉRALES ET DE LA PORTEUSE

IV.2.2.1 Principe

Cette cellule d'absorption ne permet pas de séparer efficacement le résidu de porteuse ainsi que les deux bandes latérales contrairement au résonateur Pérot-Fabry. La solution qui a été adoptée pour filtrer ces trois composantes est basée sur l'utilisation d'un monochromateur et d'un filtre spatial schématisé sur la Figure IV-1.

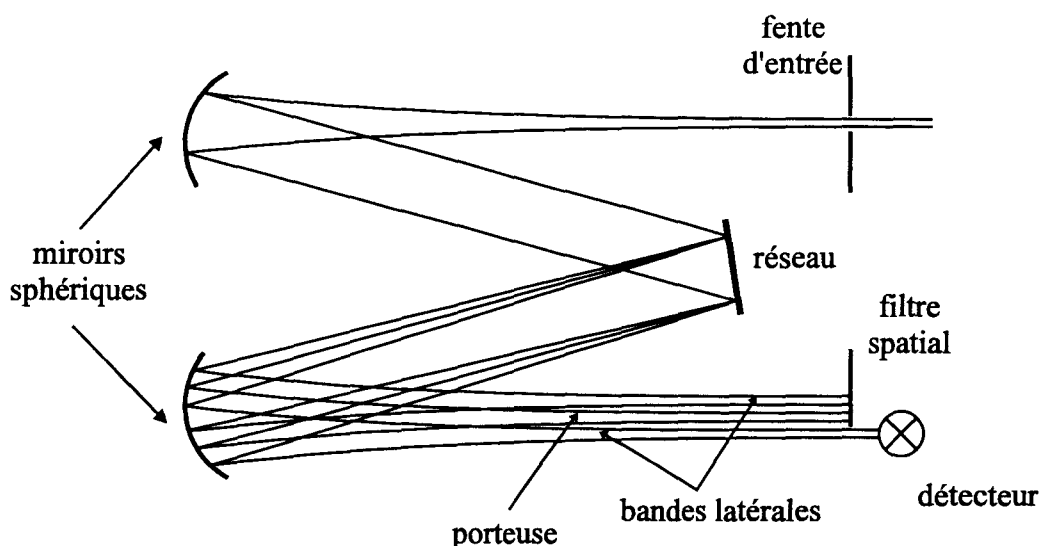


Figure IV-1 Principe de la séparation spatiale de la porteuse et des deux bandes latérales.

Le principe de fonctionnement du dispositif de séparation est le suivant. Une lentille focalise sur la fente d'entrée du monochromateur le faisceau infrarouge composé de la porteuse et des deux bandes latérales. La ceinture du faisceau au niveau de la fente est de $110\ \mu\text{m}$ environ. Le faisceau se propage ensuite en divergeant jusqu'à un premier miroir sphérique. On obtient ainsi un faisceau large et de très grand rayon de courbure éclairant tout le réseau de diffraction pour atteindre une résolution maximale. Les trois faisceaux de fréquence différente sont séparés spatialement, réfléchis par un second miroir sphérique (identique au premier) et convergent vers un filtre spatial placé dans le plan image de la fente d'entrée. Ce filtre, composé d'une lame métallique placée sur une table de translation micrométrique, permet de sélectionner l'une des deux bandes latérales. Enfin, juste derrière ce filtre, se trouve un détecteur qui est du même type que celui utilisé pour stabiliser le laser. La ceinture de ces faisceaux au niveau du détecteur est sensiblement égale à celle au niveau de la fente d'entrée, c'est à dire $110\ \mu\text{m}$.

IV.2.2.2 Efficacité du filtrage

L'efficacité de ce filtrage dépend de la distance qui sépare les axes de ces faisceaux au niveau de la fente de sortie du monochromateur. Nous pouvons estimer cette distance à partir de l'expression suivante [Bruhat65] donnant la résolution angulaire du monochromateur :

$$\Delta d = \frac{k \cdot n \cdot f \cdot \Delta \lambda}{\cos i} \quad (\text{IV-1})$$

où $k=1$ est l'ordre de diffraction, $n=100$ le nombre de trait par mm du réseau, $f=75$ cm la focale du miroir sphérique, $\Delta \lambda$ l'écart entre les longueurs d'ondes et $i=30^\circ$ l'angle de réflexion moyen. Plusieurs cas sont à envisager suivant la gamme de fréquence micro-onde et la longueur d'onde du laser qui peut être utilisé sur les deux bandes d'émissions à $9.6 \mu\text{m}$ et $10.6 \mu\text{m}$. Les valeurs sont présentées dans le tableau suivant:

Fréquence micro-onde	Δd (μm) 10.6 μm	Δd (μm) 9.6 μm
10 GHz	330	270
2 GHz	65	54
200 MHz	6	5

Tableau IV-1 Distance Δd qui sépare les axes des faisceaux de porteuse et de bande latérale en fonction de la fréquence micro-onde appliquée au modulateur (à $10.6 \mu\text{m}$ et $9.6 \mu\text{m}$).

L'analyse de ces valeurs montre que les écarts Δd sont voisins à $10.6 \mu\text{m}$ et à $9.6 \mu\text{m}$. Toutefois, des variations importantes apparaissent en fonction de la fréquence micro-onde. Pour des fréquences comprises entre 8 et 18 GHz, les axes des faisceaux sont séparés de plus de $250 \mu\text{m}$. Le diamètre de ces faisceaux étant de $110 \mu\text{m}$, il est aisé de les séparer. De plus, comme le diamètre de la zone sensible du détecteur est de $400 \mu\text{m}$, il est possible d'observer toute la gamme 8-18 GHz sans déplacer le détecteur. Pour des fréquences plus basses, de

l'ordre de 2 GHz, les axes des faisceaux ne sont pas suffisamment séparés et les faisceaux se recouvrent partiellement. On pourrait toutefois éliminer la porteuse avec ce filtre spatial mais en perdant une partie de la puissance de bandes latérales. Enfin, à très basse fréquence, le problème est encore plus marqué et il devient impossible de séparer convenablement les faisceaux. On observe alors simultanément sur le détecteur les deux bandes latérales ainsi que le résidu de porteuse. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser de nouveau le résonateur Pérot-Fabry.

Dans ce travail, les bandes latérales basses fréquences ont été utilisées lors des expériences de double résonance que nous présentons dans le chapitre suivant (cf. article sur SF₆). Dans ces expériences, le rayonnement basse fréquence (<4 GHz), modulé en fréquence, est utilisé pour pomper le gaz, alors que le rayonnement haute fréquence (8-18 GHz) sonde les perturbations créées par ce pompage. La détection du signal est alors effectuée sur le rayonnement de sonde qui est démodulé à la fréquence de modulation de la pompe. Ainsi, le fait de ne pas séparer les bandes latérales basse fréquence est plutôt un avantage car elles sont éliminées avec le résidu de porteuse et ne perturbent pas la détection du signal (pas d'effet parasite de modulation).

IV.3 MONTAGE ELECTRONIQUE

IV.3.1 BALAYAGE EN FREQUENCE

Le signal d'absorption saturée est obtenu en observant à l'aide du détecteur les variations de puissance en fonction de la fréquence d'une bande latérale infrarouge. Pour cela, on effectue un balayage de la fréquence micro-onde du signal délivré par le synthétiseur.

Ce balayage peut être effectué de manière analogique. Dans ce cas, la fréquence micro-onde est modifiée de façon continue en fonction du temps. Cette façon d'opérer est simple mais la connaissance de la fréquence à chaque instant, avec la précision souhaitée, exigerait une linéarité du balayage incompatible avec le dispositif disponible ou la mise en œuvre d'une technique de comptage rapide.

Une autre solution consiste à procéder à un balayage numérique. Cette fois, la fréquence micro-onde est modifiée pas par pas et les changements de fréquence peuvent, par exemple, être déclenchés par un signal externe. Contrairement au balayage analogique, cette technique offre l'avantage de connaître à chaque pas la fréquence du rayonnement micro-onde. C'est cette technique qui est mise à profit sur notre nouveau dispositif. La progression de la fréquence micro-onde est contrôlée par un dispositif informatique dont nous détaillerons le fonctionnement dans la partie consacrée à l'informatisation du spectromètre.

IV.3.2 DETECTION DU SIGNAL

Le faisceau infrarouge formé de la bande latérale sélectionnée est focalisé sur un détecteur photovoltaïque en HgCdTe associé à un convertisseur courant-tension du même type que ceux utilisés sur la voie 'référence'. Le signal électrique délivré par le détecteur et contenant l'information spectroscopique est traité par un ADS dont la référence est à une fréquence triple de la fréquence de modulation appliquée au laser.

L'utilisation de cette technique de modulation et de démodulation synchrone à l'harmonique trois permet d'obtenir un contraste important et de s'affranchir des variations lentes de la ligne de base. Toutefois, comme nous l'avons évoqué précédemment, cette modulation contribue à l'élargissement des raies. Il est donc nécessaire d'ajuster l'amplitude de modulation pour que cet élargissement, qui est généralement une proportion non négligeable de la largeur de raie sans modulation, ne soit pas trop important tout en gardant un rapport signal sur bruit acceptable.

Pour estimer plus précisément cette contribution, nous avons mesuré, dans les mêmes conditions expérimentales de pression et de puissance laser, le rapport signal sur bruit et la largeur crête à crête d'une raie de SF₆. Ces enregistrements ont été obtenus pour différentes valeurs de l'amplitude de modulation et pour une détection à l'harmonique trois. Les résultats de cette étude sont présentés sur le graphique de la Figure IV-2. Celui-ci permet d'estimer par extrapolation la largeur crête à crête des raies sans modulation (environ 140 kHz) ce qui correspond aux valeurs estimées dans le premier chapitre.

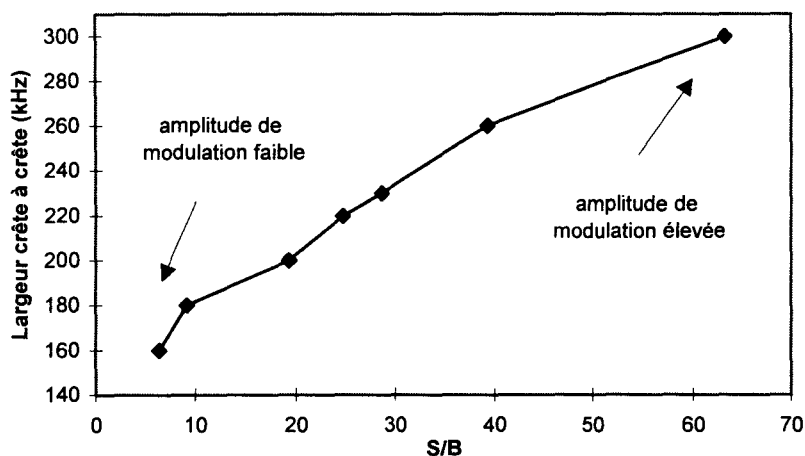


Figure IV-2 Evolution du rapport signal sur bruit et de la largeur crête à crête des résonances de saturation pour différentes valeurs de l'amplitude de modulation.

Cette étude permet également de chiffrer l'élargissement par modulation et le gain sur le rapport signal sur bruit. Nous voyons ainsi que l'élargissement peut être important et qu'un gain en résolution d'un facteur 2 s'accompagne d'une réduction du rapport signal sur bruit d'un facteur 10. Dans ces conditions, lorsqu'on ne cherche pas à atteindre une meilleure résolution, on aura intérêt à privilégier le S/B.

IV.3.3 DISCUSSION

Pour le développement du spectromètre, nous avons fait le choix d'une seule et même modulation de fréquence pour détecter les résonance de CO₂ (asservissement du laser) et observer les spectres d'absorption moléculaires. Ce choix simplifie fortement le dispositif expérimental mais ne donne simultanément de bonnes conditions d'enregistrement que si un compromis acceptable est obtenu entre les largeurs et les amplitudes des résonances de saturation sur ces deux voies. Grâce aux divers paramètres expérimentaux que l'on peut ajuster, on a la possibilité de réaliser cette condition sur les largeurs. Toutefois, on ne peut pas agir indépendamment sur l'amplitude ou la fréquence de modulation. Ainsi, on ne peut augmenter la résolution sans diminuer l'amplitude du discriminateur et dans ce cas nuire à la stabilité du laser.

Ce choix nous a permis d'effectuer très simplement le relevé de nombreux spectres (SF_6 , C_2H_4 , CDF_3 ...). Toutefois, si on recherche une résolution un peu plus élevée, on doit remettre en cause ce choix. C'est pourquoi, actuellement, nous envisageons de modifier le dispositif pour disposer d'une modulation indépendante sur chaque voie.

V. INFORMATISATION DU DISPOSITIF

V.1 INTRODUCTION

L'un des objectifs de ce travail a été de transformer en profondeur le spectromètre originel pour le rendre plus facile à utiliser et plus productif. Pour cela, nous avons entrepris d'informatiser une partie du dispositif. Deux programmes informatiques ont été développés. Le premier effectue le balayage en fréquence de la source micro-onde et l'acquisition du signal. Le second permet le traitement des spectres enregistrés et la détermination manuelle ou automatique des fréquences des transitions observées.

L'élément central du dispositif est un micro-ordinateur de type PC dans lequel nous avons installé une carte IEEE 488 (AT-GPIB TNT de National Instruments) pour piloter le synthétiseur. L'acquisition du signal et la génération de divers signaux numériques sont effectuées à l'aide d'une carte d'entrées/sorties numériques/analogiques (E/S) équipée pour l'acquisition d'un convertisseur 12 bits (LAB PC+ de National Instruments). L'échantillonnage est réalisé avec une dynamique de ± 5 volts et une fréquence maximale de 62.5 kHz. Pour changer la fréquence micro-onde le plus rapidement possible, nous avons préféré utiliser des signaux de déclenchement générés par l'ordinateur plutôt que de programmer la fréquence à chaque pas via l'interface IEEE beaucoup trop lente. La synchronisation de l'avance de fréquence et de l'échantillonnage est effectuée à partir des trois compteurs programmables incorporés sur la carte. Les connexions entre les divers éléments du dispositif (carte E/S, synthétiseur, ADS, compteurs...) sont regroupées dans un boîtier externe dont le schéma est donné en annexe. De plus, des circuits logiques ont été implantés dans ce boîtier pour générer des portes logiques qui sont utilisées au moment de l'acquisition du signal.

Les différents logiciels ont été programmés à partir du langage de programmation graphique LabVIEW (version 3.0) de National Instruments. Ce langage graphique, dédié à l'instrumentation, est d'une utilisation particulièrement souple. Il permet de créer des

applications structurées et multitâches à partir d'icônes et ne nécessite aucune ligne de programme. Le développement est plus rapide qu'avec les langages traditionnels notamment en ce qui concerne les procédures de contrôle des différentes cartes, la gestion des données et des graphiques. Enfin, le code généré est compilé, ce qui conduit à une exécution rapide des applications.

Un soin particulier a été apporté dans l'élaboration des programmes pour que leur fonctionnement soit transparent et leur utilisation la plus simple possible. Nous allons, par la suite, décrire dans les grandes lignes, le fonctionnement et les possibilités des ces programmes. Cette description est donnée dans le but de fournir aux lecteurs et aux expérimentateurs une notice de référence leur permettant d'utiliser voire de modifier ou de compléter le cas échéant l'ensemble du dispositif. Nous présentons également en annexe une description plus détaillée de la procédure d'acquisition du signal (signaux logiques, utilisation des compteurs, chronogrammes...).

V.2 LE PROGRAMME D'ACQUISITION

V.2.1 PRESENTATION GENERALE

V.2.1.1 L'écran de contrôle principal

La Figure V-1 représente l'écran principal du programme d'acquisition. C'est sur cet écran que l'utilisateur définit les différents paramètres nécessaires à l'acquisition et active cette dernière. C'est également sur cet écran qu'apparaît en temps réel le spectre en cours d'acquisition.

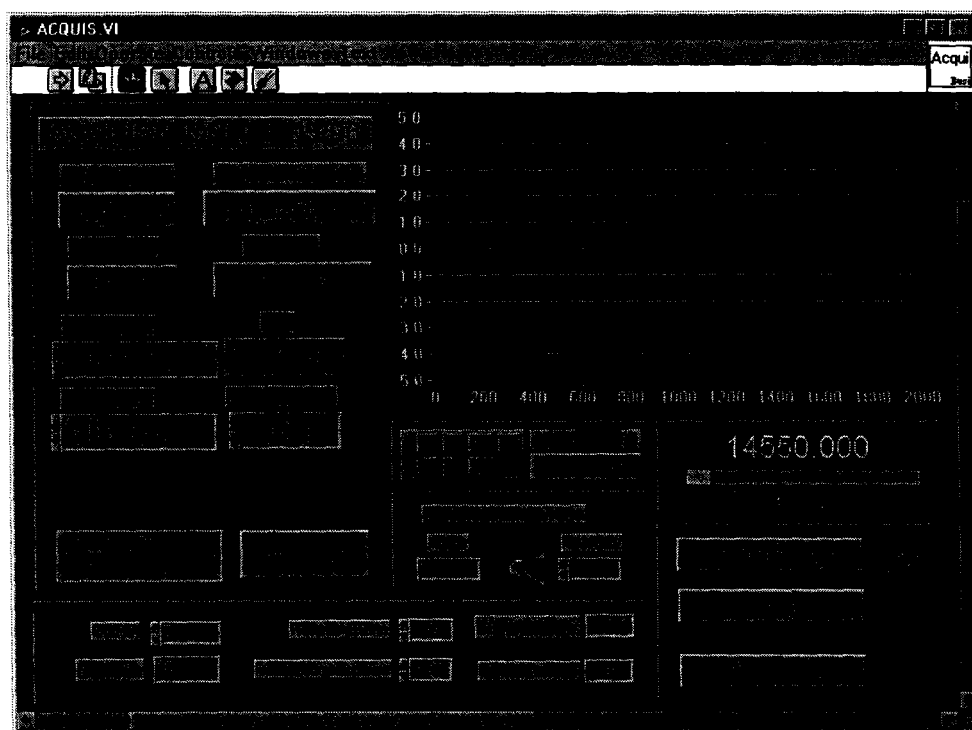


Figure V-1 Ecran de contrôle principal du programme d'acquisition.

V.2.1.2 Organisation du programme

Le synoptique suivant représente le fonctionnement général de la procédure d'acquisition qui sera détaillée dans les paragraphes suivants.

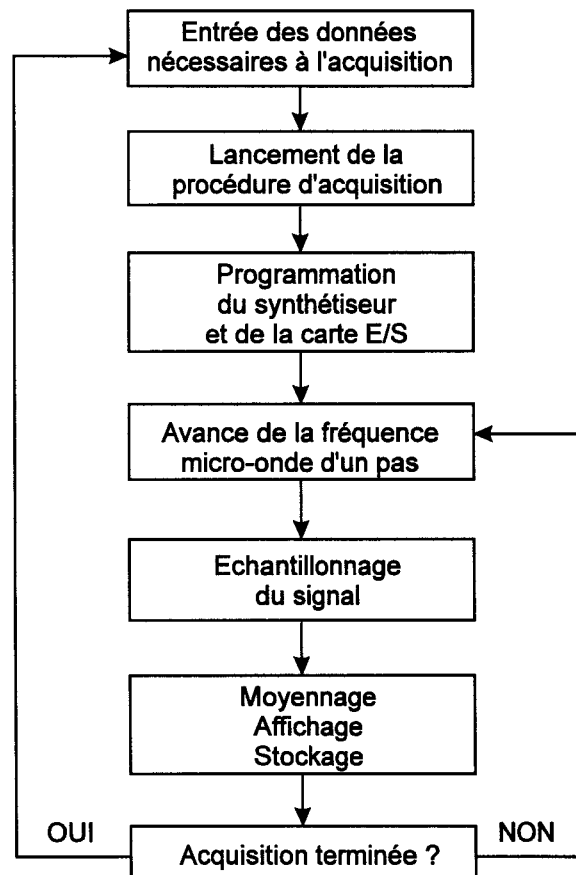


Figure V-2 Synoptique du fonctionnement du programme d'acquisition.

V.2.2 ENTREE DES DONNEES

La première étape consiste à définir les différents paramètres nécessaires à l'acquisition. Les principaux paramètres sont :

- ⇒ les fréquences de départ et d'arrivée de la zone à explorer en MHz,
- ⇒ le pas d'avance en fréquence en kHz,
- ⇒ le nombre d'échantillons à acquérir et à moyenner à chaque pas de fréquence.

Il est également possible d'ajouter des commentaires ou des détails expérimentaux (pression, température...) qui seront enregistrés en même temps que le spectre et accessibles au moment de l'exploitation des spectres. D'autres paramètres peuvent aussi être modifiés comme la fréquence d'échantillonnage, la valeur des compteurs utilisés pour la synchronisation de l'ADS et de l'acquisition ou la puissance de sortie du synthétiseur. Afin d'obtenir une puissance de bande latérale constante, nous avons aussi prévu de faire évoluer la puissance de sortie du synthétiseur en fonction de la fréquence micro-onde pour tenir compte des caractéristiques en fréquence du gain de l'amplificateur micro-onde ainsi que du rendement du modulateur. D'une manière générale, il n'est pas nécessaire de modifier ces paramètres car les valeurs définies par défaut suffisent dans la majorité des cas. Notons que le balayage de fréquence en mode 'stepped sweep', défini précédemment, est limité à 1601 pas de fréquence ce qui oblige à fragmenter la gamme de fréquence explorée en plusieurs blocs. Ce découpage est tout à fait transparent pour l'utilisateur. L'ordinateur se charge de définir le nombre de blocs nécessaires et de programmer, à la fin d'un bloc, les fréquences de départ et d'arrivée du bloc suivant via l'interface IEEE. Bien que cette interface soit relativement lente, cette procédure ne nuit pas aux performances générales du balayage de fréquence.

Généralement, les prévisions de fréquences dont nous disposons donnent pour chaque raie d'absorption à étudier la raie laser correspondante, la bande latérale (positive ou négative) et la fréquence de cette dernière donnée en MHz. Toutefois, dans certains cas, les prévisions peuvent correspondre à des fréquences absolues données en MHz ou en cm^{-1} . Nous avons donc inclus une procédure ('*Conversion*') permettant à partir de ces fréquences absolues de déterminer le type de laser à CO_2 à utiliser (naturel ou isotopique), la raie laser, la bande latérale (positive ou négative) et sa fréquence. La détermination de la fréquence des raies du laser fait appel aux paramètres spectroscopiques déterminés récemment pour le CO_2 et ses isotopes par Maki *et al.* [Maki94].

Pour rendre la gestion des sauvegardes de fichier la plus simple possible et dans le but d'homogénéiser le travail de groupe (plusieurs expérimentateurs), nous avons défini une procédure d'enregistrement et d'archivage automatique des fichiers. Pour cela, l'utilisateur choisit dans une liste prédéfinie le nom de la molécule étudiée ou le cas échéant l'ajoute, la raie laser et la bande latérale utilisées ainsi que le type d'expérience (absorption saturée,

double résonance). A partir de ces informations, l'ordinateur crée une arborescence sur le disque dur du type : C : \SPECTRES\96-97\SF6\SATURA\10P16\BLMOINS\ . L'utilisateur peut également ajouter des sous répertoires supplémentaires.

Le nom du fichier est lui aussi automatiquement défini par l'ordinateur à partir des fréquences choisies et est proposé à l'utilisateur qui peut, éventuellement, le modifier. Par exemple, si les fréquences micro-ondes de départ et d'arrivée sont respectivement 13550 et 13580 MHz, le fichier correspondant portera le nom : 1355-58.DAT. Si on désire effectuer plusieurs enregistrements de la même zone de fréquence, il est possible d'ajouter un caractère supplémentaire (A, B, C, D...) au nom proposé par l'ordinateur. Si un des paramètres nécessaires à l'enregistrement automatique est manquant, le lancement de l'acquisition est impossible.

Cette organisation permet de ne pas se soucier du choix des paramètres d'enregistrement et harmonise le classement des fichiers.

Signalons enfin l'option '*Repérage*' dans laquelle l'acquisition des spectres est effectuée en continu sans sauvegarde des données. Cette option est utilisée pour observer l'évolution temporelle du bruit ou d'une raie d'absorption (amplitude, largeur) tout en optimisant les paramètres expérimentaux (pression, puissance laser...).

V.2.3 CONTROLE DE LA FREQUENCE MICRO-ONDE

Le dispositif informatique et électronique qui a été mis en place permet à l'ordinateur de contrôler entièrement le synthétiseur et le balayage de fréquence grâce à un certain nombre de connexions qui sont représentés sur la Figure V-3.

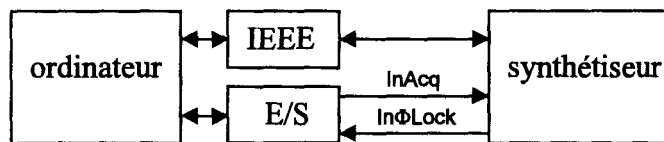


Figure V-3 Schéma des connexions reliant l'ordinateur et le synthétiseur micro-onde.

Lorsque la procédure d'acquisition ou de repérage est activée, l'ordinateur commence par programmer le synthétiseur (fréquences de départ et d'arrivée, pas d'avance de fréquence, mode de fonctionnement, puissance de sortie...) via l'interface IEEE. Puis, la procédure d'avance de fréquence est déclenchée de la façon suivante:

- ⇒ L'ordinateur génère une impulsion TTL (InAcq) sur une des sorties numériques du boîtier de contrôle reliée à l'entrée 'Trigger Input' du synthétiseur. Cette impulsion ordonne au synthétiseur d'avancer la fréquence d'un pas. En réalité, la première impulsion sert à initialiser le synthétiseur et les changements de fréquence s'effectuent à partir de la seconde impulsion.
- ⇒ Lorsque le synthétiseur reçoit cette impulsion, il entame sa procédure de changement de fréquence et de stabilisation de phase qui dure environ 7 ms. Quand celle-ci est terminée, une impulsion TTL (InPhiLock) est fournie par le synthétiseur sur sa sortie 'Trigger Output'. Ce signal est utilisé par la suite pour déclencher la procédure d'acquisition, la synchronisation de l'échantillonnage du signal puis la nouvelle avance de fréquence.

L'avantage de ce type de fonctionnement, réside dans le fait que, lors de l'acquisition du signal, la fréquence micro-onde est parfaitement connue. De plus, l'utilisation d'impulsions

logiques autorise des changements de fréquence beaucoup plus rapides qu'avec l'interface IEEE.

V.2.4 ACQUISITION DU SIGNAL

V.2.4.1 Forme du signal à traiter

Le signal délivré par le détecteur associé au convertisseur courant-tension se compose :

- ⇒ d'une tension continue, de quelques volts, correspondant à la détection de la puissance de bandes latérales,
- ⇒ d'une tension sinusoïdale, variant de quelques dizaines de μV à quelques mV, contenant l'information spectroscopique et résultant de la modulation de la fréquence du laser (5/3 kHz),
- ⇒ d'une tension aléatoire correspondant au bruit de la chaîne de détection estimée à quelques μV dans une bande passante de 1 Hz, mais plus importante sur les échelles de temps courtes qui sont considérées ici.

Lorsque le synthétiseur entame sa procédure de changement de fréquence et de stabilisation de phase, le signal micro-onde est interrompu pendant toute la durée de cette procédure (7 ms). Il en résulte des commutations de l'amplitude du signal qui doit être traité par l'ADS et qui présente l'allure suivante :

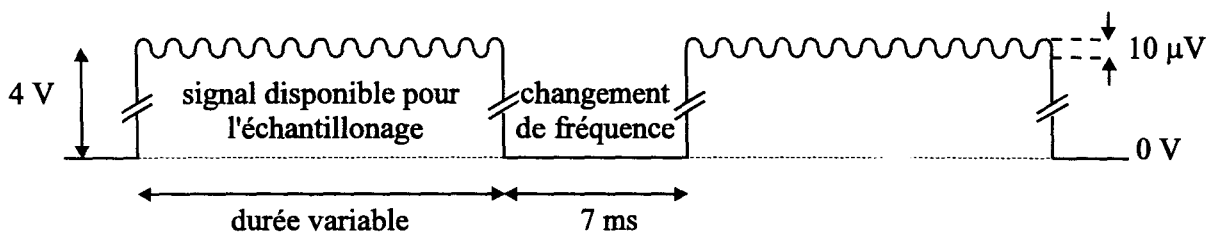


Figure V-4 Commutations de l'amplitude du signal présenté à l'entrée de l'ADS consécutives aux changements de fréquences.

En dépit de la 'dynamique reserve' de l'ADS, ces commutations engendrent des signaux transitoires qui peuvent nuire gravement au bon fonctionnement de ce dernier dont la sensibilité est adaptée à l'amplitude du signal spectroscopique à traiter. Les tests que nous avons menés ont montré que l'amplitude de ces transitoires est de l'ordre de 800 mV pour des commutations de 4 V. Dans ces conditions, ces transitoires saturent les amplificateurs d'entrée de l'ADS. Il faut alors attendre plusieurs dizaines de secondes pour que cette dernière retrouve un fonctionnement normal. Deux solutions ont été envisagées pour remédier à ce problème de commutation.

V.2.4.2 Procédures d'élimination des commutations

V.2.4.2.1 Utilisation de la 'GATE' de l'ADS

Notre ADS (Brookdeal 9505) dispose d'une entrée logique appelée 'GATE' qui permet d'activer ou de désactiver ses circuits d'entrée. Nous avons tout d'abord envisagé d'utiliser cette entrée logique pour éviter la saturation des circuits d'entrée. Pour cela, on crée à partir des deux signaux principaux InAcq et InΦLock une porte logique appliquée à l'entrée 'GATE' (cf. Annexe). L'activation de cette porte peut être retardée avec une durée variable (cf. Figure V-1 '*Retard ADS*') correspondant au temps nécessaire (quelques ms) pour que l'amplitude des signaux transitoires deviennent suffisamment faible pour ne plus perturber la détection. Toutefois, si le fonctionnement de l'ADS devient correct pour de faibles sensibilités (10 mV), il reste fortement perturbé pour des sensibilités plus élevées (10 μV).

V.2.4.2.2 Utilisation d'un échantillonneur bloqueur externe

La seconde solution que nous avons adoptée est un 'échantillonneur-bloqueur' externe dont le rôle est de maintenir constante l'amplitude du signal pendant toute la durée de la commutation du niveau de puissance micro-onde. L'activation de cet échantillonneur est commandée par une porte logique créée de la même façon que la précédente (cf. annexe).

Cet échantillonneur permet de masquer presque complètement les commutations du signal continu mais au détriment d'une légère baisse de l'amplitude du signal (<10%). Il reste cependant quelques imperfections, sous forme de transitoires, créés, entre autre, par



l'échantillonneur lui même, mais d'amplitude suffisamment faible pour être traitées dans les meilleures conditions par l'ADS.

V.2.4.3 Echantillonnage du signal

En aval de l'ADS, débute la procédure d'acquisition du signal qui est déclenchée automatiquement par l'impulsion In Φ Lock au moment où le signal micro-onde est de nouveau disponible. D'une manière générale, avant d'échantillonner le signal, il faut tenir compte des constantes de temps des différents éléments du spectromètre (ADS, boucle d'asservissement...). En effet, si l'échantillonnage débute trop rapidement par rapport à ces constantes de temps, les spectres enregistrés peuvent être affectés d'un effet de traînage entraînant un décalage systématique des centres des raies.

Pour s'affranchir de ces effets, on peut enregistrer deux spectres consécutifs. Le premier dans le sens des fréquences croissantes et le second pour des fréquences décroissantes [Cordonnier94]. En effectuant la moyenne de ces deux spectres, on annule les effets de traînage. Dans notre cas, cette technique n'est pas possible à mettre en place car les changements de fréquence déclenchés par impulsion ne peuvent se faire que dans le sens croissant. Par ailleurs, cette technique double le temps global d'acquisition et rend difficile l'exploration de spectres très large gamme.

Dans notre cas, la seule constante de temps à prendre en compte est celle de l'ADS. Une solution couramment utilisée consiste à débiter la prise d'échantillon avec un retard égal à environ 5 fois cette constante de temps. Nous avons pu mettre en évidence l'importance de ce traînage sur certaines raies de SF₆ très intenses (et très bien connues) en effectuant des enregistrements sans retarder l'échantillonnage. Nous avons ainsi observé pour une vitesse d'avance de fréquence de 20 ms et une constante de temps d'intégration de 100 ms des décalages positifs du centre des raies de l'ordre de 80 kHz. Ces écarts, parfaitement reproductibles, sont supérieurs à l'incertitude totale de nos mesures qui est estimée dans ce cas à 10 kHz.

Or, le choix de la constante de temps d'intégration est lié à deux exigences contradictoires:

- ⇒ être la plus courte possible pour ne pas augmenter le temps nécessaire à l'acquisition,
- ⇒ être la plus longue possible pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit.

Compte tenu des possibilités de traitement numérique dont nous disposons maintenant (moyennage, lissage), nous avons opté pour des valeurs courtes de cette constante de temps τ c'est à dire 1 à 3 ms. L'acquisition est donc déclenchée avec un retard variable d'au moins 5 ms (cf. Figure V-1 '*Retard acquisition*'). La rapidité du processus d'échantillonnage alliée aux capacités mémoires et de calcul permet d'acquérir un grand nombre d'échantillons N à la fréquence ν_e et d'en faire la moyenne. Ceci permet de pallier la détérioration du rapport signal sur bruit obtenu avec ces constantes de temps courtes. Le meilleur choix entre τ , N et ν_e dépend étroitement du spectre de bruit du signal à traiter, de la forme des signaux à analyser et de la méthode numérique utilisée pour extraire au mieux ces formes. Les valeurs N et ν_e peuvent être choisies sur l'écran de contrôle ce qui permet d'adapter la vitesse d'exploration et le temps d'intégration numérique (échantillonnage et moyennage) en fonction des contraintes expérimentales (rapport signal sur bruit des raies, temps nécessaire à l'acquisition...).

Lorsque l'acquisition des N points est terminée, une nouvelle impulsion $InAcq$ est envoyée au synthétiseur. Le calcul de la moyenne et l'affichage du spectre d'absorption à l'écran sont effectués pendant que le synthétiseur change de fréquence, ce qui accélère globalement la procédure d'acquisition. Enfin, à la fin d'un bloc de 1601 pas de fréquence, les informations sont enregistrées dans un fichier qui est exploité par la suite. Ces fichiers sont enregistrés au format ASCII de manière à pouvoir être lus par d'autres logiciels.

V.2.5 EXEMPLE D'ACQUISITION LARGE GAMME

Nous présentons (Figure V-5, page 102) un exemple de spectre de saturation de SF₆ large gamme (1 GHz) enregistré avec notre spectromètre informatisé. L'enregistrement a été effectué avec la raie 10P16 du laser à CO₂ et une fréquence micro-onde comprise entre 13 et 14 GHz sur la bande latérale 'moins' et avec un pas d'avance de fréquence de 10 kHz. La largeur des raies est de 200 kHz environ. A chaque pas de fréquence, 1000 points sont échantillonnés à la cadence de 62.5 kHz et moyennés, ce qui correspond à un temps d'intégration d'environ 16 ms. La constante de temps de l'ADS est de 1 ms et sa sensibilité de 20 mV. L'ADS est déclenchée à partir de sa fonction 'GATE' avec un retard de 3 ms et l'échantillonnage débute 10 ms plus tard. Dans ces conditions, la vitesse d'acquisition et de balayage est de 25 points/seconde. L'acquisition totale de ce spectre nécessite donc un peu plus d'une heure. Pour des raisons pratiques, nous avons préféré enregistrer 5 spectres successifs de 200 MHz.

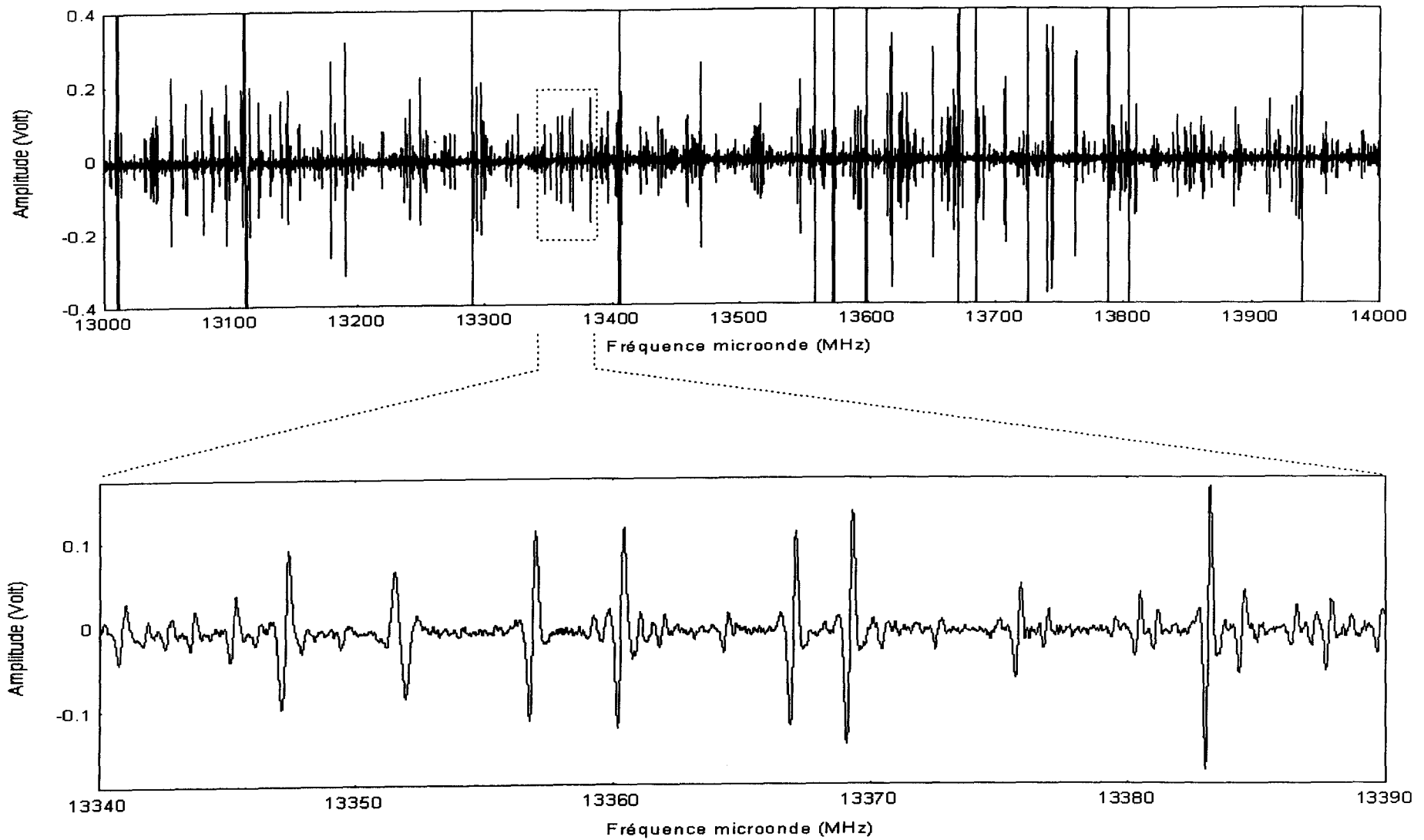


Figure V-5 Spectre de saturation de SF_6 enregistré avec la raie 10P16 du laser à CO_2 pour une fréquence micro-onde variant de 13 à 14 GHz et un pas de 10 kHz. La largeur des raies est d'environ 200 kHz.

V.3 LE PROGRAMME DE TRAITEMENT DES DONNEES

V.3.1 INTRODUCTION

La suite logique de notre travail d'informatisation a été de développer un second programme permettant l'exploitation des spectres avec tous les avantages propres à l'utilisation d'un ordinateur. L'écran principal du programme de traitement des spectres est présenté sur la Figure V-6.

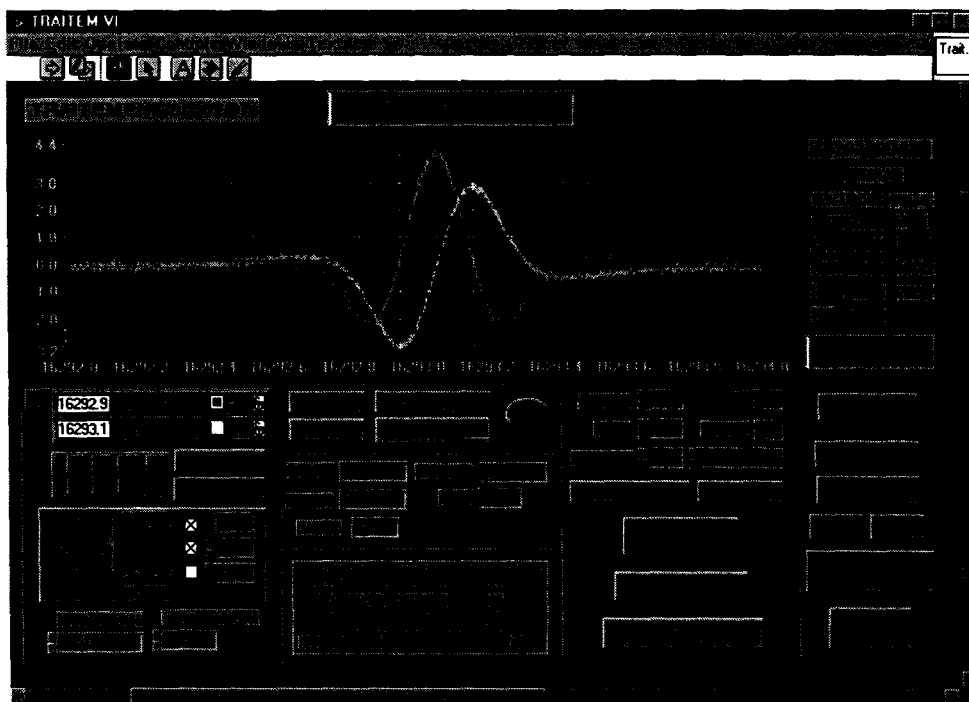


Figure V-6 Panneau de contrôle du programme principal de traitement des spectres et de détermination automatique des fréquences centrales des raies.

V.3.2 DETERMINATION MANUELLE DES FREQUENCES

La première version de ce programme a été écrite pour fournir un certain nombre d'outils destinés à faciliter l'exploitation des données recueillies ainsi que la mesure rapide des fréquences des résonances de saturation.

Ces mesures sont effectuées à partir de deux curseurs qui sont déplacés à l'écran et qui donnent directement la valeur de la fréquence micro-onde ou la largeur crête à crête des raies. L'utilisation de ces curseurs associée à des fonctions de zoom permet également de sélectionner une partie du spectre pour isoler des raies de faible intensité.

Par ailleurs, pour faciliter la mesure des fréquences, les spectres peuvent être lissés suivant la méthode polynomiale classique suivante [Enke76] :

$$y_j^* = \sum_{i=-m}^m C_i y_{j+i} \quad \text{avec} \quad C_i = \frac{3(3m^2 + 3m - 1 - 5i^2)}{(2m-1)(2m+1)(2m+3)} \quad (\text{V-1})$$

où y est y^* sont respectivement les amplitudes des points mesurés et lissés, C_i les coefficients de pondération et $y_{j-m} \dots y_{j+m}$ les amplitudes des points de part et d'autre du point central y_j . Le paramètre m est déterminé automatiquement par l'ordinateur en fonction de la largeur des raies et du pas d'avance de fréquence et peut être modifié par l'utilisateur.

Bien que ces outils offrent un confort d'utilisation non négligeable, nous avons très vite atteint les limites de ce programme. En effet, la détermination des fréquences bien qu'assistée par ordinateur reste manuelle. Avec le nouveau dispositif d'acquisition que nous avons décrit précédemment, il est désormais possible de réaliser de très larges excursions de fréquences et d'acquérir un nombre très important de raies. Dans ces conditions, l'exploitation de ces spectres devient très difficile et demande beaucoup de temps. C'est pourquoi nous avons été amenés à développer un second programme de traitement beaucoup plus performant que le précédent et permettant de traiter les spectres numériquement et de déterminer automatiquement les fréquences de transition par calcul.

V.3.3 DETERMINATION AUTOMATIQUE DES FREQUENCES

V.3.3.1 Caractéristiques des spectres

Les spectres que nous enregistrons se composent généralement (cf. Figure V-5 et Figure V-7) :

- ⇒ d'une ligne de base très plate centrée autour de zéro,
- ⇒ de raies qui sont assimilées à des dérivées troisièmes de Lorentziennes,
- ⇒ de bruit.

L'objectif est de mesurer les fréquences centrales de ces raies qui correspondent au passage par le niveau zéro. Ce problème qui, au premier abord, semble simple est en réalité assez complexe. En effet, comme l'ensemble du spectre est centré autour de la valeur zéro, il est difficile de détecter, par de simples procédures de tests, le passage par zéro du signal et donc d'en déduire les fréquences centrales.

Une solution couramment utilisée est d'avoir recours à des logiciels de 'FIT' spécialisés tels PeakFit [Cordonnier94] ou Origin [Durand97]. Ces logiciels utilisent des algorithmes très performants qui prennent en compte la forme théorique de la raie et permettent d'en déduire à la fois son amplitude, sa largeur et sa fréquence centrale. Dans le cas de spectres large gamme comprenant plusieurs dizaines ou plusieurs centaines de raies (cf. Figure V-5), ces logiciels sont peu adaptés. En effet, la convergence de ces algorithmes est d'autant plus rapide que les paramètres initiaux sont proches des valeurs finales. Il faut donc ajuster les paramètres de chaque raie avant d'activer l'algorithme de calcul. De plus, les résultats obtenus ne sont valables que si la forme théorique utilisée est très proche de la forme réelle. Or, dans notre cas, les raies sont élargies par modulation et nous ne connaissons pas exactement leur forme réelle. Par ailleurs, ces procédures de calcul nécessitent généralement un temps de calcul relativement important. Ces techniques de 'FIT' sont donc mal adaptées à l'exploitation de spectres large gamme. Enfin, notre objectif est ici limité à la détermination des fréquences centrales des raies avec éventuellement une indication de la symétrie pour mettre en évidence des raies non résolues. C'est pourquoi, nous avons décidé de développer notre propre programme de mesure de fréquence.

V.3.3.2 Calcul de la dérivée du spectre

La technique que nous proposons ici, consiste à calculer la dérivée du spectre à l'aide de la formule suivante :

$$y_i = y_{i+n} - y_{i-n} \quad (\text{V-2})$$

où y_i est l'amplitude d'un point d'indice i et n une valeur arbitraire correspondant à l'indice des deux points pris de part et d'autre du point central. Comme la dérivée est calculée en prenant deux points symétriques, les fréquences centrales des raies du spectre original correspondent maintenant aux points d'amplitude maximale (ou minimale suivant la phase). Ces maximums peuvent alors être très facilement détectés.

Généralement, les dérivées sont calculées en prenant $n=1$. Dans notre cas, nous préférons prendre des valeurs beaucoup plus élevées correspondant typiquement au quart de la largeur (crête à crête) des raies du spectre d'origine. L'avantage est que d'une part l'amplitude des raies dérivées est plus intense puisque la pente des raies d'origine est élevée et que d'autre part le niveau de bruit, dont la pente moyenne est nulle, n'est pas modifié par l'opération. Précisons que, bien que le rapport signal sur bruit augmente avec le paramètre n , il existe une valeur limite correspondant typiquement à la demi-largeur crête à crête au delà de laquelle les raies dérivées sont complètement déformées et deviennent inutilisables. Ce phénomène est semblable à celui observé lorsque l'amplitude de modulation est grande devant la largeur des résonances.

Les avantages de cette technique sont illustrés sur les figures de la page 107. La Figure V-7 représente le spectre d'absorption d'une raie d'éthylène, de largeur crête à crête 200 kHz, enregistré avec un pas de 2 kHz. Sur le spectre dérivé avec une valeur de $n=1$ (Figure V-8), on voit que le rapport signal sur bruit est très faible ce qui rend difficile la mesure de fréquence. Par contre, avec une valeur de $n=25$, correspondant à un intervalle de 50 kHz, le rapport signal sur bruit est équivalent à celui du spectre d'origine. On peut alors très facilement mettre en place une procédure de détermination automatique de la fréquence centrale de la raie.

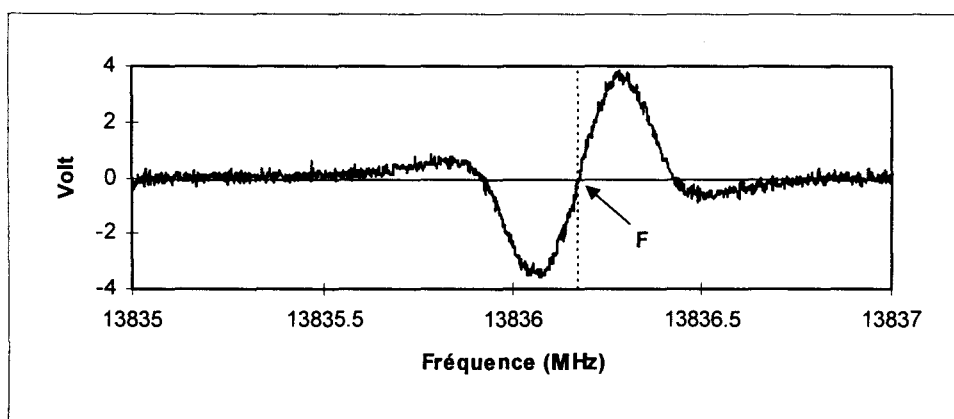


Figure V-7 Spectre d'absorption saturée enregistré avec un pas d'avance de fréquence de 2 kHz. La largeur crête à crête de la résonance est de 200 kHz.

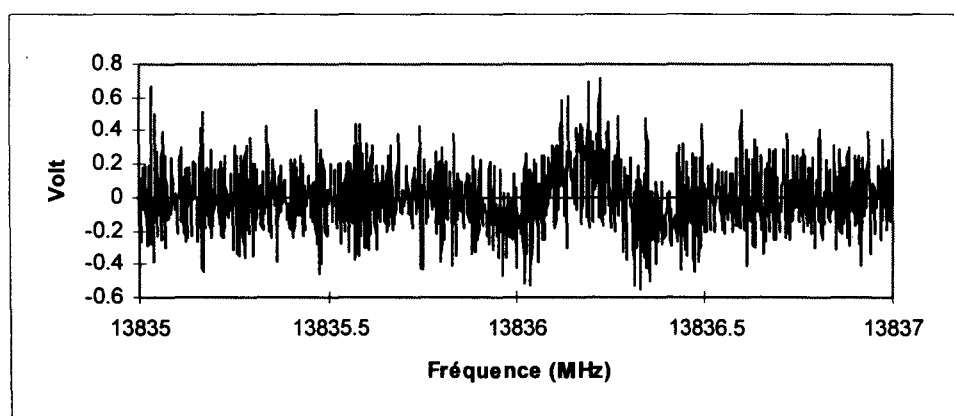


Figure V-8 Dérivée du spectre d'origine calculé pour $n=1$ (2 kHz).

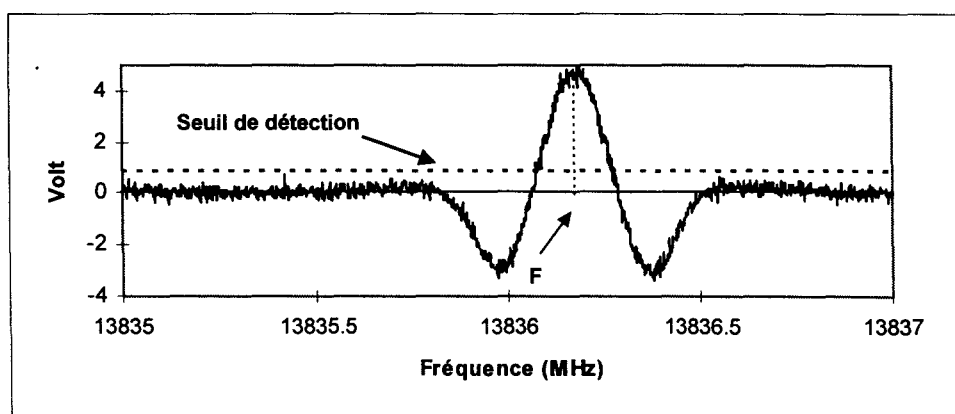


Figure V-9 Dérivée du spectre d'origine calculé pour $n=25$ (50 kHz).

Dans certains cas, on peut être amené à utiliser une détection à l'harmonique deux de la fréquence de modulation. Les signaux obtenus correspondent à des dérivées secondes et ont une forme paire. On utilise alors directement ces signaux pour effectuer la détermination de la fréquence centrale des raies.

V.3.3.3 Algorithme de mesure des fréquences

La procédure de mesure consiste tout d'abord à fixer un niveau de seuil d'amplitude (Figure V-9) pour isoler du bruit les raies dérivées. Une procédure de calcul permet d'estimer automatiquement le niveau de bruit du spectre chargé en mémoire et propose un niveau de seuil de détection adéquat. Ce seuil est généralement choisi égal à deux fois l'amplitude du bruit et peut être ajusté par l'utilisateur. Ce dernier peut alors déclencher la procédure de mesure de fréquence en choisissant une des deux techniques classiques suivantes :

- ⇒ la technique des médianes qui consiste à calculer la moyenne des fréquences des points correspondants à différents niveaux de l'amplitude du signal. Ce principe nécessitant un bon rapport signal sur bruit, il est préférable de lisser le spectre avant d'activer la procédure de calcul.
- ⇒ la technique du barycentre qui consiste à calculer la position du barycentre du profil de la raie. On en déduit alors la fréquence centrale de la raie. Cette technique offre l'avantage de ne nécessiter aucun lissage et de prendre en compte l'ensemble des points définissant le profil.

Les tests que nous avons effectués montrent que les mesures des fréquences obtenues avec l'une ou l'autre de ces deux techniques sont équivalentes (l'écart entre les deux méthodes est inférieur au kHz). De même, les décalages des fréquences centrales dus au lissage des spectres sont négligeables. Ces techniques très simples à programmer sont très rapides et permettent de traiter des centaines de raies en quelques secondes seulement. L'ordinateur fournit, à l'issue de ces calculs, les fréquences centrales des raies pour la bande latérale utilisée en MHz, ainsi que les fréquences absolues en MHz et en cm^{-1} .

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons deux études spectroscopiques très différentes concernant l'éthylène (C_2H_4) et l'hexafluorure de soufre (SF_6) qui illustrent les nouvelles possibilités ainsi que les performances actuelles de notre spectromètre par rapport au dispositif antérieur.

Nous montrons ainsi l'intérêt de disposer d'une installation expérimentale permettant de réaliser des mesures infrarouges très précises pour l'étude de molécules qui ne possèdent pas de moment dipolaire permanent et qui ne peuvent donc pas être étudiées par spectroscopie micro-onde. D'autre part, dans le cas de C_2H_4 , qui est une molécule légère, le spectre est très étendu et son étude nécessite une gamme d'accord très grande sur les deux bandes d'émission du laser à CO_2 . Par contre, dans le cas de SF_6 , qui est une molécule beaucoup plus lourde, le spectre est très dense ce qui demande un pouvoir de résolution élevé pour l'étude des bandes chaudes. Enfin, ces études font suite à des études antérieures menées au laboratoire qui étaient limitées essentiellement par la gamme d'accord réduite et les moyens mis en oeuvre.

II. SPECTROSCOPIE DE SATURATION DE C₂H₄

La première étude spectroscopique que nous présentons porte sur le spectre d'absorption infrarouge de l'éthylène par spectroscopie de saturation.

Cette molécule possède un centre de symétrie et donc un moment dipolaire permanent nul ce qui interdit l'accès aux niveaux de rotation du niveau fondamental par spectroscopie micro-onde. Les paramètres spectroscopiques de ce niveau sont déterminées par combinaison de différences de fréquences provenant de spectres TF. Notre objectif a été d'exploiter les performances remarquables de notre installation pour fournir de nouvelles mesures infrarouges avec une précision absolue équivalente à celle des spectromètres micro-ondes. Par ailleurs, cette molécule très légère présente un spectre d'absorption dans l'infrarouge, dû en particulier à l'intense bande d'absorption ν_7 centrée vers 940 cm^{-1} , peu dense et qui s'étend sur environ 200 cm^{-1} . Grâce à la grande agilité d'accord de fréquence du dispositif, nous avons pu enregistrer de nombreuses résonances de saturation avec un échantillonnage très vaste des nombres quantiques J et K_a .

Ces résultats très précis ont été utilisés par A. Fayt qui en a fait l'analyse. Ils ont contribué à une nouvelle détermination des paramètres du niveau fondamental et à une analyse globale prenant en compte les niveaux $\nu_7=1$, $\nu_4=1$ et $\nu_{10}=1$. De nombreux paramètres ont ainsi pu être libérés, y compris ceux relatifs aux interactions de Coriolis entre $\nu_7=1$ et les autres états vibrationnels. Par ailleurs, le nombre important de mesures obtenues sur une très large étendue spectrale (comprise entre les raies 10P40 et 9R20 du laser à CO₂) font de l'éthylène un bon standard de fréquence avec une précision de mesure absolue de 10^{-6} cm^{-1} .

Nous donnons ci-après l'article qui regroupe les éléments de cette étude et qui a été soumis pour publication dans « *Journal of Molecular Spectroscopy* ».

**SUBDOPPLER STUDY OF THE ν_7 BAND OF C_2H_4
WITH A CO_2 LASER SIDEBAND SPECTROMETER**

E. Rusinek*, H. Fichoux*, M. Khelkhal*, F. Herlemont*, J. Legrand* and A. Fayt**

**Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne URA CNRS 249, Centre d'Etudes et Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, F 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France; **Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Université Catholique de Louvain, Chemin du Cyclotron, 2, B 1348 Louvain-La-Neuve, Belgium.*

ABSTRACT

The saturation spectrum of ethylene has been studied between 900 and 1100 cm^{-1} with the sub-Doppler sideband spectrometer of Lille. Two hundred absorption lines have been recorded with an absolute accuracy around 15 kHz. On the basis of these accurate data, a new global analysis of the GS and of the ν_7 , ν_{10} and ν_4 upper states was achieved taking into account the Coriolis interactions up to the third-order. A statistical agreement is obtained with all experimental data with an estimated standard deviation equal to 0.825. The spectrum of ethylene between 900 and 1100 cm^{-1} become very good wavenumber standards with an absolute accuracy of $10^{-6} cm^{-1}$.

INTRODUCTION

Ethylene (C_2H_4) is an asymmetric top which is studied now for several years. In the 10 μm region, ethylene shows a widely spread spectrum mainly due to the strong ν_7 c-type band near 949 cm^{-1} . In 1964, Smith and Mills (1) highlighted a strong multiple Coriolis interaction between the ν_7 , ν_4 , and ν_{10} vibrational levels. Lambeau et al. (2) studied in 1980 these levels with experimental data obtained from classical spectra (3), waveguide laser spectra (4) and diode laser spectra (5). In their analysis, the first- and the second-order Coriolis interactions had been introduced. In 1990, Cauuet et al. (6) continued the study by using new experimental data from Fourier Transform spectra, diode laser spectra and the first saturation spectra recorded in Lille (7). This work allowed to develop the Watson's Hamiltonian to the sextic centrifugal distortion coefficients and the interaction Hamiltonian up to the third order Coriolis resonance terms according to the work of Willemot (8). In our previous work (9), 44 absorption lines of the ν_7 band were recorded by saturation spectroscopy with an accuracy of 100-200 kHz. The use of these precise data in a global analysis has led to improve the parameters of the ν_4 , ν_7 , and ν_{10} states. More particularly the GS parameters were let free for the first time as a result of the infrared measurements done with a typical "microwave accuracy". It was also possible to calculate two new third-order Coriolis interaction terms.

In this paper, we present an extension of the previous work and a more refined analysis of both upper and ground states. Substantial improvements have been made in the sensitivity, tuning range and frequency calibration of our tunable sideband spectrometer. We have recorded 200 saturated absorption lines of the ν_7 band between 924 and 1080 cm^{-1} with an absolute frequency accuracy between 10 and 60 kHz.

EXPERIMENTAL SETUP

Several important improvements were made on our spectrometer used previously (9). The new experimental setup is shown schematically in Fig. 1. Briefly, the infrared source is a flowing gas freewave laser delivering a power of several watts. The laser beam (frequency ν_L) is amplitude modulated by a microwave field (frequency ν_M), in the 8-18 GHz range, in a CdTe electrooptic modulator placed in a microwave waveguide (10). The microwave source is an HP 83752A synthesizer, which is followed by a Varian travelling wave amplifier producing up to 20 W of output power. The result of the amplitude modulation is the creation of two tunable sidebands at frequencies $\nu_L + \nu_M$ and $\nu_L - \nu_M$ with a typical power of 100 μ W.

The carrier and the sidebands are linearly polarized but with orthogonal direction. The carrier is therefore separated to lock the laser frequency. A part of the carrier is reflected by a Brewster angle window and sent to a 1.2 m-long reference cell filled with CO₂. This 'reference cell' is heated ($T \approx 250^\circ\text{C}$) to increase the population of the excited states of CO₂, corresponding to the infrared absorption, in order to get a better sensitivity. A quarter wave plate and an optical isolator are used to isolate the counter-propagating beam and to avoid the reflections of the carrier back to the laser. The CO₂ saturation signal is also detected at the third harmonic of the laser frequency modulation and allows to lock the laser frequency on every emission lines of which frequencies are well known (11). Moreover, this setup allows an absolute frequency calibration of the spectrum while requiring only one laser source. The CO₂ pressure is 0.03 mbar what gives a negligible pressure shift and the carrier power is about several mW. Under these conditions, the saturation linewidth signal is about 200 kHz (FWHM) and the contrast of the saturation dip is 10^{-4} - 10^{-5} . With a typical 100 ms integration time, the signal to noise ratio is better than 100.

The absolute accuracy of the frequency measurements is mainly limited by the reproducibility of the laser frequency locking. After having improved the performances of the locking loop and the signal to noise ratio of the laser, we have recorded several SF₆ transitions to estimate the accuracy of our measurements. We have compared our frequency measurements with those determined, with an accuracy better than 1 kHz, by another spectroscopic group (12). Therefore we estimate the new accuracy of our frequency

measurements close to 10 kHz in the most cases. However, for weak or slightly asymmetric lines, a typical 60 kHz uncertainty was assigned.

In the previous experimental setup (9), the absorption cell was a Fabry-Pérot (FP) cavity whose main advantage was to increase the available power of each sideband in the FP cavity (10 mW) and therefore to increase the saturation dip contrast. Furthermore it could be possible to reject completely the residual carrier and to select one of the sidebands by tuning the resonance frequency of the cavity. Unfortunately, this simultaneous tuning with the microwave frequency was not possible for wide frequency sweeps. Although, in the case of ethylene, the predicted frequencies were available with a very good accuracy to limit the scan to a few MHz around each line, we have decided to get rid of the FP to easily scan wider frequency ranges, up to 10 GHz, from 8 to 18 GHz. Therefore, we have increased the sensitivity of the detection and we have replaced the FP by a 70 cm long absorption cell. The sidebands and the residual part of the carrier, which is not completely filtered by the polarizer, are sent through the absorption cell containing C₂H₄. The pressure in the cell is about 7 μ bar so that we can neglect the pressure shift, which is smaller than one kHz at this low pressure. The return beam is isolated and sent towards a grating monochromator which separates the carrier and the sidebands. A spatial filter is used to select one of the sidebands which is detected by photovoltaic HgCdTe detector without the residual carrier which is almost completely eliminated. The spectroscopic signal is demodulated at the third harmonic of the laser frequency modulation by a lock in amplifier.

We have increased the productivity of our spectrometer by taking advantage of the possibilities offered by a computer. It controls, step by step, the microwave frequency of the synthesizer and samples the spectroscopic signal. Because of this step by step working, we know at any time the exact microwave frequency and therefore the absolute calibration of our spectra is only limited by the laser frequency locking. We are now able to record a 1 GHz spectrum with a resolution of 200 kHz and a typical frequency step of 10 kHz in less than 1 hour. Software has been developed for automatic line frequency determination of the recorded saturation lines. More explanations about the sampling procedure and the data processing could be found in Ref. (13). Fig. 2 shows a typical C₂H₄ spectrum recorded with the 9P16 laser line. The microwave frequency scan was made with 2 kHz steps.

EXPERIMENTAL RESULTS

In the previous work (9), 44 lines of the ν_7 band of C_2H_4 had been recorded with an accuracy of about 100-200 kHz. In this work, we have recorded 40 of those lines and 160 new lines with an accuracy of a few tens of kHz between 924 and 1080 cm^{-1} . This study is based on predictions whose accuracy is never worse than a few MHz. All those lines correspond to transitions of the ν_7 band, except one line associated with the very weak ν_{10} band. The upper states reached by those transitions cover in a regular way the rotational quantum numbers K_a up to 11 and J up to 36. Fig. 3 shows the upper levels of our measurements which are pointed out by an open circle for the ν_7 state and by a filled square for the ν_{10} state. Because of the great number of measurements, all K_a series are reached with several measurements.

The experimental results are summarized in Table 1. We indicate in the first column the identification of the laser line. The next column represents the microwave frequency for which the saturation signal is observed, with a plus or minus sign according to whether the sideband frequency is above or below the laser frequency. The third column lists the frequency measurement uncertainty which depends on the laser reproducibility, the signal to noise ratio, and the symmetry of the lines due, by instance, to unresolved doublet. In the fourth column we indicate the difference between the observed frequency and the calculated one. The next columns present the transition band, the rotational assignments of the lines, the frequency in MHz and the wavenumber in cm^{-1} of the transitions. The two last columns are similar to the third and fourth columns except for the unit which is in cm^{-1} . Finally, the asterisk marks correspond to the value of the reduced deviation. The details about the calculations and the explanations of the reduced deviations will be given in the next section.

ANALYSIS

The Model

Because of the ethylene's symmetry, there are no available microwave data. Therefore, the rotational analysis of the ground state is based on the combination differences deduced from the infrared spectra of the ν_7 band. Because of the use of very accurate saturation data it

is now possible to let completely free the GS parameters and to perform a global analysis of all upper states. The model used in the present analysis has already been described (6). It is based on the Watson Hamiltonian developed up to the sextic centrifugal distortion coefficients and on the interaction Hamiltonian up to the third-order Coriolis resonance terms. Moreover, the least-squares program takes into account some redundancy relations between some parameters, like ζ sum rules, and the estimated value for the parameters can be used as data in the least-squares process.

The Data

In the present global analysis we have used data from different instrumental origins. For the ν_4 , ν_7 and ν_{10} bands, about 5500 lines come from FT spectra or diode laser spectra (6). Their accuracy is about $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ and they reach quantum numbers up to $J=49$ and $K_a=17$. Nine saturation lines of the ν_7 band have been obtained using a CO_2 waveguide laser (7) with an accuracy of about $3\text{-}16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

In the previous analysis (9), 44 saturation lines had been used. Contrary to our new measurements which regularly covers all K_a series up to $K_a=11$ (Fig. 3), those previous data were limited to $K_a \leq 3$, except 2 lines at $K_a=7$ and a single line at $K_a=9$. On the other hand, the improvement of our frequency accuracy (20 kHz instead of 100-200 kHz) allows to check the accuracy of those previous measurements. All of them are indeed accurate within 200 kHz, except four lines of which deviations are between 400 and 600 kHz, and one line which was assigned with a frequency error of about 5 MHz ! As a matter of fact, this line was the highest K_a transition (13,9,4-12,8,4), and it is sure that this wrong measurement (which was perfectly fitted) was damaging the corresponding analysis (9). Such an accident is no more possible thanks to the number of actual data and their regular coverage of the rotational quantum number ranges.

Some lines (doublets) were too close to be resolved even with our 200 kHz resolution. In such cases we have taken into account the predicted relative intensities and frequencies of those lines and we have calculated the weighted frequency of each line of the doublet. By

instance, in Table 1, we present for the 10P36 laser line the calculated frequency of both the 21,11,10-20,10,11 and 21,11,11-20,10,10 transitions of the ν_{10} band although only one line was observed.

The Parameters

Table 2 shows the parameters obtained at the end of the least-squares fit for the GS, ν_7 , ν_4 and ν_{10} levels. We have also included the fixed parameters of the ν_{12} level from Ref. (14) because we have no direct data about this state. Table 3 summarizes the first, second and third Coriolis interaction terms between the four excited states. Because of the high quantum number coverage of the ν_7 band we have introduced a constraint of 20 % of the corresponding GS value for the highest order term of this band. Some other quartic and sextic centrifugal distortion parameters of ν_4 and ν_{10} are constrained to within 10 % because the data for those states are not reaching so high J and K_a values.

The determination of the GS parameters has been improved compared to the previous analysis. The A, B and C parameters are 10 times better and the quartic and sextic centrifugal distortion are respectively 5 and 3 times better. For the ν_4 and ν_{10} band, the parameter uncertainties are roughly unchanged.

The analysis of the ν_7 state is more difficult because of its important mixing with other excited states, due to direct Coriolis interactions with ν_{10} and ν_{12} , and indirect interactions with ν_4 (2). By instance, although the uncertainties of most parameters of the ν_7 state are similar to those of the GS, some of them are greater (for A, Δ_{JK} , Δ_K and H_K) because of the correlation with the a-type Coriolis interaction between ν_7 and ν_{10} .

The previous analysis (9) showed an important difference between the H_{KJ} parameters of the GS and the ν_7 state, respectively -0.93 ± 0.10 and $-0.26 \pm 0.15 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-1}$. With our new set of accurate data this problems was still present. So we have completed our Hamiltonian by introducing two new Coriolis interaction terms : the third-order term $\tau_{4,7}^{xzzz}$ and the second-order term $\eta_{7,12}^{yz}$. After a new least-squares fit those two new terms appeared significant and

the H_{KJ} parameters came closer to each other : -0.49 ± 0.10 and $-0.59 \pm 0.10 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ for the GS and for the ν_7 state respectively. After this first good result, we decided to introduce in the Hamiltonian the $\eta_{4,12}^{xy}$ and $\eta_{10,12}^{xz}$ second-order parameters which became significant too, whereas some parameters were no more significant ($\tau_{4,7}^{zzz}$). However, as the general agreement was sensitively improved by the introduction of those interaction parameters (particularly high K_a levels), we have preferred to let free all those second- and third-order Coriolis parameters rather than fixing arbitrarily some of them to zero.

It is interesting to remark that $\eta_{7,10}^{xy}$ has been changed from $0.000212 (42) \text{ cm}^{-1}$ to $0.000024 (43) \text{ cm}^{-1}$. On a statistical point of view, this parameter is no more significant, although it is very well determined from the data. By accident (?) it is very close to zero, but we prefer to let it free in the least-square fit.

Some parameters are highly correlated, particularly the off-diagonal parameter $\xi_{7,10}^z$ and the diagonal parameters A , Δ_K , H_K of ν_7 and ν_{10} states. If we fix $\xi_{7,10}^z$ to its actual value, the uncertainty of $A(\nu_7)$ is reduced by a factor 400. In the same way, if we fix to zero some poorly determined parameters, some others become quite more significant. This shows that correlations inflate uncertainties, and that fixing to zero poorly determined parameters should falsify the least-square procedure.

Agreement

In this analysis, 98 parameters have been determined. They yield a good statistical agreement with all experimental data. The estimated standard deviation (15) is $\hat{\sigma}=0.825$. All reduced deviations ((calc-obs)/uncertainty) are less than 3.1, what is very reasonable for a so important set of data. Those deviations appears randomly and are probably due to some mixed lines. The agreement with the saturation data is specially good (only 6 reduced deviations between 2.0 and 2.7), indicating that the standard deviation of the new sideband data is about 15 kHz instead of 20 kHz as introduced in the fit.

CONCLUSION

With the sub-Doppler tunable sideband spectrometer of Lille we have studied the 10 μm absorption spectrum of ethylene. We have recorded 200 absorption lines of the ν_7 band with a resolution of 200 kHz and an absolute accuracy of 15 kHz for most lines. The set of data has been used in a global analysis leading to a new determination of the GS and the upper states ν_7 , ν_4 , and ν_{10} parameters. The determination of these parameters has been improved compared to the previous analysis thanks to the number and the accuracy of the new data and to the fact they cover in a regular way a broader range of rotational quantum numbers.

The spectra of ethylene between 900 and 1100 cm^{-1} become very good wavenumber standards with an absolute accuracy of 10^{-6} cm^{-1} . These data will be introduced in the GEISA and HITRAN databases.

If we succeed improving the sensitivity of the sideband spectrometer, we intend to perform complementary measurements with a special interest to levels either involved in local perturbations or with higher J and K_a values.

REFERENCES

- 1) W. L. SMITH and I. M. MILLS, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2095-2109 (1964).
- 2) CH. LAMBEAU, A. FAYT, J. L. DUNCAN and T. NAKAGAWA, *J. Mol. Spectrosc.*, **81**, 227-247 (1980).
- 3) D. L. JOHANSEN, THESIS, University of Minnesota, 1973.
- 4) F. HERLEMONT, M. LYSZYK, J. LEMAIRE, CH. LAMBEAU and A. FAYT *J. Mol. Spectrosc.*, **74**, 400-408 (1979).
- 5) P. MONTGOMERY, JR. and J. C. HILL, *J. Opt. Soc. Amer.*, **65**, 579-585 (1975).
- 6) I. CAUJET, J. WALRAND, G. BLANQUET, A. VALENTIN, L. HENRY, CH. LAMBEAU, M. DE VLEESCHOUWER and A. FAYT, *J. Mol. Spectrosc.*, **139**, 191-214 (1990).
- 7) F. HERLEMONT, M. LYSZYK, J. LEMAIRE, CH. LAMBEAU, M. DE VLEESCHOUWER and A. FAYT, *J. Mol. Spectrosc.*, **94**, 309-315 (1982).
- 8) E. WILLEMOT, *J. Mol. Spectrosc.*, **120**, 246-275 (1986).
- 9) J. LEGRAND, M. AZIZI, F. HERLEMONT and A. FAYT, *J. Mol. Spectrosc.*, **171**, 13-21 (1995).
- 10) G. MAGERL, J. M. FRYE, W. A. KREINER and T. OKA, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 656-658 (1983).
- 11) A. G. MAKI, CHE-CHUNG CHOU, K. M. EVENSON, L. R. ZINK and JOW-TSONG SHY *J. Mol. Spectrosc.*, **167**, 211-224 (1994).
- 12) M. O. ACEF, THESIS, Orsay, France, 1989.
- 13) E. RUSINEK, THESIS, Université de Lille I, France, to be published.
- 14) J. HARPER, A. R. MORRISSON and J. L. DUNCAN, *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 32-36 (1981).
- 15) D. L. ALBRITTON, A. L. SCHMELTEKOPF, and R. N. ZARE, in « *Molecular Spectroscopy, Modern Research, II* » (K. Narahari Rao, Ed.), Chap 1, Academic Press, New York, 1976.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1

Experimental setup for saturation spectroscopy with the sideband CO₂ laser.

Figure 2

Saturation signal detected at the third harmonic of the laser frequency modulation of the 18,8,12-18,7,12 and 19,8,11-18,7,11 transitions of the ν_7 band of C₂H₄ recorded with the 9P16 CO₂ laser line and microwave sweep steps of 2 kHz. The line centers are separated by 1.3 MHz and the line width is about 280 kHz (peak to peak).

Figure 3

Reduced energies of the ν_7 , ν_4 , and ν_{10} states of ethylene. The upper levels of our saturation measurements are pointed out by circles for the ν_7 band and by a square for the ν_{10} band.

TABLE CAPTIONS

Table 1

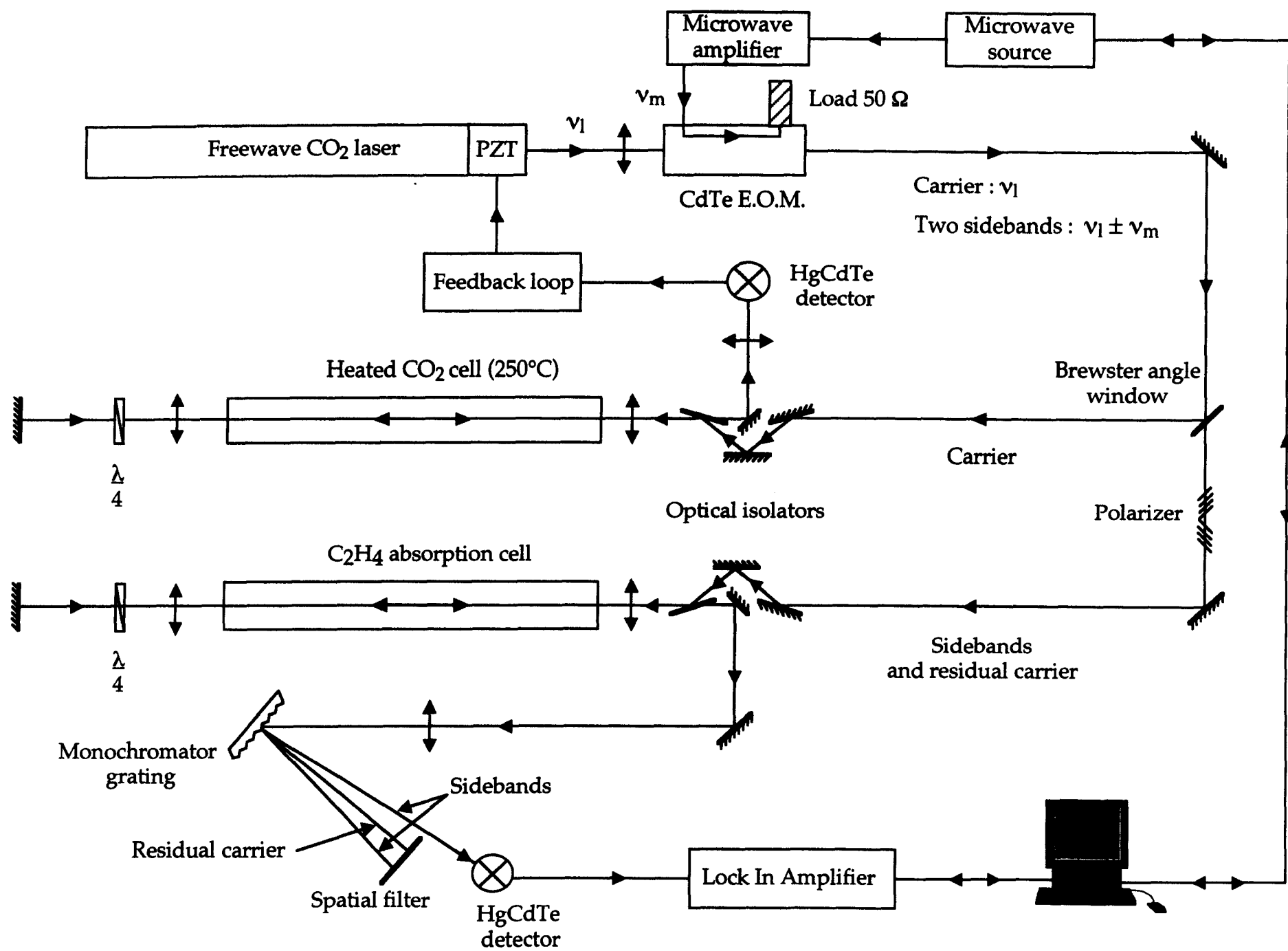
Experimental frequencies assignments, and deviations for the lines of the ν_7 band of C_2H_4 observed with our CO_2 laser sideband spectrometer.

Table 2

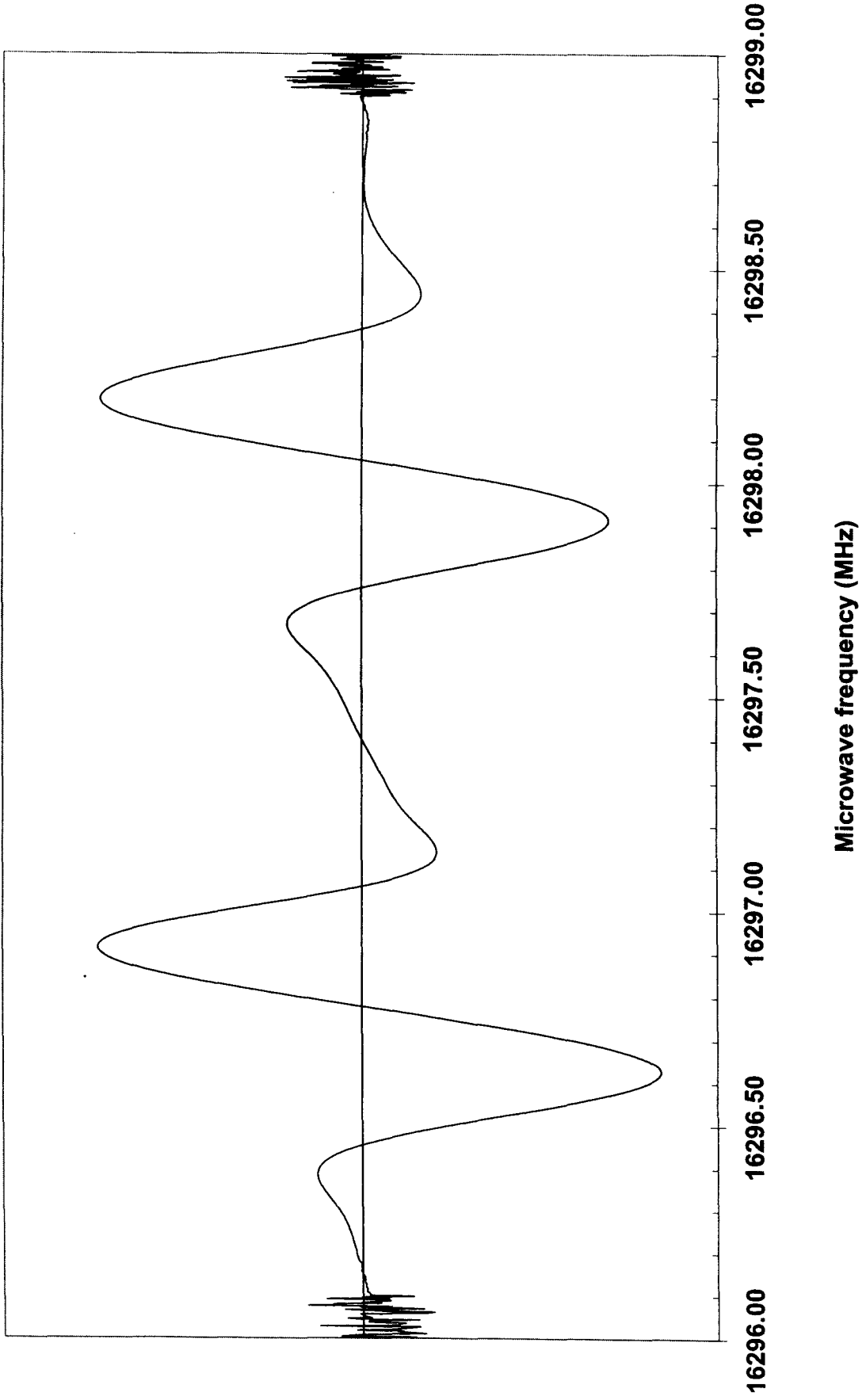
Rovibrational parameters obtained for the Ground State and the ν_7 , ν_4 , ν_{10} , and ν_{12} states of normal ethylene. All value are in cm^{-1} . Uncertainties in unit of the last digits are given in parentheses for unfixed parameters.

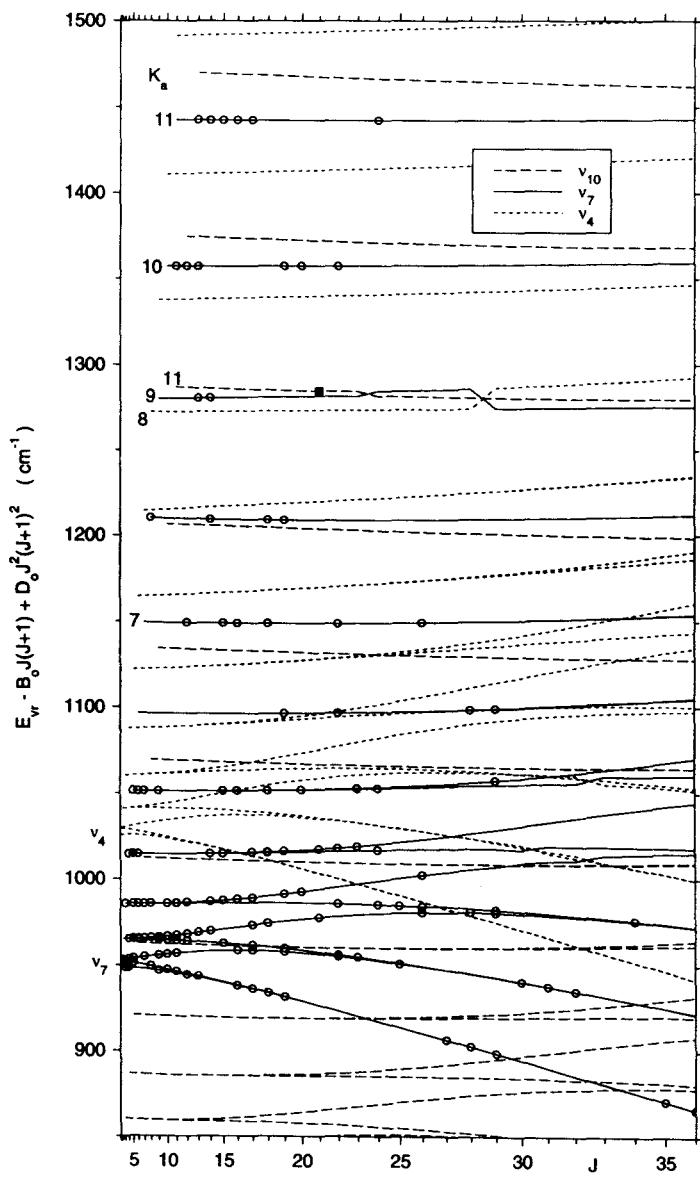
Table 3

Coriolis interaction parameters obtain from the analysis of the ν_7 , ν_{10} , ν_4 , and ν_{12} states of normal ethylene. All value are in cm^{-1} . Uncertainties in unit of the last digits are given in parentheses for free parameters.



1152





Line	Microwave Fr. (MHz)	Unc. o.-c. (kHz)	o.-c. (kHz)	Band	J Ka Kc - Upper St.	J Ka Kc Lower St.	Frequency (MHz)	Wavenumber (cm-1)	Unc. o.-c. (E-06 cm-1)
20	15556.093	20.	5.	NU7-GS	17 11 6 - 16 10 6	6	32350890.133	1079.1095396	0.7 0.2
18	12737.681	50.	-48.	NU7-GS	22 10 12 - 21 9 12		32309454.732	1077.7274034	1.7 -1.6
16	-12188.843	20.	10.	NU7-GS	15 11 4 - 14 10 4		32245114.495	1075.5812441	0.7 0.3
14	-14152.139	40.	13.	NU7-GS	20 10 10 - 19 9 10		32202939.133	1074.1744255	1.3 0.4
12	15920.412	20.	-11.	NU7-GS	14 11 3 - 13 10 3		32191999.900	1073.8095319	0.7 -0.4
10	15200.292	30.	66.	NU7-GS	19 10 9 - 18 9 9		32149467.184	1072.3907932	1.0 2.2 **
12	-11182.893	20.	-19.	NU7-GS	14 9 5 - 13 8 5		31584648.859	1053.5504819	0.7 -0.6
14	-13006.224	50.	-21.	NU7-GS	26 7 19 - 25 6 19		31531022.653	1051.7617042	1.7 -0.7
	-16383.043	20.	-6.	NU7-GS	13 9 4 - 12 8 4		31527645.834	1051.6490656	0.7 -0.2
16	-16296.773	20.	-3.	NU7-GS	19 8 12 - 18 7 12		31475140.614	1049.8976800	0.7 -0.1
	-16298.058	20.	11.	NU7-GS	19 8 11 - 18 7 11		31475139.329	1049.8976372	0.7 0.4
18	-11965.871	30.	-48.	NU7-GS	13 11 3 - 13 10 3		31426094.303	1048.2616712	1.0 -1.6 *
	-12097.701	20.	-14.	NU7-GS	18 8 11 - 17 7 11		31425962.473	1048.2572738	0.7 -0.5
	-12098.280	20.	-10.	NU7-GS	18 8 10 - 17 7 10		31425961.894	1048.2572545	0.7 -0.3
	-13574.664	30.	-27.	NU7-GS	14 11 4 - 14 10 4		31424485.510	1048.2080076	1.0 -0.9
	-15335.170	30.	-14.	NU7-GS	15 11 5 - 15 10 5		31422725.004	1048.1492835	1.0 -0.5
	-17255.117	30.	-9.	NU7-GS	16 11 6 - 16 10 6		31420805.057	1048.0852409	1.0 -0.3
20	14680.631	30.	23.	NU7-GS	24 11 14 - 24 10 14		31398581.033	1047.3439273	1.0 0.8
	13175.827	50.	44.	NU7-GS	29 6 24 - 28 5 24		31397076.229	1047.2937324	1.7 1.5
22	16532.525	50.	-41.	NU7-GS	28 6 23 - 27 5 23		31345494.023	1045.5731352	1.7 -1.4
	13998.985	20.	34.	NU7-GS	22 7 16 - 21 6 16		31342960.483	1045.4886254	0.7 1.1 *
	13754.375	30.	28.	NU7-GS	22 7 15 - 21 6 15		31342715.873	1045.4804661	1.0 0.9
26	12227.114	20.	24.	NU7-GS	14 8 6 - 13 7 6		31228988.417	1041.6869265	0.7 0.8 *
	12227.126	20.	23.	NU7-GS	14 8 7 - 13 7 7		31228988.429	1041.6869269	0.7 0.8 *
28	-12344.748	20.	-1.	NU7-GS	18 7 12 - 17 6 12		31147163.415	1038.9575382	0.7 0.0
	-12364.169	20.	-3.	NU7-GS	18 7 11 - 17 6 11		31147143.994	1038.9568904	0.7 -0.1
30	13295.516	30.	71.	NU7-GS	11 10 2 - 11 9 2		31114787.699	1037.8776006	1.0 2.4 **
	13267.258	50.	-26.	NU7-GS	29 2 27 - 28 1 27		31114759.441	1037.8766580	1.7 -0.9
	12635.830	30.	41.	NU7-GS	12 10 3 - 12 9 3		31114128.013	1037.8555959	1.0 1.4 *
	11893.464	30.	78.	NU7-GS	13 10 4 - 13 9 4		31113385.647	1037.8308332	1.0 2.6 **
32	11371.602	30.	26.	NU7-GS	22 6 17 - 21 5 17		31054089.667	1035.8529322	1.0 0.9
34	13836.174	20.	-20.	NU7-GS	15 7 9 - 14 6 9		30997026.927	1033.9495241	0.7 -0.7 *
	13834.358	20.	-25.	NU7-GS	15 7 8 - 14 6 8		30997025.111	1033.9494635	0.7 -0.8 *
36	11630.535	30.	-76.	NU7-GS	8 8 0 - 7 7 0		30934545.966	1031.8653835	1.0 -2.5 **
	-14834.606	20.	-11.	NU7-GS	19 6 14 - 18 5 14		30908080.825	1030.9826015	0.7 -0.4
	-14871.877	30.	22.	NU7-GS	29 5 24 - 28 4 24		30908043.554	1030.9813582	1.0 0.7
	-15874.778	20.	-11.	NU7-GS	19 6 13 - 18 5 13		30907040.653	1030.9479051	0.7 -0.4
38	12776.641	20.	-7.	NU7-GS	24 5 20 - 23 4 20		30874674.156	1029.8682749	0.7 -0.2
	-17498.626	60.	-88.	NU7-GS	12 7 6 - 11 6 6		30844398.889	1028.8584007	2.0 -2.9 *
	-17498.716	60.	-90.	NU7-GS	12 7 5 - 11 6 5		30844398.799	1028.8583977	2.0 -3.0 *
40	14191.341	20.	0.	NU7-GS	13 9 5 - 13 8 5		30814333.992	1027.8555437	0.7 0.0
40	15941.641	30.	-27.	NU7-GS	5 5 0 - 5 4 2		29624049.777	988.1519360	1.0 -0.9
	15941.124	40.	-13.	NU7-GS	5 5 1 - 5 4 1		29624049.260	988.1519188	1.3 -0.4
	14637.060	30.	-25.	NU7-GS	6 5 1 - 6 4 3		29622745.196	988.1084199	1.0 -0.8
	14634.393	20.	-43.	NU7-GS	6 5 2 - 6 4 2		29622742.529	988.1083309	0.7 -1.4 **
	13047.466	30.	-17.	NU7-GS	7 5 2 - 7 4 4		29621155.602	988.0553967	1.0 -0.6
	-12887.344	20.	20.	NU7-GS	15 5 10 - 15 4 12		29595220.792	987.1903046	0.7 0.7 *
	-15444.274	20.	10.	NU7-GS	15 5 11 - 15 4 11		29592663.862	987.1050146	0.7 0.3
	-17816.793	20.	9.	NU7-GS	16 5 11 - 16 4 13		29590291.343	987.0258759	0.7 0.3
38	16118.710	20.	-21.	NU7-GS	15 5 11 - 15 4 11		29592663.830	987.1050135	0.7 -0.7 *
	13746.211	20.	-3.	NU7-GS	16 5 11 - 16 4 13		29590291.331	987.0258754	0.7 -0.1
	11967.839	40.	31.	NU7-GS	10 3 7 - 9 2 7		29588512.959	986.9665553	1.3 1.0
	-13585.913	20.	-16.	NU7-GS	14 2 12 - 13 1 12		29562959.207	986.1141739	0.7 -0.5
	-13659.242	30.	-30.	NU7-GS	23 5 18 - 23 4 20		29562885.878	986.1117279	1.0 -1.0 *
	-16691.048	20.	13.	NU7-GS	18 5 14 - 18 4 14		29559854.072	986.0105978	0.7 0.4
36	15657.752	20.	15.	NU7-GS	18 5 14 - 18 4 14		29559854.074	986.0105978	0.7 0.5
	11832.389	20.	25.	NU7-GS	11 2 10 - 10 1 10		29556028.711	985.8829975	0.7 0.8 *
	-15408.141	20.	14.	NU7-GS	20 5 16 - 20 4 16		29528788.181	984.9743512	0.7 0.5
34	17721.515	20.	21.	NU7-GS	20 5 16 - 20 4 16		29528788.188	984.9743514	0.7 0.7 *
	-11577.275	20.	30.	NU7-GS	8 3 5 - 7 2 5		29499489.398	983.9970490	0.7 1.0 *
	-17939.536	20.	5.	NU7-GS	13 2 11 - 12 1 11		29493127.137	983.7848268	0.7 0.2

Line	Microwave	Unc.	o.-c.	Band	J	Ka	Kc	J	Ka	Kc	Frequency	Wavenumber	Unc.	o.-c.	
	Fr. (MHz)	(kHz)	(kHz)		Upper	Lower	Lower	Upper	Lower	(MHz)					(cm-1)
32	15966.282	20.	8.	NU7-GS	13	2	11	-	12	1	11	29493127.140	983.7848269	0.7	0.3
	-13239.086	40.	-36.	NU7-GS	20	3	17	-	20	2	19	29463921.772	982.8106407	1.3	-1.2
	-14736.956	20.	38.	NU7-GS	7	3	5	-	6	2	5	29462423.902	982.7606771	0.7	1.3 *
30	14679.869	40.	-13.	NU7-GS	23	4	19	-	23	3	21	29457163.186	982.5851985	1.3	-0.4
	11436.476	40.	43.	NU7-GS	23	5	19	-	23	4	19	29453919.793	982.4770106	1.3	1.4 *
	-14106.863	20.	-2.	NU7-GS	12	2	10	-	11	1	10	29428376.454	981.6249765	0.7	-0.1
28	15107.074	40.	11.	NU7-GS	22	4	18	-	22	3	20	29422145.323	981.4171283	1.3	0.4
	12727.971	30.	25.	NU7-GS	24	5	20	-	24	4	20	29419766.220	981.3377700	1.0	0.8
	-12682.036	30.	15.	NU7-GS	21	4	17	-	21	3	19	29394356.213	980.4901834	1.0	0.5
	-13832.120	30.	-17.	NU7-GS	19	3	16	-	19	2	18	29393206.129	980.4518207	1.0	-0.6
26	-13783.288	30.	29.	NU7-GS	19	4	15	-	19	3	17	29357046.331	979.2456597	1.0	1.0
24	17908.637	20.	13.	NU7-GS	5	3	3	-	4	2	3	29351769.796	979.0696535	0.7	0.4
	15447.195	20.	22.	NU7-GS	5	3	2	-	4	2	2	29349308.354	978.9875486	0.7	0.7 *
	12887.693	30.	16.	NU7-GS	4	4	0	-	4	3	2	29346748.852	978.9021728	1.0	0.5
	12863.243	30.	20.	NU7-GS	4	4	1	-	4	3	1	29346724.402	978.9013572	1.0	0.7
	11944.810	20.	3.	NU7-GS	18	4	14	-	18	3	16	29345805.969	978.8707216	0.7	0.1
	11854.155	30.	17.	NU7-GS	5	4	1	-	5	3	3	29345715.314	978.8676977	1.0	0.6
	11756.265	30.	22.	NU7-GS	5	4	2	-	5	3	2	29345617.424	978.8644324	1.0	0.7
	10545.709	40.	20.	NU7-GS	6	4	2	-	6	3	4	29344406.868	978.8240526	1.3	0.7
22	16054.569	20.	-22.	NU7-GS	10	2	8	-	9	1	8	29312190.938	977.7494449	0.7	-0.7 *
	-15241.018	40.	-27.	NU7-GS	26	3	23	-	25	4	21	29280895.351	976.7055364	1.3	-0.9
20	17461.337	20.	-13.	NU7-GS	10	1	9	-	9	0	9	29275119.864	976.5128869	0.7	-0.4
	14282.243	20.	-13.	NU7-GS	15	4	12	-	15	3	12	29271940.770	976.4068438	0.7	-0.4
	-15098.844	20.	20.	NU7-GS	3	3	1	-	2	2	1	29242559.683	975.4267962	0.7	0.7 *
	-15266.193	20.	32.	NU7-GS	3	3	0	-	2	2	0	29242392.334	975.4212140	0.7	1.1 *
18	13386.717	40.	-64.	NU7-GS	16	7	10	-	17	6	12	29231817.402	975.0684723	1.3	-2.1 *
	13283.557	20.	13.	NU7-GS	16	3	13	-	16	2	15	29231714.242	975.0650312	0.7	0.4
16	15499.626	20.	-4.	NU7-GS	15	3	12	-	15	2	14	29193955.302	973.8055286	0.7	-0.1
	14951.790	20.	9.	NU7-GS	18	4	15	-	18	3	15	29193407.466	973.7872547	0.7	0.3
	-15139.579	20.	10.	NU7-GS	14	3	11	-	14	2	13	29163316.097	972.7835147	0.7	0.3
	-16300.038	20.	-18.	NU7-GS	7	2	5	-	6	1	5	29162155.638	972.7448059	0.7	-0.6
14	-17515.170	20.	21.	NU7-GS	12	3	9	-	12	2	11	29120220.943	971.3460151	0.7	0.7 *
12	13604.593	40.	-29.	NU7-GS	18	7	12	-	19	6	14	29109878.987	971.0010446	1.3	-1.0
	-12679.413	20.	26.	NU7-GS	8	3	5	-	8	2	7	29083594.981	970.1243045	0.7	0.9 *
	-15717.492	20.	20.	NU7-GS	7	3	4	-	7	2	6	29080556.902	970.0229651	0.7	0.7
	-16221.493	30.	-11.	NU7-GS	11	2	9	-	11	1	11	29080052.901	970.0061534	1.0	-0.4
	-17418.922	40.	45.	NU7-GS	6	3	3	-	6	2	5	29078855.472	969.9662115	1.3	1.5 *
10	15336.349	20.	-8.	NU7-GS	5	2	3	-	4	1	3	29069409.050	969.6511128	0.7	-0.3
	12902.410	20.	21.	NU7-GS	6	3	4	-	6	2	4	29066975.111	969.5699253	0.7	0.7 *
	12722.293	40.	-20.	NU7-GS	9	5	5	-	10	4	7	29066794.994	969.5639173	1.3	-0.7
	12544.454	30.	-6.	NU7-GS	9	5	4	-	10	4	6	29066617.155	969.5579852	1.0	-0.2
8	14359.445	20.	7.	NU7-GS	10	2	8	-	10	1	10	29025492.450	968.1862127	0.7	0.2
	12157.751	20.	-39.	NU7-GS	7	1	6	-	6	0	6	29023290.756	968.1127721	0.7	-1.3 *
	11555.847	20.	-10.	NU7-GS	4	2	2	-	3	1	2	29022688.852	968.0926947	0.7	-0.3
	-15044.823	20.	-21.	NU7-GS	11	3	9	-	11	2	9	28996088.182	967.2053919	0.7	-0.7 *
	-16498.843	20.	-5.	NU7-GS	18	2	16	-	17	3	14	28994634.162	967.1568910	0.7	-0.2
6	11251.714	30.	15.	NU7-GS	9	2	7	-	9	1	9	28978708.780	966.6256774	1.0	0.5
	-13641.448	30.	5.	NU7-GS	17	1	16	-	16	2	14	28953815.618	965.7953309	1.0	0.2
4	16751.467	40.	-54.	NU7-GS	24	4	21	-	24	3	21	28939797.897	965.3277501	1.3	-1.8 *
	16363.503	40.	7.	NU7-GS	8	2	6	-	8	1	8	28939409.933	965.3148090	1.3	0.2
	14120.248	40.	19.	NU7-GS	16	1	15	-	15	2	13	28937166.678	965.2399820	1.3	0.6
	13106.107	40.	1.	NU7-GS	17	2	15	-	16	3	13	28936152.537	965.2061540	1.3	0.0
	-15942.322	40.	2.	NU7-GS	7	2	5	-	7	1	7	28907104.108	964.2372027	1.3	0.1
8	16194.019	20.	-5.	NU7-GS	12	2	11	-	12	1	11	28632735.785	955.0852605	0.7	-0.2
10	10875.870	20.	-14.	NU7-GS	24	3	22	-	24	2	22	28577525.063	953.2436291	0.7	-0.5
	-12320.473	30.	16.	NU7-GS	13	1	13	-	12	2	11	28554328.720	952.4698824	1.0	0.5
	-13367.875	20.	-28.	NU7-GS	25	3	23	-	25	2	23	28553281.318	952.4349448	0.7	-0.9 *
	-13450.060	40.	-55.	NU7-GS	24	5	20	-	23	6	18	28553199.133	952.4322034	1.3	-1.8 *
	-14838.268	20.	-37.	NU7-GS	3	1	3	-	3	0	3	28551810.925	952.3858978	0.7	-1.2 *
12	16401.714	20.	-34.	NU7-GS	5	1	5	-	5	0	5	28532428.371	951.7393657	0.7	-1.1 *
	13803.648	20.	-2.	NU7-GS	26	3	24	-	26	2	24	28529830.305	951.6527032	0.7	-0.1
	12449.636	20.	-20.	NU7-GS	17	2	16	-	17	1	16	28528476.293	951.6075382	0.7	-0.7
	11653.951	20.	-13.	NU7-GS	7	1	6	-	6	2	4	28527680.608	951.5809970	0.7	-0.4
	-11359.138	40.	17.	NU7-GS	19	4	15	-	18	5	13	28504667.519	950.8133630	1.3	0.6
	-11511.672	50.	23.	NU7-GS	36	0	36	-	36	1	36	28504514.985	950.8082750	1.7	0.8
	-11590.995	30.	-10.	NU7-GS	36	1	36	-	36	0	36	28504435.662	950.8056291	1.0	-0.3
	-12037.840	40.	-29.	NU7-GS	18	5	13	-	19	4	15	28503988.817	950.7907239	1.3	-1.0
	-13427.629	30.	2.	NU7-GS	14	4	11	-	15	3	13	28502599.028	950.7443656	1.0	0.1
	-14583.243	40.	41.	NU7-GS	29	3	27	-	29	2	27	28501443.414	950.7058184	1.3	1.4 *
	-14879.206	20.	-13.	NU7-GS	19	2	18	-	19	1	18	28501147.451	950.6959462	0.7	-0.4
	-15514.431	50.	20.	NU7-GS	35	1	35	-	35	0	35	28500512.226	950.6747573	1.7	0.7
	-16261.440	20.	-1.	NU7-GS	8	1	8	-	8	0	8	28499765.217	950.6498398	0.7	0.0

Line	Microwave Fr. (MHz)	Unc. (kHz)	o.-c. (kHz)	Band	J	Ka	Kc	-	J	Ka	Kc	Frequency (MHz)	Wavenumber (cm-1)	Unc. (E-06)	o.-c. (cm-1)
					Upper	St.	Lower	St.		Upper	St.				
14	17953.627	20.	9.	NU7-GS	29	0	29	-	29	1	29	28482627.345	950.0781819	0.7	0.3
	17917.067	20.	-2.	NU7-GS	29	1	29	-	29	0	29	28482590.785	950.0769624	0.7	-0.1
	17372.204	40.	4.	NU7-GS	32	2	31	-	32	1	31	28482045.922	950.0587877	1.3	0.1
	17295.761	20.	-20.	NU7-GS	10	1	10	-	10	0	10	28481969.479	950.0562379	0.7	-0.7 *
	16186.033	30.	7.	NU7-GS	34	3	32	-	34	2	32	28480859.751	950.0192213	1.0	0.2
	15894.370	30.	-18.	NU7-GS	32	1	31	-	32	2	31	28480568.088	950.0094925	1.0	-0.6
	15528.367	30.	-46.	NU7-GS	3	0	3	-	2	1	1	28480202.085	949.9972839	1.0	-1.6 *
	15080.822	20.	-6.	NU7-GS	28	1	28	-	28	0	28	28479754.540	949.9823555	0.7	-0.2
	15005.242	20.	2.	NU7-GS	28	0	28	-	28	1	28	28479678.960	949.9798344	0.7	0.1
	14666.031	30.	2.	NU7-GS	31	2	30	-	31	1	30	28479339.749	949.9685195	1.0	0.1
	14329.656	20.	-2.	NU7-GS	22	2	21	-	22	1	21	28479003.374	949.9572993	0.7	-0.1
	12376.956	20.	-10.	NU7-GS	27	1	27	-	27	0	27	28477050.674	949.8921642	0.7	-0.3
	12261.468	30.	4.	NU7-GS	30	2	29	-	30	1	29	28476935.186	949.8883119	1.0	0.1
	12183.673	20.	3.	NU7-GS	27	0	27	-	27	1	27	28476857.391	949.8857170	0.7	0.1
	12030.707	20.	4.	NU7-GS	31	1	30	-	31	2	30	28476704.425	949.8806146	0.7	0.1
	10615.947	20.	-2.	NU7-GS	23	2	22	-	23	1	22	28475289.665	949.8334233	0.7	-0.1
	10519.665	20.	-11.	NU7-GS	11	1	11	-	11	0	11	28475193.383	949.8302116	0.7	-0.4
	-8362.238	20.	4.	NU7-GS	19	0	19	-	19	1	19	28456311.480	949.2003792	0.7	0.1
	-11150.366	20.	-5.	NU7-GS	18	0	18	-	18	1	18	28453523.352	949.1073772	0.7	-0.2
	-13922.779	20.	2.	NU7-GS	25	1	24	-	25	2	24	28450750.939	949.0148995	0.7	0.1
	-14187.529	20.	-3.	NU7-GS	17	0	17	-	17	1	17	28450486.189	949.0060684	0.7	-0.1
	-15984.885	30.	-9.	NU7-GS	14	4	10	-	15	3	12	28448688.833	948.9461150	1.0	-0.3
	-16964.272	30.	13.	NU7-GS	11	3	9	-	12	2	11	28447709.446	948.9134462	1.0	0.4
	-17380.293	30.	0.	NU7-GS	15	4	12	-	16	3	14	28447293.425	948.8995692	1.0	0.0
	-17580.547	20.	8.	NU7-GS	16	0	16	-	16	1	16	28447093.171	948.8928895	0.7	0.3
16	17264.092	20.	19.	NU7-GS	22	1	21	-	22	2	21	28429853.817	948.3178465	0.7	0.6
	14555.858	20.	1.	NU7-GS	12	0	12	-	12	1	12	28427145.583	948.2275096	0.7	0.0
	-10832.936	20.	-6.	NU7-GS	9	0	9	-	9	1	9	28401756.789	947.3806305	0.7	-0.2
	-12309.855	30.	0.	NU7-GS	28	2	26	-	28	3	26	28400279.870	947.3313658	1.0	0.0
	-13658.526	20.	3.	NU7-GS	5	1	4	-	4	2	2	28398931.199	947.2863790	0.7	0.1
	-16293.054	20.	22.	NU7-GS	19	1	18	-	19	2	18	28396296.671	947.1985006	0.7	0.7 *
18	13322.445	20.	1.	NU7-GS	6	2	4	-	7	1	6	28373096.254	946.4246180	0.7	0.0
	-11945.875	20.	-21.	NU7-GS	4	0	4	-	4	1	4	28347827.934	945.5817576	0.7	-0.7 *
	-12410.886	20.	43.	NU7-GS	26	2	24	-	26	3	24	28347362.923	945.5662465	0.7	1.4 **
	-12912.023	40.	-4.	NU7-GS	9	2	8	-	8	3	6	28346861.786	945.5495303	1.3	-0.1
	-14203.179	20.	11.	NU7-GS	16	1	15	-	16	2	15	28345570.630	945.5064620	0.7	0.4
20	15273.855	30.	-29.	NU7-GS	4	1	3	-	5	0	5	28321498.744	944.7035103	1.0	-1.0
	14239.822	20.	10.	NU7-GS	11	3	8	-	12	2	10	28320464.711	944.6690187	0.7	0.3
22	-16054.970	20.	-28.	NU7-GS	11	1	10	-	11	2	10	28235886.693	941.8477997	0.7	-0.9 *
24	17240.007	20.	-8.	NU7-GS	10	1	9	-	10	2	9	28214162.614	941.1231624	0.7	-0.3
	14429.655	50.	39.	NU7-GS	17	4	13	-	18	3	15	28211352.262	941.0294192	1.7	1.3
	13191.881	20.	5.	NU7-GS	21	2	19	-	21	3	19	28210114.488	940.9881315	0.7	0.2
	-11733.817	20.	-11.	NU7-GS	9	1	8	-	10	0	10	28185188.790	940.1566997	0.7	-0.4
	-14148.767	20.	-9.	NU7-GS	9	2	7	-	10	1	9	28182773.840	940.0761456	0.7	-0.3
26	15707.655	20.	-2.	NU7-GS	7	1	6	-	7	2	6	28156873.632	939.2122077	0.7	-0.1
	-13459.452	20.	11.	NU7-GS	5	1	4	-	5	2	4	28127706.525	938.2392977	0.7	0.4
	-14961.267	20.	-3.	NU7-GS	10	2	8	-	11	1	10	28126204.710	938.1892025	0.7	-0.1
	-15132.974	50.	-96.	NU7-GS	22	3	20	-	23	2	22	28126033.003	938.1834750	1.7	-3.2 *
28	15459.632	40.	4.	NU7-GS	2	1	1	-	2	2	1	28100129.431	937.3194249	1.3	0.1
	-14683.562	60.	-160.	NU7-GS	15	5	10	-	14	6	8	28069986.237	936.3139561	2.0	-5.3 **
30	12953.490	40.	20.	NU7-GS	7	3	4	-	6	4	2	28040385.361	935.3265772	1.3	0.7
	12370.655	60.	22.	NU7-GS	7	3	5	-	6	4	3	28039802.526	935.3071359	2.0	0.7
	-13859.706	20.	2.	NU7-GS	15	3	12	-	16	2	14	28013572.165	934.4321852	0.7	0.1
	-14701.570	60.	-62.	NU7-GS	26	3	23	-	26	4	23	28012730.301	934.4041037	2.0	-2.1 *
	-17757.265	50.	-56.	NU7-GS	4	0	4	-	5	1	4	28009674.606	934.3021767	1.7	-1.9 *
32	16153.639	20.	7.	NU7-GS	1	1	0	-	2	2	0	27985603.399	933.4992476	0.7	0.2
	11367.134	20.	17.	NU7-GS	1	1	1	-	2	2	1	27980816.894	933.3395870	0.7	0.6
	-12764.491	20.	-8.	NU7-GS	14	2	12	-	15	1	14	27956685.269	932.5346427	0.7	-0.3
34	15004.223	20.	32.	NU7-GS	11	2	9	-	11	3	9	27925725.016	931.5019198	0.7	1.1 *
	-13849.564	20.	29.	NU7-GS	9	2	7	-	9	3	7	27896871.229	930.5394610	0.7	1.0 *
36	16149.500	20.	23.	NU7-GS	5	2	4	-	5	3	2	27867391.560	929.5561251	0.7	0.8 *
	13639.656	20.	-5.	NU7-GS	6	2	5	-	6	3	3	27864881.716	929.4724057	0.7	-0.2
	-12232.444	60.	7.	NU10-GS	21	11	10	-	20	10	11	27839009.616	928.6094054	2.0	0.2
	-12232.453	60.	7.	NU10-GS	21	11	11	-	20	10	10	27839009.607	928.6094051	2.0	0.2
	-13230.337	20.	19.	NU7-GS	10	2	9	-	10	3	7	27838011.723	928.5761193	0.7	0.6
	-14612.090	20.	-7.	NU7-GS	4	1	3	-	5	2	3	27836629.970	928.5300289	0.7	-0.2
38	15334.496	20.	16.	NU7-GS	12	2	11	-	12	3	9	27806344.900	927.5198277	0.7	0.5
40	-11533.690	50.	-16.	NU7-GS	15	2	14	-	15	3	12	27718488.731	924.5892614	1.7	-0.5
	-14843.504	50.	7.	NU7-GS	17	3	14	-	17	4	14	27715178.917	924.4788579	1.7	0.2

	G.S.	v7	v10	v4	v12
E _V	0.0	948.7709052(2)	825.92658(9)	1025.5893(2)	1442.4750
A	4.86462016(4)	4.868764(1936)	4.873544(1937)	4.8389152(70)	4.85881
B	1.00105650(1)	1.0013194(18)	1.0006235(505)	0.9982697(511)	1.00164
C	0.82804599(1)	0.8294522(53)	0.8264974(69)	0.8281494(95)	0.82650
$\Delta_J \times 10^6$	1.470224(41)	1.45149(6)	1.38038(86)	1.55307(75)*	1.4651
$\Delta_{JK} \times 10^6$	10.23214(36)	9.887(220)	12.525(213)	8.213(137)*	10.2309
$\Delta_K \times 10^6$	86.4798(16)	101.189(222)	72.203(204)	78.183(147)*	86.398
$\delta_J \times 10^6$	0.281684(15)	0.267599(28)	0.24276(59)	0.31987(30)*	0.2836
$\delta_K \times 10^6$	10.1590(14)	9.960(141)	7.005(182)	11.531(100)*	10.034
$H_J \times 10^9$	0.002501(54)	0.00190(5)*	0.00207(17)*	0.00265(18)*	0.002501
$H_{JK} \times 10^9$	0.1845(39)	0.1454(87)*	0.192(8)*	0.196(9)*	0.1845
$H_{KJ} \times 10^9$	-0.424(14)	-0.302(54)**	-0.446(32)*	-0.438(34)*	-0.424
$H_K \times 10^9$	6.196(13)	7.385(423)*	5.05(42)*	6.26(45)*	6.196
$h_J \times 10^9$	0.001098(17)	0.000819(18)*	0.00115(9)*	0.00098(9)*	0.001098
$h_{JK} \times 10^9$	0.1138(23)	0.0920(25)*	0.1005(72)*	0.1016(81)*	0.1138
$h_K \times 10^9$	3.46(12)	2.19(15)*	3.14(19)*	3.86(22)*	3.46

* constrained to within 20% of the corresponding G.S. value.

** constrained to within 10% of the corresponding G.S. value

v7 - v10 (a-type)	v4 - v10 (b-type)	v4 - v7 (c-type)
$\xi_{7,10}^z = -4.38491(2711)$	$\xi_{4,10}^x = -1.79868(281)$	
$\eta_{7,10}^{xy} = 0.000024(43)$	$\eta_{4,10}^{yz} = -0.01086(32)$	$\eta_{4,7}^{xz} = 0.00726(22)$
$10^6 \times \tau_{7,10}^{xxy} = 0.0490(101)$	$10^6 \times \tau_{4,10}^{yyyz} = -0.024(10)$	$10^6 \times \tau_{4,7}^{xxxz} = -0.015(47)$
$10^6 \times \tau_{7,10}^{xyyy} = -0.0288(35)$	$10^6 \times \tau_{4,10}^{yzzz} = 6.22(43)$	$10^6 \times \tau_{4,7}^{xzzz} = -0.53(20)$
$10^6 \times \tau_{7,10}^{xyzz} = -4.22(51)$	$10^6 \times \tau_{4,10}^{xxyz} = -2.40(13)$	$10^6 \times \tau_{4,7}^{xyyz} = -0.022(2)$
v4 - v12 (a-type)	v7 - v12 (b-type)	v10 - v12 (c-type)
$\xi_{4,12}^z = -5.23243$	$\xi_{7,12}^x = -1.73922$	$\xi_{10,12}^y = 0.137639$
$\eta_{4,12}^{xy} = -0.00030(17)$	$\eta_{7,12}^{yz} = 0.00236(76)$	$\eta_{10,12}^{xz} = 0.0046(6)$

III. ETUDE DE LA BANDE CHAUDE $2\nu_3-\nu_3$ DE SF_6

Le second exemple qui est présenté concerne l'étude par double résonance infrarouge infrarouge de la bande chaude $2\nu_3-\nu_3$ de SF_6 .

Il a été montré récemment, que les absorptions à deux photons de SF_6 , pouvaient constituer d'excellents étalons secondaires de fréquence dans l'infrarouge. Malheureusement, les dispositions des niveaux correspondants sont encore assez mal connues. Elles nécessitent la mesure des spectres de la bande chaude $2\nu_3-\nu_3$ que nous avons tenté d'observer, dans un premier temps, par spectroscopie de saturation. La trop forte densité des résonances de saturation de ces spectres ne nous a pas permis d'identifier celles correspondant à la bande chaude. Nous avons donc mis en place une méthode de double résonance infrarouge infrarouge utilisant simultanément et de façon indépendante deux rayonnements de fréquences accordables. Nous avons pour cela tiré profit de nos deux modulateurs électro-optiques. Cette méthode s'est révélée très puissante puisque nous avons pu observer de façon sélective, et avec une résolution sub-Doppler, plusieurs centaines de transitions de cette bande chaude et de la bande froide simultanément.

L'analyse a été menée par G. Pierre en développant le Hamiltonien relatif à l'état fondamental jusqu'au 6^{ème} ordre, celui de l'état ν_3 jusqu'au 7^{ème} ordre et enfin celui de l'état $2\nu_3$ jusqu'au 6^{ème} ordre. Les résultats de cette analyse montrent que l'écart type est d'une dizaine de kHz pour les raies correspondant à la bande froide, ce qui est équivalent à la précision de nos mesures, alors que dans le cas de la bande chaude il est d'environ 300 kHz ce qui est encore bien supérieur à notre incertitude de mesures.

Grâce à cette meilleure connaissance du niveau $\nu_3=2$ de SF_6 , nous avons pu prédire de façon très précise les fréquences des transitions à deux photons dont certaines ont déjà été observées au Laboratoire de Physique des Lasers à Villetaneuse. Nous présentons ci-après l'article qui est relatif à cette étude et qui a été publié au « *The Journal of Chemical Physics*, **107**, 5694 (1997) ». Nous donnons également à la suite de l'article la Table I qui contient l'ensemble de nos mesures et dont une partie est présentée dans l'article.

Sub-Doppler study of the $\nu_3=2$ state of SF_6 by infrared–infrared double resonance with a sideband spectrometer

M. Khelkhal, E. Rusinek, J. Legrand, and F. Herlemont

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne URA 249, CERLA, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

G. Pierre

Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne UPRES-A 5027, Théorie des Systèmes Moléculaires et des Phénomènes Non Linéaires, Faculté des Sciences Mirande, Avenue A. Savary, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex, France

(Received 14 January 1997; accepted 29 May 1997)

The $\nu_3=2$ state of SF_6 has been investigated using two independently tunable sidebands of a CO_2 laser. An electro-optic modulator, based on microstrip concept, is excited by a wave in the range of 0–4 GHz to create a sideband resonant with the cold band transition used as pumping radiation. A second electro-optic modulator working in the 8–18 GHz range is used to monitor the disturbance in the $2\nu_3-\nu_3$ band. About 250 lines of both the cold band ν_3 and the hot band $2\nu_3-\nu_3$ have been assigned on the basis of a calculated spectrum. Their frequencies have been determined with an accuracy better than 50 kHz. The spectrum is analyzed and the lines are fitted using an effective Hamiltonian developed through the sixth order for the ground state, the seventh order for the $\nu_3=1$ state and the sixth order for the $\nu_3=2$ state. The standard deviation is a few tens of kHz for ν_3 lines and a few hundreds of kHz for $2\nu_3-\nu_3$ lines. © 1997 American Institute of Physics. [S0021-9606(97)01733-9]

I. INTRODUCTION

SF_6 is one of the rare molecules that shows a very strong absorption band matching very closely the emission range of the CO_2 laser.^{1–3} This is relevant to various research fields, such as isotopic separation, nonlinear optics, the development of infrared frequency standards, or earth atmospheric studies. As shown recently, it could contribute significantly to the greenhouse effect because of its very long lifetime in the atmosphere. Because of potential applications, the ν_3 mode of SF_6 has been the subject of numerous investigations. Doppler limited spectra of SF_6 allowed one to ascertain the rotational structure and to assign lines in coincidence with the CO_2 laser emissions.^{4–7} The saturation spectroscopy was applied later to get a sub-Doppler resolution of this crowded vibrational band in small frequency windows where the CO_2 laser can be tuned.^{8–11} A very detailed knowledge has been obtained on the fine, superfine and hyperfine structure; the ν_3 band is now well understood and modeled.¹⁰ The strong 940 cm^{-1} absorption is also used to induce multiple photon absorption.^{12–15} This kind of application requires the knowledge of the localization and strength of the ν_3 overtone levels.^{1,2,16–18} The first overtone of this vibrational state is the $\nu_3=2$ state. Because of symmetry rules, direct dipolar transitions from the ground state to the $\nu_3=2$ state are not allowed. The study of this vibrational level has been done in different ways and is the subject of several publications.^{19–27} Among them, very few concern observations with a sub-Doppler resolution.^{23–27} Recently, high resolution was achieved on one of these Doppler-free two-photon transitions, which indicates that such transitions are foreseen to develop new frequency standards in the infrared.²⁸ To obtain

this goal, a detailed and accurate knowledge of the hot band spectrum is required, which is provided by the IR-IR double-resonance method we report here.

The advent of electro-optic modulators provides the opportunity to construct infrared sources that are highly tunable and have high spectral purity.^{29–34} They have been shown to be able to provide spectra with resolution at the kHz level.³⁵ We have taken advantage of this kind of source to study the $2\nu_3-\nu_3$ band of SF_6 . Two independently tunable sideband radiations were used in an IR-IR sub-Doppler double-resonance experiment where the first radiation was set in resonance with a $\nu_3=0$ transition and the second radiation was tuned simultaneously with a $2\nu_3-\nu_3$ transition sharing the same intermediate rovibrational level. This disposition yields a sub-Doppler resolution and allows a detailed insight in the $\nu_3=2$ state. It furnishes a very severe test for the knowledge of the $\nu_3=2$ state of SF_6 and for the quality of the corresponding vibration–rotation Hamiltonian since it brings both sub-Doppler resolution and absolute line frequency determination.

II. SUMMARY OF THEORY

All studies of spherical top molecules have made extensive use of symmetry properties. The systematic and most efficient way to construct operators and basis functions is to use irreducible tensors.^{36–39}

The method for the construction of vibration–rotation Hamiltonian development of tetrahedral molecule has been described in Refs. 40 and 41. The same general method is used for the construction of the Hamiltonian of octahedral molecules as indicated in Ref. 42. Detailed formulas are

given following the conventions adopted in Refs. 41 and 43 for tetrahedral and also octahedral formalism, which represent the most general formulation applied to the study of vibration-rotation effects in spherical tops. The symmetry point group O_h is the direct product $O \times C_i$ of the proper group O with the inversion C_i . The irreducible representations are denoted by C_g or C_u with $C = A_1, A_2, E, F_1, F_2$. The subscript $\tau = g$ or u characterizes the behavior of irreducible tensors with respect to the inversion of the axes. The six vibrational normal modes are $\nu_1(A_{1g}), \nu_2(E_g), \nu_3(F_{1u}), \nu_4(F_{1u}), \nu_5(F_{2g})$ and $\nu_6(F_{2g})$. Because the dipole moment is of symmetry F_{1u} in the O_h group, only the fundamentals ν_3 and ν_4 are infrared active. Vibration-rotation interaction effects are essentially determined by the existence of a center of symmetry. Since the Hamiltonian is totally symmetric (A_{1g}) in the molecular point group, vibration-rotation interaction couples vibrational states of the same parity (u or g).

Takami⁴⁴ suggests a possible Fermi type interaction between the ν_3 and $2\nu_5 + \nu_6$ bands of MoF₆ on the basis of perturbations observed at different J values for different isotopes.

The completely transformed vibration-rotation Hamiltonian can be written as

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\{GS\}} + \sum_s \mathcal{H}_{\{\nu_s\}} + \sum_s \mathcal{H}_{\{2\nu_s\}} + \sum_{s < s'} \mathcal{H}_{\{\nu_s + \nu_{s'}\}} + \dots \quad (2.1)$$

Vibration-rotation operators are constructed from elementary rotation operator J_α and elementary vibrational operators $q_{s\sigma}$ and their conjugate momenta $p_{s\sigma}$. J_α with $\alpha = x, y, z$, are the usual dimensionless angular momentum operators referred to molecule-fixed axes. s_σ with $s = 1$ to 6 designates the normal modes, σ distinguishes the components of multidimensional oscillators.

Because the elementary components J_α form an irreducible spherical tensor of rank one, the construction of the rotational operator is rather straightforward using tensor formulas. A method introduced by Moret-Bailly⁴⁵ leads to the recursive expressions given by Zhilinskii.⁴⁶

$$R^{\Omega(K)} = R^{\Omega-K(0)} R^{K(K)} \quad (2.2)$$

$$R^{\Omega-K(0)} = ((R^{1(1)} R^{1(1)})^{(0)})^{(\Omega-K)/2} \quad (2.3)$$

$$R^{K(K)} = (R^{K-1(K-1)} R^{1(1)})^{(K)} \quad (2.4)$$

A rotational tensor of degree Ω and rank K is denoted $R^{\Omega(K)}$. Some explicit expressions for the lower-rank rotational of cubic components $\Omega(K, \Gamma)_\sigma$ operators are given in Ref. 42.

The creation and annihilation elementary operators expressed in terms of the dimensionless normal coordinates are given by

$$a_{s\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{s\sigma} + ip_{s\sigma}) \quad (2.5)$$

$$a_{s\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{s\sigma} - ip_{s\sigma}) \quad (2.6)$$

The $\mathcal{H}_{\{GS\}}$ term contains only pure rotational operators and can be written as

$$\mathcal{H}_{\{GS\}} = \sum t_0^{\Omega(K, A_1)} R^{\Omega(K, A_1)} \quad (2.7)$$

where $R^{\Omega(K, A_1)} = \sum_m^{(K)} G_A^m R_m^{\Omega(K)}$, the G unitary matrix reduce the SO(3) tensor $R^{\Omega(K)}$ to the O_h tensor $R^{\Omega(K, \Gamma)}$.

The fundamental term $\mathcal{H}_{\{\nu_s\}}$, contains quadratic terms in the ν_s mode elementary operators

$$\mathcal{H}_{\{\nu_s\}} = \sum t_{s,s}^{\Omega(K, n\Gamma)} T_{s,s}^{\Omega(K, n\Gamma)} \quad (2.8)$$

where

$$T_{s,s}^{\Omega(K, n\Gamma)} = \frac{1}{N} (((a_s^+ a_s)^\Gamma R^{\Omega(K, n\Gamma)} + h.c.)), \quad (2.9)$$

n distinguishes operators having the same K and Γ , $h.c.$ means "Hermitian conjugate,"

$$\mathcal{H}_{\{2\nu_s\}} = \sum t_{ss,ss}^{\Omega(K, n\Gamma)} T_{ss,ss}^{\Omega(K, n\Gamma)} \quad (2.10)$$

where

$$T_{ss,ss}^{\Omega(K, n\Gamma)} = \frac{1}{N} (((a_s^+ a_s^+)^\Omega (a_s a_s)^\Gamma R^{\Omega(K, n\Gamma)} + h.c.)), \quad (2.11)$$

The effective Hamiltonian in a given state denoted by $\langle \nu \rangle$ is given by

$$H^{(\nu)} = P^{(\nu)} \mathcal{H} P^{(\nu)} \quad (2.12)$$

where $P^{(\nu)}$ is the projector operator on the vibrational Hilbert subspace $\langle \nu \rangle$. For the Hamiltonian matrix of the ground state, there are only terms of $\mathcal{H}_{\{GS\}}$:

$$H^{(GS)} = H_{\{GS\}}^{(GS)} = P^{(GS)} \mathcal{H}_{\{GS\}} P^{(GS)} \quad (2.13)$$

The $\mathcal{H}_{\{GS\}}$ can be rewritten as

$$H^{(GS)} = \sum t_0^{\Omega(K, A_1)} R^{\Omega(K, A_1)} \quad (2.14)$$

The effective Hamiltonian for the fundamental state $\langle \nu_s \rangle$ contains terms from $\mathcal{H}_{\{GS\}}$ and $\mathcal{H}_{\{\nu_s\}}$ only:

$$H^{(\nu_s)} = H_{\{GS\}}^{(\nu_s)} + H_{\{\nu_s\}}^{(\nu_s)} \quad (2.15)$$

$$H^{(\nu_s)} = P^{(\nu_s)} (\mathcal{H}_{\{GS\}} + \mathcal{H}_{\{\nu_s\}}) P^{(\nu_s)} \quad (2.16)$$

Its matrix can be expressed in terms of two types of operators:

$$H^{(\nu_s)} = \sum t_0^{\Omega(K, A_1)} R^{\Omega(K, A_1)} + \sum t_{s,s}^{\Omega(K, \Gamma)} T_{s,s}^{\Omega(K, \Gamma)} \quad (2.17)$$

The effective Hamiltonian for harmonic state $2\nu_3$ contains terms from $\mathcal{H}_{\{GS\}}$, $\mathcal{H}_{\{\nu_3\}}$ and $\mathcal{H}_{\{2\nu_3\}}$:

$$H^{(2\nu_3)} = P^{(2\nu_3)} (\mathcal{H}_{\{GS\}} + \mathcal{H}_{\{\nu_3\}} + \mathcal{H}_{\{2\nu_3\}}) P^{(2\nu_3)}. \quad (2.18)$$

Its matrix can be expressed in terms of three types of rovibrational operators:

$$H^{(2\nu_3)} = \sum t_0^{\Omega(K,A_1)} R^{\Omega(K,A_1)} + \sum t_{s,3}^{\Omega(K,\Gamma)} T_{s,3}^{\Omega(K,\Gamma)} + \sum t_{ss,33}^{\Omega(K,\Gamma)QP} T_{ss,33}^{\Omega(K,\Gamma)QP}. \quad (2.19)$$

This matrix is the sum of three types of matrix

$$H^{(2\nu_3)} = H_{\{GS\}}^{(2\nu_3)} + H_{\{\nu_3\}}^{(2\nu_3)} + H_{\{2\nu_3\}}^{(2\nu_3)} \quad (2.20)$$

to study the three first levels, ground state: GS , fundamental state: ν_3 and first harmonic state: $2\nu_3$ of octahedral molecules. The $t_0^{\Omega(K,A_1)}$'s are called ground-state parameters; the $t_{s,3}^{\Omega(K,\Gamma)F_{1_u}F_{1_u}}$'s are called ν_3 parameters and the $t_{ss,33}^{\Omega(K,\Gamma)QP}$'s are called harmonic or $2\nu_3$ parameters. In this case Q and P take the values A_{1g} , E_g and F_{2g} and correspond to the symmetric product of F_{1u} of the O_h group.

However, for SF₆, the ν_3 band and its harmonics have been the most studied. Only isolated band models have been used.

III. SUBDOPPLER SPECTROSCOPY OF THE $2\nu_3$ STATE

To our knowledge, the first attempt to study the $2\nu_3$ state was made with a double-resonance technique using a Q -switched CO₂ laser to pump SF₆.^{19,20} Its frequency was resonant with a rotational transition of the cold band. A diode laser was used to monitor the disturbance induced by the pumping radiation. This technique relies on fortuitous coincidences between the CO₂ laser frequencies and the SF₆ absorption frequencies. It has proved to be very valuable since it brings clear assignments of the hot band spectrum. It has been restricted to Doppler resolution in major part because of the pulsed regime of the pump and because of the use of infrared diode lasers which have limited spectral purity and frequency stability. Two-photon spectroscopy has also been performed to observe lines linking the ground state and the $2\nu_3$ state. It takes advantage of the CO₂ waveguide laser which provides high power density inside their cavity and extended frequency tuning. Owing to the intracavity disposition of the gas, the Doppler effect was cancelled to a high degree. More than 100 lines were observed with a resolution of about 50 kHz.²⁵⁻²⁷ Several publications have reported on the multiphoton excitation of SF₆, but very few concern Doppler-free observations of transitions reaching this $2\nu_3$ state.^{25-27,47-49} In particular, to our knowledge, none concerns observations with widely tunable sources that are able to sample a large number of values of quantum numbers with a high resolution and absolute frequency determination. We have exploited the high spectral purity and tunability of side-band CO₂ lasers to reinvestigate this $0-2\nu_3$ band. Two inde-

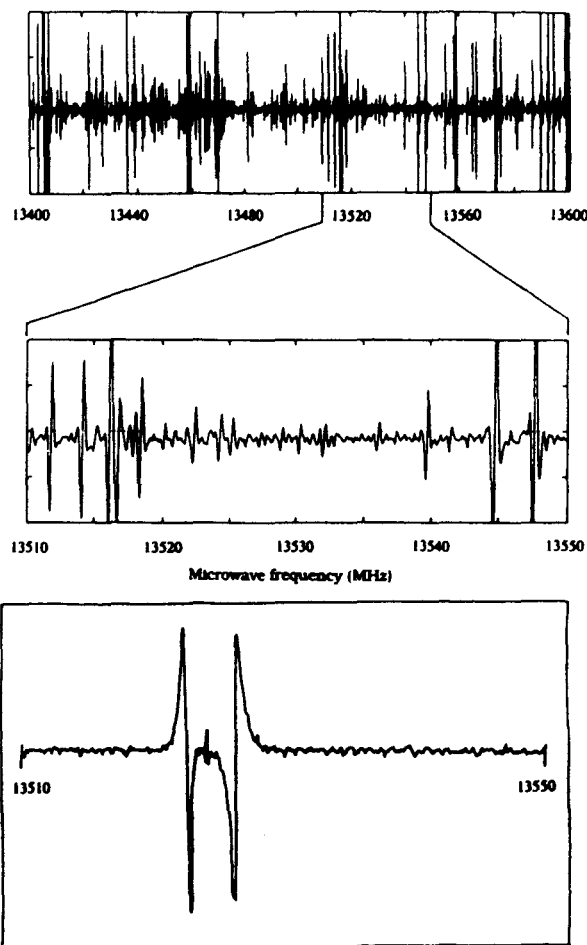


FIG. 1. Spectrum of the ν_3 region of SF₆ observed with the lower sideband of the 10P16 CO₂ laser emission. Upper trace: saturation spectrum over a 200 MHz frequency sweep. Middle trace: enlarged part of the saturation spectrum showing the high density of lines over about a Doppler width. Lower trace: sub-Doppler double resonance signal over the same frequency region illustrating how hot band transitions can be picked with sub-Doppler resolution using the double-resonance method.

pendently tunable radiations were available. They allow us to get into resonance simultaneously with a ν_3-0 transition and a $2\nu_3-\nu_3$ transition sharing the same intermediate rovibrational level. The straightforward method to study the $\nu_3=2$ rovibrational levels is to observe directly hot band transitions starting from the $\nu_3=1$ state. Because of the weak population of the $\nu_3=1$ state at room temperature (a few percent), these transitions are not easily observed, and, in most cases, are difficult to assign in the crowded spectrum of the ν_3 region. In order to illustrate the difficulty in doing this approach, we show in Fig. 1 a saturation spectrum covering a region where the $2\nu_3-\nu_3$ hot band transitions were expected to occur. No clear cut assignment of these hot band transitions could be made owing to the uncertainty in their frequency predictions (of the order of several MHz at the beginning of this study) and to the high density of lines (≈ 1 line per MHz) as can be noticed in Fig. 1. One can make use of a second radiation in order to label these hot band absorp-

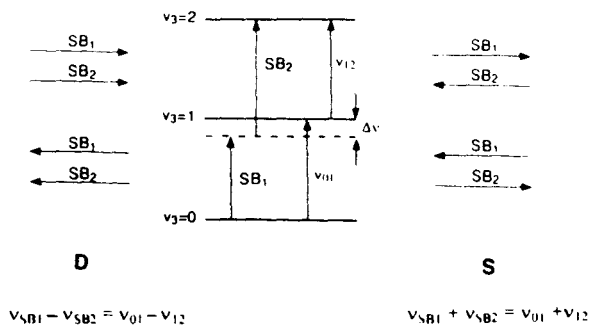


FIG. 2. Energy level disposition showing the $\nu_3=0$ cold band and the $2\nu_3-\nu_3$ hot band transitions and the two sideband radiations (frequencies ν_{SB1} and ν_{SB2}). On the left and right parts are represented the possible relative dispositions of the two sideband propagations and the corresponding equations that give the frequencies of the double-resonance signals.

tions; this radiation is used as a pump and concerns, for example, the cold band, while another second radiation monitors the disturbance induced by the pumping radiation in the hot band spectrum. The corresponding spectrum is then drastically simplified since, generally, only one hot band line is labelled (see the lower trace of Fig. 1). The energy level scheme is represented in Fig. 2 where we have drawn the usual scheme of the three-level double resonance. The pumping radiation (frequency ν_{SB1}) is in resonance with the ν_{01} transition only for a specific component of the molecular velocity. This population spike in the molecular velocity distribution if the $\nu_3 = 1$ rovibrational level is detected with a second sideband radiation (frequency ν_{SB2}). A sub-Doppler signal is observed with this second radiation when the same component of the molecular velocity class is concerned with the two radiations. With our optical arrangement, the two sidebands can be found to be copropagating and counterpropagating in the cell; as a result, we observe simultaneously two sub-Doppler signals depending on the relative direction of propagation of the two sidebands in the cell. The frequency of the signals respects one of the two equations quoted in Fig. 2. They correspond to the case where the sum of the two sideband frequencies is equal to the sum of the two transition frequencies or to the case where the difference of the two sideband frequencies is equal to the difference of the two transition frequencies. For simplicity, they will be labelled S (Sum) and D (Difference) in the following. This simple description of the signals based on the observation of "Bennet holes and spikes" is adequate because we consider here only the determination of the line center frequency. Furthermore, the low power of the sideband pumping radiation (typically a few hundred microwatts) allows us to restrict ourselves to a low saturation effect and to neglect possible dynamic Stark effects that might occur on the pumped transitions and on other transitions out of resonance with the pumped transition but sharing a common level with the monitored transition. More accurate descriptions of the three level signals can be found in the lit-

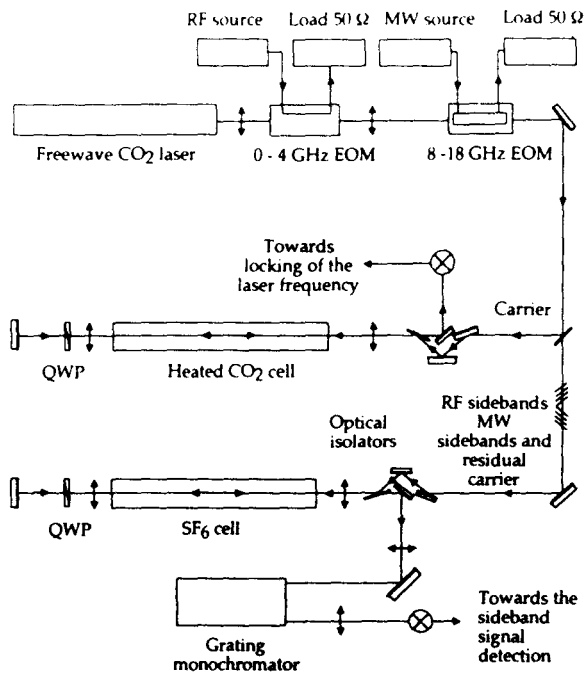


FIG. 3. Scheme of the optical part of the experimental setup.

erature for stronger pumping effects.^{33,50,56} We will also neglect the possible occurrence of four level signals which have not been observed.

IV. EXPERIMENTAL SETUP

The experimental setup is shown in Fig. 3. A single CO₂ laser is coupled to two CdTe electro-optic modulators driven by two independent radio frequency and microwave generators. The amplitude modulation of the CO₂ laser beam results in the creation of two sidebands which are frequency shifted relative to the laser of exactly the frequency of the wave applied to the modulator crystal. The two modulators are put in series. Their efficiency is low (typically 10^{-5}) and we consider that we get at the output the sum of the sidebands of each modulator. Therefore sidebands are available independently for two different microwave ranges: 0-4 GHz and 8-18 GHz; for clarity, they will be named, respectively, RF and MW sidebands in the following. Because their frequency range is different, the two electro-optic modulators have been designed differently. The RF modulator has a stripline structure to apply the electrical modulation field to the CdTe bulk crystal. This line is 50 Ω matched to the generator and to the dummy load for frequencies from dc to 4 GHz and is imperfectly matched up to 8 GHz. The second modulator (MW) has been designed following the concept of Magerl²⁹ and is optimized for efficiency in the range of 8-18 GHz. The CdTe crystal is set in a microwave double-ridge waveguide for the matching of the phase velocity of the infrared wave and of the microwave excitation. This microwave excitation is achieved with a synthesizer followed by a Varian travelling wave tube delivering a power of 15 W. The

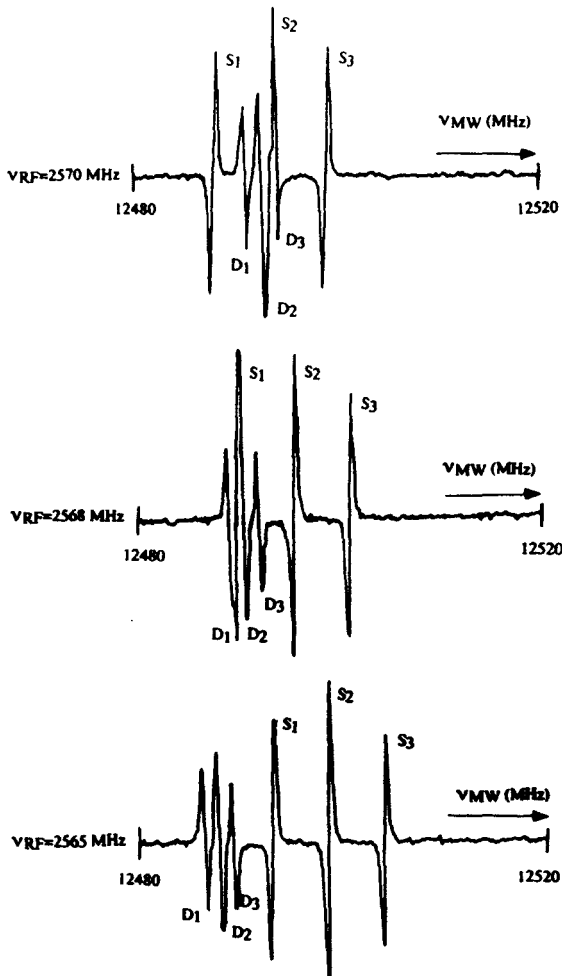


FIG. 4. Sub-Doppler double-resonance signals observed with three different pump frequencies. The horizontal axis is the microwave frequency that is subtracted from the frequency of the 10P16 CO₂ laser to obtain the infrared frequency of the probe. For each trace, the frequency of the signal applied to the pumping modulator is specified on the left. The lines observed are the R 47 ($2F_{113}$, $2E_{10}$, $2F_{214}$) triplet. The signals labelled S and D correspond respectively to sum and difference rules (see the text). The difference in triplet spacing for the S and D signals reveals directly the change of the superfine structure of the two transitions involved in the double resonance.

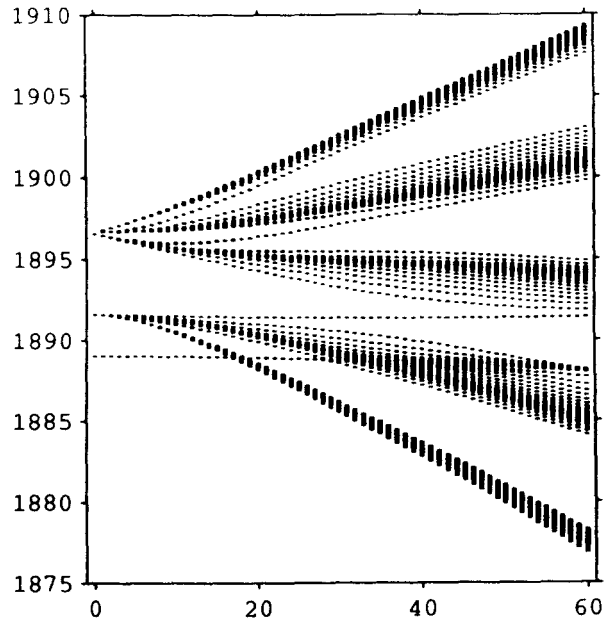


FIG. 5. Reduced energy levels of $\nu_3=2$ versus J . Reduced energy is the energy minus the rotational part: $E - J(J+1)t_0^{2(0A_1)}$. The value of the rotational parameter $t_0^{2(0A_1)}$ is $0.09107842 \text{ cm}^{-1}$.

efficiency of the modulator is close to the theoretical one, which gives a power available on each sideband of about 200 μW . The RF modulator can be excited with different generators. In the 0–200 MHz range, a resonant circuit was set by linking an inductance to the capacity of the modulator, so that the RF frequency was adjusted close to the resonance frequency of this L-C circuit. This resonant structure was excited with a typical 20 W power. This yields a power level of 200–500 μW on each sideband. For RF frequencies higher than 200 MHz, a synthesized generator was used followed by a 1 W power amplifier exciting the RF modulator in the travelling mode; the RF sideband power was typically 10–30 μW . The RF frequency was modulated at 50 kHz and

TABLE I. Part of the 233 observed double-resonance lines: ν_{01} is fundamental lines, ν_{12} is hot band lines.

G.S.			$\nu_3=1$			$\nu_3=2$			ν_{01}	Deviation	ν_{12}	Deviation
J	C	n	J	C	n	J	C	n	(GHz)	(MHz)	(GHz)	(MHz)
2	E_g	1	1	E_u	1	1	E_g	1	28416.242646	0.043	28426.306406	-0.762
3	A_{2g}	1	2	A_{2u}	1	1	A_{2g}	1	28414.578746	0.007	28422.916676	-0.068
5	E_g	1	4	E_u	2	4	E_g	5	28411.159081	-0.020	28425.946201	-0.584
6	A_{2g}	1	5	A_{2u}	1	4	A_{2g}	2	28409.366896	0.013	28396.387386	0.638
6	F_{1g}	1	5	F_{1u}	4	6	F_{1g}	5	28409.450041	0.022	28426.895311	-0.341
13	F_{2g}	3	12	F_{2u}	7	12	F_{2g}	15	28396.731421	0.000	28412.418681	-0.020
14	F_{2g}	4	13	F_{2u}	7	13	F_{2g}	16	28394.871271	-0.049	28412.636831	0.102
26	A_{2g}	1	27	A_{2u}	2	28	A_{2g}	6	28461.457354	0.071	28481.730085	-0.348
27	A_{2g}	1	28	A_{2u}	3	29	A_{2g}	6	28463.573559	0.016	28479.423450	-0.299
28	A_{1g}	1	28	A_{1u}	3	28	A_{1g}	10	28416.479036	0.010	28399.757250	0.827
29	E_g	2	29	E_u	7	29	E_g	18	28416.273320	0.004	28398.626050	0.701
28	F_{2g}	6	29	F_{2u}	2	29	F_{2g}	24	28463.545271	0.011	28482.082631	-1.087

TABLE II. Statistical results of the analysis.

Upper vibrational sublevel	This work $2\nu_3 < -\nu_1$		Two-photon $2\nu_3 < -G.S.$	
	Data Nb.	St.Dev.	Data Nb.	St.Dev.
A_{1g}	6	231 kHz	46	997 kHz
E_g	125	261 kHz	21	1154 kHz
F_{2g}	102	435 kHz	36	832 kHz
Total	233	349 kHz	103	977 kHz
	$\nu_3 < -G.S.$			
F_{1u}	233	43 kHz		

TABLE III. Values of the parameters of $\nu_3 = 2$ Hamiltonian.

Parameters	Values(St.Dev.) cm ⁻¹
$f_{33,33}^{0(0A_1)A_1A_1}$	-7.195372(32)
$f_{33,33}^{2(0A_1)A_1A_1}$	$0.1876(22) \times 10^{-5}$
$f_{33,33}^{4(0A_1)A_1A_1}$	$0.605(51) \times 10^{-10}$
$f_{33,33}^{4(4A_1)A_1A_1}$	$-0.113(10) \times 10^{-10}$
$f_{33,33}^{2(2E)A_1E}$	$0.922(15) \times 10^{-6}$
$f_{33,33}^{4(2E)A_1E}$	$0.1829(52) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(4E)A_1E}$	$-0.2947(78) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{2(2F_2)A_1F_2}$	$0.412(10) \times 10^{-5}$
$f_{33,33}^{3(3F_2)A_1F_2}$	$-0.750(10) \times 10^{-7}$
$f_{33,33}^{4(2F_2)A_1F_2}$	$-0.493(15) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(4F_2)A_1F_2}$	$-0.2862(82) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{0(0A_1)EE}$	-4.6305810(10)
$f_{33,33}^{2(0A_1)EE}$	$-0.1706(12) \times 10^{-5}$
$f_{33,33}^{2(2E)EE}$	$-0.2113(18) \times 10^{-5}$
$f_{33,33}^{3(3A_2)EE}$	$0.1675(25) \times 10^{-7}$
$f_{33,33}^{4(0A_1)EE}$	$-0.2875(47) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(2E)EE}$	$0.1467(39) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(4A_1)EE}$	$-0.1522(30) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(4E)EE}$	$0.1680(36) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{1(1F_1)EF_2}$	$-0.85403(80) \times 10^{-3}$
$f_{33,33}^{2(2F_2)EF_2}$	$0.1422(20) \times 10^{-5}$
$f_{33,33}^{3(1F_1)EF_2}$	$-0.195(20) \times 10^{-8}$
$f_{33,33}^{3(3F_1)EF_2}$	$-0.1888(32) \times 10^{-7}$
$f_{33,33}^{3(3F_2)EF_2}$	$-0.1361(15) \times 10^{-7}$
$f_{33,33}^{4(2F_2)EF_2}$	$0.8641(57) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(4F_1)EF_2}$	$0.4171(37) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(4F_2)EF_2}$	$0.6639(61) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{0(0A_1)F_2F_2}$	0.348938(24)
$f_{33,33}^{1(1F_1)F_2F_2}$	$0.4255(11) \times 10^{-3}$
$f_{33,33}^{2(0A_1)F_2F_2}$	$-0.2726(12) \times 10^{-5}$
$f_{33,33}^{2(2E)F_2F_2}$	$0.481(41) \times 10^{-6}$
$f_{33,33}^{2(2F_2)F_2F_2}$	$-0.22(23) \times 10^{-7}$
$f_{33,33}^{3(1F_1)F_2F_2}$	$-0.999(67) \times 10^{-8}$
$f_{33,33}^{3(3F_1)F_2F_2}$	$-0.1729(60) \times 10^{-7}$
$f_{33,33}^{4(0A_1)F_2F_2}$	$0.6866(56) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(2E)F_2F_2}$	$-0.3064(90) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(2F_2)F_2F_2}$	$0.1053(54) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(4A_1)F_2F_2}$	$0.899(36) \times 10^{-10}$
$f_{33,33}^{4(4E)F_2F_2}$	$0.9154(67) \times 10^{-9}$
$f_{33,33}^{4(4F_2)F_2F_2}$	$0.5083(51) \times 10^{-9}$

the IR-IR double-resonance signal was obtained by the detection of one of the MW sidebands. After travelling across the two modulators, the radiation is mainly constituted of the carrier and the four sidebands. The polarization of the carrier is orthogonal to that of the sidebands. This carrier is therefore easily separated to lock the frequency of the laser. It is sent toward an absorption cell containing heated CO₂. The return beam from the cell is directed toward an HgCdTe photodetector. The signal is then detected at the third harmonic of the modulation frequency. This allows one to lock the frequency of the laser on the CO₂ saturation signal for every emission line. The CO₂ pressure is 20 mTorr and the carrier power is 100 mW. The saturation signal linewidth is about 300 kHz (full width at half-maximum—FWHM) and the contrast of the saturation dip under these conditions about 10⁻⁵. With a typical 100 ms integration time, the signal to noise ratio was close to 10². The reproducibility of the laser frequency has been estimated to be 100 kHz at the beginning of the study, mainly limited by the occurrence of spurious fringes due to the lack of quality of the optical isolation of the return beam. Several improvements were made during the course of this study, so that the reproducibility now is close to the 10 kHz level. For sake of simplification, we have assigned a typical 50 kHz uncertainty to all the measurements. This level of accuracy is much higher than most previously reported measurements. The sidebands are sent together with a residual carrier power toward the absorption cell containing SF₆ at a pressure of 5–10 mTorr. The optical isolation of the return beam is provided by a quarter wave plate and a polarization-selective component which directs the return beam toward a monochromator. This monochromator has a spectral resolution of 10 GHz. It allows one to select either one MW sideband or the carrier plus the RF sideband. The RF sidebands are too close to the carrier to be separated from it. The signal detection is achieved by a HgCdTe photodetector from the SAT Company. The power available below 200 MHz was much higher than above, therefore, two different schemes have been used for the detection of the double-resonance signals. (i) For RF frequencies below 200 MHz, the frequency of the microwave source was modulated at the rate of 50 kHz and the RF sidebands together with the residual carrier of lower intensity were phase-sensitive detected at the same frequency. (ii) For

RF frequencies above 200 MHz, the RF modulator was fed with a progressive wave of 1 W of power; the RF frequency was modulated at 50 kHz and the signal was obtained detecting one of the MW sidebands.

V. EXPERIMENTAL RESULTS

Measurements have been performed using provisional spectra. The observations of the double-resonance signals were made one by one. They require one to set the RF fre-

quency close to the expected value and to sweep the microwave frequency in order to cover the frequency of the second transition. This frequency sweep was made step by step by a computer-controlled procedure which also allows the sampling and the storage of the signal. In most cases, both cold band and hot band transitions were predicted with an accuracy better than the Doppler width so that a MW frequency sweep covering a Doppler width was sufficient to observe the hot band signal. In some cases, shifts as large as 100 MHz were observed between predicted and observed transition frequencies. For the strong signals, a typical sweep setting was 10 kHz steps of 30 ms duration. Figure 4 shows a triplet structure observed with the 10P16 emission line of the CO₂ laser. The frequency of the laser was locked to the saturation resonance of the CO₂ and the microwave frequency was swept. The spectrum is displayed for three different settings of the RF frequency. Double-resonance signals are labelled S (Sum) and D (Difference) following the rule specifying their frequency; as can be noticed, they appear with opposite phase, which was a help for their attribution. The resolution is a few hundred kHz (FWHM). It allows one to observe the fine, superfine, but not hyperfine structure. The change of the RF frequency results in a frequency shift of the MW signals. The sign of this shift is related to the sign of the RF sideband which is used as pumping. This gives a very simple determination of the sign of the RF sideband involved in the signal. On the other hand, the sign of the MW sideband is determined by the selection of the monochromator. As expected, signals are only observed when the pumping radiation is in resonance with a cold band transition and not with a hot band transition; this can be understood easily on the basis of a population description, because the $\nu_3=1$ level population is only a few percent of the ground state population at room temperature. A careful inspection shows that the shapes of the S and D signals differ because of the frequency modulation of the laser used to lock its frequency; the S signals are sensitive to the width of the emission spectrum while the D signals are not. As a result, the S lines are broader and appear split into doublets when high frequency modulation index of the CO₂ laser were set since these S lines reflect the spectral distribution of the CO₂ laser. In the study we report here, we consider only the line frequencies; no analysis of the shape nor of the intensity has been undertaken. We have gathered a part of the experimental results in Table I⁵¹ (the complete table is deposited on Physics Auxiliary Publication Service). They concern 233 independent three-level systems for which the frequency of the cold band and of the hot band have been determined. The frequencies of the CO₂ laser have been taken from the recent work of Maki.⁵² A typical 50 kHz uncertainty has been affected to all our frequency determinations. It is important to note that the two cold band and hot band frequencies are determined as a combination of S and D line frequencies and, therefore, have the same accuracy. This provides an easy comparison of the relative quality of the analysis of the two bands concerned.

VI. ANALYSIS OF DATA

The tensorial formalism developed in the Dijon laboratory is used to build the operators of the Hamiltonian. The analysis is made simultaneously with the two-photon transitions already observed by Herlemont *et al.*²⁷ and analyzed by Patterson *et al.*,²⁵ te Lintel Hekkert *et al.*⁴⁹ and Durand *et al.*²⁸ The statistical results are reported in Table II. They show that the standard deviation for the cold band (about 50 kHz) is in agreement with the accuracy in line position determination. On the other hand, the standard deviation of the hot band (a few hundred kHz) is much larger than our measurement accuracy and should be related to interaction in the other states which is greater (see Table I). The deviation obtained for the two-photon P4E line observed in *Laboratoire de Physique des Lasers* by Durand *et al.*²⁸ is 10 kHz; this low value deviation is due to the good accuracy of the measurement and to the low J value of the transition. Another two-photon line has been observed in the same laboratory: the R47A₂, the observed deviation for this line is only 23 kHz.⁵³

The effective Hamiltonian is developed through the sixth order for the ground state, the seventh order for the $\nu_3=1$ state and the sixth order for the $\nu_3=2$ state. The ground state and the $\nu_3=1$ state parameters are mainly determined by the transitions observed by Bordé¹⁰ and Acef.⁵⁴ The 40 parameters of the $\nu_3=2$ state determined from double-resonance and two-photon observed lines are reported in Table III. Most of the parameters are well determined even if we have not used the reduced Hamiltonian developed by Tyuterev.⁵⁵ The values of the three sublevels energies are 1889.009 667 cm⁻¹ for A₁, 1891.574 563 = cm⁻¹ for E and 1896.553 955 cm⁻¹ for F₂ (Fig. 5).

VII. CONCLUSION

Because direct transitions from the ground state to the $\nu_3=2$ state are forbidden, information on this $\nu_3=2$ state is not easy to obtain. The IR-IR resonance method we have applied allows one with the pumping radiation to label a particular rovibrational state in the $\nu_3=1$ state and to observe the hot band transition with high sensitivity and assign them without any ambiguity. Furthermore, the geometrical disposition of the pump and probe beams yields sub-Doppler resolution for the signals that are observed for each three-level system. The simultaneous frequency determination of the two cold and hot bands with the same level of accuracy allows one to easily compare the relative accuracy of the analysis of $2\nu_3-\nu_3$ and ν_3-0 bands.

The recently observed two-photon transition emphasized the accuracy of the knowledge of the $2\nu_3$ state we report here.²⁸ This sub-Doppler infrared-infrared double-resonance method may be extended to the study of hot band transitions of other heavy molecules showing dense spectra. It may also permit detailed studies of relaxation phenomena.

ACKNOWLEDGMENTS

The "Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne" is "Unité de Recherche associée au C.N.R.S.". The "Center d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications" is supported by the "Ministère Chargé de la Recherche," the "Région Nord-Pas de Calais" and the "Fonds Européen de Développement Economique des Régions." The "Région Bourgogne" is gratefully acknowledged for the support to the "Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne." The authors dedicate this publication to Professor H. Bürger on the occasion of his 60th birthday.

- ¹R. S. McDowell and B. J. Krohn, *Spectrochim. Acta* **42A**, 371 (1986).
- ²R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, *Spectrochim. Acta* **42A**, 351 (1986).
- ³C. Chapados and G. Birnbaum, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 323 (1988).
- ⁴J. P. Aldridge, H. Filip, H. Flicker, R. F. Holland, R. S. McDowell, N. G. Nereson, and K. Fox, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 165 (1975).
- ⁵R. S. McDowell, H. W. Galbraith, B. J. Krohn, C. D. Cantrell, and E. D. Hinkley, *Opt. Commun.* **17**, 178 (1976).
- ⁶K. Fox, *Opt. Commun.* **19**, 397 (1976).
- ⁷R. S. McDowell, H. W. Galbraith, C. D. Cantrell, N. G. Nereson, and E. D. Hinkley, *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 288 (1977).
- ⁸Y. T. Masurenko and Yu. A. Rubinov, *Opt. Spectrosc.* **50**, 254 (1981).
- ⁹I. M. Beterov, V. P. Chebotayev, and A. S. Provorov, *Opt. Commun.* **7**, 410 (1973).
- ¹⁰B. Bobin, Ch. J. Bordé, J. Bordé, and Ch. Bréant, *J. Mol. Spectrosc.* **121**, 91 (1987).
- ¹¹J. Bordé, Ch. J. Bordé, C. Salomon, A. Van Lerberghe, M. Ohayoun, and C. D. Cantrell, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 14 (1980).
- ¹²W. Fuss and J. Hartmann, *J. Chem. Phys.* **70**, 5468 (1979).
- ¹³S. S. Alimpiev, N. V. Karlov, S. M. Nikiforov, A. M. Prokhorov, B. G. Sartakov, E. M. Khokhlov, and A. L. Shtarkov, *Opt. Commun.* **31**, 309 (1979).
- ¹⁴D. P. Hodgkinson, A. J. Taylor, and A. G. Robiette, *J. Phys. B* **14**, 1803 (1981).
- ¹⁵D. P. Hodgkinson, A. J. Taylor, D. W. Wright, and A. G. Robiette, *Chem. Phys. Lett.* **90**, 230 (1982).
- ¹⁶C. W. Patterson, B. J. Krohn, and A. S. Pine, *Opt. Lett.* **6**, 39 (1981).
- ¹⁷P. G. Harper, I. Mackie, and S. D. Smith, *Opt. Commun.* **32**, 411 (1980).
- ¹⁸C. W. Patterson, B. J. Krohn, and A. S. Pine, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 133 (1981).
- ¹⁹J. I. Steinfeld, I. Burak, D. G. Sutton, and A. V. Nowak, *J. Chem. Phys.* **52**, 5421 (1970).
- ²⁰C. C. Jensen, T. G. Anderson, C. Reiser, and J. I. Steinfeld, *J. Chem. Phys.* **71**, 3648 (1979).
- ²¹C. Reiser, J. I. Steinfeld, and H. W. Galbraith, *J. Chem. Phys.* **74**, 2189 (1981).
- ²²M. Dubs, D. Harradine, E. Schweitzer, J. I. Steinfeld, and C. W. Patterson, *J. Chem. Phys.* **77**, 3824 (1982).
- ²³A. F. Linskens, S. te Lintel Hekkert, and J. Reuss, *Infrared Phys.* **32**, 259 (1991).
- ²⁴Ch. J. Bordé and J. Reuss (private communication).
- ²⁵C. W. Patterson, F. Herlemont, M. Azizi, and J. Lemaire, *J. Mol. Spectrosc.* **108**, 31 (1984).
- ²⁶F. Herlemont, M. Lyszyk, and J. Lemaire, *Appl. Phys.* **24**, 369 (1981).
- ²⁷F. Herlemont, M. Azizi, and J. Lemaire, *Opt. Commun.* **31**, 329 (1984).
- ²⁸P. E. Durand, G. Nogues, V. Bernard, A. Amy-Klein, and Ch. Chardonnet, *Ann. Phys. Fr.* **20**, 601 (1995).
- ²⁹G. Magerl, W. Schupita, and E. Bonek, *IEEE J. Quantum Electron. Q.E.* **18**, 1214 (1982).
- ³⁰P. K. Cheo, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **51**, 579 (1994).
- ³¹S. K. Lee, R. H. Schwendeman, and G. Magerl, *J. Mol. Spectrosc.* **117**, 416 (1986).
- ³²S. K. Lee, R. H. Schwendeman, R. L. Crownover, D. D. Skatrak, and F. C. De Lucia, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 145 (1987).
- ³³Q. Song and R. H. Schwendeman, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 356 (1991).
- ³⁴Q. Song and R. H. Schwendeman, *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 385 (1993).
- ³⁵O. Pfister, F. Guernet, G. Charton, Ch. Chardonnet, F. Herlemont, and J. Legrand, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 1521 (1993).
- ³⁶M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum* (Wiley, New York, 1957).
- ³⁷A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1957).
- ³⁸B. R. Judd, *Angular Momentum Theory for Diatomic Molecules* (Academic, New York, 1975).
- ³⁹R. N. Zare, *Angular Momentum* (Wiley, New York, 1988).
- ⁴⁰J. P. Champion, *Can. J. Phys.* **55**, 1802 (1977).
- ⁴¹J. P. Champion and G. Pierre, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 255 (1980).
- ⁴²J. P. Champion, M. Loete, and G. Pierre, in *The Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium* (Academic, New York, 1992), Chap. 5, pp. 340-422.
- ⁴³J. P. Champion, G. Pierre, F. Michelot, and J. Moret-Bailly, *Can. J. Phys.* **55**, 512 (1977).
- ⁴⁴M. Takami and Y. Matsumoto, *Mol. Phys.* **64**, 645 (1988).
- ⁴⁵J. Moret-Bailly, *Can. Phys.* **15**, 237 (1961).
- ⁴⁶B. I. Zhilinskii, *Opt. Spectrosc. USSR* **51** 474 (1981).
- ⁴⁷S. te Lintel Hekkert, A. F. Linskens, B. G. Sartakov, G. Pierre, and J. Reuss, *Chem. Phys.* **173**, 9 (1993).
- ⁴⁸S. te Lintel Hekkert, A. F. Linskens, B. G. Sartakov, G. Pierre, and J. Reuss, *Chem. Phys.* **176**, 171 (1993).
- ⁴⁹S. te Lintel Hekkert, A. F. Linskens, B. G. Sartakov, G. Pierre, and J. Reuss, *Chem. Phys.* **177**, 181 (1993).
- ⁵⁰S. T. Sandholm and R. H. Schwendeman, *J. Chem. Phys.* **78**, 3476 (1983).
- ⁵¹See AIP Document No: PAPS JCPA-107-5694-6 for 6 pages of double resource transitions. Order by PAPS number and journal reference from American Institute of Physics, Physics Auxiliary Publication Service, Carolyn Gehlbach, 500 Sunnyside Boulevard, Woodbury, NY 11797-2999. Fax: 516-576-2223, e-mail: paps@aip.org. The price is \$1.50 for each microfiche (98 pages) or \$5.00 for photocopies of up to 30 pages, and \$0.15 for each additional page over 30 pages. Airmail additional. Make checks payable to the American Institute of Physics.
- ⁵²A. G. Maki, C.-C. Chou, K. M. Evenson, L. R. Zink, and J.-T. Shy, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 211 (1994).
- ⁵³Ch. Chardonnet (private communication).
- ⁵⁴W. Acef (private communication).
- ⁵⁵V. Tyuterev, J. P. Champion, and G. Pierre, *Mol. Phys.* **71**, 995 (1990).
- ⁵⁶M. Takami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 1063, 1889 (1976).

TABLE I. Observed Double Resonance Lines : ν_{01} is fundamental lines, ν_{12} is hot band lines

J	G.S.			$v_3 = 1$			$v_3 = 2$			ν_{01} (GHz)	deviation (MHz)	ν_{12} (GHz)	deviation (MHz)
	C	n	J	C	n	J	C	n					
2	E_g	1	1	E_u	1	1	E_g	1	28416.242646	0.043	28426.306406	-0.762	
3	A_{2g}	1	2	A_{2u}	1	1	A_{2g}	1	28414.578746	0.007	28422.916676	-0.068	
5	E_g	1	4	E_u	2	4	E_g	5	28411.159081	-0.020	28425.946201	-0.584	
5	E_g	1	4	E_u	2	5	E_g	3	28411.159116	0.015	28428.061566	-0.585	
5	F_{1g}	2	4	F_{1u}	3	3	F_{1g}	5	28411.086166	0.013	28402.214696	0.569	
5	F_{1g}	2	4	F_{1u}	3	4	F_{1g}	5	28411.086186	0.033	28423.077926	-0.199	
5	F_{1g}	1	4	F_{1u}	4	5	F_{1g}	6	28411.168821	0.049	28428.356511	-0.611	
6	A_{2g}	1	5	A_{2u}	1	4	A_{2g}	2	28409.366896	0.013	28396.387386	0.638	
6	A_{1g}	1	5	A_{1u}	2	6	A_{1g}	3	28409.465266	-0.000	28429.436464	-0.381	
6	E_g	1	5	E_u	3	4	E_g	5	28409.342371	-0.009	28394.998441	0.718	
6	F_{2g}	2	5	F_{2u}	3	4	F_{2g}	6	28409.348511	0.017	28395.560381	0.706	
6	F_{2g}	1	5	F_{2u}	4	6	F_{2g}	6	28409.432786	0.014	28426.374466	-0.314	
6	F_{1g}	1	5	F_{1u}	4	5	F_{1g}	7	28409.450034	0.015	28401.143877	0.283	
6	F_{1g}	1	5	F_{1u}	4	6	F_{1g}	5	28409.450041	0.022	28426.895311	-0.341	
13	F_{2g}	3	12	F_{2u}	7	12	F_{2g}	15	28396.731421	0.000	28412.418681	-0.020	
14	A_{2g}	1	13	A_{2u}	3	13	A_{2g}	5	28394.872061	0.009	28412.446071	-0.074	
14	E_g	3	13	E_u	5	13	E_g	11	28394.870961	0.001	28412.726081	0.144	
14	F_{2g}	4	13	F_{2u}	7	13	F_{2g}	16	28394.871271	-0.049	28412.636831	0.102	
26	A_{2g}	1	27	A_{2u}	2	28	A_{2g}	6	28461.457354	0.071	28481.730085	-0.348	
27	A_{2g}	1	28	A_{2u}	3	29	A_{2g}	6	28463.573559	0.016	28479.423450	-0.299	
28	A_{1g}	1	28	A_{1u}	3	28	A_{1g}	10	28416.479036	0.010	28399.757250	0.827	
27	F_{2g}	1	28	F_{2u}	7	29	F_{2g}	16	28463.571709	0.040	28479.026110	-0.573	
27	F_{1g}	6	28	F_{1u}	2	28	F_{1g}	23	28462.217819	0.035	28480.260820	-1.012	
27	F_{1g}	1	28	F_{1u}	7	29	F_{1g}	17	28463.569774	0.043	28478.703375	-0.750	
28	F_{1g}	2	28	F_{1u}	9	28	F_{1g}	26	28416.505921	-0.017	28399.064614	0.862	
28	A_{2g}	2	29	A_{2u}	1	29	A_{2g}	8	28463.545674	-0.002	28482.060355	-1.077	
28	E_g	4	29	E_u	2	29	E_g	16	28463.545089	0.037	28482.093880	-1.064	
29	E_g	2	29	E_u	7	29	E_g	18	28416.273320	0.004	28398.626050	0.701	
28	F_{2g}	6	29	F_{2u}	2	29	F_{2g}	24	28463.545271	0.011	28482.082631	-1.087	
29	F_{2g}	2	29	F_{2u}	9	29	F_{2g}	27	28416.302384	0.029	28397.897677	0.759	
29	F_{1g}	2	29	F_{1u}	9	29	F_{1g}	29	28416.244453	0.019	28399.424742	0.717	
31	A_{2g}	2	30	A_{2u}	7	30	A_{2g}	12	28363.406106	-0.010	28377.030466	0.244	
31	E_g	3	30	E_u	13	30	E_g	23	28363.449716	0.006	28375.562646	-0.254	
30	F_{2g}	2	30	F_{2u}	9	30	F_{2g}	29	28415.987998	0.016	28399.372555	0.584	
31	F_{2g}	4	30	F_{2u}	20	30	F_{2g}	34	28363.433371	0.004	28376.121551	-0.065	
30	F_{1g}	2	30	F_{1u}	10	30	F_{1g}	28	28416.040167	-0.013	28397.993191	0.545	
31	F_{1g}	4	30	F_{1u}	20	30	F_{1g}	33	28363.607786	-0.003	28372.747666	0.171	
31	A_{2g}	1	31	A_{2u}	4	31	A_{2g}	11	28415.710104	0.006	28399.623135	0.408	
31	A_{1g}	1	31	A_{1u}	4	31	A_{1g}	9	28415.779889	0.005	28397.811689	0.371	
32	E_g	6	31	E_u	11	32	E_g	17	28358.961031	-0.027	28342.838121	-0.115	
32	E_g	3	31	E_u	14	31	E_g	23	28361.634831	-0.001	28372.322451	0.129	
30	F_{2g}	7	31	F_{2u}	2	31	F_{2g}	26	28465.686669	0.038	28474.893500	0.666	
31	F_{2g}	2	31	F_{2u}	10	31	F_{2g}	30	28415.730282	0.035	28399.145650	0.466	
32	F_{2g}	5	31	F_{2u}	20	31	F_{2g}	36	28361.420141	0.012	28376.596441	0.137	
32	F_{2g}	4	31	F_{2u}	21	31	F_{2g}	35	28361.658556	0.077	28371.714056	0.014	
30	F_{1g}	7	31	F_{1u}	1	31	F_{1g}	25	28465.686624	-0.017	28474.892715	0.681	
31	F_{1g}	2	31	F_{1u}	9	31	F_{1g}	30	28415.753080	0.040	28398.579162	0.439	

<i>J</i>	G.S.			$v_3 = 1$			$v_3 = 2$			ν_{01} (GHz)	deviation (MHz)	ν_{12} (GHz)	deviation (MHz)
	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>n</i>					
32	F_{1g}	4	31	F_{1u}	20	31	F_{1g}	35	28361.447016	-0.025	28375.642566	-0.381	
32	E_g	2	32	E_u	7	32	E_g	21	28415.461745	0.213	28398.925570	0.727	
31	F_{2g}	7	32	F_{2u}	2	32	F_{2g}	26	28466.950119	-0.007	28476.757420	0.644	
32	F_{2g}	2	32	F_{2u}	10	32	F_{2g}	31	28415.441486	0.023	28399.424614	0.309	
33	F_{2g}	4	32	F_{2u}	21	32	F_{2g}	36	28359.689221	0.013	28370.966771	-0.063	
32	F_{1g}	2	32	F_{1u}	10	32	F_{1g}	30	28415.481976	0.051	28398.433700	0.299	
33	F_{1g}	4	32	F_{1u}	22	32	F_{1g}	35	28359.648021	0.156	28371.968071	0.049	
34	A_{1g}	2	33	A_{1u}	8	33	A_{1g}	13	28357.620861	0.012	28372.514691	0.450	
33	E_g	1	33	E_u	7	33	E_g	21	28415.169338	0.031	28399.085769	0.171	
32	F_{2g}	8	33	F_{2u}	1	33	F_{2g}	26	28468.199649	0.263	28478.689740	0.312	
33	F_{2g}	2	33	F_{2u}	10	33	F_{2g}	31	28415.188870	0.004	28398.582437	0.146	
34	F_{2g}	5	33	F_{2u}	21	33	F_{2g}	37	28357.382461	-0.012	28376.578751	-0.157	
32	F_{1g}	7	33	F_{1u}	2	33	F_{1g}	28	28468.199224	-0.166	28478.689315	0.222	
33	F_{1g}	2	33	F_{1u}	10	33	F_{1g}	33	28415.153217	0.001	28399.437679	0.176	
34	F_{1g}	5	33	F_{1u}	21	33	F_{1g}	39	28357.397386	0.001	28376.118786	-0.476	
34	F_{1g}	4	33	F_{1u}	22	33	F_{1g}	38	28357.661246	0.007	28371.374296	-0.116	
34	A_{2g}	1	34	A_{2u}	4	34	A_{2g}	11	28414.893780	0.006	28398.543043	-0.005	
34	A_{1g}	1	34	A_{1u}	4	34	A_{1g}	12	28414.846981	0.026	28399.633792	0.041	
35	E_g	3	34	E_u	15	34	E_g	26	28355.822681	-0.001	28368.183701	0.273	
34	F_{2g}	2	34	F_{2u}	10	34	F_{2g}	33	28414.876696	0.018	28398.969011	0.042	
34	F_{1g}	2	34	F_{1u}	11	34	F_{1g}	32	28414.861214	0.018	28399.323150	0.027	
35	E_g	2	35	E_u	8	35	E_g	22	28414.557701	0.059	28399.232671	-0.093	
35	F_{2g}	2	35	F_{2u}	11	35	F_{2g}	34	28414.571281	0.032	28398.931381	-0.131	
35	F_{1g}	2	35	F_{1u}	10	35	F_{1g}	34	28414.544296	0.054	28399.531376	-0.079	
36	E_g	1	36	E_u	7	36	E_g	24	28414.235426	0.054	28399.346886	-0.178	
36	E_g	3	36	E_u	9	37	E_g	9	28415.973595	-0.002	28395.686930	-0.230	
36	F_{2g}	2	36	F_{2u}	11	36	F_{2g}	35	28414.224386	0.044	28399.571276	-0.210	
36	F_{2g}	5	36	F_{2u}	14	37	F_{2g}	14	28415.943035	0.024	28395.409374	-0.225	
36	F_{1g}	2	36	F_{1u}	11	36	F_{1g}	34	28414.247841	0.058	28399.067541	-0.181	
37	A_{2g}	1	37	A_{2u}	4	37	A_{2g}	12	28413.889096	0.067	28399.713436	-0.255	
37	A_{2g}	2	37	A_{2u}	5	38	A_{2g}	5	28415.450186	0.076	28396.414856	0.699	
37	A_{1g}	1	37	A_{1u}	5	37	A_{1g}	12	28413.919431	0.009	28399.083681	-0.340	
37	E_g	3	37	E_u	9	38	E_g	9	28415.266949	0.023	28394.881182	0.521	
37	F_{2g}	2	37	F_{2u}	11	37	F_{2g}	35	28413.898656	0.051	28399.523336	-0.266	
37	F_{2g}	4	37	F_{2u}	13	38	F_{2g}	13	28415.333199	0.013	28395.315499	0.407	
37	F_{2g}	5	37	F_{2u}	14	38	F_{2g}	14	28415.808814	0.049	28397.530624	-0.227	
37	F_{1g}	2	37	F_{1u}	11	37	F_{1g}	37	28413.908746	0.039	28399.315486	-0.281	
37	F_{1g}	4	37	F_{1u}	13	38	F_{1g}	13	28415.068410	0.038	28394.224227	0.847	
37	F_{1g}	5	37	F_{1u}	14	38	F_{1g}	14	28415.859418	-0.015	28397.998745	-0.265	
38	A_{1g}	2	38	A_{1u}	5	39	A_{1g}	5	28415.773432	0.003	28400.555124	-0.180	
38	E_g	2	38	E_u	8	38	E_g	25	28413.561428	0.016	28399.494304	-0.310	
38	E_g	3	38	E_u	9	39	E_g	9	28414.868199	0.015	28396.130953	0.567	
38	E_g	4	38	E_u	10	39	E_g	10	28415.709975	0.035	28399.880457	-0.323	
38	F_{2g}	2	38	F_{2u}	11	38	F_{2g}	37	28413.552778	0.020	28399.665727	-0.327	
38	F_{2g}	4	38	F_{2u}	13	39	F_{2g}	13	28414.808331	0.140	28395.809036	0.722	
38	F_{2g}	5	38	F_{2u}	14	39	F_{2g}	14	28415.259323	0.027	28398.285918	0.467	
38	F_{1g}	4	38	F_{1u}	14	39	F_{1g}	14	28415.117867	0.050	28396.955947	0.327	

<i>J</i>	G.S.		$v_3 = 1$			$v_3 = 2$			ν_{01} (GHz)	deviation (MHz)	ν_{12} (GHz)	deviation (MHz)
	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>n</i>				
38	<i>F</i> _{1g}	5	38	<i>F</i> _{1u}	15	39	<i>F</i> _{1g}	15	28415.732962	0.015	28400.133268	-0.278
39	<i>A</i> _{2g}	2	39	<i>A</i> _{2u}	5	40	<i>A</i> _{2g}	5	28414.454141	0.043	28397.091301	0.362
39	<i>A</i> _{1g}	2	39	<i>A</i> _{1u}	5	40	<i>A</i> _{1g}	5	28414.930310	0.037	28398.762569	0.189
39	<i>E</i> _g	1	39	<i>E</i> _u	8	39	<i>E</i> _g	25	28413.208677	0.026	28399.569321	-0.355
39	<i>E</i> _g	3	39	<i>E</i> _u	10	40	<i>E</i> _g	10	28415.106014	0.019	28400.349843	0.254
39	<i>F</i> _{2g}	4	39	<i>F</i> _{2u}	14	40	<i>F</i> _{2g}	14	28414.564781	0.050	28397.492861	0.365
39	<i>F</i> _{2g}	5	39	<i>F</i> _{2u}	15	40	<i>F</i> _{2g}	15	28415.616752	0.032	28402.248718	-0.377
39	<i>F</i> _{1g}	2	39	<i>F</i> _{1u}	11	39	<i>F</i> _{1g}	38	28413.201511	0.073	28399.702611	-0.382
39	<i>F</i> _{1g}	4	39	<i>F</i> _{1u}	13	40	<i>F</i> _{1g}	13	28414.664126	-0.071	28397.953721	0.204
39	<i>F</i> _{1g}	5	39	<i>F</i> _{1u}	14	40	<i>F</i> _{1g}	14	28415.062765	0.004	28400.039564	0.246
40	<i>E</i> _g	3	40	<i>E</i> _u	9	41	<i>E</i> _g	9	28414.351166	0.061	28399.242116	0.151
40	<i>F</i> _{2g}	4	40	<i>F</i> _{2u}	14	41	<i>F</i> _{2g}	14	28414.193166	0.075	28398.729626	0.122
40	<i>F</i> _{2g}	5	40	<i>F</i> _{2u}	15	41	<i>F</i> _{2g}	15	28414.959567	0.025	28402.419082	0.097
40	<i>F</i> _{1g}	4	40	<i>F</i> _{1u}	14	41	<i>F</i> _{1g}	14	28414.429501	0.036	28399.642181	0.114
40	<i>F</i> _{1g}	5	40	<i>F</i> _{1u}	15	41	<i>F</i> _{1g}	15	28414.885713	0.003	28401.899886	0.088
41	<i>A</i> _{2g}	1	41	<i>A</i> _{2u}	4	42	<i>A</i> _{2g}	4	28413.288651	0.052	28396.651871	0.028
41	<i>A</i> _{1g}	1	41	<i>A</i> _{1u}	5	42	<i>A</i> _{1g}	5	28413.409176	-0.012	28396.976216	0.121
41	<i>E</i> _g	2	41	<i>E</i> _u	9	41	<i>E</i> _g	26	28412.472866	-0.009	28399.665326	-0.367
41	<i>E</i> _g	3	41	<i>E</i> _u	10	42	<i>E</i> _g	10	28413.961821	0.052	28400.498181	-0.093
41	<i>F</i> _{2g}	4	41	<i>F</i> _{2u}	14	42	<i>F</i> _{2g}	14	28414.161631	0.060	28401.105531	-0.000
41	<i>F</i> _{1g}	2	41	<i>F</i> _{1u}	12	41	<i>F</i> _{1g}	41	28412.467446	0.008	28399.760516	-0.380
41	<i>F</i> _{1g}	3	41	<i>F</i> _{1u}	13	42	<i>F</i> _{1g}	13	28413.361091	0.006	28396.859265	0.133
41	<i>F</i> _{1g}	4	41	<i>F</i> _{1u}	14	42	<i>F</i> _{1g}	14	28413.899601	0.055	28400.214761	-0.120
42	<i>A</i> _{1g}	2	42	<i>A</i> _{1u}	5	43	<i>A</i> _{1g}	5	28413.531301	0.033	28401.478551	-0.409
42	<i>E</i> _g	1	42	<i>E</i> _u	8	42	<i>E</i> _g	28	28412.089536	0.058	28399.698676	-0.308
42	<i>F</i> _{2g}	2	42	<i>F</i> _{2u}	12	42	<i>F</i> _{2g}	41	28412.084936	0.015	28399.773936	-0.371
42	<i>F</i> _{2g}	4	42	<i>F</i> _{2u}	14	43	<i>F</i> _{2g}	14	28413.719251	0.056	28402.158591	-0.253
42	<i>F</i> _{1g}	2	42	<i>F</i> _{1u}	13	42	<i>F</i> _{1g}	40	28412.094251	0.028	28399.617591	-0.303
42	<i>F</i> _{1g}	4	42	<i>F</i> _{1u}	15	43	<i>F</i> _{1g}	15	28413.622656	0.043	28401.789316	-0.319
43	<i>A</i> _{2g}	1	43	<i>A</i> _{2u}	5	43	<i>A</i> _{2g}	15	28411.690141	0.047	28399.807835	-0.278
43	<i>A</i> _{2g}	1	43	<i>A</i> _{2u}	5	44	<i>A</i> _{2g}	5	28411.690090	-0.003	28394.623441	0.130
43	<i>A</i> _{1g}	1	43	<i>A</i> _{1u}	5	44	<i>A</i> _{1g}	5	28411.701951	-0.001	28394.648331	0.138
43	<i>F</i> _{2g}	2	43	<i>F</i> _{2u}	13	43	<i>F</i> _{2g}	42	28411.693996	0.026	28399.746297	-0.267
43	<i>F</i> _{2g}	2	43	<i>F</i> _{2u}	13	44	<i>F</i> _{2g}	13	28411.693950	-0.019	28394.631676	0.116
43	<i>F</i> _{2g}	3	43	<i>F</i> _{2u}	14	44	<i>F</i> _{2g}	14	28412.662451	0.119	28399.624331	-0.193
43	<i>F</i> _{1g}	2	43	<i>F</i> _{1u}	12	43	<i>F</i> _{1g}	42	28411.697951	0.030	28399.682708	-0.200
43	<i>F</i> _{1g}	2	43	<i>F</i> _{1u}	12	44	<i>F</i> _{1g}	12	28411.697923	0.002	28394.640001	0.147
44	<i>E</i> _g	2	44	<i>E</i> _u	9	44	<i>E</i> _g	29	28411.292099	-0.039	28399.716846	-0.139
44	<i>E</i> _g	2	44	<i>E</i> _u	9	45	<i>E</i> _g	9	28411.292156	0.017	28396.017519	0.038
44	<i>F</i> _{2g}	2	44	<i>F</i> _{2u}	13	44	<i>F</i> _{2g}	43	28411.288841	0.045	28399.768381	-0.171
44	<i>F</i> _{1g}	2	44	<i>F</i> _{1u}	13	44	<i>F</i> _{1g}	42	28411.295462	-0.036	28399.664946	-0.087
44	<i>F</i> _{1g}	2	44	<i>F</i> _{1u}	13	45	<i>F</i> _{1g}	13	28411.295566	0.067	28396.024272	0.059
45	<i>E</i> _g	1	45	<i>E</i> _u	9	45	<i>E</i> _g	29	28410.878021	-0.046	28399.705026	-0.004
45	<i>E</i> _g	1	45	<i>E</i> _u	9	46	<i>E</i> _g	9	28410.878076	0.008	28397.387871	-0.057
45	<i>F</i> _{2g}	2	45	<i>F</i> _{2u}	13	45	<i>F</i> _{2g}	43	28410.880921	-0.016	28399.662156	-0.008
45	<i>F</i> _{2g}	2	45	<i>F</i> _{2u}	13	46	<i>F</i> _{2g}	13	28410.880916	-0.021	28397.393361	-0.020
45	<i>F</i> _{2g}	3	45	<i>F</i> _{2u}	14	46	<i>F</i> _{2g}	14	28411.899256	-0.019	28402.279576	-0.541

<i>J</i>	G.S.		$v_3 = 1$		$v_3 = 2$			ν_{01} (GHz)	deviation (MHz)	ν_{12} (GHz)	deviation (MHz)	
	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>J</i>	<i>C</i>					<i>n</i>
45	F_{1g}	2	45	F_{1u}	13	45	F_{1g}	45	28410.875276	0.012	28399.746081	-0.074
45	F_{1g}	2	45	F_{1u}	13	46	F_{1g}	13	28410.875241	-0.022	28397.382466	-0.041
46	A_{2g}	1	46	A_{2u}	5	46	A_{2g}	15	28410.457414	-0.010	28399.625149	0.182
46	A_{2g}	1	46	A_{2u}	5	47	A_{2g}	5	28410.457413	-0.011	28398.754082	-0.043
46	A_{1g}	1	46	A_{1u}	5	46	A_{1g}	16	28410.450255	0.020	28399.727081	0.082
46	A_{1g}	1	46	A_{1u}	5	47	A_{1g}	5	28410.450228	-0.006	28398.740906	-0.072
46	F_{2g}	2	46	F_{2u}	13	46	F_{2g}	45	28410.454977	-0.023	28399.659830	0.172
46	F_{2g}	2	46	F_{2u}	13	47	F_{2g}	13	28410.454992	-0.008	28398.749668	-0.062
46	F_{1g}	2	46	F_{1u}	14	46	F_{1g}	44	28410.452586	-0.018	28399.693789	0.133
46	F_{1g}	2	46	F_{1u}	14	47	F_{1g}	14	28410.452598	-0.006	28398.745256	-0.092
47	E_g	2	47	E_u	10	47	E_g	30	28410.019291	-0.005	28399.633321	0.309
47	E_g	2	47	E_u	10	48	E_g	10	28410.019288	-0.008	28400.096610	-0.074
47	F_{2g}	2	47	F_{2u}	14	47	F_{2g}	46	28410.021301	-0.019	28399.605790	0.333
47	F_{2g}	2	47	F_{2u}	14	48	F_{2g}	14	28410.021305	-0.015	28400.100133	-0.075
47	F_{1g}	2	47	F_{1u}	13	47	F_{1g}	46	28410.017267	-0.011	28399.660714	0.277
47	F_{1g}	2	47	F_{1u}	13	48	F_{1g}	13	28410.017281	0.002	28400.093076	-0.087
48	E_g	1	48	E_u	9	48	E_g	32	28409.574547	-0.008	28399.574078	0.214
48	E_g	1	48	E_u	9	49	E_g	9	28409.574539	-0.016	28401.435682	-0.024
48	F_{2g}	2	48	F_{2u}	14	48	F_{2g}	47	28409.572872	0.007	28399.595983	0.178
48	F_{2g}	2	48	F_{2u}	14	49	F_{2g}	14	28409.572863	-0.001	28401.432846	-0.040
48	F_{1g}	2	48	F_{1u}	14	48	F_{1g}	46	28409.576255	-0.013	28399.551667	0.253
48	F_{1g}	2	48	F_{1u}	14	49	F_{1g}	14	28409.576250	-0.018	28401.438525	-0.009
48	F_{1g}	8	48	F_{1u}	20	49	F_{1g}	20	28416.077016	-0.001	28426.257467	-0.118
49	E_g	6	49	E_u	14	50	E_g	14	28416.067169	0.024	28428.384196	0.004
49	F_{2g}	8	49	F_{2u}	20	50	F_{2g}	20	28414.912464	0.045	28424.503945	0.001
49	F_{1g}	8	49	F_{1u}	20	50	F_{1g}	20	28414.914153	0.019	28424.522031	0.012
49	F_{1g}	9	49	F_{1u}	21	50	F_{1g}	21	28416.067017	-0.007	28428.382606	0.004
50	A_{1g}	3	50	A_{1u}	7	51	A_{1g}	7	28414.866832	0.041	28426.582167	0.074
50	E_g	6	50	E_u	14	51	E_g	14	28414.864993	0.028	28426.563023	0.051
50	F_{2g}	8	50	F_{2u}	20	51	F_{2g}	20	28413.826856	0.021	28423.199666	-0.051
50	F_{2g}	9	50	F_{2u}	21	51	F_{2g}	21	28416.061351	-0.038	28430.471102	0.101
50	F_{1g}	7	50	F_{1u}	20	51	F_{1g}	20	28413.819891	0.038	28423.139081	-0.064
50	F_{1g}	8	50	F_{1u}	21	51	F_{1g}	21	28414.865602	0.027	28426.569442	0.062
50	F_{1g}	9	50	F_{1u}	22	51	F_{1g}	22	28416.061233	0.007	28430.468920	0.078
51	A_{1g}	3	51	A_{1u}	7	52	A_{1g}	7	28413.733226	-0.030	28425.121416	-0.093
51	E_g	5	51	E_u	14	52	E_g	14	28413.740941	0.006	28425.187701	-0.013
51	F_{2g}	8	51	F_{2u}	21	52	F_{2g}	21	28414.821855	0.013	28428.592304	0.089
51	F_{1g}	8	51	F_{1u}	20	52	F_{1g}	20	28413.738366	-0.031	28425.166016	-0.061
51	F_{1g}	9	51	F_{1u}	21	52	F_{1g}	21	28414.822709	0.007	28428.601288	0.098
52	A_{2g}	3	52	A_{2u}	8	53	A_{2g}	8	28414.782793	0.030	28430.588626	0.142
52	A_{1g}	3	52	A_{1u}	7	53	A_{1g}	7	28412.701461	-0.048	28424.287451	-0.219
52	E_g	6	52	E_u	14	53	E_g	14	28414.783660	-0.008	28430.598035	0.162
52	F_{2g}	9	52	F_{2u}	22	53	F_{2g}	22	28414.783394	0.027	28430.594895	0.143
53	A_{2g}	3	53	A_{2u}	7	54	A_{2g}	7	28413.584326	-0.011	28429.109416	0.071
54	A_{2g}	5	53	A_{2u}	9	54	A_{2g}	9	28308.760991	0.017	28292.298002	-0.341
53	A_{1g}	2	53	A_{1u}	7	54	A_{1g}	7	28411.651546	0.039	28423.229146	-0.421
53	E_g	5	53	E_u	14	54	E_g	14	28411.730131	0.028	28423.709791	-0.394

<i>J</i>	G.S.		$\nu_3 = 1$			$\nu_3 = 2$			ν_{01} (GHz)	deviation (MHz)	ν_{12} (GHz)	deviation (MHz)
	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>J</i>	<i>C</i>	<i>n</i>				
53	E_g	6	53	E_u	15	54	E_g	15	28413.580281	-0.031	28429.075181	-0.007
53	F_{2g}	8	53	F_{2u}	21	54	F_{2g}	21	28413.581631	-0.028	28429.086751	0.061
53	F_{1g}	7	53	F_{1u}	20	54	F_{1g}	20	28411.706246	0.019	28423.574566	-0.415
53	F_{1g}	8	53	F_{1u}	21	54	F_{1g}	21	28412.573146	0.051	28426.129866	-0.132
54	E_g	5	54	E_u	14	55	E_g	14	28412.457901	-0.036	28428.011961	-0.123
54	F_{2g}	7	54	F_{2u}	20	55	F_{2g}	20	28411.568236	0.031	28425.521196	-0.247
54	F_{2g}	8	54	F_{2u}	21	55	F_{2g}	21	28412.452991	0.012	28427.976981	-0.078
54	F_{2g}	8	54	F_{2u}	21	55	F_{2g}	21	28412.452951	-0.028	28427.976921	-0.138
54	F_{2g}	9	54	F_{2u}	22	55	F_{2g}	22	28413.510846	0.023	28431.018066	0.136
54	F_{1g}	7	54	F_{1u}	21	55	F_{1g}	21	28411.530191	0.060	28425.304211	-0.271
54	F_{1g}	8	54	F_{1u}	22	55	F_{1g}	22	28413.508966	0.080	28431.001576	0.114
55	A_{2g}	3	55	A_{2u}	8	56	A_{2g}	8	28411.427711	-0.019	28427.420531	-0.124
55	E_g	5	55	E_u	14	56	E_g	14	28411.382366	0.049	28427.153176	-0.148
56	E_g	10	55	E_u	19	56	E_g	19	28303.850406	0.021	28294.570607	0.306
55	F_{2g}	6	55	F_{2u}	20	56	F_{2g}	20	28410.556775	0.031	28424.821293	-0.431
55	F_{2g}	7	55	F_{2u}	21	56	F_{2g}	21	28411.398231	0.068	28427.249331	-0.089
56	A_{2g}	2	56	A_{2u}	7	57	A_{2g}	7	28410.333089	0.018	28426.416570	-0.273
56	E_g	5	56	E_u	14	57	E_g	14	28410.459280	0.001	28427.073102	-0.205
56	F_{2g}	6	56	F_{2u}	20	57	F_{2g}	20	28409.819024	0.000	28425.343235	-0.378
56	F_{2g}	7	56	F_{2u}	21	57	F_{2g}	21	28410.422953	-0.008	28426.904042	-0.223
56	F_{2g}	8	56	F_{2u}	22	57	F_{2g}	22	28411.263361	-0.020	28429.139741	0.008
56	F_{1g}	7	56	F_{1u}	21	57	F_{1g}	21	28411.238916	-0.007	28428.989516	-0.071
57	A_{2g}	3	57	A_{2u}	7	58	A_{2g}	7	28409.661001	0.010	28427.389173	-0.041
57	A_{1g}	3	57	A_{1u}	8	58	A_{1g}	8	28411.090376	0.036	28430.751806	0.011
57	E_g	4	57	E_u	14	58	E_g	14	28409.443957	0.007	28426.502965	-0.130
57	E_g	5	57	E_u	15	58	E_g	15	28411.118296	0.006	28430.923046	0.147
58	E_g	2	57	E_u	28	58	E_g	22	28309.660211	0.015	28295.136032	0.134
57	F_{2g}	6	57	F_{2u}	20	58	F_{2g}	20	28409.523826	0.040	28426.801479	-0.122
57	F_{2g}	7	57	F_{2u}	21	58	F_{2g}	21	28410.205383	0.025	28428.501877	0.026
58	F_{2g}	3	57	F_{2u}	41	58	F_{2g}	32	28309.662191	0.008	28295.121352	0.124
57	F_{1g}	6	57	F_{1u}	20	58	F_{1g}	20	28409.104761	0.003	28425.855413	-0.249
57	F_{1g}	7	57	F_{1u}	21	58	F_{1g}	21	28410.264830	-0.005	28428.780047	0.038
57	F_{1g}	8	57	F_{1u}	22	58	F_{1g}	22	28411.109256	0.012	28430.869236	0.117
58	F_{1g}	3	57	F_{1u}	41	58	F_{1g}	32	28309.658166	0.010	28295.162177	-0.251
58	E_g	4	58	E_u	13	59	E_g	13	28408.808841	0.013	28427.373177	0.103
58	E_g	5	58	E_u	14	59	E_g	14	28410.028730	0.050	28430.251297	0.214
59	E_g	1	58	E_u	29	59	E_g	20	28308.999807	0.003	28294.357407	-0.056
58	F_{2g}	6	58	F_{2u}	20	59	F_{2g}	20	28408.726136	0.010	28427.135022	0.084
58	F_{2g}	7	58	F_{2u}	21	59	F_{2g}	21	28409.373975	0.008	28428.855478	0.236
58	F_{1g}	6	58	F_{1u}	21	59	F_{1g}	21	28409.217253	0.029	28428.147111	0.150
58	F_{1g}	7	58	F_{1u}	22	59	F_{1g}	22	28410.055125	0.026	28430.386813	0.266
59	A_{1g}	2	59	A_{1u}	7	60	A_{1g}	7	28408.945104	0.037	28429.603984	0.403
59	E_g	5	59	E_u	15	60	E_g	15	28409.137158	0.045	28430.460574	0.576
59	F_{1g}	7	59	F_{1u}	21	60	F_{1g}	21	28409.085943	0.026	28430.264931	0.539

**CONCLUSION
ET
PERSPECTIVES**

Les travaux décrits dans ce mémoire se situent dans le cadre de la spectroscopie rovibrationnelle à haute résolution par source laser infrarouge largement accordable.

L'originalité de ce spectromètre est basée sur l'exploitation de modulateurs électro-optiques d'amplitude en CdTe créant des bandes latérales de fréquence continûment accordable autour de chaque raie d'émission du laser à CO₂. Suivant la gamme de fréquence de modulation, deux modulateurs à structure guide d'onde sont utilisés. Le premier est un modulateur à guide creux métallique qui fonctionne entre 8 et 18 GHz et le second est à ligne micro-ruban et fonctionne entre 0 et 4 GHz. Les bandes latérales ainsi créées constituent des sources infrarouges secondaires d'excellente pureté spectrale et sont exploitées en spectroscopie de saturation et de double résonance infrarouge-infrarouge.

Dans ce travail, nous avons modifié en profondeur le dispositif antérieur dans le but de le rendre plus productif et plus simple à utiliser tout en augmentant sa gamme d'accord. Pour cela, nous avons mis en place une boucle de stabilisation de la fréquence du laser à CO₂ dont le discriminateur de fréquence est une résonance de saturation du CO₂ lui-même placé dans une cellule d'absorption chauffée. Ceci nous permet désormais de stabiliser le laser sur toutes ses raies d'émission à 9 et 10 μm . Nous avons également installé une nouvelle source micro-onde qui effectue rapidement de très larges excursions de fréquence. Pour exploiter les possibilités de cette source, nous avons remplacé la cavité Pérot-Fabry utilisée précédemment par une cellule d'absorption à onde progressive associée à un dispositif de filtrage de la porteuse et des deux bandes latérales. Ceci autorise l'étude de spectres d'absorption de molécules possédant un moment dipolaire relativement élevé mais en explorant de très grandes gammes de fréquence et en un temps relativement court. Enfin, dans le but de simplifier l'utilisation du spectromètre et d'accroître ses performances, nous avons développé un système informatique qui prend en charge le fonctionnement du synthétiseur hyperfréquence, l'acquisition et l'archivage des données et leur exploitation.

Les études spectroscopiques présentées font suite à des études antérieures menées au laboratoire et illustrent les caractéristiques générales et les performances du dispositif expérimental actuel.

L'étude menée sur l'éthylène a fourni des mesures de fréquence très précises de 200 raies d'absorption saturée de la bande ν_7 . Ces résultats ont permis une nouvelle détermination des paramètres de l'état fondamental ainsi qu'une analyse globale des niveaux d'énergie et font de cette molécule un très bon standard de fréquence.

Nous avons également profité de nos deux modulateurs électro-optiques pour étudier par double résonance infrarouge-infrarouge les bandes chaudes de l'hexafluorure de soufre difficilement identifiables par spectroscopie de saturation. Plusieurs centaines de raies de la bande chaude et de la bande froide ont été observées simultanément avec une résolution subdoppler. Ces résultats ont permis une meilleure connaissance du niveau $\nu_3=2$.

Il est possible de poursuivre le développement de ce spectromètre et des perfectionnements sont en cours de réalisation tels que :

- ⇒ la mise en place de cellules d'absorption plus longues ou multi-passages pour augmenter le contraste d'absorption,
- ⇒ l'utilisation de lasers isotopiques pour accroître la gamme d'accord en fréquence,
- ⇒ l'installation d'un dispositif de détection hétérodyne afin de supprimer la modulation de fréquence du laser,
- ⇒ motoriser les supports de réseau (éventuellement contrôlé par ordinateur) afin de changer de raie laser sans modification manuelle de l'alignement des optiques.

On souhaite aussi faire évoluer le spectromètre en l'adaptant à de nouvelles thématiques scientifiques. Citons, par exemple, l'exploration d'autres domaines de fréquence en double résonance grâce à l'utilisation de deux lasers différents (l'un de pompe et l'autre de sonde). De nouveaux champs d'application comme les études de relaxations moléculaires (formes de raies, mesures précises des décalages de fréquence...) pourront être abordés après avoir amélioré la pureté spectrale du laser en supprimant sa modulation de fréquence.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [Acef89] O. Acef,
Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1989)
- [Ainetschian93] A. Ainetschian, W. A. Kreiner, M. P. Coquard and M. Löete,
J. Mol. Spectrosc., **161**, 264-268 (1993)
- [Arndt65] R. Arndt,
J. Appl. Phys., **36**, 2522-24 (1965)
- [Autler55] S. H. Autler and C. H. Townes,
Phys. Rev., **100**, 703-722 (1955)
- [Avrillier78] S. Avrillier,
Thèse de Doctorat, Université de Paris XIII (1978)
- [Azizi93] M. Azizi
Thèse de Docteur ès Sciences Physiques, Université Mohamed Premier,
Faculté des Sciences D'Oujda (Maroc) (1993)
- [Bennett62] W. R. Bennett,
Jr. Phys. Rev., **126**, 580 (1962)
- [Bobin87] B. Bobin, Ch. J. Bordé, J. Bordé and Ch. Bréant,
J. Mol. Spectrosc., **121**, 91-127 (1987)
- [Bordé76] Ch. J. Bordé, J. L. Hall, C. V. Kunasz et D.G. Hummer,
Phys. Rev., **A14**, 236 (1976)
- [Bordé77] Ch.J. Bordé, S. Avrillier et M. Gorlicki
J. Phys., **L-249**, 38 (1977)
- [Bordé79] J. Bordé et Ch. J. Bordé,
J. Mol. Spectrosc., **78**, 353 (1979)
- [Boulet90] V. Boulet,
Rapport de stage ingénieur ISEN, Lille (1990)
- [Bruhat65] G. Bruhat,
« *Cours de physique générale : Optique* »,
Ed Masson, Paris, 280-281 (1965)
- [Chardonnet89] C. Chardonnet
Thèse de Doctorat d'Etat, Paris XIII (1989)

- [Chebotayev76] V. P. Chebotayev
« *High Resolution Laser Spectroscopy* », 201-251, Ed. K. Shimoda,
Springer Verlag, Berlin (1976)
- [Cheo94] P. K. Cheo,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **51**, 579-590 (1994)
- [Chevallier89] J. M. Chevallier,
Thèse de doctorat, Université de Lille I (1989)
- [Corcoran70] V. J. Corcoran, R. E. Cupp, J. J. Gallagher and W. T. Smith,
Appl. Phys. Lett., **16**, 316-318 (1970)
- [Cordonnier94] M. Cordonnier
Thèse de Doctorat, Université de Lille I (1994)
- [Cornet93] A. Cornet,
Rapport de DEA, Université de Lille I (1993)
- [Cox65] A. P. Cox, G. W. Flynn and E. B. Wilson, Jr.,
J. Chem. Phys., **42**, 3094 (1965)
- [Delacressonnière88] B. Delacressonnière,
Thèse de doctorat, Université de Lille I (1988)
- [Delsart78] C. Delsart and J. C. Keller
Le journal de physique, **Tome 29**, 350 (1978)
- [Demtröder96] W. Demtröder
« *Laser Spectroscopy* », Springer Verlag, Berlin (1996)
- [Durand95] P. E. Durand, G. Nogues, V. Bernard, A. Amy et C. Chardonnet
Ann. Phys. Fr., **20**, 601 (1995)
- [Durand97] P. E. Durand,
Thèse de Doctorat, Université de Paris XIII (1997)
- [Enke76] C. G. Enke and T. A. Nieman,
Anal. Chem., **48**, 705A (1976)
- [Fayt97] A. Fayt,
Communication personnelle.
- [Feher95] M. Feher and P. A. Martin,
Spectrochimica Acta., Part A, **51**, 1579-1599 (1995)

- [Feldman70] B. J. Feldman et M. S. Feld,
Phys. Rev. A **1**, 1375 (1970)
- [Glorieux72] P. Glorieux, J. Legrand, B. Macke and J. Messelyn,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **12**, 731 (1972)
- [Gupta79] C. C. Gupta, R. Garg, I. J. Bahl,
« *Microstrip lines and slotlines* », Ed. Artech (1979)
- [Hall76] J. L. Hall, Ch. J. Bordé et K. Vehara,
Phys. Rev. Lett., **37**, 1339 (1976)
- [Herlemont79a] F. Herlemont, M. Lyszyk et J. Lemaire,
J. Mol. Spectrosc., **77**, 69 (1979)
- [Herlemont79b] F. Herlemont, M. Lyszyk, J. Lemaire, C.H. Lambeau et A. Fayt,
J. Mol. Spectrosc., **74**, 400 (1979)
- [Herlemont82] F. Herlemont, J. Fleury, J. Lemaire and J. Demaison,
J. Chem. Phys., **76**, 4705 (1982)
- [Herlemont85] F. Herlemont,
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I (1985)
- [Herzberg] G. Herzberg,
« *Molecular Spectra and Molecular Structure* » Volume II
« *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* », Van Nostrand,
Princeton, New Jersey
- [Hollas87] J. M. Hollas
« *Modern Spectroscopy* », 34-35, John Wiley & Sons Ltd (1987)
- [Huisken87] F. Huisken and T. Pertsch,
J. Chem. Phys., **86** (1987)
- [Kalbe95] Gustav Kalbe,
Thèse de Doctorat en Sciences, Université Catholique de Louvain (1995)
- [Kaminow74] I. P. Kaminow,
« *An introduction to electrooptique devices* », Academic Press (1974)
- [Kim80] K. Kim, R.S. Mc Dowell and W. T. King,
J. Chem. Phys., **73**, 36 (1980)
- [Lamb64] W. E. Lamb, Jr.
Phys. Rev. **134**, 1429 (1964)

- [Lee67] P. M. Lee and M.C. Skolnick,
Appl. Phys., **10**, 303 (1967)
- [Lee86] K. Lee, R. H. Schwendeman and G. Magerl,
J. Mol. Spectrosc., **117**, 416-434 (1986)
- [Legrand89] J. Legrand, B. Delacressonniere, J.M. Chevalier, and P. Glorieux,
J. Opt. Soc. Am, B, **6**, 283 (1989)
- [Legrand95] J. Legrand, M. Azizi, F. Herlemont and A. Fayt
J. Mol. Spectrosc., **171**, 13-21 (1995)
- [Lemaire76] J. Lemaire, F. Herlemont and J. Thibault
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **16**, 677-682 (1976)
- [Letokhov76] V. S. Letokhov,
« *High Resolution Laser Spectroscopy* », 101, Ed. K. Shimoda, Springer
Verlag, Berlin.
- [Lyszyk78] M. Lyszyk,
Thèse de 3ème cycle, Université de Lille I (1978)
- [Magerl82] G. Magerl, W. Schupita and E. Bonek,
IEEE J. Quantum Electron., **18**, 1214 (1982)
- [Maki94] A. G. Maki, Che-Chung Chou, K. M. Evenson, L. R. Zink and Jow-Tsong
Shy
J. Mol. Spectrosc., **167**, 211-224 (1994)
- [Maki96] A. Maki, W. Quapp, S. Klee, G. Ch. Mellau and S. Albert
J. Mol. Spectrosc. , **180**, 323-336 (1996)
- [Manneville90] F. Manneville, J. Esquieu,
« *Systèmes bouclés linéaires, de communication et de filtrage* »,
Ed. Dunod (1990)
- [Mantz95] A. W. Mantz,
Spectrochimica Acta., Part A, **51**, 2211-2236 (1995)
- [Martinez94] R. Z. Martinez, D. Bermejo, J. Santos, and P. Cancio,
J. Mol. Spectrosc., **168**, 343-349 (1994)
- [Namba61] C. S. Namba,
J. Opt. Soc. Am., **51**, 16 (1961)

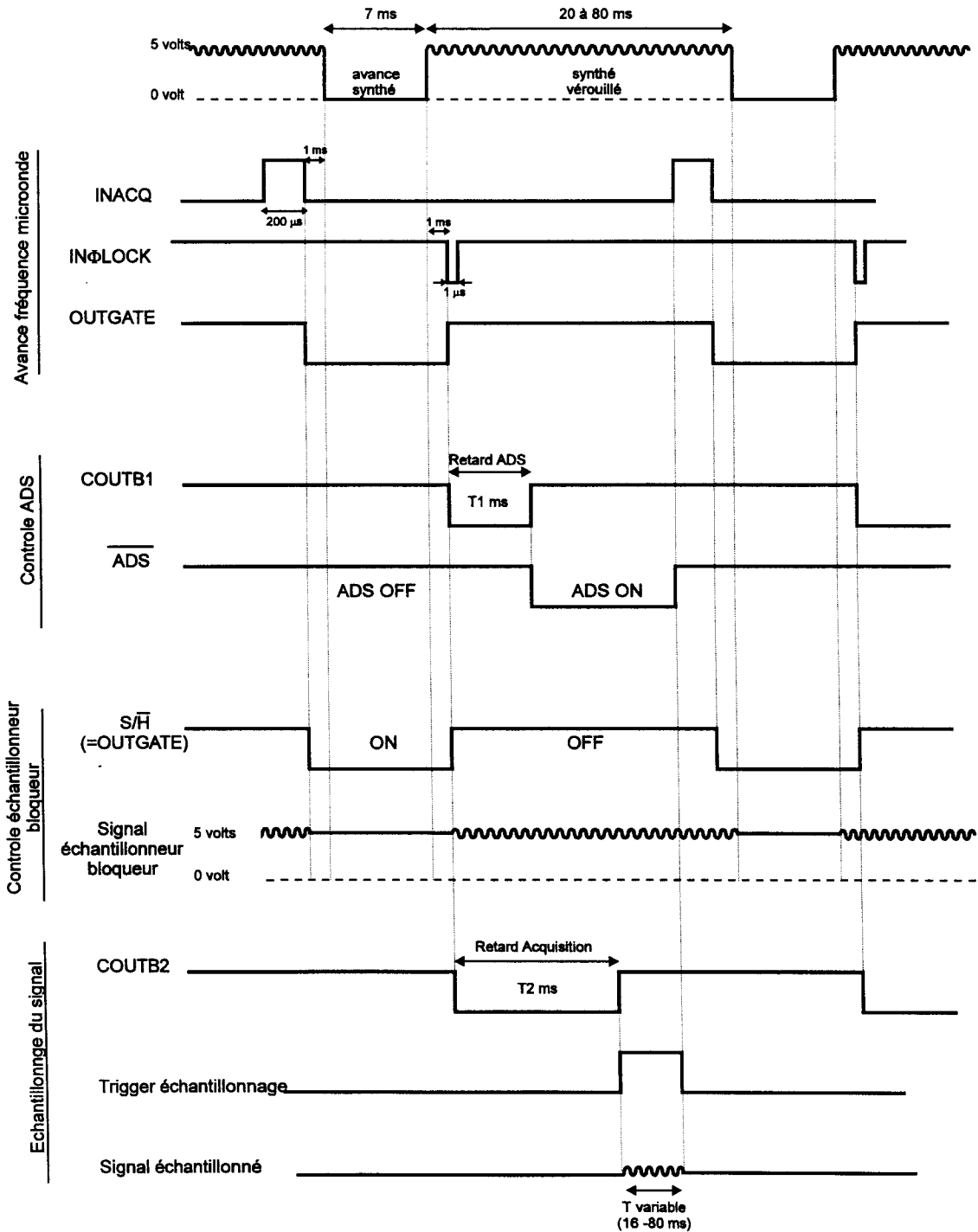
- [Nye61] J. F. Nye,
« *Propriétés physiques des cristaux* », Dunod (1961)
- [Pfister93] O. Pfister, F. Guernet, G. Charton, Ch. Chardonnet, F. Herlemont
and J. Legrand
J. Opt. Soc. Am.B, **10**, 1521-1525 (1993)
- [Platz68] P. Platz,
Phys. Lett., **27A**, 714 (1968)
- [Pracna97] P. Pracna, K. Sarka, J. Demaison, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal,
H. Fichoux, D. Papousek, M. Paplewski, and H. Bürger,
J. Mol. Spectrosc., **184**, 93-105 (1997)
- [Salomon79] C. Salomon
Thèse d'état, Université de Paris XIII (1984)
- [Santos92] J. Santos, P. Cancio, J. L. Domenech, J. Rodriguez and D. Bermejo,
Laser Chem., **12**, 53-63 (1992)
- [Shimoda76] K. Shimoda,
« *High Resolution Laser Spectroscopy* », 96-103, Ed. K. Shimoda,
Springer Verlag, Berlin (1976)
- [Song91] Q. Song and R. H. Schwendeman,
J. Mol. Spectrosc., **149**, 356-374 (1991)
- [Stenholm69] S. Stenholm et W. E. Lamb Jr
Phys. Rev., **181**, 618 (1969)
- [Takami76] M. Takami,
Japan. J. Appl. Phys., **11**, 1648 (1972).
- [Tejwani78] D. T. Tejwani and E. S. Yeung
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **20**, 499 (1978)
- [Thomas77] J. E. Thomas, M.J. Kelly, J.P. Monchalin, N.A. Kurnit et A. Javan,
Phys Rev., **A15**, 2356 (1977)
- [Townes75] C. H. Townes and A. L. Schalow,
« *Microwave Spectroscopy* », Dover Publication, Inc, New York (1975)
- [Varanasi92] P. Varanasi, A. Gopalan and J. F. Brannon JR,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **48**, No.2, 141-145 (1992)

- [Witte-man86] W. J. Witte-man,
« *The CO₂ laser* », Springer Verlag (1986)
- [Yamashita74] E. Yamashita, K. Atsuki, T. Akamatsu,
IEEE Trans. Microwave Theory Tech. (April 1974)
- [Yariv91] A. Yariv,
« *Optical Electronics* », fourth edition, Saunders College Publishing
(1991)

ANNEXE

Chronogramme général

Nous présentons sur la figure suivante le chronogramme des différents signaux logiques utilisés lors de la procédure d'avance de fréquence et d'échantillonnage.



Echantillonneur bloqueur.

Nous donnons ci dessous, le schéma électronique de l'échantillonneur bloqueur qui a été construit au laboratoire. La commande d'échantillonnage est effectuée par la porte 'OUTGATE'.

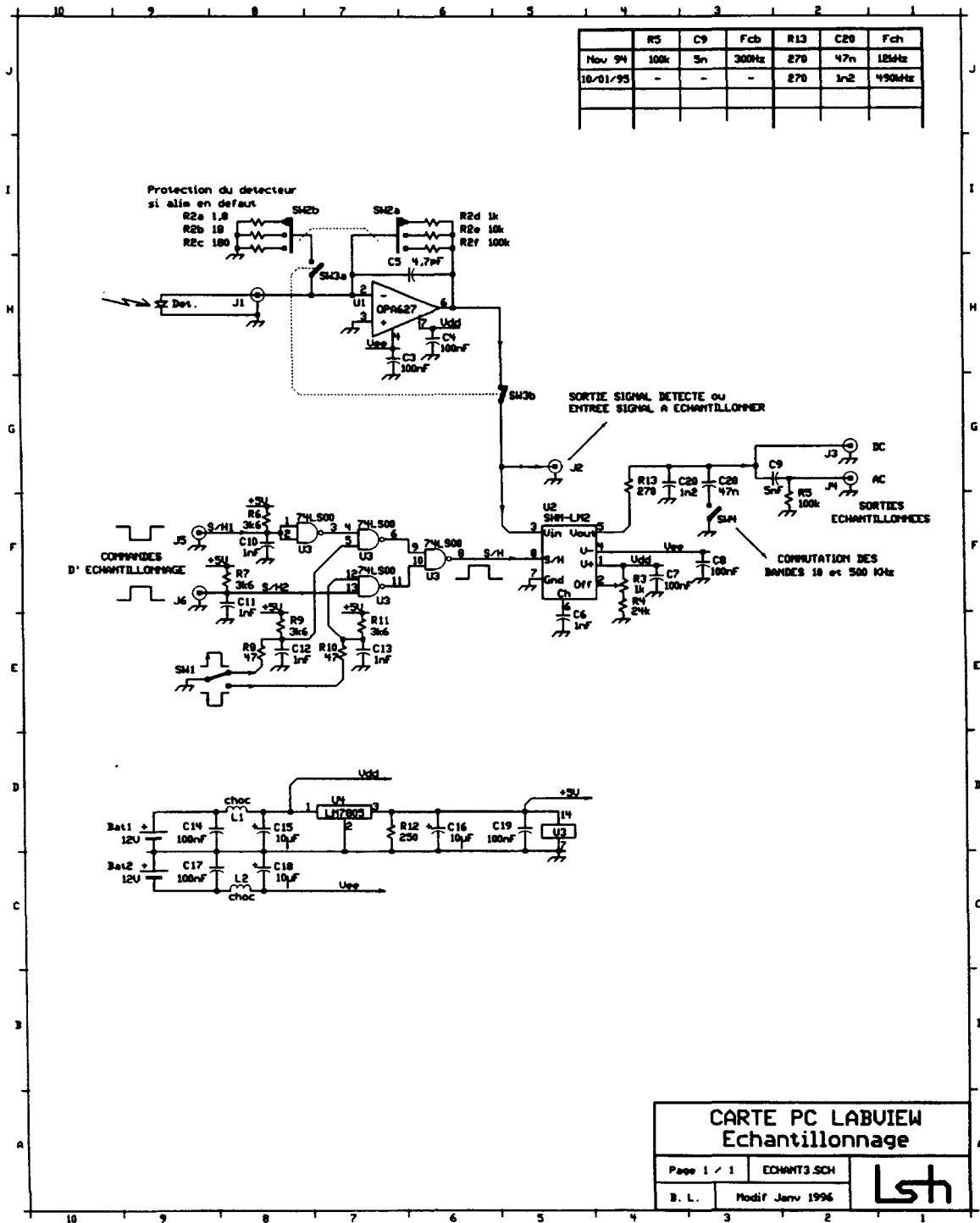
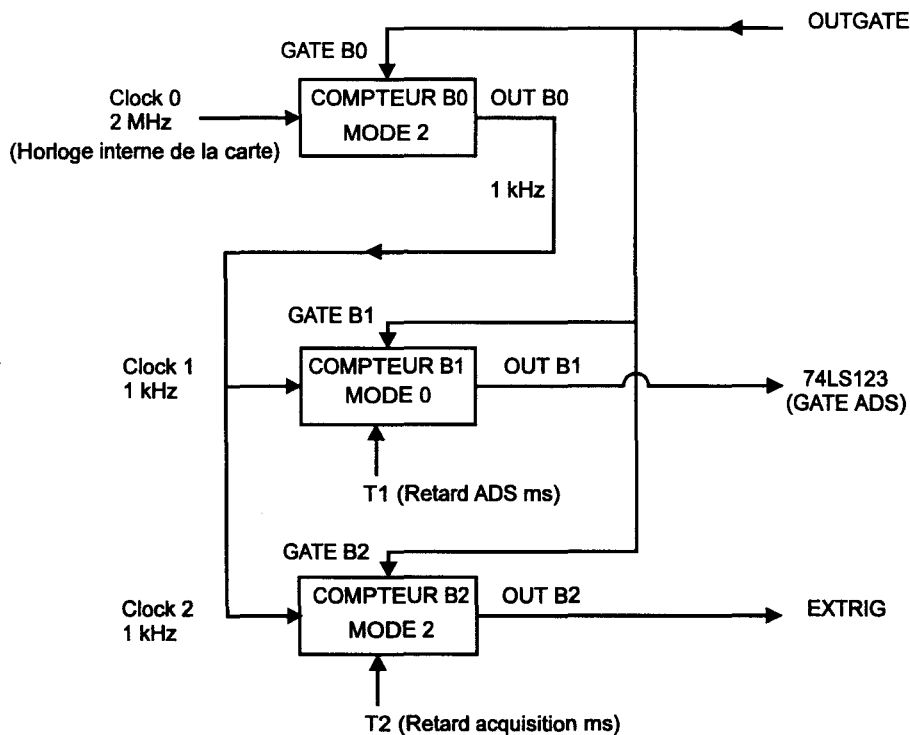


Schéma du câblage des trois compteurs programmables

Pour retarder l'activation de la détection synchrone et l'échantillonnage du signal, nous utilisons les trois compteurs programmables disponible sur la carte d'entrée sortie Lab PC+ et dont le câblage est donné ci-dessous.



Ces trois compteurs sont activés lorsque la porte 'OUTGATE' est à l'état logique 1.

Le compteur B0 est utilisé comme diviseur de fréquence (mode 2 '*Rate Generator*') afin de réduire la fréquence de l'horloge primaire de la carte de 2 MHz à 1 kHz. On obtient ainsi une référence de temps de 1 ms qui est câblée sur les entrées horloges des deux autres compteurs.

Le compteur B1 est programmé en mode 0 ('*Terminal Count*') pour retardé de T1 ms l'activation des circuits d'entrée de la détection synchrone.

Le compteur B2 est programmé en mode diviseur de fréquence (mode 2) pour déclencher l'échantillonnage avec un retard variable de T2 ms. Le mode de fonctionnement choisi pour ce compteur permet d'obtenir une impulsion de 'Trigger' toutes les T2 ms ce qui évite le blocage général du système. En effet, si une interruption (mouvement de la souris,

action sur une fenêtre de Windows, 'swap' sur le disque dur, rafraîchissement de l'écran...) se produit, le fonctionnement du programme d'acquisition peut être temporairement stoppé ou ralenti pendant une durée pouvant atteindre plusieurs ms. Le processus de programmation et de réinitialisation de la carte E/S, qui dure entre 5 et 7 ms et qui est effectué à chaque pas d'avance de fréquence, peut donc ne pas être terminé au moment où est générée l'impulsion de 'Trigger' du compteur B2 déclenchant l'échantillonnage. Si c'est le cas, ce compteur générera de nouvelles impulsions qui permettront la poursuite de la procédure d'acquisition.

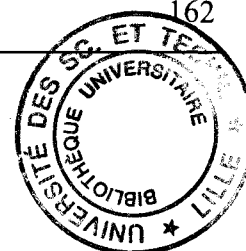


Schéma du boîtier de contrôle externe

Le boîtier de contrôle a été construit dans le but de simplifier les connexions entre les différents éléments du dispositif (carte E/S, synthétiseur, ADS). Par ailleurs, des circuits logiques ont été implantés dans ce boîtier pour créer certains des signaux logiques utilisés.

