

the 90 000 493

50376-

1997-

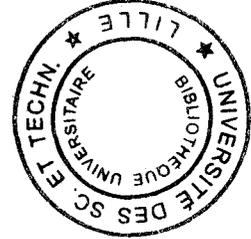
497

N° d'ordre :

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNOLOGIES DE LILLE



*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

*dans la spécialité*

"LASERS, MOLECULES et RAYONNEMENT  
ATMOSPHERIQUE"

par

**Fabrice RAYNAUD**

**PERFECTIONNEMENTS D'UN SPECTROMETRE  
INFRAROUGE A DIODE LASER :  
ANALYSE DE LA BANDE  $\nu_{16}$  DU 1-1 DIFLUOROETHANE  
EN JET SUPERSONIQUE**

soutenue le XX Juin 1997 devant la commission d'examen

Président :

Rapporteurs :

Examineurs :

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
I] SPECTROMETRE À DIODE LASER STABILISÉE EN FRÉQUENCE.....	3
I-0) Choix d'un spectromètre à diode laser infrarouge .....	5
I-0-1) Spectromètres existants .....	5
I-0-2) Notre choix.....	6
I-1) Description du spectromètre .....	7
I-1-1) Diodes laser .....	7
a) Principe de fonctionnement .....	9
b) le système de refroidissement.....	11
c) accordabilité de la fréquence de la diode.....	11
I-1-2) Dispositif optique et monochromateur .....	13
a) le monochromateur.....	13
b) présentation des différentes voies de mesure .....	15
c) Etalon de Pérot-Fabry.....	17
I-1-3) Détection et acquisition des signaux d'absorption .....	23
a) Détection et amplification.....	23
b) acquisition et traitement des données .....	26
I-2) Stabilisation en fréquence de la source laser.....	29
I-2-1) Instabilités du laser .....	29
I-2-2) Solutions proposées.....	31
a) Méthode passive.....	31
b) Méthode active.....	31
I-2-3) Principe de stabilisation et dispositif expérimental.....	32
a) boucle d'asservissement et signal d'erreur .....	32
b) modulation de la cavité optique de Pérot-Fabry .....	36
c) balayage en fréquence du spectromètre stabilisé.....	39
I-2-4) Caractérisation de la stabilisation .....	40
a) études temporelle et spectrale du bruit sur flan de raies.....	40
b) mesure du bruit basse fréquence sur le sommet d'une raie....	43
c) stabilité de la cavité optique .....	45
d) battement hétérodyne avec un laser CO2 .....	47
e) Discussion et conclusion .....	49

I-3) Application de la stabilisation des diodes à la mesure de déplacements de fréquence de raies induits par pression .....	51
--	----

## II] TECHNIQUES DE DETECTION D'ABSORPTION MOLECULAIRE EN JET SUPERSONIQUE..... 67

### II-1) Présentation théorique du jet libre..... 70

II-1-1) Détente isentropique.....	71
a) Généralités :.....	71
b) Hypothèses :.....	71
c) Equations du mouvement :.....	71
d) Vitesse hydrodynamique U et nombre de Mach : .....	72

II-1-2) Structure du jet libre supersonique .....	75
a) Evolution de la température de translation Tt et de la densité moléculaire n le long du jet.....	75
b) Description du jet libre.....	76

II-1-3) Absorption en jet supersonique .....	78
--	----

II-1-4) Température de rotation.....	80
--------------------------------------	----

II-1-5) Effet du gaz porteur sur la température de rotation .....	82
---	----

II-1-6) Cas du jet planaire .....	82
-----------------------------------	----

### II-2) Dispositif expérimental..... 85

II-2-1) La chambre d'expansion.....	85
-------------------------------------	----

II-2-2) Système d'injection.....	85
a) Le réservoir .....	85
b) Injection .....	86
c) Tuyère .....	86

II-2-3) Dispositif optique.....	89
---------------------------------	----

### II-3) Techniques de détection en jet supersonique ..... 89 |

II-3-1) Présentation des techniques proposées.....	89
--	----

II-3-2) Technique de la lame vibrante.....	92
a) Sélection de classes de vitesse dans un jet.....	92
b) Création d'un "dip" dans le profil d'absorption en jet.....	94
c) Analyse de la largeur du "dip" .....	96
d) Technique de modulation de fréquence du "dip" .....	100
d) Discussion et conclusion .....	103

II-3-3) Technique de déflexion du faisceau laser .....	105
a) Principe de modulation et dispositif expérimental .....	106
b) Démonstration de la technique.....	109
c) Calculs des températures de rotation .....	111
d) Discussion et comparaisons avec les autres techniques proposées.....	112
III] ETUDE DE LA BANDE $\nu_{16}$ DU 1,1 DIFLUOROETHANE .....	113
III-1) Présentation du 1,1 difluoroéthane .....	116
III-1-1) Constantes rotationnelles de l'état fondamental .....	116
III-1-2) Structure vibrationnelle .....	119
III-2) Etude de la bande $\nu_{16}$ du 1,1 difluoroéthane .....	121
III-2-1) Etudes préliminaires et prévisions .....	121
a) Description de la vibration.....	121
b) Influence de la rotation interne.....	122
c) Spectre théorique .....	122
III-2-3) Dispositif expérimental et traitements des données .....	130
a) Dispositif expérimental .....	130
b) Dépouillement des spectres et traitements des données.....	132
III-2-3) Identification du spectre.....	133
a) Présentation du spectre .....	133
b) Intérêt du refroidissement rotationnel.....	133
c) Détermination du centre de bande .....	136
c) Détermination des constantes moléculaires.....	138
III-3) Conclusion et discussion.....	140
CONCLUSION.....	147



## **INTRODUCTION**

Les observations atmosphériques et astronomiques complétées par des études spectroscopiques réalisées en laboratoires ont conduit, à nos jours, à l'identification d'une grande partie des molécules constituant les atmosphères planétaires et cométaires de notre système solaire. Ainsi, plusieurs auteurs ont pu répertorier les principaux composants des atmosphères de Jupiter, Mars, Vénus, Saturne et des satellites de planètes géantes (Io, Titan).

Ces dix dernières années l'analyse de notre atmosphère a suscité un vif intérêt auprès des spectroscopistes, notamment en ce qui concerne la surveillance de l'environnement : contrôles de l'ozone stratosphérique, du méthane et des gaz à effet de serre, recherche de substitut pour les chlorofluorocarbones, et analyse de molécules présentes actuellement en quantité non significative dans l'atmosphère mais qu'il sera utile de surveiller dans un proche avenir.

Parmi les études menées en laboratoires, nous distinguons la spectroscopie de "position" et les études de profils d'absorption. La première permet d'une part l'interprétation et l'identification des spectres provenant des observations, et d'autre part une meilleure compréhension des processus physico-chimiques intervenant dans ces atmosphères grâce aux études de molécules réactives. De nos jours ces études s'orientent essentiellement vers les composés "lourds" dont les spectres sont souvent denses (utilisation de jets supersoniques) et les molécules de courte durée de vie difficilement productibles en laboratoire (décharge électrique, décharge haute fréquence, photolyse laser...). De plus la caractérisation de molécules réactives est une étape indispensable au développement d'études de cinétique chimique. Outre l'intérêt théorique, les analyses de profils de raies permettent d'évaluer les concentrations moléculaires des atmosphères.

Dans le domaine de l'infrarouge, le développement de télescopes sensibles et possédant un grand pouvoir de résolution a contribué, ces dix dernières années, à l'essor des observations infrarouges notamment dans la "fenêtre atmosphérique" située entre 7 et 13  $\mu\text{m}$ . Parallèlement à ces techniques se sont développés des spectromètres fonctionnant autour de différentes sources infrarouges. Parmi ces dernières, les lasers à diode, permettant des études fines et en temps réel des transitions moléculaires, ont connu d'importantes améliorations tant sur le plan de leur couverture spectrale que sur celui de la qualité d'émission. L'apparition des diodes fonctionnant à des températures supérieures à celle de l'azote liquide a largement contribué à ces améliorations. Cependant la gamme spectrale de ces dernières ne descend pas en dessous de 11,5  $\mu\text{m}$  et beaucoup d'utilisateurs travaillent avec des diodes refroidies à la température de

l'hélium liquide. Les chocs du piston de refoiissement dégradant, dans ce cas, la qualité de l'émission des diodes, cette dernière est souvent stabilisée sur la fréquence du sommet d'un pic de référence (raie d'absorption, pic de transmission d'un interféromètre). La stabilité ainsi obtenue permet d'effectuer des études fines de formes de raies (élargissement collisionnel, intensités) et de mesurer les déplacements de fréquence des transitions induits par pression. Ces différentes études permettent de mieux caractériser la relaxation collisionnelle des molécules.

Le travail de thèse présenté dans ce rapport est consacré au développement d'un spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence en vue d'effectuer des études de déplacements de fréquences induits par pression ainsi que des analyses de spectres infrarouges de molécules refroidies en jet supersonique.

La première partie, qui a été commencée lors de mon stage de DEA [RAY 92], se rapportera à la description et à la caractérisation d'une technique originale d'asservissement de la fréquence du laser à diode. Cette étude a été poursuivie durant ma thèse parallèlement à celle réalisée par A. Babay dont les résultats sont présentés dans son mémoire de thèse [BAB 97]. Le système de stabilisation de la fréquence d'émission des diodes nous a permis de mettre au point une nouvelle technique sensible de mesure de déplacements de fréquence de raies. Nous présenterons cette technique comme une application intéressante de l'asservissement des diodes.

Dans le second chapitre nous rappellerons dans un premier temps les principes et les caractéristiques de notre jet supersonique. Ensuite, après avoir évalué les différentes causes de dégradation de la sensibilité de la détection en jet moléculaire, nous aborderons la présentation et la caractérisation de deux techniques originales et sensibles de détection de signaux d'absorption en jet supersonique, la première utilisant une lame vibrante et le deuxième balayant le jet grâce à un déflecteur galvanométrique.

Enfin, le troisième chapitre sera consacré à l'étude de la bande de vibration  $\nu_{16}=1$  du 1-1 difluorocarbène en jet moléculaire. L'interprétation du spectre a permis la détermination des constantes moléculaires de l'état de vibration  $V_{16}=1$ .

# CHAPITRE I



## **I] SPECTROMETRE À DIODE LASER STABILISÉE EN FRÉQUENCE**

La sensibilité et la résolution des spectres obtenus par spectroscopie à diode laser sont sensiblement dégradées par des instabilités de la fréquence de l'émission laser. Ces dernières, essentiellement dues aux chocs répétés créés par le système de refroidissement des diodes se manifestent par des excursions en fréquences au rythme du piston. Par ailleurs, l'environnement électromagnétique du laboratoire peut provoquer des dérives lentes de la longueur d'onde de l'émission. Dans le but de faire de la spectroscopie infrarouge à haute résolution de molécules en jet supersonique, nous avons développé un spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence. Après une brève description du spectromètre et du principe de fonctionnement des diodes laser, nous présenterons une méthode originale de stabilisation de la fréquence et nous caractériserons les performances du spectromètre par une étude détaillée du bruit. Enfin, une application de la stabilisation des diodes à l'étude de déplacements de fréquence induits par pression sera développée.

### **I-0) Choix d'un spectromètre à diode laser infrarouge**

#### **I-0-1) Spectromètres existants**

La spectroscopie moléculaire à haute résolution en infrarouge (IR) nécessite une résolution spectrale de la source au moins égale à  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une émission continûment accordable.

Les spectromètres à transformée de Fourier permettent de couvrir continûment une grande gamme spectrale (du millimétrique à l'ultraviolet) avec une résolution pouvant atteindre quelques  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  pour les appareils commerciaux. L'enregistrement des spectres se fait systématiquement sur toute la gamme de couverture du spectromètre. Les enregistrements couvrent une large gamme de fréquence (alors qu'une bande de vibration s'étale typiquement sur une centaine de  $\text{cm}^{-1}$ ), cela permet de faire une étude complète des bandes vibrationnelles

d'une molécule mais entraîne pour des études à haute résolution de longs temps d'acquisitions peu compatibles avec l'utilisation d'un jet supersonique dont le débit de molécules est très important.

Les lasers à différences de fréquences sont des sources intéressantes pour la spectroscopie infrarouge du fait de leur grande accordabilité sur un domaine spectral allant de  $2000\text{ cm}^{-1}$  à  $5000\text{ cm}^{-1}$  (complémentaire de celui des diodes). Leur pureté spectrale, de l'ordre de 4MHz, permet l'étude de spectres en résolution sub-Doppler [MER 89].

La gamme comprise entre 9 et 11  $\mu\text{m}$  est accessible de manière discontinue grâce aux lasers  $\text{CO}_2$  à bandes latérales (environ 70% de couverture). En effet, dans cette région, les raies d'émission du  $\text{CO}_2$  sont typiquement espacées de 50 GHz, alors que la plage d'accordabilité des bandes latérales radiofréquence du laser est actuellement de l'ordre de 18 GHz de part et d'autre de chaque raie [RUS 97]. La très grande finesse ( $\approx 1\text{ kHz}$ ) d'émission de ces lasers permet l'étude hyperfine de raies d'absorption par spectroscopie sub-Doppler [LEG 95].

### **I-0-2) Notre choix**

En vue de faire de la spectroscopie à haute résolution sur une gamme comprise entre 700 et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , le laboratoire s'est équipé d'un spectromètre à diode laser. L'ensemble des diodes actuellement disponibles au laboratoire permet de couvrir de manière quasi-continue cette région spectrale. Leur commodité d'utilisation, leur grande accordabilité en fréquence ainsi que leur résolution spectrale en font un outil intéressant pour la spectroscopie moléculaire en jet supersonique.

Le spectromètre utilisé au laboratoire pour l'étude de spectres rovibrationnels se compose des parties suivantes (Figure I1) :

- La source laser (diode laser multimode refroidie à la température de 10 à 70 K).
- Le monochromateur séparant les modes du laser
- Une voie de mesure contenant l'échantillon à étudier (en cellule ou en jet moléculaire).
- Une voie de calibration absolue contenant un gaz de référence de spectre connu.
- Une voie de calibration relative (étalon de Pérot-Fabry).

Lorsque les instabilités du laser sont trop importantes ou lors d'études fines de profils de raies une voie de stabilisation de la fréquence du laser est ajoutée au dispositif expérimental. Cette voie servira à fournir un signal de correction permettant de fermer la boucle d'asservissement de la fréquence du laser.

Ces différentes parties ainsi que les principes de mesure de spectres et de stabilisation de la fréquence d'émission de la diode seront décrits dans les paragraphes qui vont suivre.

## **I-1) Description du spectromètre**

### **I-1-1) Diodes laser**

Rappelons brièvement que les premières émissions stimulées dans des semi-conducteurs ont été obtenues dans le début des années 1960 par Hall [HAL 62], et Nathan [NAT 62] à l'aide d'un cristal d'Arséniure de Gallium plongé dans un bain d'azote liquide. La fréquence du rayonnement ainsi obtenue était de  $0,84 \mu\text{m}$  ( $11900 \text{ cm}^{-1}$ ). Par la suite, l'utilisation de composés ternaires à base de sels de plombs a permis d'atteindre la gamme comprise entre  $9,4$  et  $13,7 \mu\text{m}$  [BUT 66] en travaillant à des températures allant de  $12$  à  $77 \text{ K}$ .

En 1970, Hinkley et collaborateurs [HIN 70] développèrent une technique permettant le balayage continu en fréquence de ces diodes, en faisant varier leur courant de polarisation. Cela permit l'application de ces diodes laser à l'étude, en haute résolution, de spectres infrarouges. La gamme actuellement couverte par les diodes laser s'est étendue de  $3$  à  $30 \mu\text{m}$  et, depuis les années 80, des diodes à base de composés quaternaires  $(\text{PbEuTeSe})_x$ , utilisables dans un cryostat à azote liquide, fonctionnent à des températures allant jusqu'à  $147 \text{ K}$  [PAR 83], [PAR 84].

Ces quinze dernières années, les diodes laser ont contribué à de multiples applications dans le domaine de la physico-chimie moléculaire [MAN 95]. Notons parmi celles-ci : le contrôle de gaz polluants dans l'atmosphère [FEH 95], la détection d'isotopes rares [LAB 81], les études de structures de radicaux libres [HIR 85] et d'ions moléculaires [DAV 85] ainsi que des études cinétiques de radicaux [FEH 93].

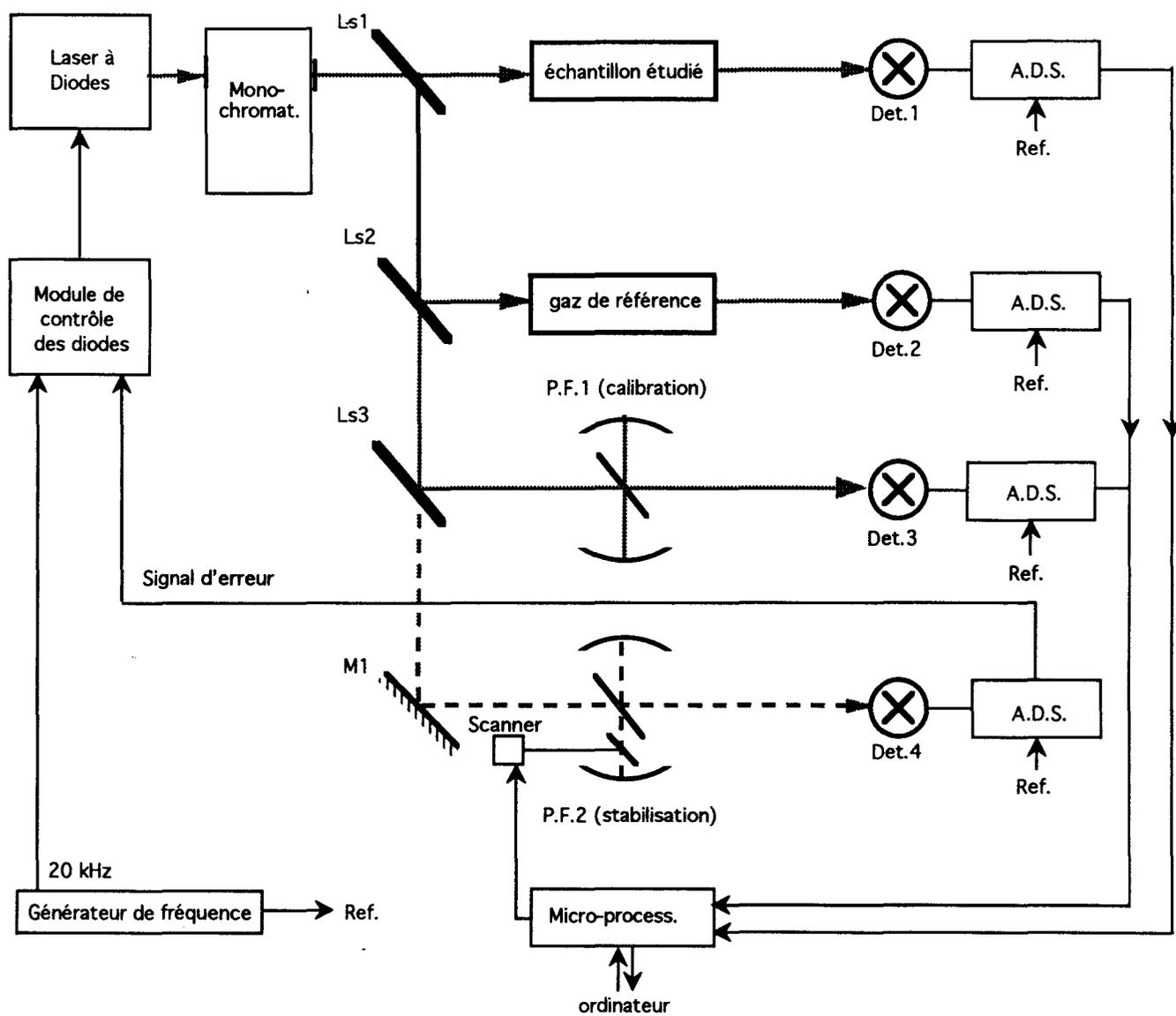


Figure 11 : Principe du spectromètre à diode laser stabilisé en fréquence

### a) Principe de fonctionnement

Les principes des lasers à semi-conducteurs se différencient peu de ceux des lasers moléculaires. Notons simplement que, d'une part, les niveaux discrets des atomes ou des molécules sont ici remplacés par des bandes larges et continues (bandes de valence et de conduction) et que, d'autre part, les lois statistiques s'appliquant aux électrons sont celles de Fermi-Dirac et non plus celles de Boltzmann comme pour les molécules.

Une diode laser est constituée d'un cristal contenant une zone dopée "p" au voisinage d'une zone dopée "n" formant ainsi une jonction p-n. Le niveau de Fermi des électrons se situe ainsi dans la bande de valence du côté "p" et dans la bande de conduction du côté "n" (schéma I2).

Le pompage des niveaux de Fermi est produit par le passage à travers la diode d'un courant de polarisation réalisant l'inversion de population (voir schéma I3). Cette dernière provoque une émission spontanée de lumière dont la longueur d'onde centrale est fonction de la largeur de la bande interdite ainsi qu'une émission stimulée. En introduisant la jonction p-n dans une cavité résonnante, il est possible d'obtenir (au delà du courant seuil) un gain supérieur aux pertes optiques. Cette cavité résonnante est constituée par les deux faces de cristal taillées selon les plans de clivage du semi-conducteur.

Les seuils de courant se situent habituellement entre 100 et 500 mA. Les diodes utilisées aux laboratoires étant pour la majorité multimodes, l'émission laser se présente sous la forme d'une succession de modes dont la séparation (environ  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) est obtenue par la relation suivante :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2nL \left[ 1 + \frac{\nu}{n} \left( \frac{dn}{d\nu} \right) \right]}$$

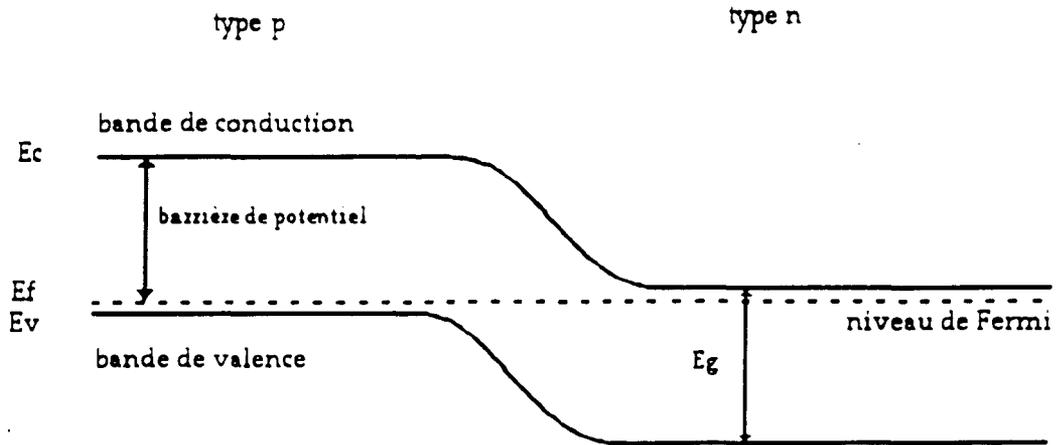
où  $\nu$  = fréquence d'émission en  $\text{cm}^{-1}$

$n$  = indice de réfraction du milieu

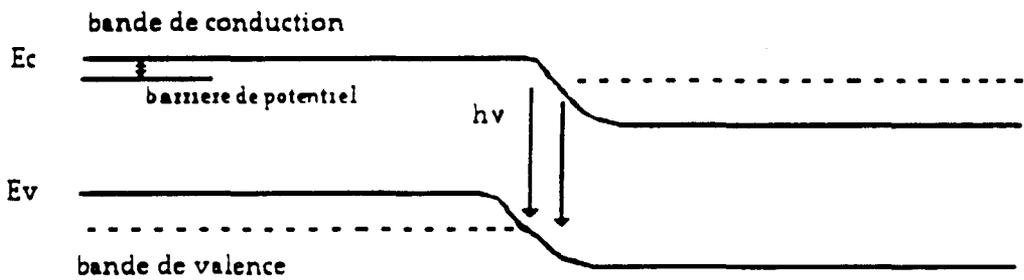
$L$  = longueur de la cavité

Les puissances obtenues par ces diodes sur tous les modes sont typiquement de quelques mW pour des longueurs d'ondes de 3 à  $8 \mu\text{m}$  et de quelques centaines de  $\mu\text{W}$  pour des longueurs d'ondes plus élevées.

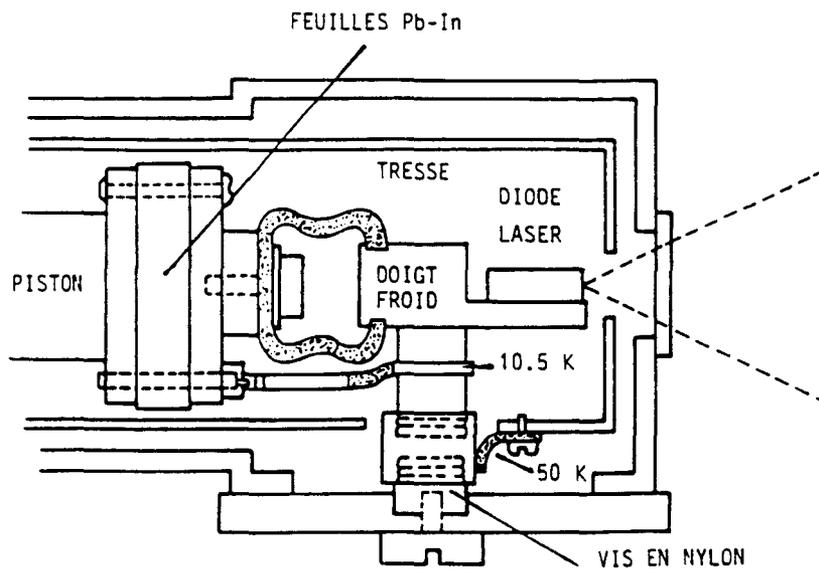
La largeur de la bande interdite dépendant principalement de la température de fonctionnement de la diode ainsi que du courant de polarisation injecté dans celle-ci, nous accordons la fréquence d'émission de la diode en ajustant ces paramètres.



**Schéma I2 :** Comportement d'une jonction p-n légèrement dopée à l'équilibre



**Schéma I3 :** Comportement d'une jonction p-n polarisée positivement



**Figure I4 :** Coupe schématique de la tête froide

## b) le système de refroidissement

Les premières diodes travaillant entre 12 et 77 K étaient refroidies dans un dewar à hélium liquide [BUT 66]. Cette méthode imposait alors des cycles fréquents où la diode passait de la température ambiante à la température de fonctionnement et pouvait changer ainsi les caractéristiques de la diode ou voire même la détruire. Un refroidissement permanent a pu être obtenu grâce au développement de cryogénérateurs à hélium gazeux. Un tel appareil permettant un contrôle précis de la température de la diode sur un grand intervalle permet de stabiliser la température de la diode sur une gamme comprise entre 12 K et 77 K. Ce système de refroidissement est composé d'un compresseur à hélium relié à la tête froide. Dans cette dernière, quatre diodes laser sont montées sur un doigt froid qui est refroidi grâce à une double détente. L'hélium comprimé à 17,5 bars est, dans un premier temps, refroidi à 80 K lors de la première détente, puis à 10 K, lors de la seconde.

Cependant, les chocs répétés du piston induisent des vibrations sur les diodes causant de fortes excursions en fréquence de l'émission du laser pouvant atteindre plusieurs GHz. Jennings et coll. [JEN 77a] ont donc proposé un système d'isolation mécanique du doigt froid. Ce dernier n'est plus monté directement sur l'enceinte de refroidissement et le contact thermique est effectué grâce à une tresse de cuivre souple. Les lasers commercialisés par Spectra Physics (nouvellement Laser Photonics) s'inspirent de cette modification avec de légères variantes selon les versions. Dans chacune d'elles, le support des diodes est rigidement fixé sur le socle métallique supportant l'ensemble de l'enceinte de refroidissement, le nombre de points de fixation variant de 1 à 3. Le schéma de la tête froide dont nous disposons au laboratoire est présenté en figure I4.

Malgré cette amélioration mécanique, il subsiste encore des instabilités de fréquence, dues aux chocs du piston, pouvant atteindre dans le pire des cas quelques centaines de MHz. Nous montrerons dans la partie I-2 de ce chapitre que ces instabilités peuvent être réduites grâce à un système de stabilisation en fréquence des diodes.

## c) accordabilité de la fréquence de la diode

L'émission de ces diodes laser peut être contrôlée par la proportion des composés ternaires ou quaternaires de sels de plomb lors de la fabrication. Mais le point important est la possibilité d'accord en fréquence pendant le fonctionnement en faisant varier des paramètres dont dépendent le gap (i.e. la largeur de la bande interdite) et l'indice de réfraction.

La fréquence de l'émission varie en fonction de la pression appliquée sur le cristal et du champ magnétique, il est plus simple de l'accorder avec la température. Cette dernière méthode permet de fixer grossièrement la fréquence émise. L'accord fin en fréquence est réalisé en balayant le courant de polarisation, ce qui modifie la puissance dissipée par effet Joule, ainsi que la puissance injectée et, par conséquent, la température.

Jennings [JEN 77b] a montré que la stabilité de la température obtenue grâce au cryogénérateur à hélium gazeux était de 0,5 K. Afin de s'affranchir de ces variations de température, il développa un système d'asservissement de la température et réussit à réduire ces fluctuations à 3 mK. Le module de contrôle des diodes commercialisé actuellement par Spectra Physics permet de garantir la stabilité en température à 0,1 mK.

Ce module de contrôle des diodes permet aussi le réglage fin de la fréquence d'émission en injectant un courant dont l'intensité peut varier de 0 à 2 A. La fréquence peut être balayée sur  $1 \text{ cm}^{-1}$  environ, ce qui correspond à peu près à la largeur d'un mode. La conversion courant/fréquence dépend de la diode et varie typiquement de  $6 \cdot 10^{-4}$  à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ . Il est possible d'appliquer une modulation au courant d'injection de la diode dont la fréquence peut atteindre 50 kHz. La résolution et les caractéristiques spectrales des diodes seront présentées ultérieurement lors de l'étude de la stabilité en fréquence. Nous présentons ci-dessous quelques ordres de grandeur des caractéristiques des diodes que nous avons utilisées :

- gamme couverte par l'ensemble des diodes du laboratoire : 7 à 14  $\mu\text{m}$  ( $\sim 700$  à  $1400 \text{ cm}^{-1}$ )
- nombre de diodes pouvant être montées dans la tête laser : 4
- température de fonctionnement : 12 à 77 K
- gamme de fréquence couverte par une diode : 100 à  $150 \text{ cm}^{-1}$
- puissance délivrée par mode du laser : quelques dizaines de  $\mu\text{W}$
- largeur spectrale d'émission des diodes : de 10 à plusieurs dizaines de MHz selon la diode.

## I-1-2) Dispositif optique et monochromateur

### a) le monochromateur

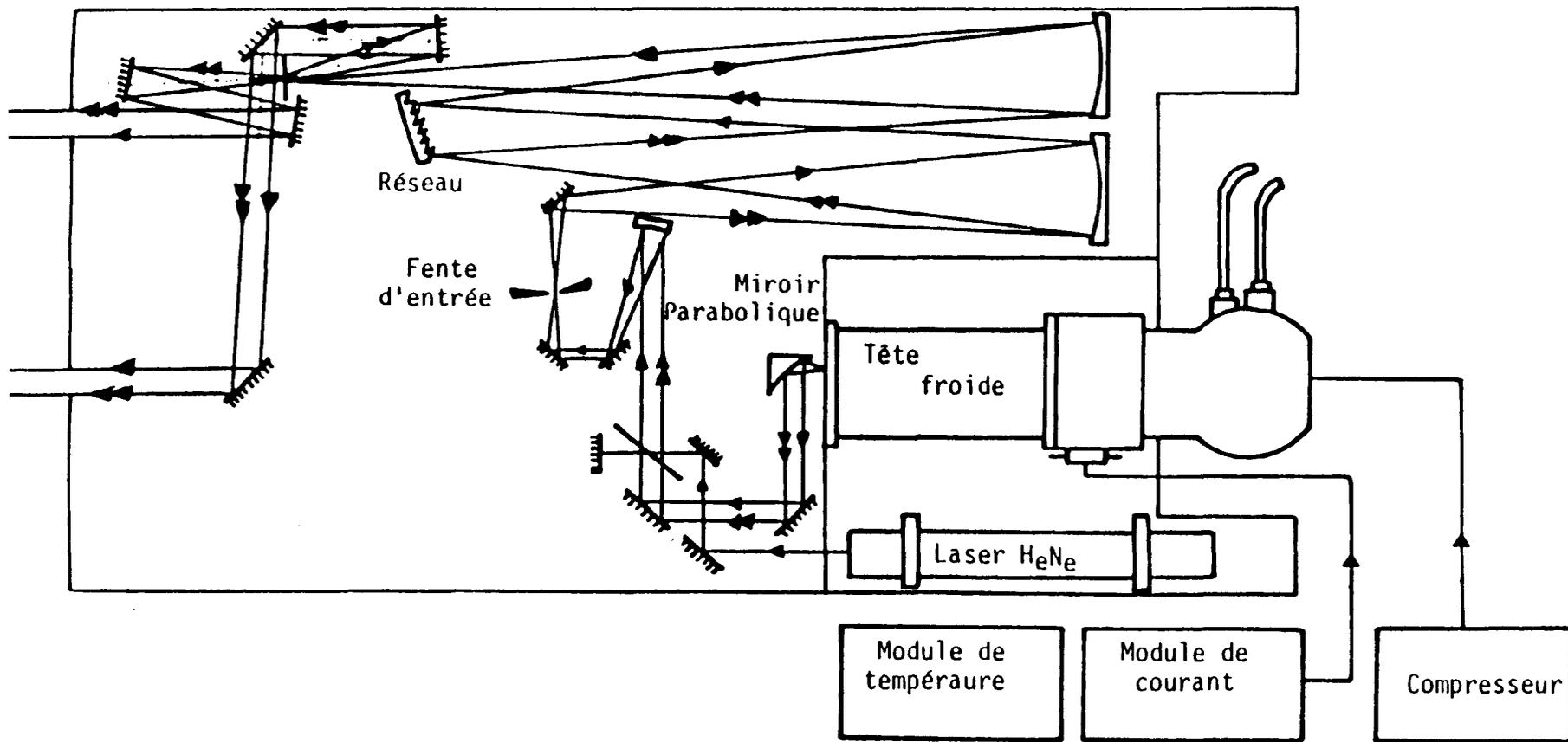
La faible épaisseur de la zone active des diodes ( $20 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) induit une forte divergence ainsi qu'un astigmatisme sensible. La diode est donc placée à la distance focale d'un miroir parabolique hors d'axe. Ce dernier, pouvant être fixé sur quatre positions vis à vis de chaque diode, est monté sur une platine micrométrique à 3 degrés de liberté. Cela nous permet de sélectionner une des diodes et d'ajuster la focalisation du faisceau sur la fente réglable d'entrée du monochromateur. La plupart des diodes utilisées au laboratoire étant multimodes, il est indispensable d'utiliser un monochromateur afin de sélectionner le mode désiré.

Le monochromateur est un modèle de type Czerny-Turner. Il est constitué de deux miroirs concaves de focales 650 mm (figure I5), et d'un réseau de 90 traits/mm sur une surface de 52 mm par 52 mm. Le faisceau est focalisé à son entrée sur une fente est légèrement inclinée par rapport à l'axe optique et en sortie sur un trou conique. Ces deux artifices sont destinés à minimiser tout retour parasite vers la diode. La résolution observée est de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ , une perte de résolution est en effet due à la faible couverture du réseau par le faisceau (diamètre du faisceau de l'ordre de 1 cm).

Les différents modes d'émission étant répartis spatialement grâce au réseau, il est possible, par rotation de celui-ci, de sélectionner un des modes du laser, ceux-ci étant distants d'environ  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons vu que la fréquence d'émission peut être mesurée à environ  $1 \text{ cm}^{-1}$  près grâce au monochromateur. Nous verrons qu'une détermination plus précise est obtenue en comparant la fréquence du laser à la fréquence de référence d'une raie d'absorption d'une molécule connue. La calibration relative ou l'établissement d'une échelle en fréquence peut être obtenue en utilisant les pics de transmission d'un étalon Pérot-Fabry (P.F.). Pour cela, le faisceau issu du monochromateur est divisé à l'aide d'une lame séparatrice en ZnSe. La partie transmise est envoyée dans l'enceinte du jet supersonique alors que la partie réfléchie est utilisée pour la calibration des spectres et la stabilisation de la fréquence de la diode. Idéalement, l'échantillon à étudier (en cellule ou en jet) est placé dans le faisceau avant le monochromateur pour éviter les déplacements angulaires lors du balayage en fréquence du laser. Dans notre cas, la nécessité d'utiliser plusieurs voies ne nous permet pas cette configuration. Toutefois les ces déplacements angulaires restent négligeables et sont sans conséquences sur nos enregistrements.

Figure 15 : Dispositif optique de la source infrarouge



b) présentation des différentes voies de mesure

Lors de l'enregistrement d'un spectre, trois voies sont utilisées afin d'enregistrer simultanément : le spectre à étudier, le spectre d'une molécule connue pour la calibration absolue, et les franges provenant d'un étalon P.F. pour la calibration relative. Les signaux de chacune des voies sont détectés par des détecteurs HgCdTe refroidis à l'azote liquide (figure I6).

- *Voie de mesure*

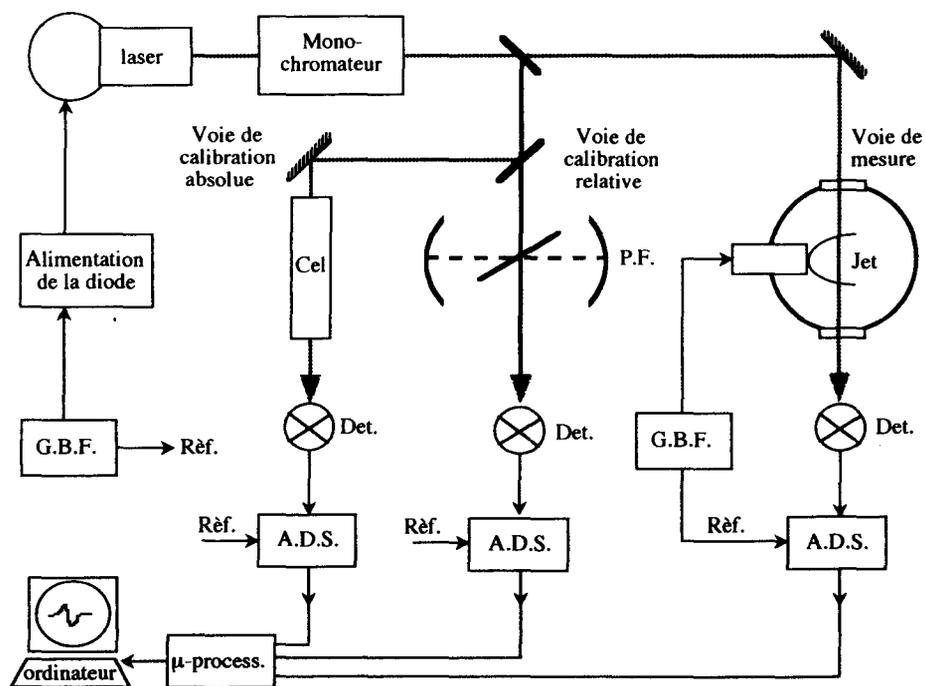
Les molécules étudiées à la température du laboratoire sont contenues dans des cellules en Pyrex de longueur adaptée selon l'intensité de la bande de vibration. Dans le cas de molécules lourdes dont les spectres sont souvent denses, nous utilisons un jet supersonique dont les caractéristiques seront décrites dans le chapitre III.

- *Voie de calibration absolue*

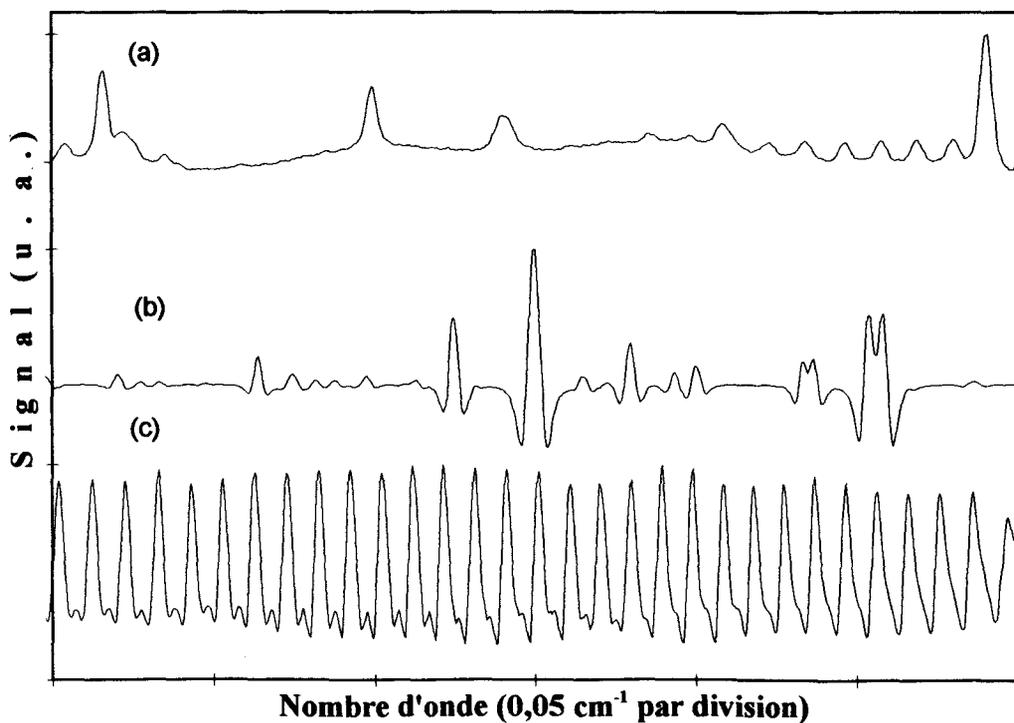
Une cellule en Pyrex d'une longueur de 25 ou 50 cm selon le gaz étalon est placée dans la voie principale de calibration. Cette cellule contient un gaz de référence dont le spectre a été étudié en spectroscopie à haute résolution (généralement par transformée de Fourier) dans la gamme de fréquence souhaitée. Le spectre d'absorption de cette molécule permet de connaître la fréquence d'émission de la diode avec une précision pouvant atteindre  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Les différents gaz utilisés, selon la gamme de fréquence explorée, sont présentés dans le tableau suivant (Tab I1) :

Référence	Gaz étalon	gamme de fréquence	précision
[RAO 86]	NH <sub>3</sub>	720-1190	10 <sup>-4</sup>
	OCS	825-875	10 <sup>-4</sup>
	N <sub>2</sub> O	1120-1340	10 <sup>-4</sup>
[HEN 83]	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	740-910	10 <sup>-4</sup>
[FAY 91]	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	800-1160	10 <sup>-4</sup>

Tableau I1 : Gaz de référence utilisés pour la calibration absolue de la fréquence du laser (fréquences et précisions données en  $\text{cm}^{-1}$ )



**Figure 16 :** Schéma optique des différentes voies de mesure lors de l'acquisition de spectres



**Figure 17 :** Exemple de spectre à mesurer

où (a) est le spectre étudié, (b) le spectre de référence et (c) les franges de calibration

*- Voie de calibration relative*

Nous plaçons un étalon de Pérot-Fabry dans cette seconde voie de calibration. Le signal issu de cette voie, représentant un "peigne" régulier de franges d'interférences, fournit une échelle d'interpolation de la fréquence du spectre de calibration absolue (figure I7).

La précision sur les fréquences des raies ainsi mesurées dépend de celle sur les fréquences des raies du gaz étalon ainsi que de l'incertitude sur la valeur de l'intervalle spectrale libre des franges. La stabilité de l'interfrange est aussi un facteur important dans la qualité des mesures. L'intervalle spectrale libre doit être stable et ne pas dépendre de la longueur d'onde d'émission du laser. Ces exigences sont étudiées dans la partie suivante (I-1-2-c).

Le balayage ainsi que le stockage des signaux issus de chacune des voies sont assurés par un microprocesseur développé spécialement au laboratoire et couplé à un micro-ordinateur. Cette procédure et le traitement informatique des données seront développés dans la partie I-1-3.

c) Etalon de Pérot-Fabry

L'étalon de Pérot-Fabry (PF) a connu ses premiers développements en spectroscopie à haute résolution dans le domaine visible, et comme résonateur en spectroscopie millimétrique. Il connaît actuellement de nouvelles applications en infrarouge, notamment pour la calibration des spectres et la stabilisation de la fréquence d'émission laser. Il est constitué d'une cavité fermée par deux miroirs semi-réfléchissants à faces planes et parallèles (ou sphériques et confocales).

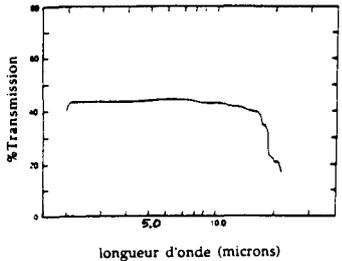
Les interférences sont créées par le passage multiple du faisceau laser dans la cavité, et le spectre de transmission obtenu est un "peigne" de franges (Tab I2).

Ces franges sont caractérisées par leur finesse, leur contraste et leur interfrange définis comme suit :

- La finesse est le rapport de l'écart en fréquence entre deux franges consécutives (interfrange) sur la pleine largeur à mi-hauteur d'une frange.
- Le contraste est le rapport de l'intensité maximale sur l'intensité minimale de transmission.

Tableau 12 : Tableau comparatif des différents étalons utilisés en spectroscopie

	Etalon de Germanium	Etalon confocal par transmission	Etalon confocal à couplage interne
<b>Principe optique</b>			
<b>Spectre de transmission</b>			
<b>Caractéristiques</b>	<p>- <b>Intensité transmise</b></p> $I_t = \frac{I_0 t^2}{(1-r)^2 + 2r(1-\cos\varphi)}$ <p>Avec :</p> <p><math>\varphi = 2\pi m</math> où m est l'ordre d'interférence</p> <p>- <b>Finesse</b> <math>F = \frac{\pi\sqrt{r}}{1-r}</math></p> <p>- <b>Contraste</b> <math>C = \left(\frac{1-r}{1+r}\right)^2</math></p>	<p>- <b>Intensité transmise</b></p> $I_t = \frac{I_M}{1 + f \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$ <p>Avec :</p> $f = \frac{4R^2}{(1-R^2)^2}$ $I_M = \frac{T^2 I_0}{(1-R^2)^2}$ <p>- <b>Finesse</b> <math>F = \frac{\pi}{2} / \sqrt{f}</math></p> <p>- <b>Contraste</b> <math>C = 1 + f</math></p>	<p>- <b>Intensités transmise et réfléchie</b></p> $I_t = I_c - \frac{I_B}{1 + f \sin^2 \frac{\varphi}{2}}, \quad I_r = \frac{I_A}{1 + f \sin^2 \frac{\varphi}{2}}$ <p>Avec :</p> $I_A = I_0 R r^2 / (1 - R^2 t^4)^2$ $I_B = 2 I_0 r t [1 - (1 + 2 \frac{r}{t})(R^2 t^4)] / (1 - R^2 t^4)$ $I_C = I_0 (t^2 + 2rt); \quad f = 4R^2 t^4 / (1 - R^2 t^4)^2$ <p>- <b>Finesse</b> <math>F = \frac{\pi}{2} / \text{Arcsin}(\sqrt{1/(2+f)})</math></p> <p>- <b>Contraste</b> <math>C = \frac{I_B}{(1+f)(I_C - I_B)}</math></p>

<p><u>Caractéristiques techniques</u></p>	<p><u>- Optique</u> Barreau de germanium.</p> <p><u>- Bande passante</u></p> <p>Transmission du germanium non traité</p>  <p>longueur d'onde (microns)</p>	<p><u>- Optique</u> Mirroirs sphériques semi-réfléchissants à couches diélectriques multiples.</p> <p><u>- Bande passante</u> Elle varie selon les traitements des miroirs</p>	<p><u>- Optique</u> Mirroirs sphériques totalement réfléchissants (R=0,99) Lame séparatrice de couplage en bromure de potassium (r=0,1 et t=0,9)</p> <p><u>- Bande passante</u> Bande passante des fenêtres et de la lame séparatrice en KBr (de 20 μm au visible)</p>
<p><u>Analyse qualitative</u></p>	<p><u>- Inconvénients</u> * Accord de la fréquence de résonance de la cavité impossible. * Nécessité de thermostatier le barreau.</p> <p><u>- Avantages</u> * Prix modéré. * Stabilité de la cavité thermostatée.</p>	<p><u>- Inconvénients</u> * Bande passante trop restreinte. * Coût élevé.</p> <p><u>- Avantages</u> * Le contraste et la finesse peuvent être très élevés. * Stabilité de la cavité. * Possibilité d'accorder la fréquence de résonance de la cavité.</p>	<p><u>- Inconvénients</u> * Contraste et finesse peu élevés. * Coût élevé.</p> <p><u>- Avantages</u> * Large bande passante * Stabilité de la cavité. * Possibilité d'accorder la fréquence de résonance de la cavité.</p>

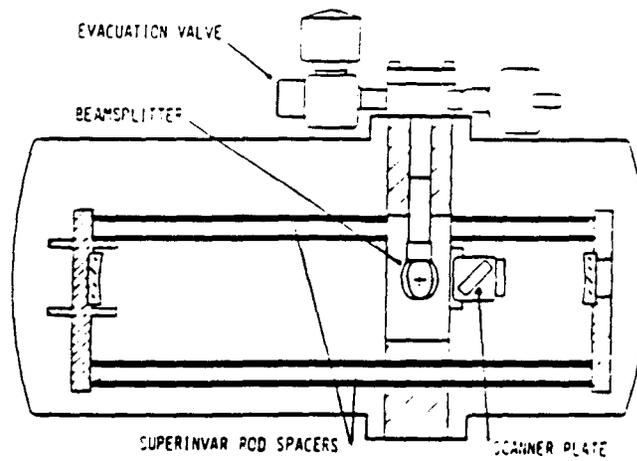
Il est important que le Pérot-Fabry présente la meilleure finesse possible, cependant cette dernière étant souvent dégradée par la largeur d'émission du laser elle connaît une limite. Ainsi, dans notre cas, pour une cavité dont l'intervalle spectrale libre est de 300 MHz, la largeur des franges généralement observée est d'environ 30 MHz (i.e. une finesse de 10, tout à fait suffisante pour nos applications).

Divers modèles de cavités Pérot-Fabry peuvent être utilisés pour la calibration des spectres infrarouges. Parmi eux, nous trouvons ceux utilisés par transmission (étalons en germanium et confocaux) et ceux à couplage interne [CLA 85]. Trois versions sont présentées et comparées dans le tableau I2. Le laboratoire qui possédait un étalon en germanium, a opté pour le modèle d'interféromètre confocal à couplage interne déjà utilisé par Jennigs [JEN 84] et Reich [REI 86] et commercialisé par Spectra-Physics.

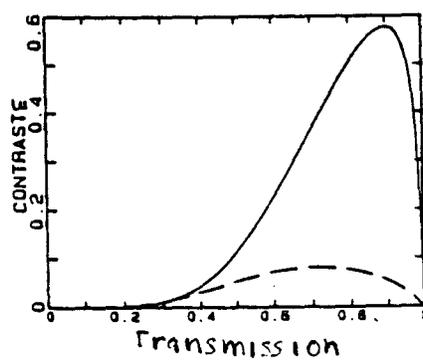
Le schéma de cette cavité Pérot-Fabry est présenté en figure I8. Les deux miroirs en Pyrex dorés de rayon de courbure de 25 cm sont montés sur des supports maintenus par des barres d'Invar. Une lame en KBr, de 4 mm d'épaisseur, placée à 45° par rapport à l'axe des miroirs assure le couplage du faisceau et de la cavité. Une seconde lame en KBr, de même épaisseur, est montée sur un déflecteur galvanométrique et est utilisée pour accorder la fréquence de résonance de la cavité. Les raisons de ce choix seront exposées ci-dessous.

(i) *Une grande stabilité des pics de transmissions*

La fréquence des raies étudiées devant être déterminée avec une précision de l'ordre de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , l'intervalle spectrale libre doit être connu avec précision et il est nécessaire que les franges ne défilent pas durant le balayage. Pour vérifier cette condition, dans le cas de l'étalon en germanium, le barreau de germanium dont l'indice de réfraction varie fortement avec la température est placé à l'intérieur d'un cylindre de cuivre réglé en température au dixième de degré. La régulation thermique assure une stabilité meilleure que  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  [BAN 80]. Il est possible d'atteindre une stabilité du même ordre de grandeur avec l'étalon confocal à couplage interne en fixant les miroirs sur des barres d'Invar dont le coefficient de dilatation est très faible ( $1,05 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$  entre 0 et  $100^\circ\text{C}$ ). Reich [REI 86] a estimé que la variation relative de la longueur de la cavité est de l'ordre de  $10^{-6}$  par heure, c'est à dire, pour une longueur d'onde de  $10 \mu\text{m}$ , une dérive de la fréquence de résonance de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{heure}$ .



**Figure 18 :** Cavité Pétrot-Fabry commercialisée par Spectra-Physics  
(d'après Nicolas et col. [NIC 89])



**Figure 19 :** Courbe du contraste des franges en fonction de la transmission du Pétrot-Fabry calculée  
par Reich [REI 86]

Les enregistrements dépassent rarement cinq minutes, la dérive est toujours inférieure à  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  durant un balayage. De plus, la stabilité de l'indice de la cavité optique est assurée en plaçant dans une enceinte étanche cette dernière sous une atmosphère d'azote.

Du fait de leur géométrie, les étalon de Pérot-Fabry en germanium sont beaucoup plus sensibles aux variations d'angle d'incidence du faisceau que l'étalon à couplage interne. L'angle d'incidence pouvant varier avec le mode d'émission du laser ou le réglage du monochromateur, cela peut se traduire dans le cas du Pérot-Fabry par transmission à faces planes par une dérive de la valeur de l'interfrange. Cependant ces variations sont négligeables et ne perturbent pas nos enregistrements.

(ii) *La possibilité de défilement des franges lors de la stabilisation*

L'étalon en germanium ne permet pas d'accorder la fréquence de résonance de la cavité par variations de la longueur du trajet optique. Par contre l'accord de la position des franges est facilement réalisable dans le cas du P.F. à couplage interne grâce la deuxième lame séparatrice en KBr montée sur un défecteur galvanométrique. Cette lame utilisée au voisinage de l'angle de Brewster n'introduit que de légères pertes optiques. Elle permet le balayage de la fréquence des franges sur de grandes plages ( $0,7 \text{ cm}^{-1}$  au maximum).

(iii) *Une large bande de transmission*

Les diodes disponibles au laboratoire permettent de couvrir la gamme comprise entre  $700$  et  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Il est donc avantageux que la bande passante du PF couvre intégralement cette plage de fréquence. La bande de transmission du germanium s'étend de  $1.8 \mu\text{m}$  à  $20 \mu\text{m}$  (courbe tableau I2) mais décroît à partir de  $14 \mu\text{m}$ . Cette large couverture spectrale en fait un instrument parfaitement adapté à la calibration de spectres. De plus l'indice du germanium varie peu avec la longueur d'onde dans cette plage de fréquences. Lemaire [LEM 95] a montré que la variation de l'interfrange induite au cours d'enregistrements de spectres aux alentours de  $10$  et  $14 \mu\text{m}$  n'est pas significative et reste comparable à l'incertitude sur les mesures. L'étalon confocal par transmission étant généralement constitué de miroirs à couches diélectriques multiples, leur bande de transmission varie selon le traitement des miroirs. Typiquement, la gamme de transmission sera d'autant plus faible que l'on cherche à avoir une grande finesse des franges. Cette dernière étant limitée à  $10$ - $20$  dans notre cas, il n'est pas souhaitable d'utiliser des miroirs à couches diélectriques. Dans le cas du Pérot-Fabry à couplage interne, le faisceau traverse les fenêtres de l'enceinte ainsi que la lame séparatrice de couplage en bromure de potassium (KBr). La gamme de transmission de

ce matériau s'étend de 20  $\mu\text{m}$  jusqu'au visible. Outre une bande de transmission étendue, le KBr présente un coefficient de transmission de 0,9, valeur pour laquelle Reich et col [REI 86] ont montré qu'elle correspond à un optimum pour la finesse et le contraste des franges (figure I9).

### **I-1-3) Détection et acquisition des signaux d'absorption**

#### **a) Détection et amplification**

Après chaque détecteur il est nécessaire d'associer la chaîne d'amplification adéquate afin d'optimiser le rapport signal sur bruit des enregistrements. A ce jour, le laboratoire dispose de deux types de détecteurs :

- Les détecteurs photoconducteurs (gamme de détection allant de 700 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) dont la résistance augmente avec l'éclairement reçu. Il est indispensable de polariser le composant avec un courant d'intensité adapté à chaque détecteur afin de détecter ces variations de résistance.
  
- Les détecteurs photovoltaïques (gamme de détection allant de 850 à 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) dont la bande d'énergie varie lorsque la diode est éclairée. Généralement un préamplificateur suivi d'un amplificateur suffisent à amplifier ces variations de tension induites par la bande d'énergie. Il est également possible d'améliorer la sensibilité de ces derniers détecteurs en les polarisant. Cependant, un bruit de grenaille étant associé au courant de polarisation, il est nécessaire de trouver un optimum afin qu'il ne devienne pas plus important que le bruit de la chaîne d'amplification.

La technique de modulation est très largement utilisée en spectroscopie moléculaire. Elle permet, dans l'espace des fréquences, de déplacer le signal détecté dans une zone moins bruyante et ainsi d'éliminer les bruits basse fréquence affectant nos signaux. Pour cela on utilise soit une modulation de la source laser soit une modulation de l'absorption. Le signal modulé est ensuite démodulé grâce à un amplificateur à détection synchrone (A.D.S.) ou à un échantillonneur de type "Box car".

(i) *La modulation de la source laser*

L'émission des lasers à diode peut être modulée en fréquence ou en amplitude. Dans ce cas, nous utilisons un modulateur mécanique ("chopper") obturant le faisceau à la fréquence de modulation. Cette méthode permettant d'obtenir des signaux sous leur forme "réelle" présente l'inconvénient de détecter un fond continu important sur lequel se superpose le signal d'absorption. De plus l'amplitude de ce fond continu n'est généralement pas constant avec la fréquence, ce qui induit une déformation du signal utile (figure I10).

Afin de réduire et de corriger les variations de la puissance du laser avec la fréquence (ligne de base) en vue d'augmenter la sensibilité de la détection [SIL 92], nous utilisons une modulation de la fréquence du laser. Cette dernière est obtenue en appliquant une légère modulation au courant d'injection de la diode. La figure I11(a) représente le signal associé à une raie modulée en fréquence. Les signaux peuvent être détectés aux différents harmoniques de la fréquence de modulation, les deux premiers harmoniques sont présentés sur les figures I11(b) et I11(c), ils représentent respectivement les dérivées première et seconde du signal en forme vraie.

Pour certaines sources de bruit, le bruit varie proportionnellement à l'inverse de la fréquence (bruit en  $1/f$ ) et donc plus l'harmonique détectée sera d'ordre élevée plus le spectre du signal sera déplacé dans une zone moins bruyante. Toutefois cette réduction du bruit en fonction de l'harmonique se fait au détriment d'une perte de signal. On détecte généralement, pour optimiser la sensibilité, le deuxième harmonique des signaux modulés. Nous utilisons cette même technique pour détecter les signaux de calibration des spectres (figure I12).

(ii) *Modulation de l'absorption*

De manière générale, que ce soit pour l'observation de spectres d'espèces instables (dont la densité produite est faible) ou en spectroscopie en jet supersonique (où la longueur d'interaction laser-molécules est courte) on utilise, quand cela est possible, une modulation de l'absorption. Dans la mesure où seul le signal d'absorption est modulé, nous éliminons presque totalement la contribution due aux variations de la ligne de base (forme du mode, franges d'interférences parasites...) et améliorons la sensibilité de la détection.

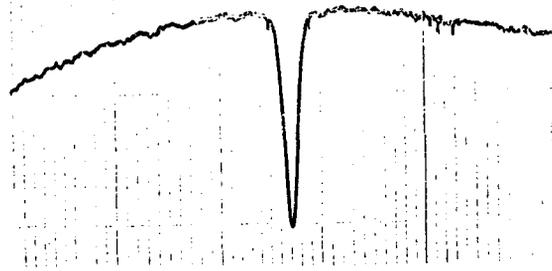


Figure 10 : Signaux d'absorption détectés par modulation du faisceau laser

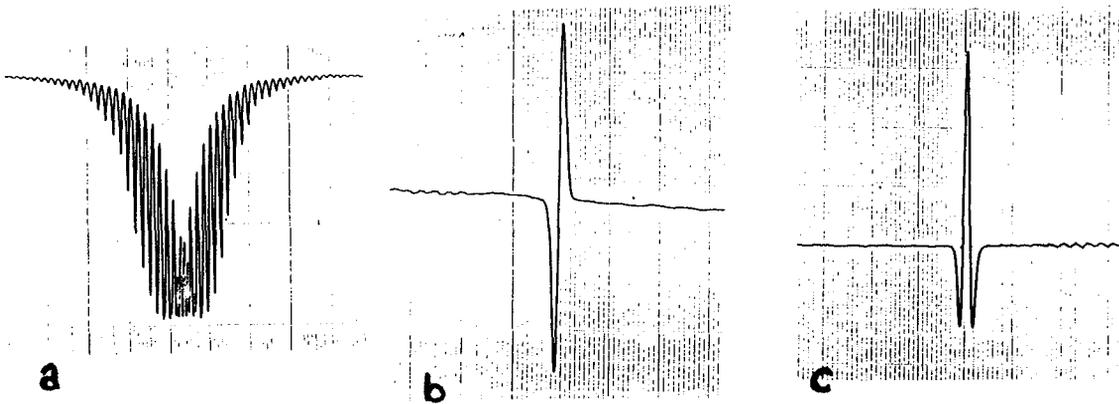


Figure 11 : Signal d'absorption modulé en fréquence (a), démodulation 1f (b) et 2f (c) du signal

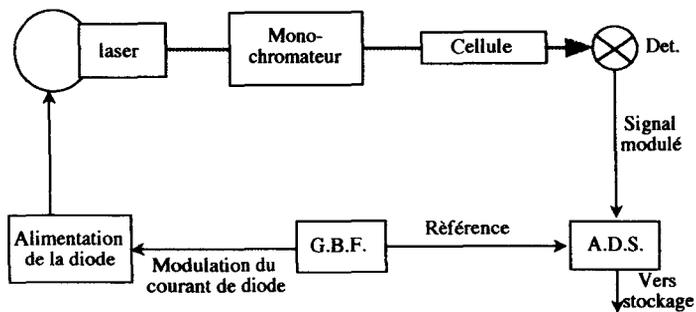


Figure 12 : Schéma de détection de signaux modulés en fréquence

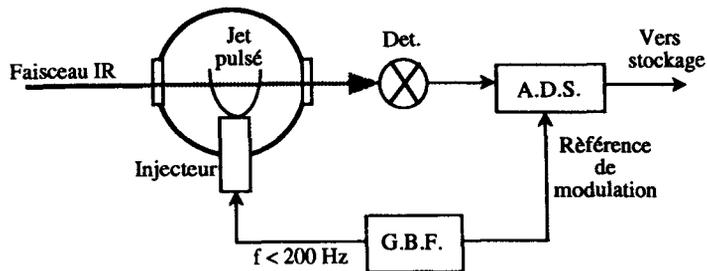


Figure 13 : Schéma de détection de signaux d'absorption en jet pulsé

Cette modulation est obtenue en modulant la densité des molécules étudiées. Lorsqu'il s'agit de molécules instables on module la source de production (décharge ou laser d'excitation). Dans le cas d'un jet supersonique, le flux moléculaire est généralement pulsé (figure I13). Si le jet est pulsé avec un rapport cyclique dissymétrique (temps d'ouverture de l'injecteur inférieure à la demi période de modulation) il est possible d'accroître la sensibilité de la détection en synchronisant la mesure du signal sur l'instant d'ouverture de l'injecteur grâce à un "Box car". Cette modulation du jet ainsi que deux techniques originales sensibles de détection d'absorptions en jet supersonique seront présentées plus en détail dans le chapitre III.

## b) acquisition et traitement des données

### (i) *Acquisition et stockage des données*

Un microprocesseur commandé par un ordinateur permet l'automatisation du spectromètre lors des acquisitions de spectres en injectant au module de contrôle des diodes une rampe de courant. Différents modes de balayages peuvent être sélectionnés selon les traitements informatiques désirés. Ainsi nous avons la possibilité de choisir un balayage simple, un balayage avec retour (utilisé lors de l'étude de bandes vibrationnelles et dont le principe sera décrit plus loin), ou encore un balayage avec retour alterné lors de soustractions de signaux (utilisé pour éliminer les défauts de contour de mode du laser, les franges d'interférences)(figure I14). Durant chaque acquisition, la vitesse d'incrémentation de la rampe de courant de polarisation est limitée par le temps de transfert des données du microprocesseur vers l'ordinateur.

Le cas du balayage avec retour est particulièrement intéressant dans notre cas : le laser sonde l'échantillon étudié avec, dans un premier temps une fréquence croissante, et dans un deuxième temps avec une fréquence décroissante. Cette technique permet de contrôler l'adéquation des constantes de temps électroniques de la chaîne d'amplification. Afin de corriger ces défauts tout stockage des données est précédé du traitement informatique suivant.

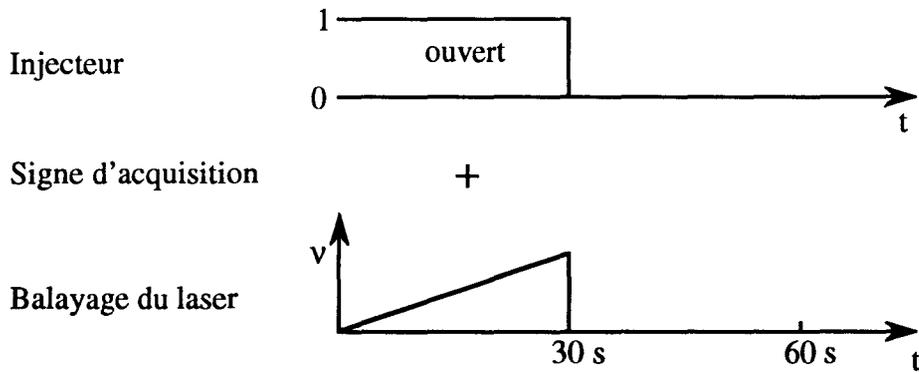
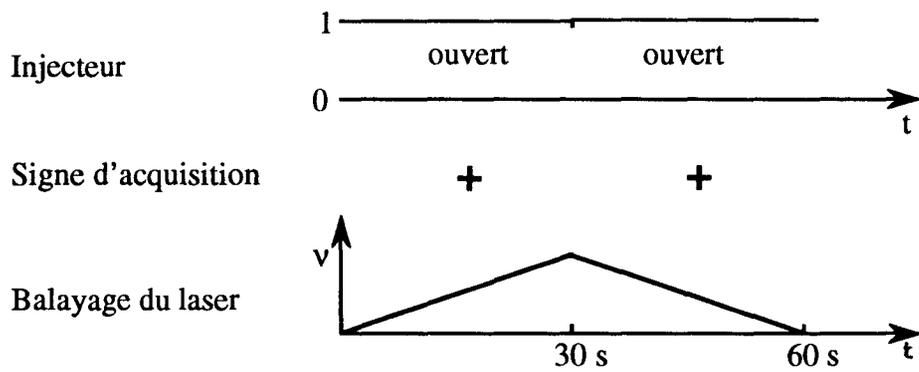
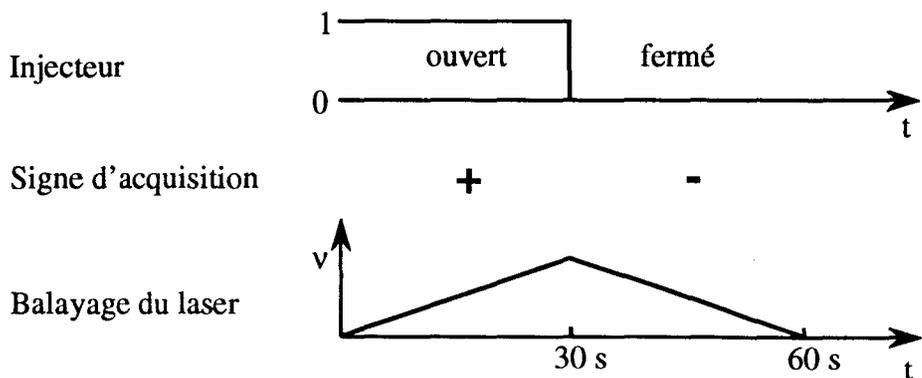
**Acquisition simple :****Acquisition "aller" et "retour":****Acquisition alternée :**

Figure I14 : Procédures d'acquisition des signaux

Lors d'une acquisition les trois voies de mesure et de calibrations sont sondées par le laser. Le choix des constantes de temps d'intégration est important pour éviter un décalage entre les signaux des balayages "aller" et "retour". En fait, ne serait-ce qu'à cause d'effets d'hystérésis, ce décalage n'est jamais nul. Cet écart en fréquence entre les deux balayages est mesuré en chaque sommet du spectre des franges. Le recalage des deux parties de chaque spectre est alors obtenu par ajustement des abscisses des sommets des franges à l'aide d'un polynôme d'ordre 3. Une fois cette correction appliquée à chacun des spectres nous effectuons la somme des deux parties ("aller" et "retour") avant de stocker les données. Pour que cette procédure soit correcte il est évidemment important que les constantes de temps d'échantillonnage des amplificateurs à détection synchrone soient identiques pour chaque voie.

(ii) *Dépouillement des données*

Ces données seront alors traitées afin de permettre la détermination des fréquences des raies observées. Dans un premier le discriminateur de fréquence est obtenue en mesurant l'écart entre chaque frange sur le spectre de calibration. Par la suite, les positions des sommets des raies sélectionnées des spectres de mesure et d'étalonnage sont déterminées, en tenant compte de la non-linéarité du balayage sur un intervalle de trois franges autour de chaque sommet, grâce à une procédure d'ajustement du sommet des raies à une forme définie par une fonction polynomiale paire. La position, déterminée avec une précision de 0,6 MHz (i.e.  $0,02 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) dans le cas d'un rapport signal sur bruit supérieur à 20, est donné en unité de franges. Il est alors aisé de déterminer la fréquence des raies étudiées par une méthode d'interpolation avec les raies du gaz de référence.

Des tests effectués sur des transitions de  $\text{CO}_2$  mesurées à partir de raies de  $\text{NH}_3$  ont montré que l'on pouvait ainsi retrouver la fréquence d'une transition infrarouge avec une précision pouvant atteindre  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ , soit de l'ordre d'un centième de la largeur Doppler.

## **I-2) Stabilisation en fréquence de la source laser**

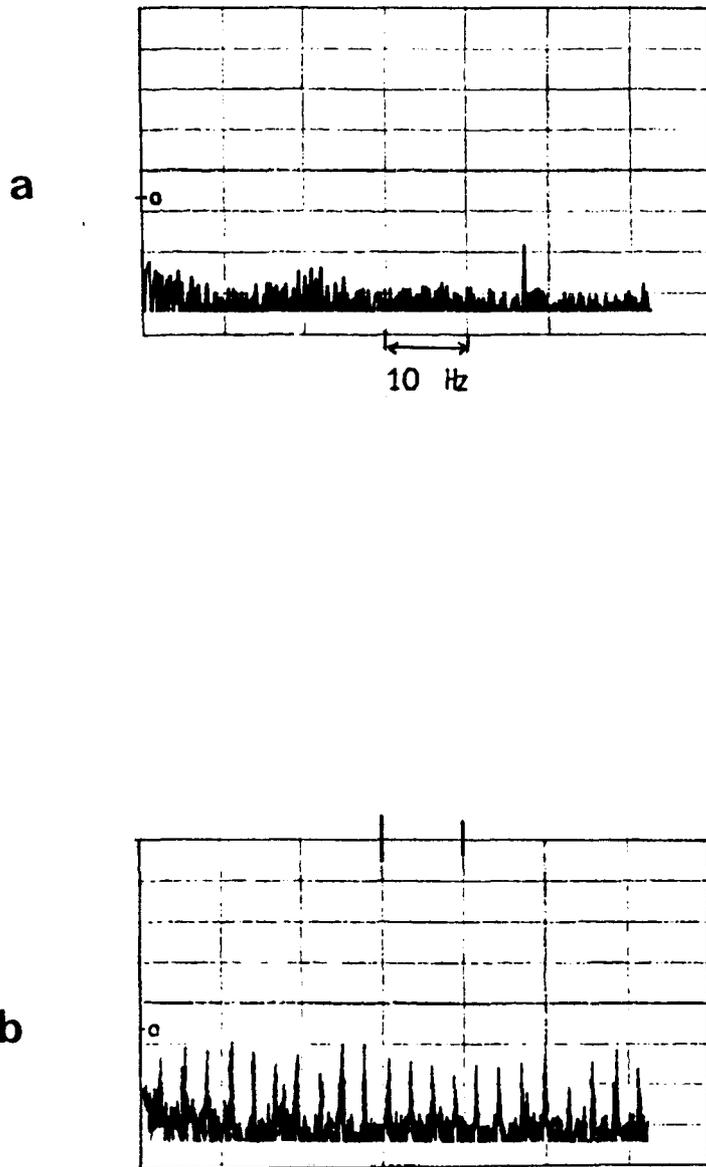
### **I-2-1) Instabilités du laser**

Nous avons remarqué que les instabilités du laser sont extrêmement variables selon les diodes utilisées. La principale cause d'instabilité provient du piston de refroidissement des diodes dont les chocs répétés à une fréquence de 3 Hz entraînent des excursions de fréquence de la diode [MEL 85]. Ainsi la largeur instantanée d'émission estimée inférieure à 0,5 MHz par Jennings [JEN 77] et mesurée de l'ordre de 54 kHz par Hinkley [HIN 69] en utilisant un battement hétérodyne entre la diode et un laser CO<sub>2</sub> peut atteindre en pratique quelques dizaines de mégahertz. Par une méthode que nous présenterons ultérieurement lors de la caractérisation de la stabilisation, nous avons étudié le bruit discriminé à fréquence fixe sur le flan d'une raie d'OCS lorsque le compresseur du système de refroidissement fonctionne (figure I15(a)) et lorsqu'il est éteint (figure I15(b)).

Cet enregistrement représentant la transformée de Fourier du bruit laisse clairement apparaître la présence de pics de bruit à la fréquence du piston (3 Hz) et de ses harmoniques. Ces pics disparaissent lorsque le compresseur est éteint mettant ainsi en évidence la principale cause de ces excursions rapides de la fréquence du laser.

L'autre instabilité affectant l'émission des diodes provient essentiellement de perturbations de l'électronique de stabilisation de température du laser par l'environnement électromagnétique du laboratoire. Elle se traduit par une dérive lente (correspondant à la constante de temps de la stabilisation en température, proche de la minute) de la fréquence du laser. Il est possible de donner un ordre de grandeur de cette dérive par simple observation du défilement des franges. Elle peut atteindre des valeurs de 30 MHz/min. Ce phénomène perturbe les enregistrements lors de longues acquisitions ou d'accumulations successives de balayages. De manière générale, ces instabilités élargissent les signaux moyennés lors des acquisitions de spectres.

La stabilisation en fréquence du spectromètre fournissant une bonne reproductibilité des balayages peut donc accroître sa résolution ainsi que sa sensibilité grâce aux possibilités d'accumulations successives et de longs balayages.



**Figure 115 :** Transformée de Fourier du bruit sur flan de raie d'OCS lorsque :  
le compresseur est éteint (a) et en fonctionnement (b)

### I-2-2) Solutions proposées

Diverses solutions ont été proposées afin de s'affranchir de ces problèmes d'excursions de la fréquence d'émission. Parmi elles, nous distinguons deux philosophies de nature différente :

- Les améliorations liées au système de refroidissement (méthode passive).
- Les dispositifs d'asservissement de la fréquence du laser (méthode active).

#### a) Méthode passive

Jennings avait déjà développé une isolation mécanique du doigt froid afin d'amortir les ondes de chocs sur la diode. Plus tard une méthode développée par Sams et Fried [SAM 87] permettait d'effectuer des enregistrements, pendant les phases silencieuses du cycle de refroidissement, entre chaque choc du piston. Pour cela, un microphone détectait les phases bruyantes du piston, et la détection synchronisée sur le mouvement du piston, s'effectuait sur des intervalles de temps de 40 ms.

#### b) Méthode active

Une autre solution consiste à verrouiller la fréquence de la diode sur un mode résonnant d'une cavité optique. Reich [REI 86], Wieman [WIE 82], et Mantz [NIC 89] utilisent un interféromètre confocal de type Pérot-Fabry, et Valentin [VAL 87] un interféromètre de Michelson. Dans chacun des cas la fréquence d'émission du laser est stabilisée sur le sommet d'une frange d'interférence grâce à une procédure d'asservissement en "dérivée première".

Une partie du faisceau émis par la diode est couplée dans le résonateur et est utilisée pour verrouiller la fréquence d'émission sur le sommet de la frange. Dans tous les cas il faut introduire une modulation rapide de la fréquence relative de la résonance de la cavité par rapport à l'émission de la diode. Il existe deux solutions :

- (i) On peut moduler la fréquence du laser (méthode la plus commode à mettre en oeuvre) [REI 86], [WIE 82]. Dans le but d'améliorer la qualité des enregistrements, Anselm et collaborateurs [ANS 93] ont couplé cette technique de stabilisation avec le développement d'une nouvelle isolation mécanique des diodes. Afin d'éviter les effets liés à l'élargissement du profil moyen de l'émission induit par la modulation appliquée à la fréquence du laser, Reich effectue une détection accordée sur la fréquence de modulation des diodes par échantillonnage grâce à un Box-car.

(ii) On peut également moduler la fréquence de résonance de la cavité, cette technique présentant l'intérêt de préserver la qualité spectrale du laser. Valentin a développé un système de modulation de la longueur du trajet optique de l'interféromètre de Michelson en fixant un des miroirs de la cavité sur une céramique piézo-électrique vibrant à 600 Hz. Le balayage de la fréquence du spectromètre est alors réalisé pas à pas et contrôlé grâce à un laser hélium-néon stabilisé.

Nous nous sommes inspirés de cette méthode en l'appliquant à l'utilisation d'une cavité confocale de Pérot-Fabry. La modulation est créée par le déplacement d'un des miroirs monté sur un translateur piézo-électrique. Le balayage de la fréquence est obtenu de manière continue grâce au défilement des franges réalisé par la rotation de la lame de KBr placée dans la cavité. Les performances de la stabilisation ont permis son application à l'étude de forme de raies [LEM 93], [BAB 97].

A la même époque, Schurman et Mantz [SCH 93] ont développé une stabilisation similaire à la notre, la différence principale résidant dans l'obtention du balayage de la fréquence du laser : Le deuxième miroir de la cavité est monté sur une autre céramique piézo-électrique. Cette méthode a l'avantage de s'affranchir des pertes optiques créées par la lame de KBr et permet des balayages rapides. Cependant les dimensions et les caractéristiques thermiques d'une telle céramique, d'un prix très élevé, dégradent la stabilité optique de la cavité.

### **I-2-3) Principe de stabilisation et dispositif expérimental**

#### **a) boucle d'asservissement et signal d'erreur**

La fréquence du laser est verrouillée sur le sommet d'un pic de transmission de la cavité résonante grâce à une procédure dite de blocage en dérivée première. En effet, au voisinage du sommet d'une frange la forme dérivée du signal détecté, linéaire en fonction de l'écart en fréquence, a un signe qui dépend de celui de l'écart de fréquence. Ce signal donc bien adapté pour servir de correction lors de la stabilisation.

La détection du premier harmonique du signal est obtenue en modulant en fréquence le signal des franges. La forme dérivée détectée du profil d'interférence de la frange est utilisée comme signal d'erreur pour fermer la boucle d'asservissement (figure I16). Deux paramètres importants caractérisent cette boucle de correction : son gain en boucle ouverte (G) et sa constante de temps.

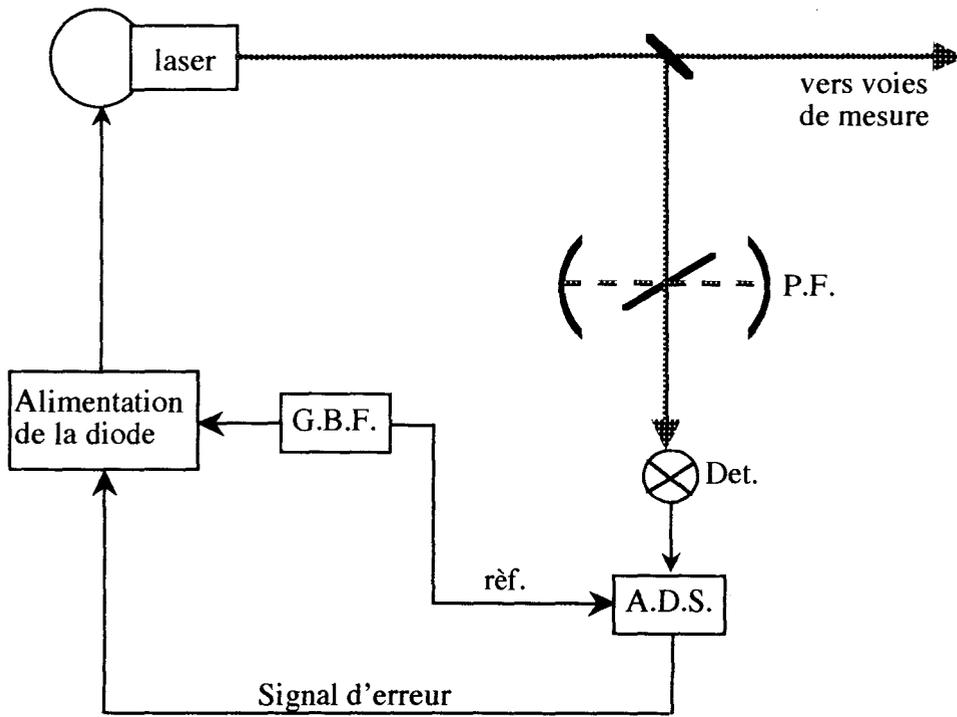


Figure I16 : Schéma de la boucle d'asservissement de l'émission d'un laser

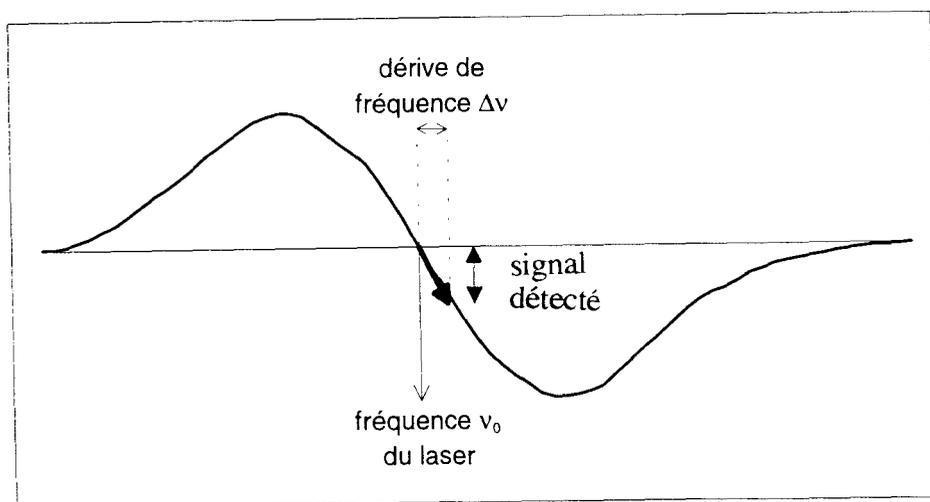


Figure I17 : Signal de correction

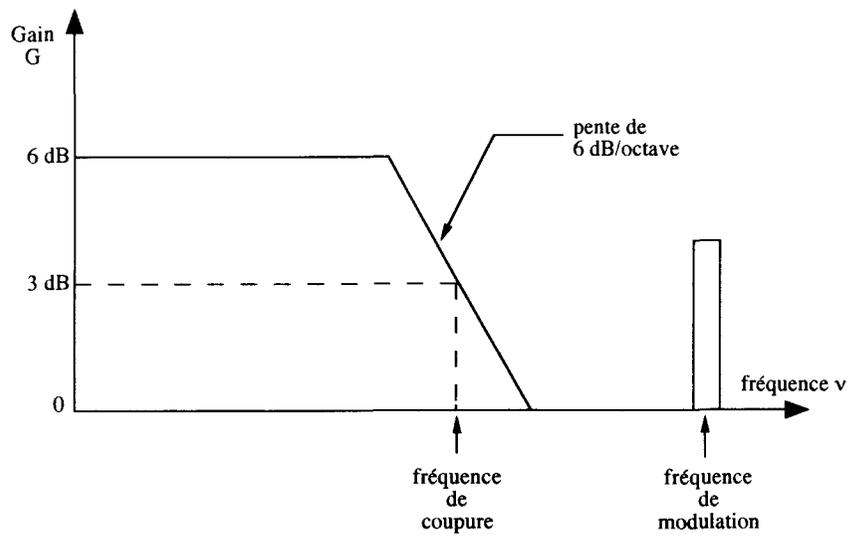
La figure I17 présente le premier harmonique du signal de frange détecté au voisinage de son sommet. Lorsque la diode subit une dérive  $\Delta v$  l'amplificateur à détection synchrone détecte une variation de tension  $\Delta V$  (Volts) correspondant au glissement de la fréquence sur la frange. Ce signal détecté est renvoyé au module de contrôle des diodes avec un signe convenable de sorte qu'il réduit la valeur de l'écart de fréquence  $\Delta v$ . On montre alors [LEM 93] que lorsque la stabilisation de la fréquence du laser est active, la valeur moyenne de l'écart en fréquence est réduite d'un facteur G.

Le bruit causé par le système de refroidissement des diodes et affectant l'émission laser est un bruit essentiellement basse fréquence (typiquement inférieur à 400 Hz). Dans le but de corriger une majeure partie du bruit, nous avons pris une modulation la plus rapide possible et une constante de temps minimale (inférieure ou égale à 3 ms). En effet plus la fréquence de modulation sera élevée plus nous pourrons prendre une constante d'intégration faible et par conséquent plus la plage de fréquence de correction sera étendue. Cependant, nous avons observé que la constante de temps totale de l'électronique de la boucle d'asservissement est limitée par la constante de temps du module de contrôle des diodes, de l'ordre de quelques millisecondes. La fréquence de coupure limite imposée par l'électronique de contrôle de la diode est proche de 600 Hz et couvre la majorité du bruit apporté par le système de refroidissement. La stabilisation est donc optimisée lorsque nous travaillons avec une constante de temps (de l'ADS) de 3 ms. La fréquence de modulation doit bien évidemment être supérieure à cette fréquence de coupure (figure I18), ce qui est possible grâce au dispositif de modulation interne de l'alimentation des diodes (pouvant aller jusqu'à 50 kHz).

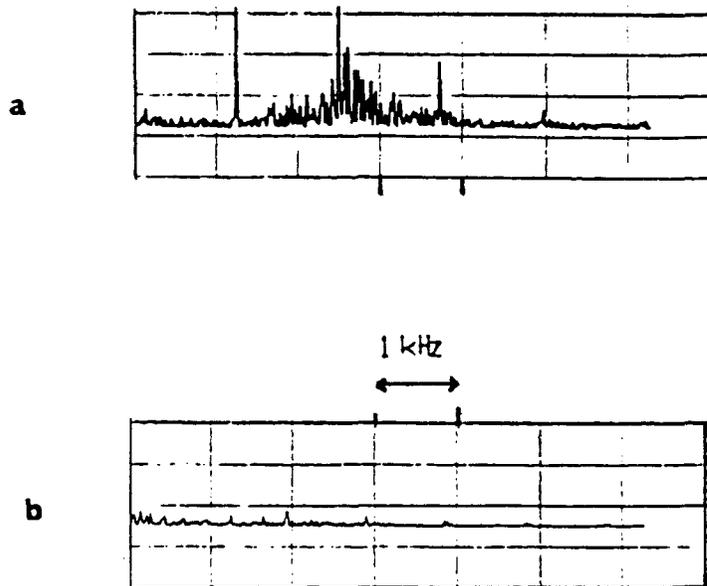
#### *Limites de stabilisation*

Les deux paramètres régissant la stabilisation de la fréquence du laser présentent des limites : Nous avons vu, d'une part, que la constante de temps de l'asservissement est limitée par celle de l'électronique du laser. Or, d'autre part nous avons remarqué que pour un gain de boucle trop élevé le signal se met à osciller ce qui se traduit par la présence d'un pic de bruit à la fréquence correspondant à la constante d'intégration de la boucle (figure I19). Ceci nous contraint à réduire le gain de la boucle à une valeur optimum de 20.

Par ailleurs, si la fréquence de modulation maximale accessible par les modules de contrôle des diodes est généralement de 50 kHz, celle de modulation de la longueur du trajet optique d'une cavité P.F est limitée par les caractéristiques du translateur piézo-électrique ainsi que par le poids du miroir de la cavité. Actuellement des fréquences comparables, proches de 40 kHz, peuvent être atteintes [BAB 97].



**Figure I18 :** Bande passante de l'asservissement



**Figure I19 :** Transformée de Fourier du bruit sur le flan d'une raie d'OCS lorsque l'émission est stabilisée avec un gain maximum (a) et optimum (b)

Un autre facteur important intervenant lors de l'asservissement de la fréquence d'émission de la diode est la qualité du mode laser. Etant donné que le signal issu de la voie contenant le P.F est utilisé comme boucle de correction, il est indispensable que le rapport signal sur bruit soit correct (au moins égale à 10) pour ne pas perturber la stabilisation.

Enfin il ne faut pas oublier qu'en plus de dérives en fréquence, l'émission laser est dégradée par du bruit d'amplitude. Si celui-ci est basse fréquence (fréquence inférieure à la fréquence de coupure de l'asservissement) il n'interviendra qu'au second ordre lors de la stabilisation et dégradera peu ses performances. En effet, lorsque l'amplitude des franges varie, cela se traduit par des fluctuations relatives identiques de la valeur du gain de boucle G. Ceci introduit des variations supplémentaires de la fréquence stabilisée dues aux fluctuations de l'amplitude du laser qui restent faibles devant la correction des dérives de la fréquence du laser (le gain G étant de l'ordre de 20). Si le bruit d'amplitude est essentiellement de fréquences supérieures à la fréquence de coupure de la stabilisation il sera intégré par l'amplificateur à détection synchrone et ne sera pas transmis par la boucle de stabilisation.

#### b) modulation de la cavité optique de Pérot-Fabry

Dans le but de préserver la qualité spectrale du laser, nous avons opté pour une modulation de la longueur optique de la cavité. La variation de la longueur de la cavité optique a pour effet de déplacer les fréquences de résonance de l'interféromètre (i.e. les franges). En fixant un des miroirs du P.F sur une céramique piézo-électrique que l'on fait vibrer, nous obtenons une modulation de fréquence des franges. Une légère modification a du être apportée au P.F de Spectra Physics en collant un des miroirs sur un translateur piézo-électrique (modèle P249-10 de chez Physik Instruments) dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau I3.

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

Tableau I3 : Caractéristiques de la céramiques P 249-10 (Physik Instrument)

Lorsqu'on applique un champ électrique à la céramique, parallèlement à la polarisation du cristal la constituant, on provoque une dilatation linéaire du matériau dans la même direction. On obtient ainsi, une expansion du translateur piézo-électrique (PZT) de  $0.5 \mu\text{m}$  en lui appliquant une tension de 100 Volts. Or la variation  $\Delta l$  de la longueur de la cavité optique induit un défilement de la longueur d'onde associée à une frange d'interférence d'ordre  $m$  égal à :

$$\Delta\lambda = 4 \frac{\Delta l}{m}$$

En introduisant l'écart entre deux franges d'ordres successifs nous connaissons le déplacement, relatif à l'interfrange, de la frange d'ordre  $m$  en fonction de  $\Delta l$ . Sachant que l'interfrange d'une cavité confocale de Pérot-Fabry est définie comme suit :

$$\Delta\lambda_{\text{int}} = \frac{4l_0}{m(m+1)}$$

Nous avons

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{\text{int}}} = \frac{\Delta l(m+1)}{l_0}$$

A une longueur d'onde de  $10 \mu\text{m}$ , si la variation de la longueur de la cavité P.F est de  $0.5 \mu\text{m}$ , l'amplitude de la modulation de fréquence des franges correspondra à 20% de l'interfrange (i.e. 60 MHz environ).

Lorsque le translateur de masse  $m_0$  de fréquence de résonance  $f_0$  est chargé d'une masse  $M$ , sa fréquence  $f_0'$  de résonance varie comme (Physik Instruments 90) :

$$f_0' = f_0 \sqrt{\frac{m_0}{2M + m_0}}$$

Ainsi, en collant un miroir de 9 grammes sur la céramique, la fréquence de résonance de la céramique passe de 70 kHz (à vide) à environ 20 kHz. Utilisant de nouvelles céramiques, le laboratoire a récemment conçu deux cavités Pérot-Fabry dont le trajet optique peut être modulé à 40 kHz [BAB 97].

Le dispositif d'alimentation de la céramique (figure I20) est constitué d'un générateur de fonction délivrant une tension sinusoïdale de fréquence d'environ 20 kHz, d'un amplificateur et d'un transformateur toroïdal permettant d'atteindre une amplitude maximale de 150 Volts correspondant à une élancement de la céramique de  $0.75 \mu\text{m}$ .

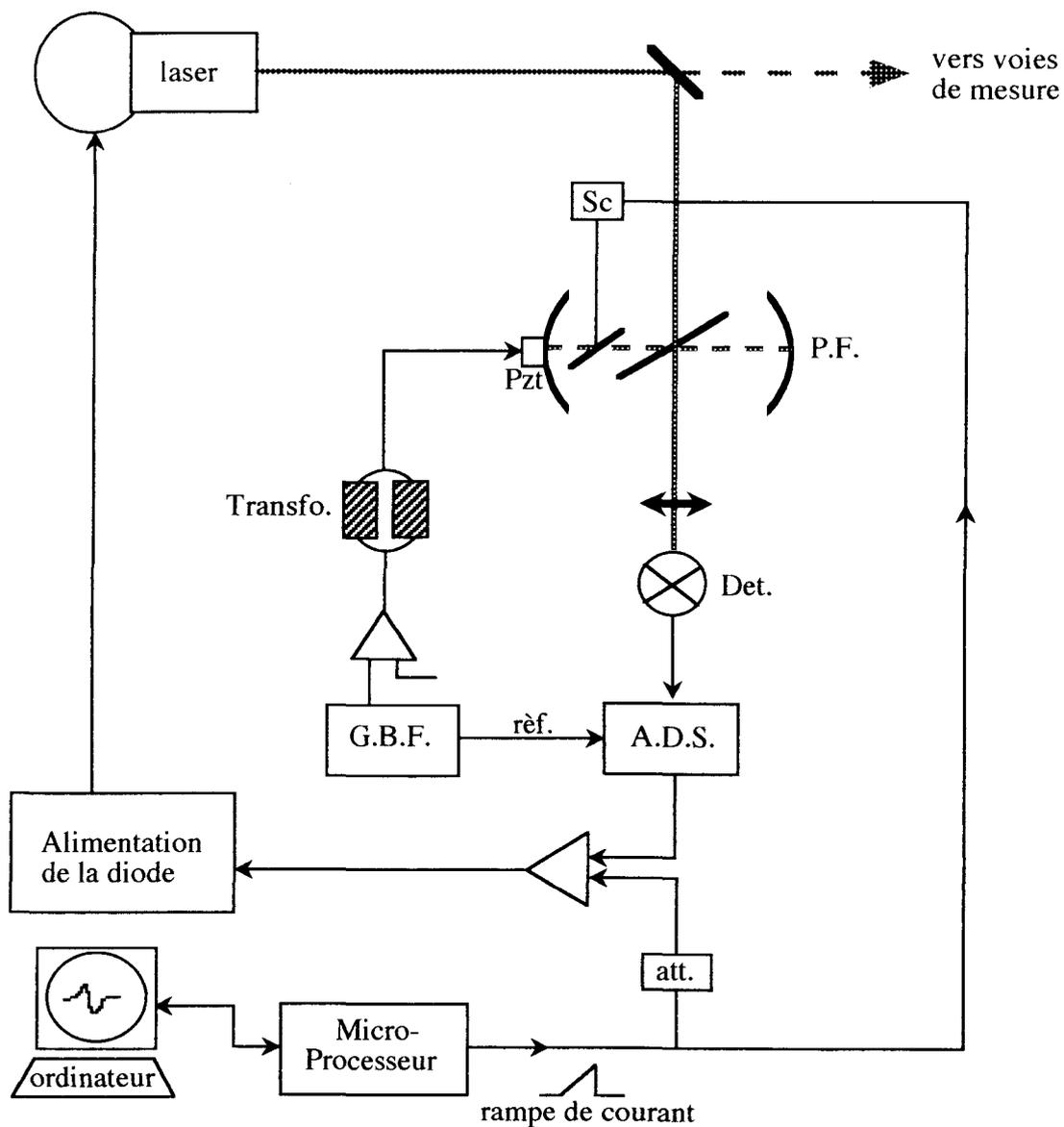


Figure I20 : Dispositifs optique et électronique de la stabilisation en fréquence

c) balayage en fréquence du spectromètre stabilisé

La réalisation des acquisitions de bandes vibrationnelles nécessite de grandes excursions de fréquence du laser. Cette dernière étant verrouillée sur le sommet d'une frange, le balayage de la fréquence du laser est obtenu en faisant défiler la position en fréquence des franges du P.F. Pour cela nous faisons varier la longueur du trajet optique de l'étalon. A cet effet, une deuxième lame en bromure de potassium (KBr) est montée sur un déflecteur galvanométrique à l'intérieur de la cavité. Son inclinaison est commandée par une rampe de courant délivrée par le microprocesseur couplé au micro-ordinateur (figure I20).

Afin d'éviter les pertes optiques causées par l'addition d'une lame, sa position de repos est placée à angle de Brewster par rapport au trajet optique de la cavité. Le modèle de scanner utilisé (G 112 commercialisé par General Scanning) permet d'obtenir des déflections angulaires maximum de la lame de  $12^\circ$  de part et d'autre de sa position d'équilibre. Sachant que l'épaisseur  $e$  de la lame est de 4 mm, que l'indice de réfraction  $n$  du KBr est 1,5, et en utilisant la loi de Descartes, nous pouvons définir la longueur du trajet optique  $d$  dans la lame de sel en fonction de l'angle d'incidence du laser comme suit :

$$d = \frac{e}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{n^2}}}$$

Ainsi, à  $10 \mu\text{m}$ , pour une rotation de  $12^\circ$  de la lame, nous avons une variation de la longueur du trajet optique dans la cavité ( $d-e$ ) d'environ 0.08 mm correspondant à un déplacement de la fréquence d'une frange d'ordre  $m$  de  $0,35 \text{ cm}^{-1}$ . Il est donc possible d'effectuer des balayages linéaires pouvant atteindre  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  (i.e. 70 franges) qui sont tout à fait compatibles avec nos applications.

Lors de balayages de grandes amplitudes (supérieurs à  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  environ), la valeur de la tension de correction de l'asservissement est limitée en ajoutant une partie du signal de rampe à la tension de correction (figure I20) : ceci est en effet rendu nécessaire par la valeur limitée du gain de boucle

## I-2-4) Caractérisation de la stabilisation

### a) études temporelle et spectrale du bruit sur flan de raies

La méthode la plus simple pour analyser la stabilité du laser est d'utiliser le flan d'une raie moléculaire comme discriminateur de fréquence. Celle-ci permet une observation directe des fluctuations temporelles de la fréquence du laser autour de sa valeur moyenne  $\langle \nu(t) \rangle$ . Si l'amplitude et le taux des fluctuations de fréquence du laser restent faibles devant la largeur de raie, la tension observée reproduit correctement les variations temporelles de fréquence. Une estimation du spectre de bruit est ensuite obtenue par transformation de Fourier du signal détecté. Le but de cette expérience est donc de comparer le bruit en fréquence fixe lorsque la source est libre ou stabilisée.

Les enregistrements dans le domaine temporel ainsi que les analyses spectrales ont été effectués grâce à un oscilloscope numérique (Le Croy). Au cours de ces mesures, la fréquence du laser est ajustée sur le flan d'une raie et les signaux détectés et amplifiés par un amplificateur large bande sont envoyés à l'oscilloscope numérique (figure I21).

Nous présentons ici les enregistrements effectués dans les conditions optimales de stabilisation (constante de temps de l'asservissement fixée à 3 ms). Les mesures du bruit sur les flans de raie ont été faites dans les mêmes conditions, de pression de gaz et de gain d'amplification du signal, en diode libre comme stabilisée afin que les discriminateurs de fréquence soient identiques dans chacun des cas.

La figure I22 présente un enregistrement effectué dans le domaine temporel, on y distingue clairement (trace (a)) la présence d'excursions de la fréquence du laser au rythme du piston de refroidissement (3 Hz) lorsque l'émission de la diode est libre. Ces lentes fluctuations disparaissent lorsque la fréquence du laser est stabilisée sur le sommet d'une frange de l'interféromètre (trace (b)). Les zones correspondant aux parties bruyantes du cycle de refroidissement ont été dilatées dans les deux cas afin d'entreprendre une analyse plus fine et d'observer les limites de la correction de la boucle d'asservissement (traces (a') et (b')). Nous constatons qu'il subsiste des fluctuations aux fréquences plus élevées, que nous estimons supérieures à 500 Hz.

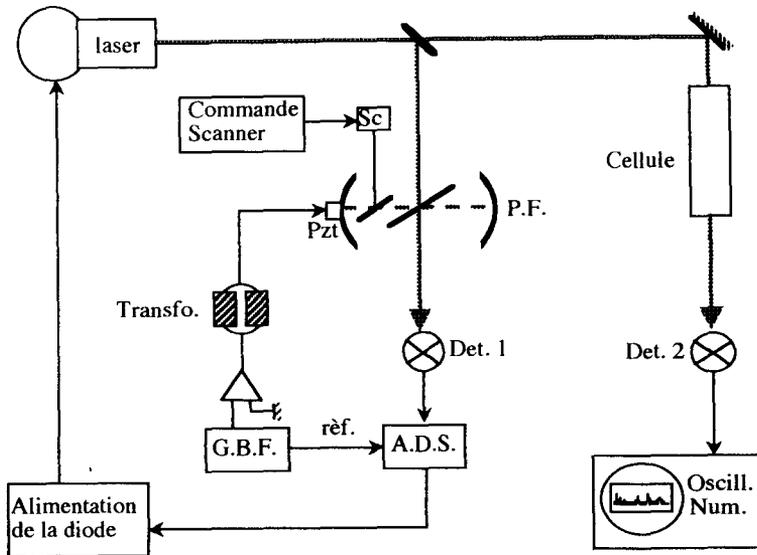


Figure I21 : Principe de détection du bruit sur un flan de raie

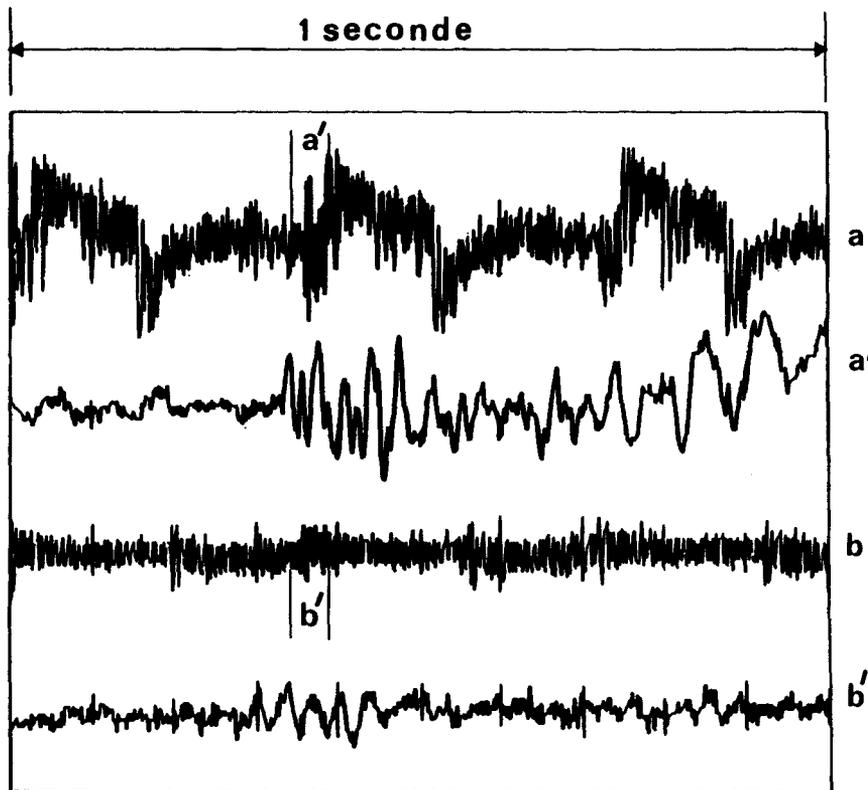


Figure I22 : Enregistrement temporel du bruit sur flan de raie  
lorsque l'émission est libre (a) et stabilisée (b)

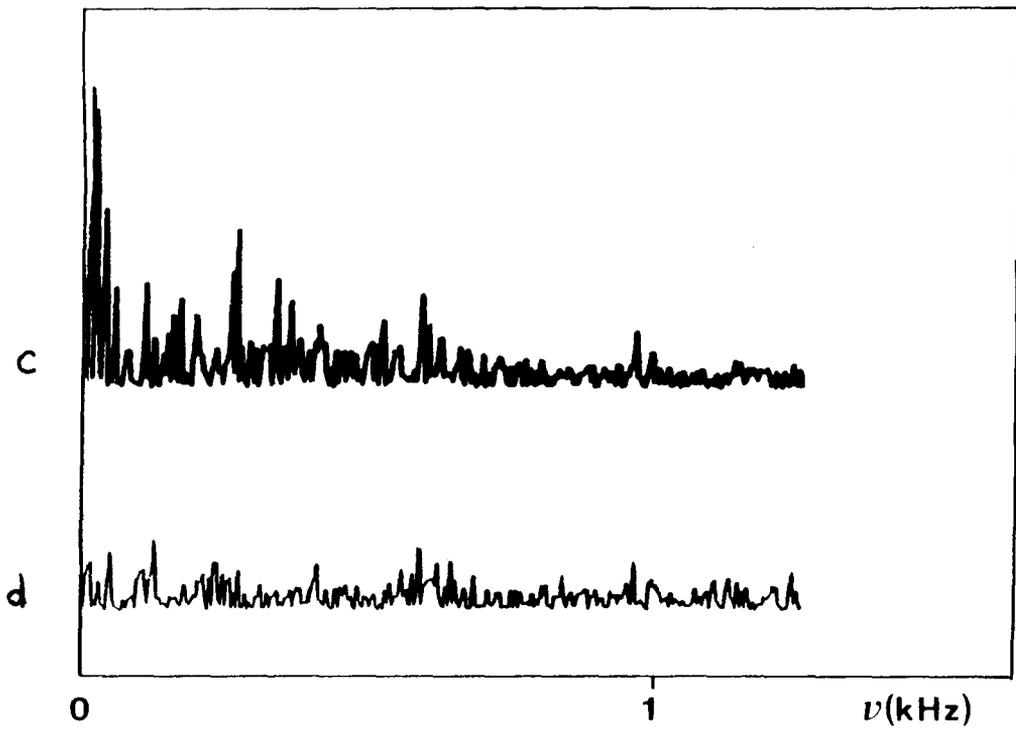


Figure 123 : Transformée de Fourier du bruit sur flan de raie  
lorsque l'émission est libre (c) et stabilisée (d)

Afin de mieux connaître les performances de la stabilisation nous avons, à l'aide de l'oscilloscope numérique, calculé la transformée de Fourier des traces (a) et (b) (figure I23). La trace (c) correspondant à l'émission libre du laser montre le rôle important des fluctuations lentes qui sont principalement liées aux vibrations mécaniques du système de refroidissement et qui, comme nous l'avons vu précédemment, disparaissent lorsque l'on éteint le compresseur de la tête froide du laser. L'effet prononcé de la stabilisation est clairement mis en évidence sur la trace (d). Les fluctuations inférieures à 600 Hz sont atténuées d'environ 10 dB alors qu'à plus hautes fréquences elles ne le sont plus que de 5 dB maximum. Cette limite de correction nous est imposée par la constante de temps de l'électronique de contrôle des diodes.

Ces premières mesures préliminaires nous donnent une bonne estimation du domaine de correction de la stabilisation sur une plage de fréquence allant de 0 à 1,2 kHz, cependant elles ne nous permettent ni d'évaluer l'amplitude des fluctuations de fréquence (car nous ne mesurons pas le taux de conversion du discriminateur de fréquence), ni d'avoir des informations sur les dérives lentes du signal (car l'amplificateur utilisé ne passe pas le signal continu). Afin d'avoir accès à ces informations nous avons utilisé ultérieurement une technique de mesure de bruit proche de la technique développée pour mesurer des déplacements de fréquence et présentée dans la dernière partie de ce chapitre (cf. I-3).

#### **b) mesure du bruit basse fréquence sur le sommet d'une raie**

Le principe de cette technique, complémentaire de celle utilisée précédemment, consiste à stabiliser la fréquence du laser sur le sommet d'une frange de l'étalon de Pérot-Fabry qui est en coïncidence avec le sommet d'une raie, et de mesurer le premier harmonique du signal d'absorption de la raie. Un enregistrement de la forme dérivée de la raie nous permet ensuite d'effectuer, sur une partie linéaire, la conversion tension/fréquence au voisinage du sommet de la raie (i.e. de déterminer la pente du signal utilisé comme discriminateur de fréquence).

Le signal de correction de la boucle d'asservissement est obtenu par modulation du trajet optique du P.F. à 20 kHz, et l'harmonique 1 du signal d'absorption du gaz est détecté en modulant le courant des diodes à 8 kHz (Figure I24). Le signal est démodulé par une ADS avec une constante de temps de 3 ms et les conditions de stabilisation de la fréquence du laser sont identiques aux précédentes. Cette technique nous permet de mesurer le facteur de correction de la boucle de l'asservissement pour les fluctuations de fréquence inférieures à 50 Hz (constante de temps de la détection), qui sont les plus importantes du laser,.

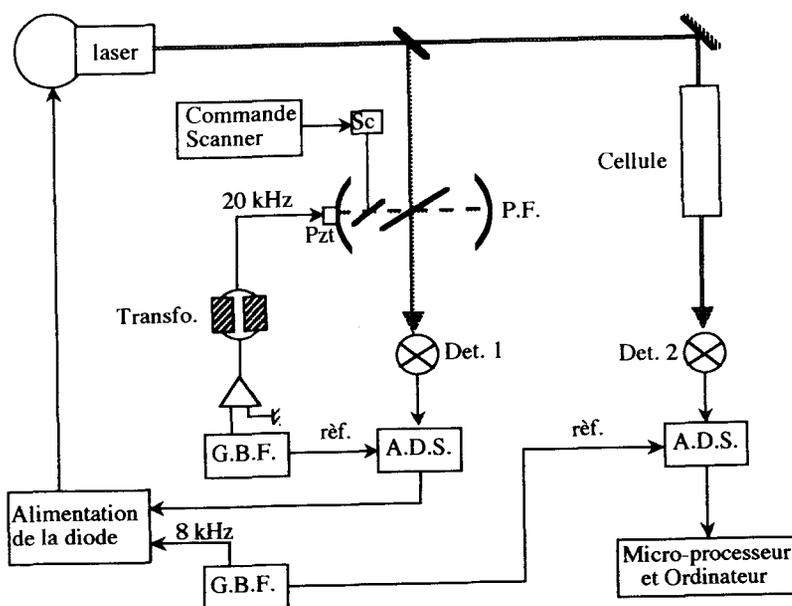


Figure I24 : Principe de mesure du bruit sur le sommet d'une raie

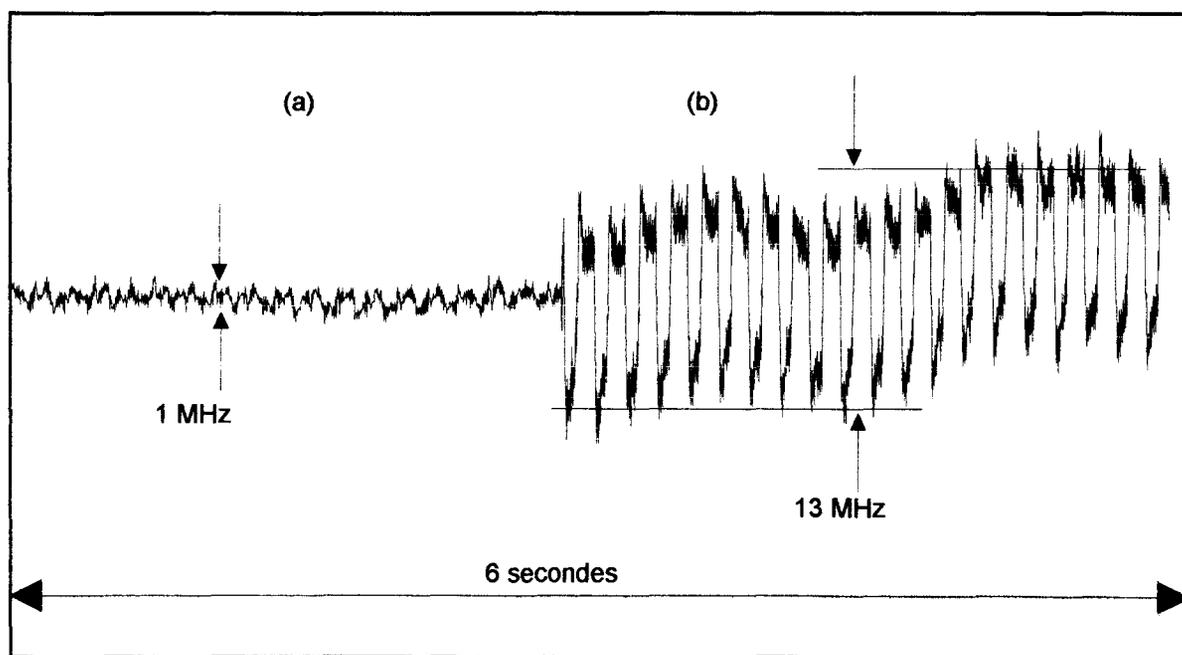


Figure I25 : Enregistrement temporel du bruit sur le sommet d'une raie lorsque l'émission de la diode est stabilisée (a) et libre (b)

Le signal représenté sur la figure I25 correspond aux fluctuations de la fréquence du laser autour du sommet de la raie sP(2,1) de NH<sub>3</sub>, d'une part lorsque l'émission de la diode est stabilisée (a), et d'autre part lorsqu'elle est libre (b). Etant donné que l'amplificateur à détection synchrone passe le signal continu, nous pouvons observer les deux types d'instabilités : Les excursions de fréquence causées par le système de refroidissement qui se caractérisent par des fluctuations périodiques de la fréquence et des dérives lentes dues à l'alimentation du laser qui, dans ce cas, se manifestent par de lentes oscillations du signal.

Par discrimination nous avons pu mesurer l'amplitude de ces fluctuations pour chacune des conditions du laser. Si elles sont (pour cette diode) de l'ordre de 13 MHz lorsque l'émission est libre elles sont réduites à moins de 1 MHz lorsque la fréquence du laser est stabilisée. Ce facteur de correction est proche de la valeur ( de l'ordre de 20) du gain de la boucle d'asservissement.

### c) stabilité de la cavité optique

Nous avons montré que l'asservissement de la fréquence des diodes réduit clairement les lentes dérives de l'émission du laser, cependant celles dues aux variations résiduelles de la cavité optique de Pérot-Fabry ne peuvent être corrigées par la boucle de stabilisation. Dans le but de les évaluer et de contrôler la stabilité de la cavité optique confocale utilisée pour l'asservissement de diodes, nous avons mesuré le bruit sur le sommet d'une raie d'absorption à l'aide de la technique utilisée précédemment sur des temps plus longs (de l'ordre de grandeur de la minute). Dans ce cas, seule la constante de temps d'intégration de l'amplificateur à détection synchrone de la voie de mesure est changée et est fixée à 1 s. Les fluctuations ainsi mesurées (de fréquence inférieure à 0,16 Hz) correspondent aux instabilités lentes de la cavité optique.

L'enregistrement présenté en figure I26 a été effectué sur une durée de 2 minutes environ, il révèle la présence de fluctuations de la fréquence du sommet d'une frange d'amplitude de l'ordre de 1,5 MHz. Cette valeur reste négligeable devant la largeur des raies observées (environ 50 fois plus faibles que la pleine largeur Doppler). Néanmoins nous avons constaté qu'elle devient moins importante lorsque le scanner, utilisé pour balayer la fréquence stabilisée du laser, est éteint. Les fluctuations observées sont donc une combinaison des instabilités de la cavité optique et de celles du scanner.

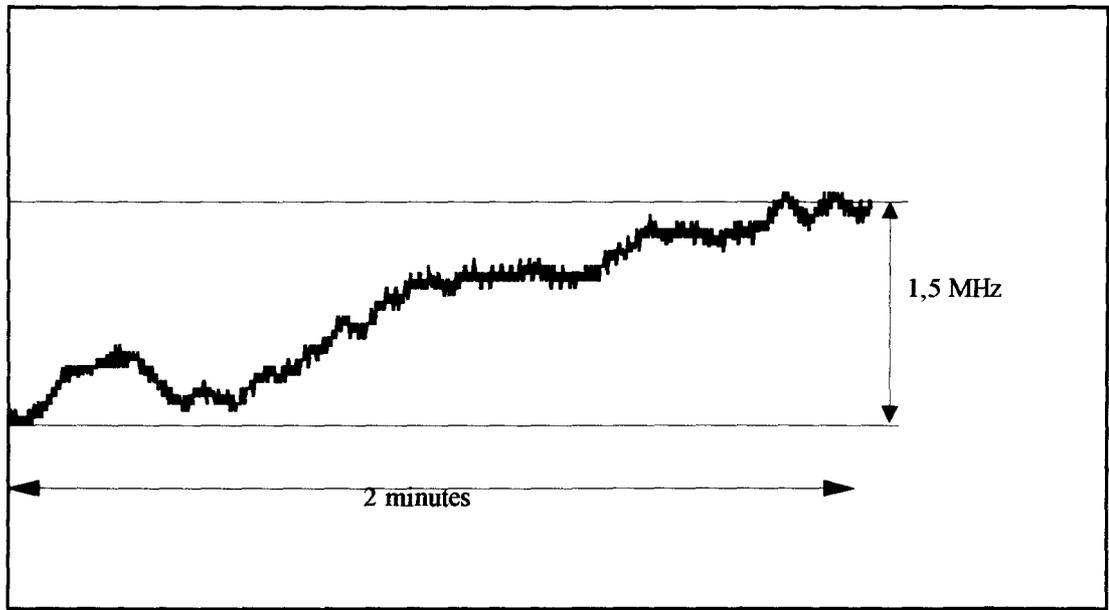


Figure 126 : Mesure de la stabilité de la cavité de Pérot-Fabry

#### d) battement hétérodyne avec un laser CO<sub>2</sub>

L'analyse de la stabilisation de la fréquence des diodes a été étendue par une étude de battement hétérodyne avec un laser CO<sub>2</sub>. Elle a été réalisée dans le cadre d'une proposition de la Société Anonyme de Télécommunication (SAT) pour l'étude de la bande de détection d'un détecteur. Le but de cette expérience est de vérifier la qualité spectrale d'émission de notre source laser. Ce procédé permet d'observer les instabilités de l'émission ainsi que sa pureté spectrale [HIN 69], [REID 82].

L'expérience a été réalisée en contrôlant, dans le domaine des fréquences, un battement hétérodyne entre l'émission d'une diode laser et celle d'un laser CO<sub>2</sub> guide d'onde pompé par un oscillateur radiofréquence à 80 MHz. La source sonde (laser CO<sub>2</sub>) est accordée par variation de la longueur de la cavité sur une raie de la branche P de la bande d'émission du CO<sub>2</sub>. La largeur spectrale instantanée d'émission du laser CO<sub>2</sub> a été préalablement vérifiée en effectuant un battement hétérodyne avec un deuxième laser identique, nous avons pu estimer sa largeur instantanée inférieure à 500 kHz.

Le mélange des deux radiations (diode laser et laser CO<sub>2</sub>) est effectué grâce à une lame séparatrice en ZnSe et est focalisé sur un détecteur HgCdTe (figure I27). La puissance délivrée par une diode laser étant typiquement de l'ordre de quelques dizaines de microwatt, nous avons atténué celle du laser CO<sub>2</sub> jusqu'à 1 mW afin qu'elle ne dépasse pas la puissance maximale admissible sur le cristal du détecteur (qui est de l'ordre de quelques mW). La faible intensité du battement dans la région de 100 MHz nous a amené à optimiser la détection en polarisant le détecteur à l'aide d'un "Té" de polarisation (Radiall R 443-530). Le signal est enfin injecté dans un analyseur de spectre (10 kHz-3,5 GHz).

Le détecteur utilisé appartient à la classe des mélangeurs quadratiques ("square law") [HAR 90] répondant à la puissance totale reçue. Il est simple, à l'aide d'une construction de Fresnel, de calculer la puissance reçue par le détecteur. Si  $E_1(v,t)$  et  $E_2(v,t)$  sont les champs électromagnétiques créés respectivement par la diode laser et le laser CO<sub>2</sub>, la puissance reçue par le cristal sera :

$$E^2 = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2 \cos(\nu_1 - \nu_2)t$$

où le terme en cosinus module le battement.

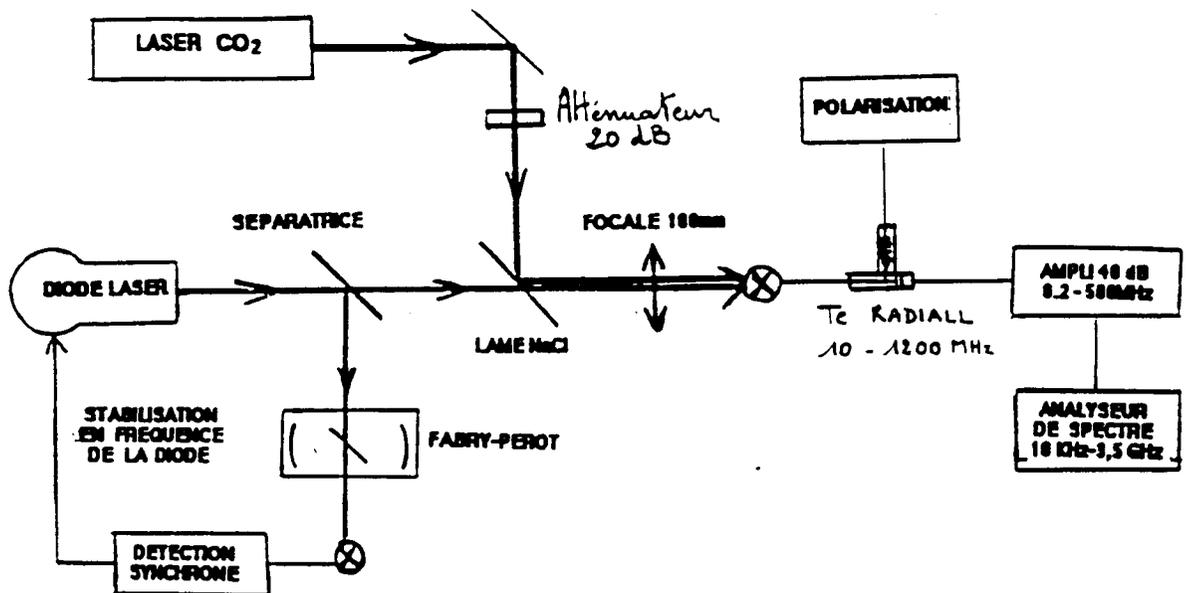


Figure I27 : Schéma de création et de détection d'un battement hétérodyne entre un laser CO<sub>2</sub> et une diode laser

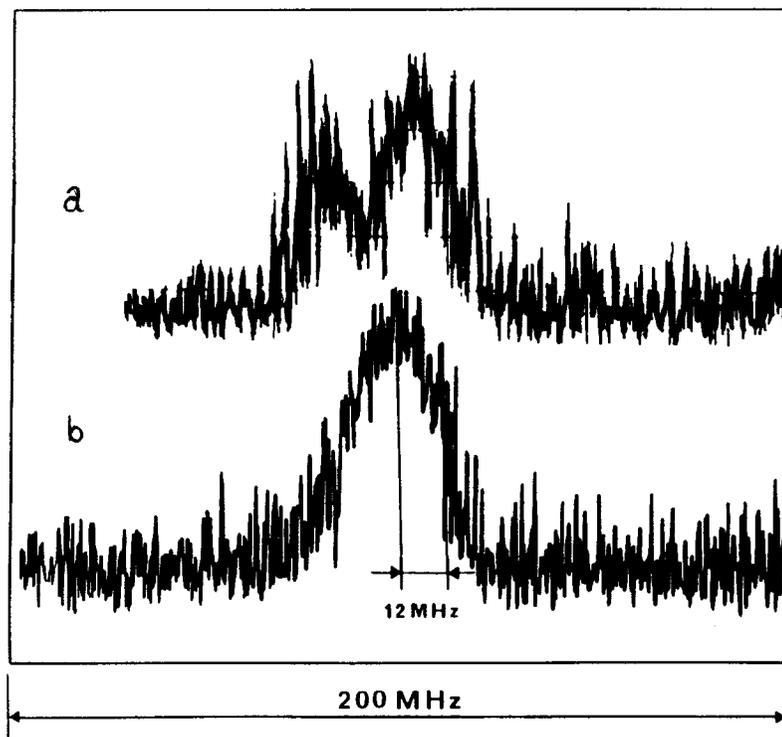


Figure I28 : Battement hétérodyne entre la raie P(22) du laser CO<sub>2</sub> et la diode 7343-07 lorsque l'émission de la diode est libre (a) et stabilisée (b)

Les enregistrements ne rendent pas toujours compte de la stabilité à long terme de la diode, souvent seule une combinaison des excursions en fréquence de la diode et de sa largeur spectrale d'émission est observable. Cependant par simple observation de l'écran de l'analyseur de spectre nous notons un arrêt du défilement en fréquence du signal de battement lorsque l'émission de la diode est stabilisée.

La figure I28 représente le battement obtenu entre la diode laser et la raie P(22) du laser CO<sub>2</sub>. Cet enregistrement, obtenu avec la diode 7343-07 commercialisé par Spectra Physics, met en évidence une combinaison des excursions en fréquences et de la dérive de l'émission. Cela se traduit par un dédoublement du battement, ce dernier disparaissant lorsque le spectromètre est stabilisé (figure I28(b)).

Nous avons été néanmoins étonnés par la largeur du battement (en moyenne proche de 20 MHz) laissant apparaître une forte contribution de la pureté spectrale d'émission des diodes. Il n'est pas exclu qu'une part de cet élargissement soit due au rayonnement radiofréquence utilisé pour l'excitation du laser CO<sub>2</sub> qui perturberait l'alimentation de la diode.

Différents éléments montrent cependant la réduction des excursions de la fréquence de la diode : D'une part le pic de battement est souvent plus intense et moins bruyant sur les enregistrements effectués lorsque l'émission de la diode est asservie. Et d'autre part on remarque une légère réduction de la largeur du pic de battement entre les enregistrements.

Les qualités d'émission semblent varier considérablement d'une diode à l'autre. Ainsi pour la diode 7343-07 les excursions en fréquence sont aussi importantes que la contribution due à la largeur d'émission de la diode, et dans ce cas la stabilisation paraît efficace. En contre partie il arrive pour certaines diodes que les instabilités de la fréquence de la diode soient négligeables devant la largeur d'émission, l'intérêt de la stabilisation est dans ce cas moins évident.

#### e) Discussion et conclusion

Ces quatre expériences montrent bien la possibilité de stabiliser la fréquence de diodes infrarouges par modulation du trajet optique d'une cavité Pérot-Fabry. Elles sont complémentaires et nous ont permis d'évaluer aussi bien l'amplitude des excursions de fréquence lorsque la diode est libre ou asservie que la largeur spectrale d'émission de la diode.

Si les fluctuations lentes (de fréquences inférieures à 500 Hz) sont en grande partie corrigées par l'asservissement des diodes, nous avons vu en contre partie que la limite imposée par la largeur propre d'émission du laser varie considérablement d'une diode à l'autre. La

bonne stabilité de la fréquence moyenne du laser obtenue grâce à l'asservissement de la diode (inférieure à 1 MHz) s'est révélée être d'un grand intérêt lors d'études fines telles que les mesures des élargissements [LEM 93] et déplacements de raies induits par pression, [RAY 94], [LEM 96], [BAB 97b]. Dans ce cas, les grandeurs mesurées étant de l'ordre de quelques mégahertz, il est nécessaire de disposer d'une fréquence d'émission stable du laser.

Cependant, lors d'études spectroscopiques de bandes rovibrationnelles en jet supersonique, les principales causes d'élargissement des raies (cf. Chap II-3) sont liées à l'effet Doppler et à la largeur propre d'émission de la diode. L'intérêt de la stabilisation des diodes peut paraître moins évident dans ce cas, d'une part, parce que la correction apportée par l'asservissement de la fréquence reste petite devant ces contributions à l'élargissement des profils d'absorption, et, d'autre part, parce que les temps d'acquisitions des spectres sont suffisamment courts pour ne pas être gêné par les dérives lentes de l'émission.

Toutefois la possibilité d'accumulations multiples et parfaitement reproductibles, améliorant la sensibilité de la détection, obtenue grâce à la stabilisation de la source laser nous permet d'envisager d'effectuer des études d'espèces réactives, à courtes durées de vie, en jet supersonique.

### **I-3) Application de la stabilisation des diodes à la mesure de déplacements de fréquence de raies induits par pression**

Nous présentons, dans l'article qui suit, une procédure originale de mesure de déplacements de fréquence de transitions moléculaires induits par pression. Cette dernière a été appliquée à l'étude de déplacements de fréquence de raies appartenant aux bandes  $\nu_2$  et  $2\nu_2-\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

Au cours de cette technique, les déplacements de fréquence sont mesurés avec une grande précision par comparaison directe du comportement de la fréquence d'une raie en fonction de la variation de la pression par rapport à la fréquence de cette même raie observée à pression fixe. Pour cela nous stabilisons la fréquence d'émission de la diode sur le sommet de la raie étudiée. Les variations de pression appliquées à la cellule contenant le gaz, induisant des déplacements de la raie en question, entraînent des dérives de la fréquence du laser stabilisé. Ces dérives sont contrôlées et mesurées à l'aide du signal transmis à travers une cellule de référence, remplie à pression fixe avec le même gaz actif, et qui agit comme discriminateur de fréquence. Ce schéma expérimental rend inutile toute calibration absolue par rapport à une fréquence standard et fournit un signal directement proportionnel au déplacement de fréquence de la raie induit par pression. En particulier la sensibilité atteinte ne dépend que de la réponse et de la stabilité du discriminateur de fréquence.

Les résultats présentés sont comparés à ceux obtenus par l'équipe de Baldacchini. Il s'agit de paramètres de déplacements de fréquence induits par pression de transitions de  $\text{NH}_3$  au voisinage de  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons ainsi pu détecter des déplacements de moins de  $10 \text{ kHz/Torr}$  avec une précision de  $2 \text{ kHz/Torr}$  en faisant varier la pression sur une gamme de  $10 \text{ Torr}$ . Ces résultats démontrent la grande sensibilité atteinte avec cette technique.

High precision pressure induced line-shifts  
measured with a frequency stabilized diode laser :  
application to the  $\nu_2$  and  $2\nu_2$ -  $\nu_2$  bands of  $\text{NH}_3$

Fabrice Raynaud, Bernard Lemoine, and François Rohart  
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au CNRS  
Université de Lille I  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

ABSTRACT

Pressure induced line-shifts are measured by a new technique involving an infrared diode laser which is frequency stabilized on the absorption peak of the studied line: corresponding laser frequency shifts are discriminated by means of a reference cell filled with the same gas. The achieved performances are demonstrated on the  $\nu_2$  and  $2\nu_2$  bands of  $\text{NH}_3$ , and pressure induced line-shifts smaller than 10 kHz/Torr (i.e.  $0.25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ ) are determined using a 10 Torr pressure range only. The sensitivity and the reliability of this technique are critically discussed.

July 1994

## I - INTRODUCTION

For several years, spectroscopy has revealed itself as a useful tool for monitoring molecular species in earth (1) and planetary atmospheres (2). In addition to molecular absorption frequencies, the analysis of such observed spectra requires a good knowledge of line parameters such as intensities, shapes, pressure induced broadenings and shifts. Numbers of experimental techniques have been developed for laboratory determination of these line properties, but line-shift measurements still remain difficult because precise and stable frequency references are needed.

In the infrared domain, recent pressure induced line-shifts have been measured jointly with line broadenings ; two main techniques are used to obtain reliable wavenumber calibration.

In the case of experiments with Fourier transform spectrometers, the frequency calibration can be done via distinct spectra recorded under low active gas pressure (3), or via the simultaneous recording of the line positions of a reference gas (4, 5). Another technique considers composite lines of the same absorbing gas : they consist of a narrow gaussian reference peak obtained at low pressure superimposed onto the line under study (6, 7). These techniques have allowed the determination of pressure induced line-shifts in the 10 kHz/Torr range ( $0.25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ ), but require high gas pressures (1 atm or more) and may be sensitive to the apparatus function (e.g. phase errors, see Ref. 6).

Other experiments use tunable laser spectrometers. With free running diode lasers, only shift parameters bigger than  $\cong 0.5 \text{ MHz/Torr}$  could be measured (8). A strong improvement has been achieved thanks to a frequency stabilization of the laser on an interference peak of a tunable Fabry-Pérot cavity (9) and an accuracy in line-shift parameters of about 12 kHz/Torr was obtained using gas pressures up to 400 Torr (10) ; in this experiment, a reliable wavelength calibration was obtained by recording simultaneously He-Ne laser fringes provided by the same cavity. Similar accuracies were also achieved with a frequency difference laser (11) or with a dye laser (12). For sake of completeness, let us mention non linear techniques, such as Doppler free 2-photons experiments (13), which allowed pressure induced line-shift measurements with gas pressure as low as 200 mTorr, but the required electromagnetic power limits these techniques to some specific lines only.

For the measurement of pressure induced line-shift parameters, we have developed a method in which the laser is frequency stabilized on the absorption peak of the line under study. Pressure induced line-shifts thus entail frequency drifts of the stabilized laser : these drifts are monitored using a reference cell, filled with the same active gas set at a fixed pressure, and which acts as a frequency discriminator. This experimental scheme avoids any reference to

absolute or secondary frequency standards and gives a signal directly proportional to the pressure induced frequency shifts. In particular, the achieved sensitivity only refers to the frequency discriminator response and stability.

With our diode laser spectrometer operating in the 11 microns range and described in Sect. II, pressure induced line-shift parameters lower than 10 kHz/Torr with a 2 kHz/Torr accuracy were observed using a buffer gas pressure in a range of 10 Torr only. As an application, we considered some pressure induced line-shifts of the  $\nu_2$  and  $2\nu_2$  bands of  $\text{NH}_3$  around  $900\text{ cm}^{-1}$ . The ammonia molecule is involved in studies of planetary atmospheres (2), mainly that of Jupiter in which  $\text{NH}_3$  is in mixture with  $\text{H}_2$  and He, and a number of studies have already been reported on line broadenings and shifts (an extensive bibliography can be found in Ref. 14). Our experimental results, obtained with  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  and He as buffer gases, are presented in Sect. III ; they demonstrate the great sensitivity achieved with this technique which is critically discussed in Sect. IV.

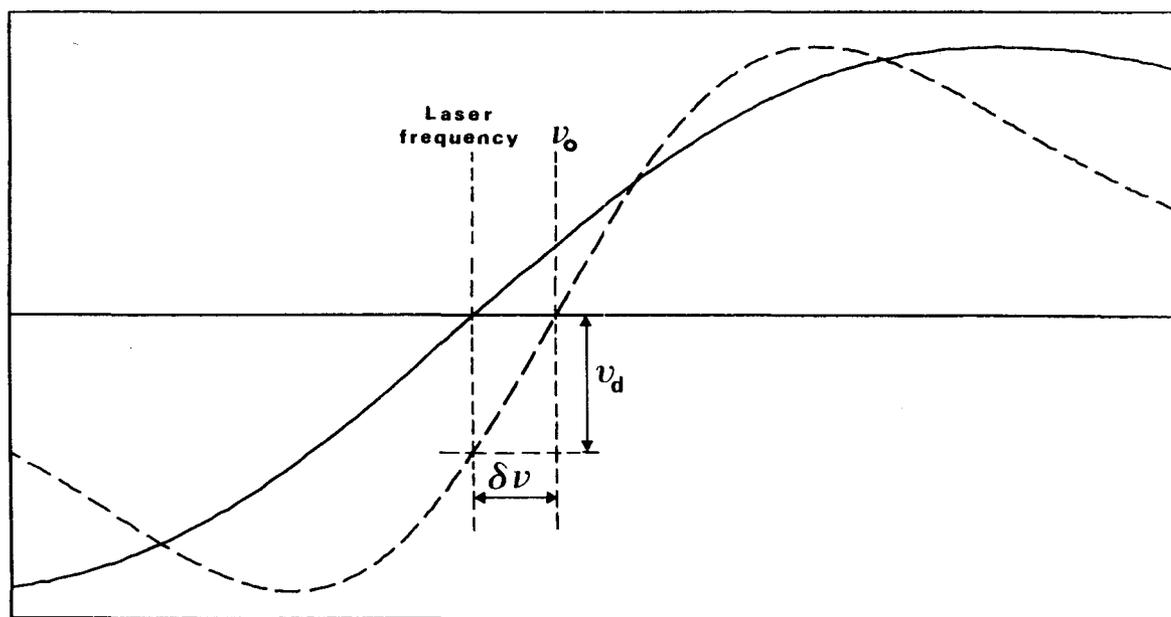


Figure 1 : Principle of pressure induced line-shift measurements. The full curve is the first derivative versus the frequency of the pressure shifted line on top of which the laser is frequency stabilized. The dotted curve is the corresponding derivative of the active gas calibration line of fixed frequency  $\nu_0$ . The  $\nu_d$  signal allows to monitor the pressure induced frequency shift via the frequency displacement  $\delta\nu$ .

## II - PRINCIPLE OF MEASUREMENTS

Pressure induced line-shifts were accurately measured by a direct comparison of the pressure behavior of the line frequency under study with the frequency of the same line observed in fixed experimental conditions. The principle of measurements is given in figure 1. The laser was frequency stabilized on the top of the line observed through a variable pressure cell and the corresponding pressure induced frequency shifts were measured by monitoring the signal transmitted through a reference cell. Since the laser stabilization involved a frequency modulation, a synchronous demodulation of the reference cell signal led to the first derivative of the line shape versus the frequency, that is to a linear response versus laser drifts in a several MHz frequency interval apart from the top of the line. Once the reference cell signal had been calibrated versus the laser frequency, the pressure induced line-shift parameter  $C_s$  was deduced from the reference cell signal behavior versus the measurement cell pressure.

### 1 - Experimental set-up

The measurements were performed with the experimental arrangement of figure 2. The diode laser, operating in the 10  $\mu\text{m}$  range, was mounted in a commercial Spectra Physics head and cooled down to 15 K by a closed cycle compressor. The emission mode was selected by a 1  $\text{cm}^{-1}$  resolution monochromator and the resulting beam was divided into two beams by a 50% ZnSe beam splitter.

The first beam was sent into the measurement cell : it consisted of a 0.5 m long stainless steel tube, closed with two slightly prismatic ZnSe windows to avoid interference fringes, and connected to the gas handling system. The second beam was sent into the reference cell, made of a 0.2 m long pyrex tube and closed by tilted ZnSe windows : it was filled with pure active gas set at a *fixed* pressure in the 2-4 Torr range. Both laser beams were detected with HgCdTe detectors.

The laser emission was frequency stabilized to the absorption peak of the studied absorption line by a regular first derivative stabilization procedure (15) : for this purpose, the laser emission was frequency modulated by a 20 kHz sine wave via the external input of the laser power supply, and the signal corresponding to the measurement cell was demodulated by a lock-in amplifier to give the error signal which was added to the modulation sine wave to achieve the laser frequency stabilization. The mean frequency of the laser, slaved to the absorption peak of the pressure shifted line, was then monitored with a digital voltmeter measuring the demodulated signal issued from the reference cell detector.

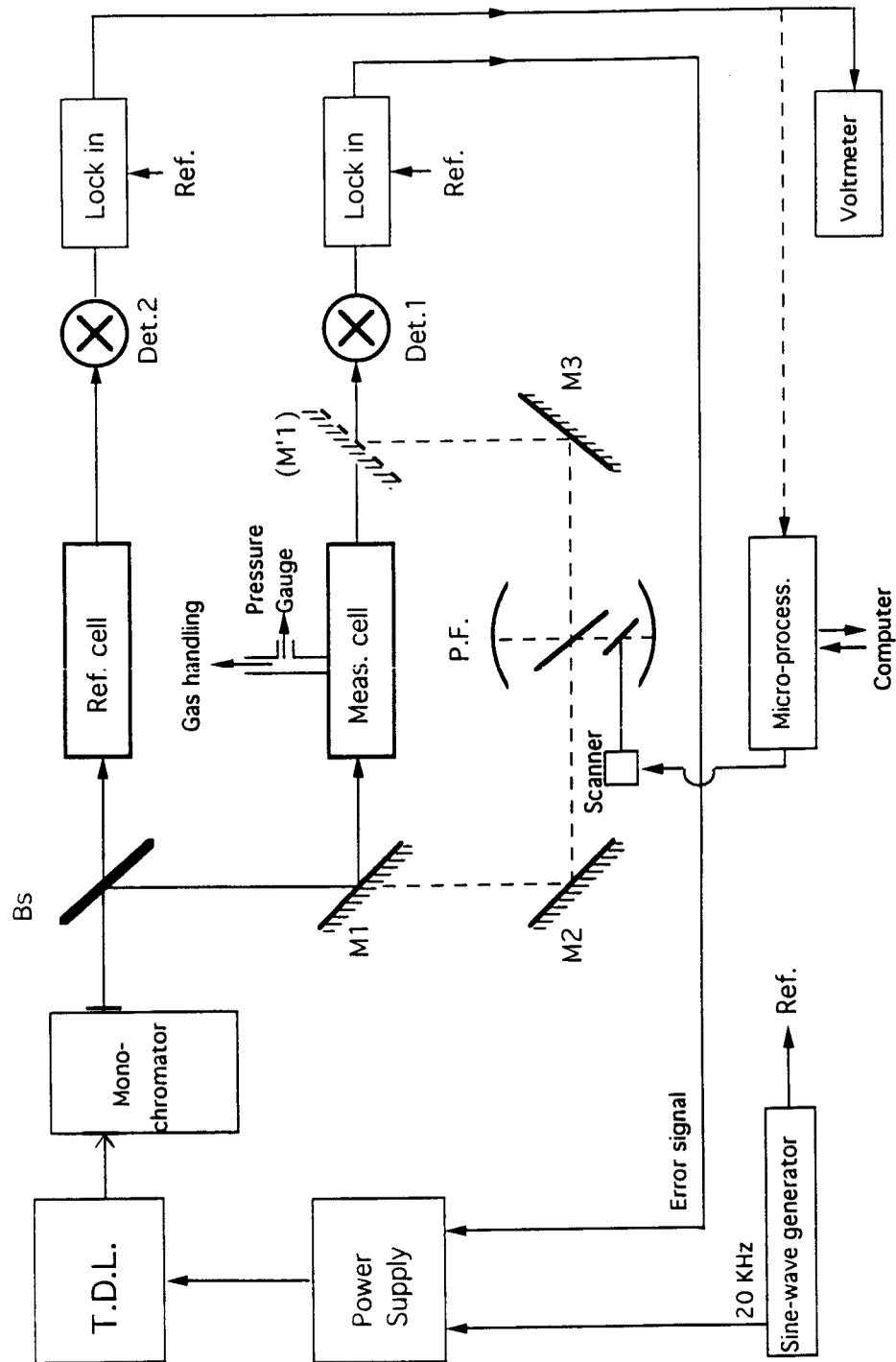


Figure 2 : Experimental setup used for pressure induced line-shift measurements. TDL : tunable diode laser ; Bs : beam splitter ; Det.1 and Det.2 : HgCdTe detectors ; M1, M'1, M2 and M3 : mirrors ; FP : tunable Fabry-Pérot interferometer. Dotted lines correspond to the calibration step, M1 mirror being set in M'1 (see text ; for clarity, the Fabry-Pérot étalon used for the frequency calibration is not shown).

## 2 - Calibration procedure

Pressure induced line-shift measurements required a calibration of the reference cell signal, that is a recording of the reference line derivative versus the frequency : this calibration step must be performed under laser frequency modulation conditions identical to those used for line-shift measurements.

In this purpose (figure 2), the laser radiation was switched from the measurement cell to a confocal Fabry-Pérot interferometer internally coupled by a beam splitter (Spectra Physics model 5945). The corresponding detected signal was demodulated via a lock-in amplifier triggered at the 20 kHz modulation of the laser frequency, and the resulting error signal was sent onto the laser power supply external input, allowing for the stabilization of the laser frequency on a fringe peak. Once the laser stabilization achieved, its frequency was swept by scanning the optical length of the Fabry-Pérot cavity using a rotating KBr plate (thickness 4 mm) set at Brewster angle in the beam axis and mounted on a scanner.

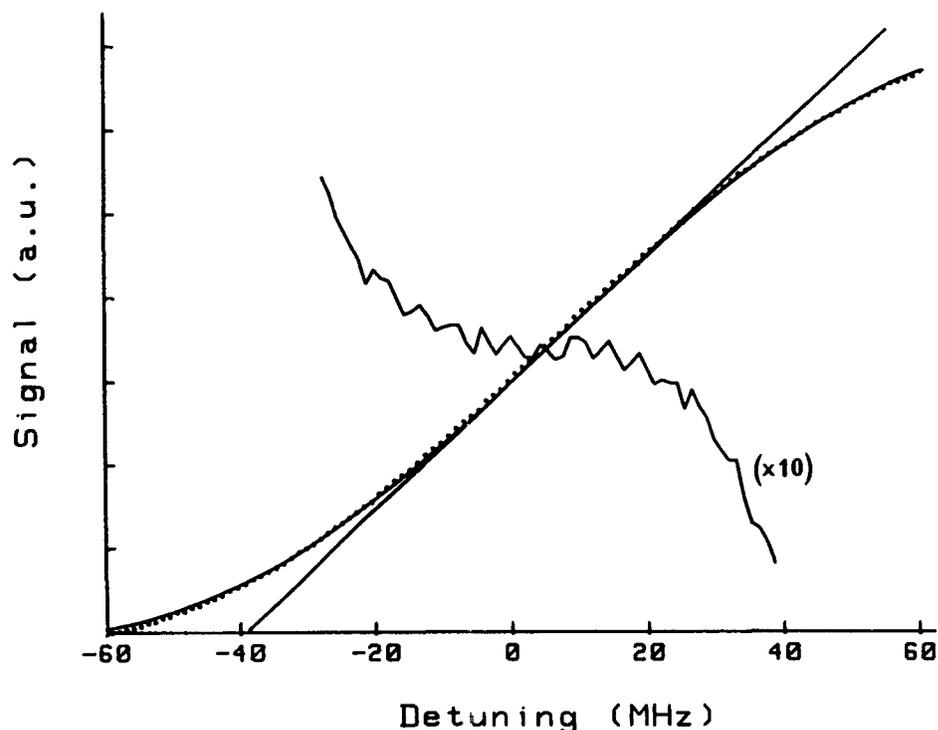


Figure 3 : Calibration signal obtained from the reference cell for the 2sP(3,1) line of  $\text{NH}_3$ . The observed line derivative (dotted curve) was fitted with a 3rd order polynomial (full curve). The residuum curve is the difference between the observed signal and the linear contribution of the fitting polynomial. The frequency scale was deduced from the Fabry-Pérot étalon fringes (see text).

Another beam splitter sent a part of the infrared power through a home-made confocal Fabry-Pérot étalon which gave an accurate wavelength scale (free spectral range : 294 MHz). Lastly, the detected signal related to the reference cell was demodulated in the same conditions as those used for line-shift measurements. All this procedure was managed by a HP-9000 computer via a microprocessor system.

figure 3 presents the calibration signal obtained for the 2sP(3,1) line of NH<sub>3</sub>. In the reference cell, the gas pressure was about 4 Torr, so the corresponding Voigt lineshape had a half-width of about 60 MHz, whereas the modulation amplitude was about 20-30 MHz. In the vicinity of the line center, its first derivative was least-squares fitted to a 3rd degree polynomial, the linear contribution of which gave the calibration factor required for line-shift measurements. The curve giving the difference between this linear contribution and the recorded curve is of interest to discuss the possibilities of this technique. On the one hand, the calibration signal remains linear within 2 % over 15 MHz apart from the line center, that is quite sufficient for line-shift experiments in a 10 Torr range. On the other hand, the signal fluctuations observed around the line center, which result from detection noise and remaining instabilities of the frequency locked laser, give an estimate of the sensitivity which is expected in the determination of the laser frequency drifts. In case of figure 3, these signal fluctuations can be converted to frequency fluctuations of about 70 kHz (r.m.s.). Since line-shift measurements involved a fixed point stabilized laser, much larger time constants could be used for the reference signal, so that 10 kHz frequency shifts were easily observed.

### III - EXPERIMENTAL RESULTS

This experimental set up was used for the study of pressure induced line-shifts of some rovibrational transitions of the  $\nu_2$  and  $2\nu_2$  bands of NH<sub>3</sub> in the 10.5-11  $\mu\text{m}$  range. Considered buffer gases were NH<sub>3</sub> for sake of comparison with previous works, and H<sub>2</sub> and He for applications to Jupiter and Saturn atmosphere studies.

Gas samples, with claimed purity of 99.9 % for NH<sub>3</sub> (Prodair) and better than 99.9 % for H<sub>2</sub> and He (Air Liquide), were used without further purification. In the measurement cell, pressures were determined with an absolute capacitance gauge (Datametrics 573A-10T) calibrated to better than 1 % ; in the reference cell, the actual value of the pressure, determined with a Pirani gauge, played nearly no role inasmuch as it was kept constant during the measurement process.

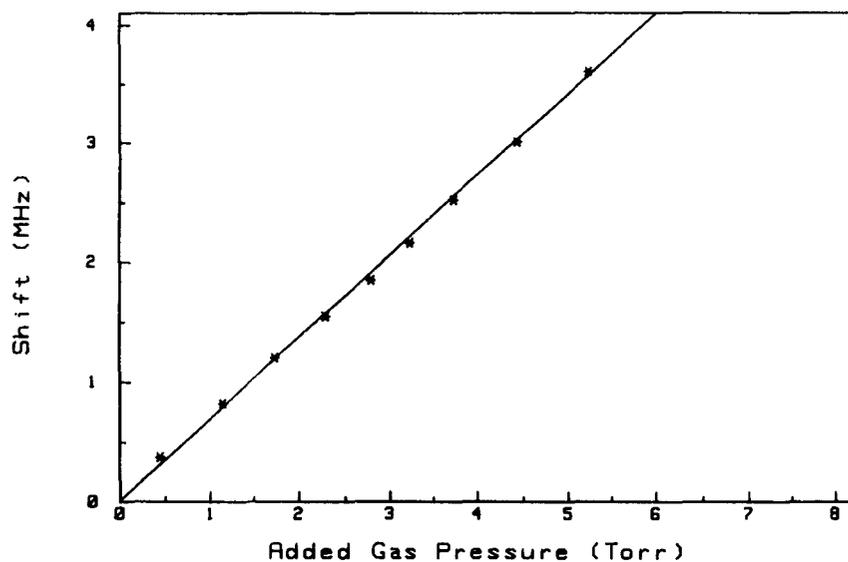


Figure 4: Frequency shifts observed on the  $2sP(3,1)$  line of  $\text{NH}_3$  induced by collisions with  $\text{NH}_3$ . The initial active gas pressure was  $\cong 2$  Torr : indicated pressures and shifts are the differences from this initial measurement. Pressure induced line-shift parameter  $C_S$  :  $0.657(10)$  MHz/Torr.

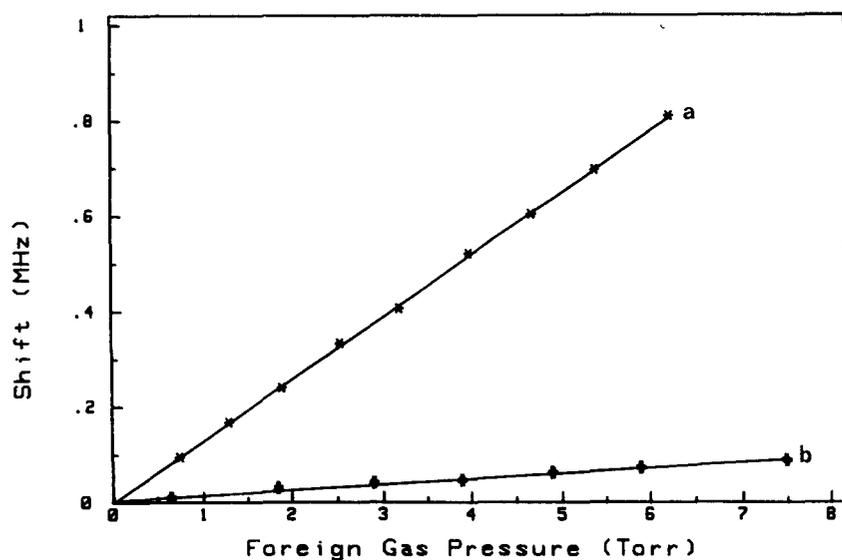


Figure 5: Frequency shifts observed on the  $2sP(3,1)$  line of  $\text{NH}_3$  induced by collisions with :  $\text{H}_2$  (a) and  $\text{He}$  (b). The initial active gas pressure was  $\cong 2$  Torr : indicated pressures and shifts are the differences from this initial measurement. Pressure induced line-shift parameters  $C_S$  :  $130.4(8)$  and  $12.0(6)$  kHz/Torr, respectively.

The experimental procedure of line-shift measurements was set as follows :

i ) The laser was first stabilized thanks to the tunable Fabry-Pérot interferometer and the reference cell was filled with 2-4 Torr of pure  $\text{NH}_3$ . After a 30 minutes delay allowing for wall adsorption, the calibration signal was recorded simultaneously with the frequency scale given by the étalon signal (figure 3), that allowed to deduce the calibration factor of the reference signal.

ii ) The measurement cell was filled with about 1-4 Torr of pure  $\text{NH}_3$ , that gaved a sufficient absorption signal to achieve the laser frequency stabilization on the studied line peak, using the *same* modulation conditions of the laser frequency than in the previous step. The corresponding reference cell signal was considered as the initial conditions of pressure induced line-shift measurements.

iii ) 5 to 10 measurements of the reference cell signal were then performed with increased active gas pressures (self shift) or with a constant active gas pressure and increased foreign gas pressures (foreign gas shift). It must be stressed that the mean value of the feedback signal of the frequency stabilization loop was carefully maintained to zero in order to avoid a residual frequency mismatch between the laser emission and the top of the studied line ; that also ruled out the influence of the loop gain which is connected to the line-width (16).

iv ) As a check of experimental reproducibility and stability, a new calibration (step i), done using the same reference cell conditions, ended the measurements.

The whole process took about 1 hour, but only 10 minutes for the shift measurements themselves (step iii).

figure 4 presents the results obtained for the study of the self induced line-shift of the  $2sP(3,1)$  line of  $\text{NH}_3$ . Using the lowest pressure measurement as origine, the reference cell signal variations (converted to frequency shifts) are plotted v.s. pressure variations, and the observed values actually show a linear dependence for the 10 Torr pressure range explored. The observed slope, determined by least-squares fitting, gives the self induced line-shift parameter  $C_s$ . Similarly, the results obtained for the line-shifts induced by  $\text{H}_2$  and He collisions are plotted in figure 5 with the corresponding least-squares fitted linear dependences.

The results obtained for the pressure induced shifts of several lines of the  $\nu_2$  and  $2\nu_2$  bands of  $\text{NH}_3$  are collected in Table I along with those previously measured or calculated by others groups (17, 18). A good agreement is obtained with previous works, but the quite better

sensitivity achieved with our technique must be emphasized. In case of self-collisions, it has been possible to determine some small line-shifts previously unobservable. In cases of H<sub>2</sub>- and He-collisions, the small observed line-shifts clearly demonstrate the high sensitivity achieved. Line-shifts available for others NH<sub>3</sub> vibrational states (11, 21) are not reported here because they have very different values, that originates from the dependence of shifts on vibrational quantum numbers (22, 3).

Table I

Pressure induced line-shifts of ro-vibrational transitions of the  $\nu_2$  and  $2\nu_2$  bands of <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> ammonia.<sup>a</sup>

Transition		Buffer Gases				
		NH <sub>3</sub>			H <sub>2</sub>	He
		Observed This work	Observed c	Calculated c	Observed This work	Observed This work
	$\nu_0(\text{cm}^{-1})$ b					
2sP(2.1)	909.194	-0.87(2)	~0	-0.2	0.121(7)	-0.047(3)
2sP(3.0)	887.198		~0	0.0	0.043(3)	0.009(2)
2sP(3.1)	887.636	0.66(3)	~0	0.4	0.130(8)	0.012(2)
2sP(3.2)	888.959	1.63(4)	2.0	2.2	0.107(5)	
2sQ(1.1)	949.446	3.00(8)	>0	2.7	0.151(5)	
2sQ(4.4)	949.550	3.77(9)	2.3	3.3	0.417(15)	
2sQ(6.6)	950.469	3.56(8)	3.0	3.3	0.422(15)	
2sQ(7.6)	945.176	3.19(4)	>0	3.0	0.311(7)	
1aP(2.0)	892.1566	-1.2(1)	-2.0	-2.4	0.18(3)	
1aP(2.0) <sup>d</sup>	888.3176	-1.88(4)	-1.7	-2.3	0.163(7)	0.057(3)
1aP(2.1)	891.8819	-1.7(2)	<0	-1.5	0.12(2)	

a - In MHz/Torr. Errors in parentheses refer to the last digits quoted (see text).

b - Line frequencies are taken from Ref. 19.

c -  $\nu_2$  band, see Ref. 17 ;  $2\nu_2$  band, see Ref. 18. For some lines, theoretical calculations are also discussed in Ref. 20.

d - <sup>15</sup>NH<sub>3</sub> isotopomer.

#### IV - DISCUSSION

As a conclusion, it is interesting to discuss the advantages of this experiment in connexion with the precision and the reliability actually obtained for the determination of pressure induced line-shift parameter  $C_s$ .

Although the frequency stabilized laser may suffer large frequency jumps mostly related to the cold head compressor shocks (16), its mean frequency could be determined with a good precision, allowing for the determination of small pressure induced line-shift parameters, smaller than 10 kHz/Torr (i.e.  $0.25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ ).

This result was obtained with a rather small pressure range explored, 10 Torr only. By contrast, similar sensitivities were achieved with a Fourier transform spectrometer using 2.4 atm pressures, but a great care had to be taken to avoid a nonlinear behavior of shifts related to line mixing effects (3).

The uncertainties reported in Table I deserve some more comments. As already quoted (see Figs. 4 and 5), least-squares fits of frequency shifts v.s. pressure lead to quite small standard deviations for shift parameters  $C_s$ , smaller than 1 kHz/Torr with  $\text{H}_2$  and He buffer gases. These values demonstrate the sensitivity and linearity achieved in pressure induced line-shift measurements.

However, actual uncertainties depend strongly on the reference signal calibration and stability. Particularly, wall adsorption and leaks in the reference cell could be responsible of modifications in pressure and/or in gas composition, that is in variations in width and frequency position of the reference line. For our experimental conditions, wall adsorption was negligible after the 30 minutes waiting time, and the observed calibration factor changed by 3-4 % per hour only, as determined by comparison of steps i and ii measurements. Taking account of the small  $\text{NH}_3$  line-shift induced by air (23), the drift of the reference line was estimated less than 10-20 kHz at the 10 minutes scale of measurements (step iii), a value much smaller than the total pressure induced line-shift range explored ( $> 100 \text{ kHz}$  for He-collisions, up to several MHz for self-collisions).

On the other hand, the laser was stabilized on the peak of the studied absorption line which may not coincide with its center if the spectrometer transmission curve depends on frequency : thanks to a carefull adjustment of optical beams, this possible base line effect was made negligible, that is confirmed by the good linear behavior of pressure induced frequency drifts (figure 4). Lastly, our technique assumes the studied line has a symmetric shape, that

would not be true in case of a dependence of pressure induced line-shifts on absorber speeds (24). Such an effect leads to a misestimate of the line-shift (25). As a matter of fact, this effect does not occur with buffer gases, like H<sub>2</sub> and He, which are much lighter than the active gas. For the case of self-relaxation, numerical simulations (26) show this error should remain less than 5 % for the considered NH<sub>3</sub> lines.

Taking these possible systematic errors into account, more conservative uncertainties have been estimated and reported in Table I.

To conclude, it is worth noting the experimental advantage obtained with our choice of a molecular line as a frequency discriminator device. In principle, a Fabry-Pérot interferometer could be used on the condition it can be tuned to the vicinity of the studied line. However, the achieved frequency stability is critical for the determination of small pressure induced line-shifts. Our Spectra Physics interferometer has a claimed stability as good as 100 kHz/°C : a temperature stability of about 0.1 °C at a 10 minutes scale would thus be required to get a result similar to the one obtained with a quite simple gas cell.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This study has been supported in part by the INSU (Programme National de Planétologie). The authors are indebted to A. Babay and L. Paccou for the design of the Fabry-Pérot étalon.

## REFERENCES

- 1 - *"Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium"*, Edited by K.N. Rao and A. Weber, Academic Press, Inc., San Diego (1992).
- 2 - R.P. Wayne, *"Chemistry of Atmospheres"*, Clarendon Press, Oxford (1991).
- 3 - F. Thibault, J. Boissoles, R. Le Doucen, J.P. Bouanich, Ph. Arcas and C. Boulet, J. Chem. Phys. **96**, 4945-4953 (1992).
- 4 - A. Hamdouni, A. Barbe, J.-J. Plateaux, V. Langlois, V. Dana, J.-Y. Mandin and M. Badaoui, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **50**, 247-255 (1993).
- 5 - M.A.H. Smith, C.P. Rinsland, V. Malathy Devi and D.C. Benner, Spectrochim. Acta **48A**, 1257-1272 (1992).
- 6 - J.-Y. Mandin, V. Dana, M. Badaoui, A. Barbe, A. Hamdouni and J.-J. Plateaux, J. Mol. Spectrosc. **164**, 328-337 (1994).
- 7 - V. Malathy Devi, D.C. Benner, C.P. Rinsland and M.A.H. Smith, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **48**, 581-588 (1992).
- 8 - G. Baldacchini, A. Bizzari, L. Nencini, G. Buffa and O. Tarrini, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **42**, 423-428 (1989).
- 9 - H.-J. Clar, R. Schieder, G. Winnewisser and K.M.T. Yamada, J. Mol. Struct. **190**, 447-456 (1988).
- 10 - N. Anselm, K.M.T. Yamada, R. Schieder and G. Winnewisser, J. Mol. Spectrosc. **161**, 284-296 (1993).
- 11 - A.S. Pine, V.N. Markov, G. Buffa and O. Tarrini, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **50**, 337-348 (1993).
- 12 - B.E. Grossmann and E.V. Browell, J. Mol. Spectrosc. **136**, 264-294 (1989).
- 13 - W.K. Bischel, P.J. Kelly and C.K. Rhodes, Phys. Rev. A **13**, 1829-1841 (1976).
- 14 - G. Baldacchini, A. Bizzari, L. Nencini, V. Sorge, G. Buffa and O. Tarrini, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **43**, 371-380 (1990).
- 15 - M. Reich, R. Schieder, H.J. Clar and G. Winnewisser, Appl. Opt. **25**, 130-135 (1986).
- 16 - V. Lemaire, B. Lemoine and F. Rohart, J. Mol. Spectrosc. **161**, 253-263 (1993).
- 17 - G. Baldacchini, S. Marchetti, V. Montelatici, G. Buffa and O. Tarrini, J. Chem. Phys. **76**, 5271-5277 (1982).
- 18 - G. Baldacchini, S. Marchetti, V. Montelatici, V. Sorge, G. Buffa and O. Tarrini, J. Chem. Phys. **78**, 665-668 (1983).
- 19 - G. Guelachvili and K.N. Rao, *"Handbook of Infrared Standards"*, Academic Press, Inc., San Diego (1986).
- 20 - G. Buffa and O. Tarrini, Appl. Opt. **28**, 1800-1805 (1989).
- 21 - S.P. Belov, V.P. Kazakov, A.F. Krupnov, V.N. Markov, A.A. Mel'nikov, V.A. Skvortsov and M.Yu. Tret'yakov, J. Mol. Spectrosc. **94**, 264-282 (1982).
- 22 - C. Boulet, D. Robert and L. Galatry, J. Chem. Phys. **65**, 5302-5314 (1976).

- 23 - P. Vanarasi and A. Gopalan, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49**, 383-388 (1993).
- 24 - P.R. Berman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **12**, 1331-1342 (1972).
- 25 - I. Shannon, M. Harris, D.R. McHugh and E.L. Lewis, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **19**, 1409-1424 (1986).
- 26 - F. Rohart, F. Kaghat, H. Mäder and A. Ellendt, *13th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Riccione, Italy (1993) ; to be submitted.*



## **CHAPITRE II**



## II] TECHNIQUES DE DETECTION D'ABSORPTION MOLECULAIRE EN JET SUPERSONIQUE

Les molécules "lourdes" étudiées à température ambiante en cellule présentent généralement des spectres très denses et difficilement exploitables. L'expansion supersonique d'un gaz dans une chambre sous vide à travers une tuyère permet d'atteindre en phase gazeuse des températures de l'ordre d'une dizaine de Kelvin. Dans ces conditions, seuls les niveaux de faibles énergies sont peuplés ce qui simplifie considérablement le spectre de ces molécules. Cependant, les faibles dimensions de l'orifice d'injection du gaz généralement utilisées en spectroscopie en jet supersonique, se traduisant par de courtes longueurs d'interaction laser-molécules, imposent des techniques de détection sensibles adaptées au jet supersonique. Le jet moléculaire est généralement pulsé et la détection est synchronisée sur la fréquence de pulsation. Après une description théorique et expérimentale du jet supersonique, nous présenterons et caractériserons dans ce chapitre deux nouvelles techniques de modulation d'absorption dans le jet.

- La première technique utilise un couteau placé au coeur du jet supprimant ainsi une classe de vitesse et créant un "dip" dans la raie d'absorption [MER89]. La vibration de ce couteau entraîne une modulation de fréquence du dip d'absorption à environ 600 Hz.

- Dans le deuxième cas, grâce à un déflecteur galvanométrique, le faisceau IR balaye le jet à une fréquence de 2 kHz. Cette technique présente l'avantage de moduler rapidement la totalité de l'absorption.

Ces deux techniques ont été testées et caractérisées sur des raies de  $\text{NH}_3$ , les résultats sont commentés et comparés à d'autres techniques. Une application de la deuxième technique à l'étude du 1-1 difluoroéthane sera présentée en chapitre III.

## II-1) Présentation théorique du jet libre

Un jet supersonique est produit par détente d'un gaz à travers une tuyère ou une fente de faibles dimensions mettant en communication un réservoir à la pression  $P_0$  (généralement à pression atmosphérique) et à la température  $T_0$ , et une chambre sous vide où règne une pression  $P_1$ . Il est nécessaire que la chambre soit maintenue, grâce à un débit élevé, à une pression inférieure à  $10^{-1}$  Torr afin que le gaz résiduel perturbe le moins possible le jet moléculaire par la création d'ondes de chocs.

A l'équilibre thermodynamique, le gaz moléculaire est caractérisé par divers degrés de liberté associés aux énergies de translation, de rotation et de vibration des molécules. Comme première approximation nous admettons que la détente constitue un processus isentropique, c'est à dire que l'énergie des mouvements de rotation et de vibration des molécules est convertie par collisions inter-moléculaires en énergie cinétique liée au mouvement d'ensemble des molécules suivant l'axe du jet [LEV 84]. Cette conversion de l'énergie des mouvements aléatoires des molécules se traduit par un abaissement de la température de translation. Les distributions ou températures effectives correspondant aux autres degrés de liberté varient aussi suivant leur taux de relaxation collisionnelle. Si l'on considère les nombres de collisions  $N_{\text{trans}}$ ,  $N_{\text{rot}}$ ,  $N_{\text{vib}}$  nécessaires à la relaxation relative aux degrés de liberté de translation, de rotation et respectivement de vibration, on aura toujours :

$$N_{\text{trans}} < N_{\text{rot}} < N_{\text{vib}}$$

Ceci s'explique par le fait que les sections efficaces des processus collisionnels pour la relaxation vibrationnelle sont plus faibles que pour la relaxation rotationnelle [DAV 85]. Ainsi, alors que la relaxation collisionnelle ne se produit que près de l'orifice pour les niveaux de vibration excités, là où la densité du gaz est la plus importante, elle se poursuit le long du jet pour les niveaux de rotation et pour la translation malgré la baisse du nombre de collision. La densité de molécules décroissant à mesure que l'on s'éloigne de l'orifice, les degrés de liberté successivement de vibration, de rotation, et de translation deviennent inactifs ou "gelés". Nous avons alors :

$$T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} \ll T_{\text{vib}} < T_0$$

Le dépeuplement des niveaux d'énergie de rotation élevés de la molécule se traduit par une simplification des spectres observés qui sera d'autant plus importante que la température de rotation obtenue en jet sera basse, ceci facilitera donc leur exploitation.

## II-1-1) Détente isentropique

### a) Généralités :

L'écoulement d'un gaz dans une conduite est adiabatique. Dans le cas de courtes canalisations comme les tuyères, les effets de frottement deviennent négligeables et l'on peut considérer cet écoulement comme réversible (et donc isentropique) en l'absence d'onde de choc. Ainsi, si nous négligeons les effets de viscosité et de conductivité thermique entre les tubes de courant du gaz et les parois de la tuyère l'approximation d'une détente isentropique est justifiée.

### b) Hypothèses :

Les diverses lois, régissant le jet libre supersonique seront présentées par la suite en admettant les hypothèses suivantes [CAM 70] :

- \* Le gaz est considéré comme gaz parfait
- \* La transformation est réversible
- \* Les propriétés du fluide, dans une section A perpendiculaire aux lignes de courant, sont supposées constantes

### c) Equations du mouvement :

Les grandeurs  $U$  (vitesse hydrodynamique du gaz),  $\rho$  (masse volumique),  $P$  (pression), et  $T_t$  (température de translation au cours de la détente) intervenant dans ce type d'écoulement doivent satisfaire aux équations suivantes :

- \* Equation de continuité traduisant le principe de conservation de la masse.

Soit  $A$  un élément de surface du jet sur lequel la vitesse hydrodynamique  $U$  est constante et normale à celui-ci, nous avons alors :

$$\rho UA = \text{Cte} \quad (2-1)$$

- \* Equation thermodynamique traduisant la conservation de l'énergie.

$$H_0 = H + U^2/2 \quad (2-2)$$

où  $H$  est l'enthalpie du gaz par unité de masse

\* Equation dynamique d'Euler traduisant le principe fondamental de la dynamique.

$$d(U^2/2)+dP/\rho=0 \text{ ou } dP=-\rho U dU \quad (2-3)$$

\* Equation d'état d'un gaz parfait.

$$P/\rho=rT \text{ ou } P=nkT \quad (2-4)$$

avec  $r=R/M=k/m$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $M$  est la masse molaire,  $m$  est la masse moléculaire et  $n$  est le nombre de molécules par unité de volume

#### d) Vitesse hydrodynamique U et nombre de Mach :

Déoulant directement du premier principe de la thermodynamique, la relation pour un gaz parfait est la suivante :

$$\Delta H=C_p \Delta T \quad (2-5)$$

avec  $C_p - C_v = r$

$$C_p / C_v = \gamma$$

où  $\gamma$  est le rapport des chaleurs massiques respectivement à pression et volume constants.

En combinant cette relation (2-5) et la loi de la conservation de l'énergie (2-2), nous obtenons l'expression de la vitesse hydrodynamique suivante :

$$U = \sqrt{\frac{2\gamma r(T_0 - T_t)}{\gamma - 1}} \quad (2-6)$$

La vitesse du son dans le jet (à une température de translation  $T_t$ ) s'écrit :

$$a = \sqrt{\gamma r T_t} \quad (2-7)$$

La diminution de la température de translation le long du jet supersonique se traduit (d'après la relation (2-7)) par une diminution de  $a$ , la vitesse locale du son, dans le jet. La vitesse hydrodynamique  $U$  restant du même ordre de grandeur que la vitesse quadratique moyenne dans la chambre génératrice, le régime d'écoulement, subsonique en amont de la tuyère, devient supersonique en aval de celle-ci. Afin d'avoir un indicateur de la vitesse du gaz au cours de son expansion on définit le nombre de Mach  $M$  comme étant le rapport  $U/a$ . En utilisant les relations (2-7) et (2-6), celui-ci s'écrit comme suit :

$$M = \frac{U}{a} = \sqrt{\frac{2}{\gamma-1} \left( \frac{T_0}{T_i} - 1 \right)} \quad (2-8)$$

En combinant l'équation de continuité (2-1) et l'équation dynamique d'Euler (2-3) nous aboutissons à la relation suivante :

$$\frac{dA}{A} = -\frac{dU}{U} - \frac{d\rho}{\rho} = \frac{dP}{\rho} \left( \frac{1}{U^2} - \frac{d\rho}{dP} \right) \quad (2-9)$$

Considérant que la transformation est isentropique nous pouvons écrire :

$$\frac{dP}{d\rho} = \left[ \frac{\partial P}{\partial \rho} \right]_s = a^2 \quad (2-10)$$

Il en résulte l'équation décrivant l'évolution de la section A en fonction du nombre de Mach :

$$\frac{dA}{A} = \frac{dP}{\rho U^2} (1 - M^2) = \frac{dU}{U^2} (M^2 - 1) \quad (2-11)$$

En amont de l'orifice, le gaz est à pression  $P_0$  dans le réservoir, puis il se détend dans une chambre où règne une pression résiduelle  $P_1$  (figure II1) :

- Au niveau de la tuyère la section A est minimum et constante ( $dA=0$ ) et donc  $M=1$ , l'écoulement est alors dit sonique.
- Lorsque l'on s'éloigne de la tuyère la section A augmente ( $dA>0$ ) et l'écoulement devient supersonique ( $M>1$ ).

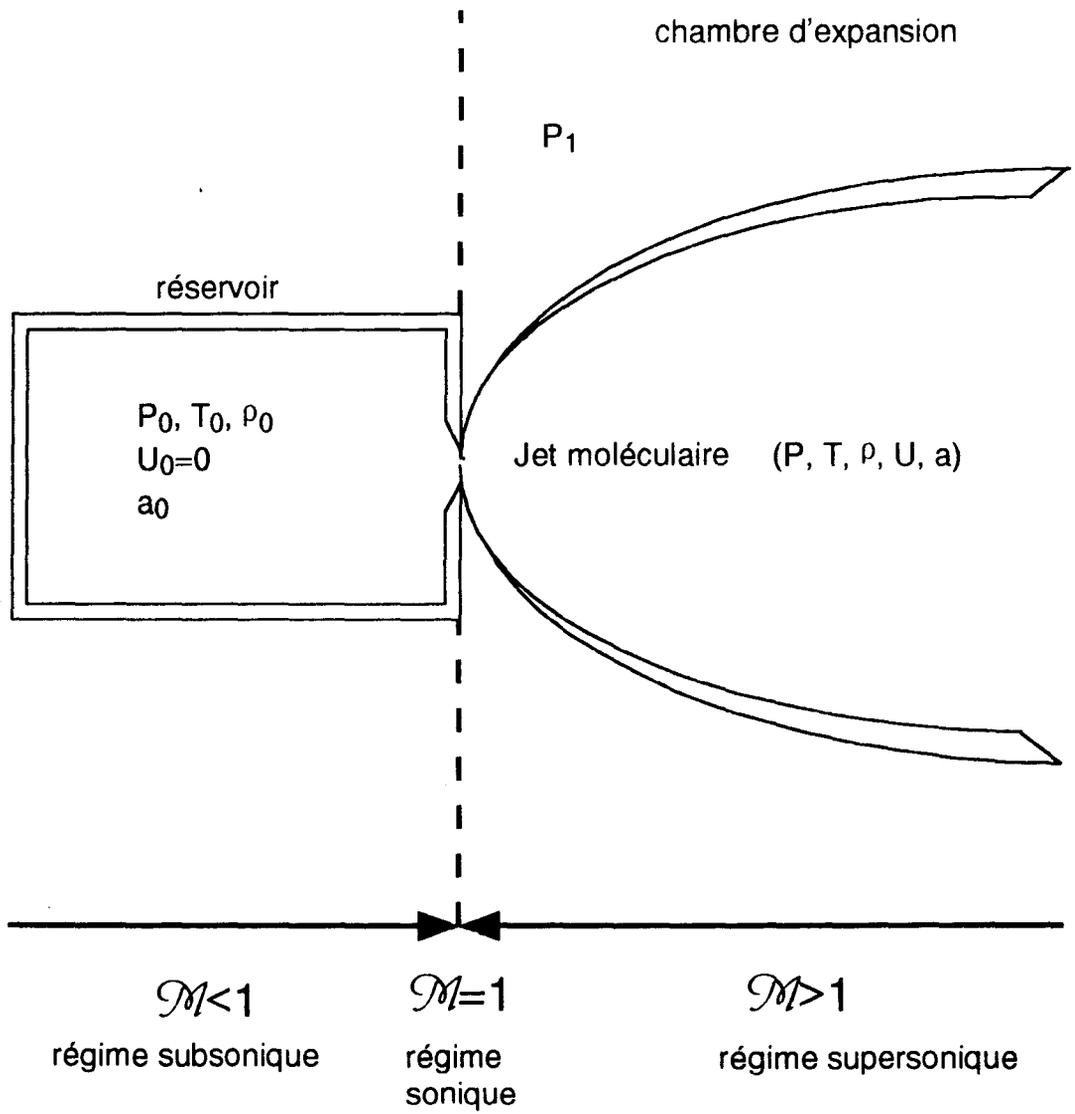


Figure II1 : Description d'un jet supersonique  
et évolution du nombre de Mach

## II-1-2) Structure du jet libre supersonique

### a) Evolution de la température de translation $T_t$ et de la densité moléculaire $n$ le long du jet

On déduit aisément de l'équation (2-8) l'expression de la température de translation  $T_t$  en fonction du nombre de Mach [LEV 80]:

$$\frac{T_0}{T_t} = 1 + (\gamma - 1) \frac{M^2}{2} \quad (2-12)$$

Cette relation reflète bien une diminution de la température de translation (pour  $\gamma > 1$ ) lorsque  $M$  augmente. Dans le jet, cela se traduit par un abaissement de la température de translation au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'orifice de la tuyère. Cependant, en dessous d'une densité limite de molécules, nous avons un "gel" de la température due à la raréfaction du gaz et par conséquent de celle des collisions moléculaires.

Cette diminution de la densité des molécules le long de l'expansion est clairement mise en évidence par la relation suivante, directement déduite de la loi des gaz parfaits :

$$\frac{n_0}{n} = \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} \quad (2-13)$$

Campargues et coll. [CAM 82] ont décrit l'évolution axiale du nombre de Mach en fonction de la distance  $X$  entre un point du jet (sur l'axe d'expansion) et l'orifice et aboutissent à la forme suivante :

$$M = A \left( \frac{X}{D} \right)^{\gamma - 1} \quad (2-14)$$

où  $A$  est une fonction de  $\gamma$   
 $D$  est le diamètre de la tuyère

La raréfaction des molécules entraînant le gel de la température de translation laisse apparaître l'existence d'un nombre de Mach limite ( $M_l$ ) [AND 65] :

$$M_l = Cste (Kn_0)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (2-15)$$

où  $Kn_0$  est le nombre de Knudsen au niveau de la tuyère,  
il est inversement proportionnel à  $P_0 D$

En remplaçant  $M_1$  dans l'expression (2-12), nous pouvons connaître la température de translation minimale dans le jet :

$$T_{i,lim} = T_0 \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_1^2 \right)^{-1} \quad (2-16)$$

### b) Description du jet libre

D'après une étude de Ashkenas et Sherman [ASH 66], la partie intérieure de la structure de choc du jet libre (le coeur) est une zone de silence insensible aux perturbations subies par la couche limite ("bouteille de choc") lorsque la pression résiduelle subit de légères variations autour d'une valeur moyenne (figure II2).

Diverses études, par le calcul et l'expérience, ont été effectuées afin de déterminer la position de la couche limite, celle des ondes de choc latérales (bouteille de choc) et du disque de Mach [LOV 59], [ADA 59]. Elles ont abouti, pour des rapports de détente  $P_0/P_1$  assez faibles (inférieurs à 150), à une expression indépendante de  $\gamma$  donnant la position du disque de Mach avec une très bonne précision :

$$\frac{X_M}{D} = 0,67 \left( \frac{P_0}{P_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-17)$$

Ashkenas et coll. [ASH 66] ont vérifié cette relation pour des rapports de détente allant jusqu'à 17000. De plus, Crist et al [CRI 66] ont montré que cette expression est indépendante de la forme de la tuyère, de la condensation des molécules (formation de clusters), et n'ont trouvé que de faibles variations dans un domaine de température de l'état générateur (i.e. du réservoir) allant de 300 à 4200 Kelvin. Toujours d'après Ashkenas et Sherman [ASH 66], la distribution axiale du nombre de Mach est indépendante de la pression génératrice  $P_0$ . La zone la plus uniforme où le nombre de Mach est le plus élevé se situe sur l'axe d'expansion juste avant le disque de Mach. Ils ont également montré que les lignes de courant du jet semblent être émises à partir d'une source ponctuelle, située sur l'axe du jet à une distance  $X_0$  en aval de l'orifice (figure II2).

Dans notre cas, le diamètre de l'orifice utilisé est d'environ  $150\mu\text{m}$ ,  $P_0$  est de l'ordre d'une atmosphère et  $P_1$  est proche de  $10^{-3}$  Torr, la position  $X_M$  du disque de Mach, calculée à partir de (2-17) est de 9 cm environ.

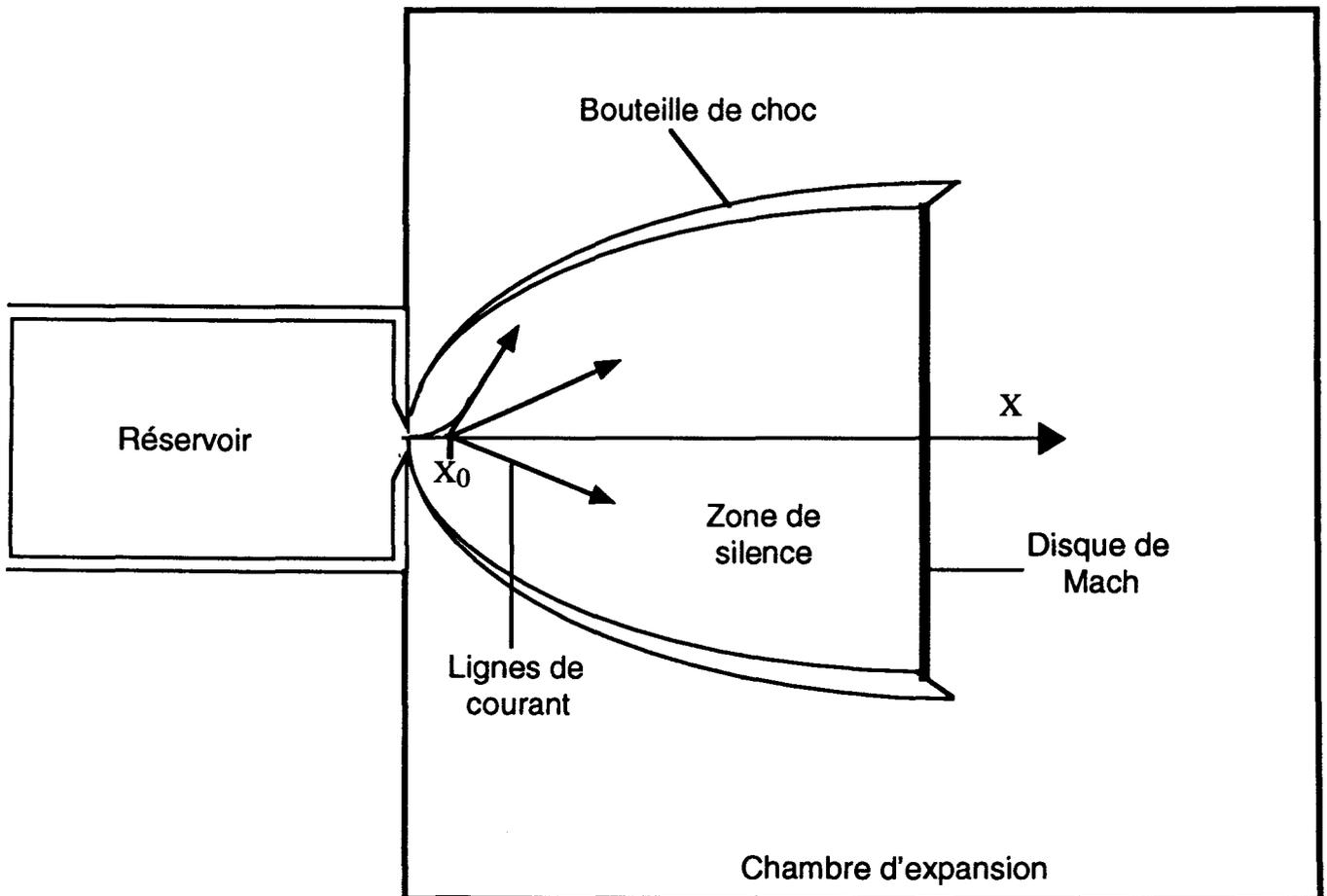


Figure II2 : Structure de choc et lignes de courant d'un jet libre

### II-1-3) Absorption en jet supersonique

L'intensité transmise d'un faisceau laser, traversant le jet moléculaire perpendiculairement à son axe d'expansion (figure II3), et dont la fréquence de radiation est voisine de la fréquence de transition  $\nu_0$  de la molécule est décrite par la loi de Beers-Lambert [VEE 84] :

$$I(\nu, X) = I_0(\nu, X) \exp \left[ \int_{-L/2}^{L/2} \alpha(\nu, X, Y) \rho(x, Y) dY \right] \quad (2-18)$$

où  $I_0(\nu, X)$  est l'intensité laser avant absorption  
 $L$  est la longueur d'interaction laser-molécules  
 $\alpha(\nu, X, Y)$  est le coefficient d'absorption  
 $\rho(x, Y)$  est la densité d'absorbant (égale à  $nkT_0$ )  
 $X$  est l'axe de propagation du jet  
 $Y$  est l'axe de propagation du faisceau laser

Le coefficient d'absorption s'écrit sous la forme:

$$\alpha(\nu, X, Y) = S(X, Y) g[(\nu - \nu_0), y] \quad (2-19)$$

où  $S(X, Y)$  est l'intensité de la raie dépendant de la distribution rotationnelle à la position  $(X, Y)$  et  $g((\nu - \nu_0), Y)$  est une fonction décrivant la forme de raie dépendant de la température de translation, de la densité de molécules à la position  $(X, Y)$ , ainsi que de l'effet Doppler en cette position.

L'expression (2-18) de l'intensité transmise du laser se divise en deux parties, l'une due au gaz résiduel régnant autour de la zone de silence et l'autre au jet supersonique seul. Le gaz résiduel existant dans l'enceinte est considéré comme homogène, de densité constante  $Q_B$ , avec un coefficient d'absorption  $\alpha_B(\nu, X)$  et une longueur d'absorption  $\delta_B$ . Les paramètres du jet moléculaire dépendant de  $Y$  sont la densité  $Q_M(X, Y)$ , et le coefficient d'absorption  $\alpha(\nu, X, Y)$ , la nouvelle expression de l'intensité est la suivante :

$$I(\nu, X) = I_0(\nu, X) \exp \left\{ -\alpha_B(\nu, X) Q_B \delta_B \right\} \exp \left\{ \int_{-L/2}^{L/2} \alpha_M(\nu, X, Y) Q_M(X, Y) dY \right\} \quad (2-20)$$

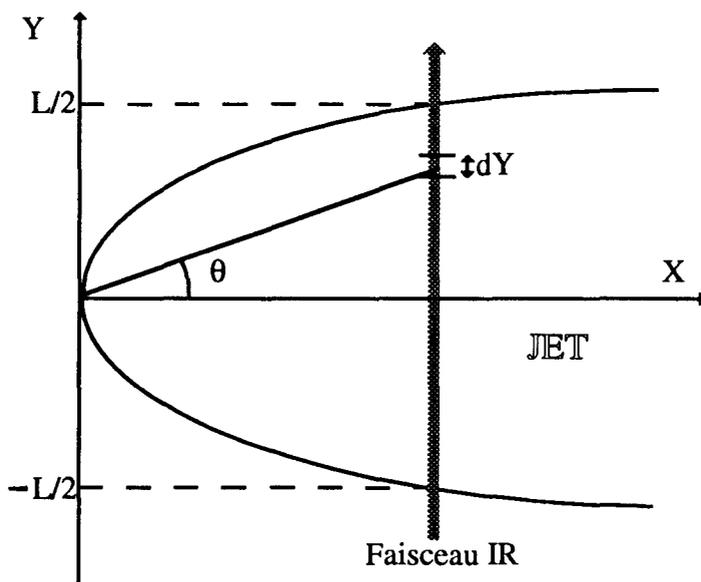


Figure II3 : Jet sondé par le laser

L'intensité relative étant donnée par :

$$A(\nu) = \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (2-21)$$

s'écrit dans la limite des absorptions faibles (inférieures à 5%) :

$$A(\nu, X) \approx \alpha_B(\nu, X) Q_B \delta_B + \int_{-L/2}^{L/2} \alpha_M(\nu, X, Y) Q_M(X, Y) dY \quad (2-22)$$

Nous nous intéresserons, par la suite, essentiellement à la contribution due uniquement au jet supersonique dans le modèle de Doppler, l'intensité relative due à l'absorption dans la zone d'expansion supersonique est, compte tenu de l'éq. (2-19) :

$$A_M(\nu, X) = \int_{-L/2}^{L/2} S(X, Y) g((\nu - \nu_0), X, Y) Q_M(X, Y) dY \quad (2-23)$$

A cause du mouvement moléculaire et de la divergence du faisceau, le centre de la raie, déplacée par effet Doppler, dépend de la position des molécules :

$$\nu'_0(X, Y) = \nu_0 - \left(\frac{U}{c}\right) \nu_0 \sin(\theta(X, Y)) \quad (2-24)$$

sachant que :  $\tan(\theta(X, Y)) = \frac{Y}{X}$  et  $dY = \frac{X dv'_0}{\frac{v}{c} v_0 \cos^3 \theta}$

nous avons une intensité relative égale à :

$$A_M(\nu, X) = S(\nu, X) Q_M(\nu, X) \left( \frac{X}{\left(\frac{v}{c}\right) v_0 \cos^3 \theta(\nu, X)} \right) \quad (2-25)$$

avec une distribution de la densité  $Q$  et une intensité de raies  $S$  égales à [REU 84] :

$$Q_M(\nu, X) = \text{Cste} \left( \frac{X^2 + Y^2}{D} \right)^{-1} \cos^b \left( \frac{\pi \theta(Y)}{2\theta_M} \right) \quad (2-26)$$

$$S_{JK} = \frac{g_{JK}}{Q} \left( \frac{2\pi^2 n_0 v_0 A_{JK} |\mu_{01}|^2}{3\epsilon_0 ch} \right) \exp(-E_{JK} / KT_R) \quad (2-27)$$

et où :  $b=5, \theta=2.6$  rad

$Q$  représente la fonction de partition rotationnelle

$A_{JK}$  sont les facteurs de Hönl-London

$\mu$  est le moment dipolaire de la transition

$g_{jk}$  est le degré de dégénérescence des niveaux

#### II-1-4) Température de rotation

La résolution atteinte en spectroscopie infrarouge par diode laser permet la détermination de la distribution des températures de rotation au sein du jet supersonique. La valeur de la température de rotation peut être déduite de l'équation (27) en considérant deux transitions 1 et 2 ayant respectivement pour états initiaux  $(J_1, K_1)$  et  $(J_2, K_2)$  et en effectuant le rapport des intensités relatives. Lorsque la fréquence du laser est égale à la fréquence  $\nu_{0i}$  de la transition  $i$ , nous avons une intensité relative correspondant à l'absorption maximale pour la transition considérée telle que :

$$\left( \frac{\Delta I_i}{I_{0i}} \right)_{\text{Max}} = 1 - \exp(-A_M(\nu_{0i}, X)) = A_{\text{Maxi}} \quad (2-28)$$

Et donc :

$$\frac{\ln(1 - A_{\text{Max}1})}{\ln(1 - A_{\text{Max}2})} = \exp\left\{-\frac{1}{kT_R}(E_{J_1K_1} - E_{J_2K_2})\right\} \frac{A_{J_1K_1} S_{IK_1} g_{JK_1}}{A_{J_2K_2} S_{IK_2} g_{JK_2}} \quad (2-29)$$

Nous en déduisons une expression de la température de rotation  $T_R$  :

$$T_R = \frac{\frac{1}{k}(E_{J_1K_1} - E_{J_2K_2})}{\ln\left(\frac{\ln(1 - A_{\text{Max}2})}{\ln(1 - A_{\text{Max}1})} \frac{A_{J_1K_1} S_{IK_1} g_{JK_1}}{A_{J_2K_2} S_{IK_2} g_{JK_2}}\right)} \quad (2-30)$$

Les estimations de températures de rotation que nous ferons seront faites à partir de spectres de  $\text{NH}_3$ . Nous nous intéresseront donc, ici, au cas des toupies symétriques dont les facteurs de Hönl-London sont :

$$A_{JK} = \begin{cases} \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} & \Delta J=1 \\ \frac{K^2}{J(J+1)} & \Delta J=0 \\ \frac{J^2 - K^2}{J(2J+1)} & \Delta J=-1 \end{cases} \quad (2-31)$$

De plus, dans le cas de l'ammoniac qui comporte trois atomes équivalents d'hydrogène de spin  $I=1/2$ , nous avons :

$$\begin{aligned} S_{IK} &= 4 & \text{si } K=3n \\ S_{IK} &= 2 & \text{si } K \neq 3n \\ \text{et } g_{JK} &= 2J+1 & \text{si } k=0 \\ g_{JK} &= 2(2J+1) & \text{si } k \neq 0 \end{aligned}$$

Dans le cas où  $A_{\text{Max}}$  est inférieur à 5% nous pouvons estimer que  $\ln(1 - A_{\text{Max}}) = -A_{\text{Max}}$  et l'expression de la température de rotation devient :

$$T_R = \frac{\frac{1}{k}(E_{J_1K_1} - E_{J_2K_2})}{\ln\left[\frac{A_{\text{Max}2}}{A_{\text{Max}1}} \frac{A_{J_1K_1}}{A_{J_2K_2}} \frac{S_{IK_1}}{S_{IK_2}} \frac{g_{JK_1}}{g_{JK_2}}\right]} \quad (2-32)$$

### II-1-5) Effet du gaz porteur sur la température de rotation

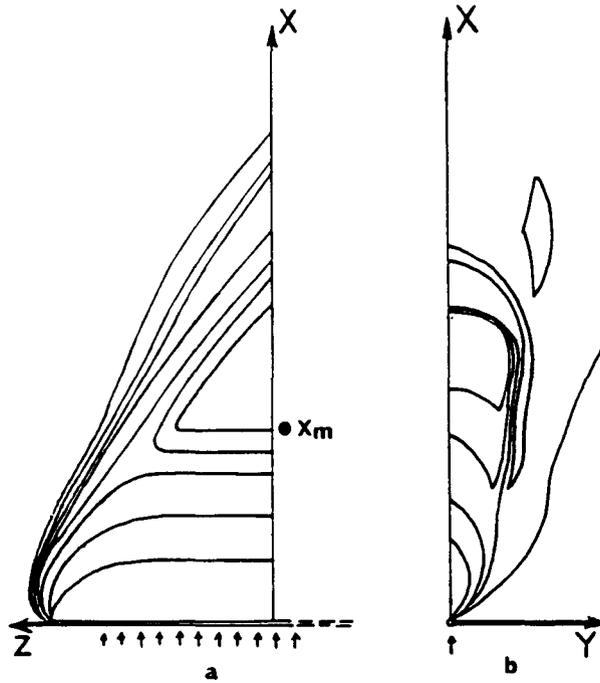
Henninot [HEN 92a] a réalisé une étude comparative de l'effet de dilution de l'ammoniac avec un gaz porteur sur la température de rotation dans le jet. Cette étude a été menée avec deux gaz porteurs différents, l'hélium et l'argon. Elle montrait clairement que l'addition d'un gaz porteur permet d'atteindre, à une même distance de la tuyère, des températures de rotation plus basses que dans le cas du gaz pur. Il apparaît aussi, qu'à concentrations égales, l'hélium produit un meilleur refroidissement rotationnel que l'argon. Outre l'aspect réfrigérant, l'utilisation d'un gaz porteur permet une consommation moindre du composé étudié dont les coûts sont souvent élevés et devient nécessaire lors de l'étude de molécules ayant de faibles tensions de vapeur (gaz propulseur).

Pour des raisons de débits de pompage l'enceinte et d'injection du jet supersonique, lorsque celui-ci est en flux continu, nous avons préféré l'argon à l'hélium comme gaz porteur. Par ailleurs, les études menées en jet supersonique visent à déterminer un plus grand nombre de constantes moléculaires avec la meilleure précision possible. Or ceci dépend du nombre de transitions considérées. Ainsi, pour avoir accès aux constantes de distorsion centrifuge (intervenant dans les termes d'ordres élevés en  $J$ ) il est nécessaire d'identifier le spectre jusqu'à des valeurs de  $J$  dépassant 15. Le refroidissement doit donc être significatif sans être trop important afin de disposer d'un nombre suffisant de transitions. Nous avons obtenu un bon compromis lors de l'étude du difluoroéthane avec un mélange de 40% dans de l'argon et des températures de rotation proches de 50 K.

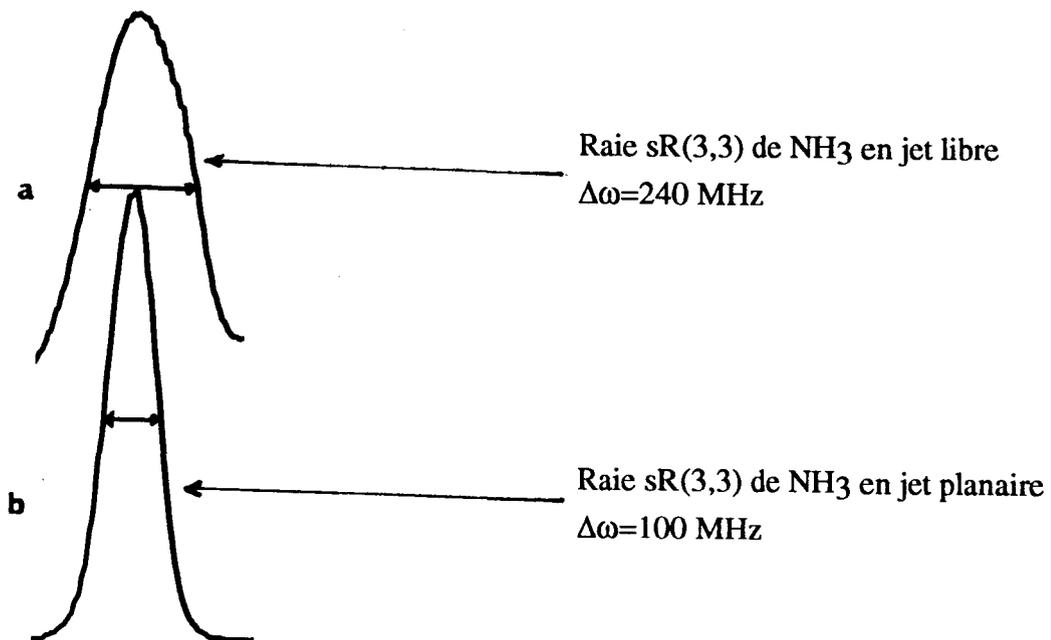
### II-1-6) Cas du jet planaire

Nous retrouvons dans le cas du jet planaire le même processus de refroidissement moléculaire que celui caractérisant l'expansion d'un gaz à travers une tuyère circulaire. Alors que l'expansion des molécules est à symétrie axiale lors de l'utilisation d'une tuyère circulaire, la géométrie plane de la fente confère à l'écoulement un caractère bidimensionnel dans un plan perpendiculaire à celui de la fente.

Dupeyrat [DUP 81] a montré que la densité des molécules dans le jet planaire décroît plus lentement le long du jet (en  $1/x$ ,  $x$  étant la distance entre l'orifice et le faisceau) qu'en jet circulaire (en  $1/x^2$ ). La relaxation rotationnelle est donc favorisée dans une région allant plus loin sur l'axe d'expansion que dans le cas d'un jet axisymétrique.



**Figure 114 :** Répartition de la densité moléculaire dans un jet en fente observée en coupe longitudinale (a) et transversale (b) par Dupeyrat [DUP 81]



**Figure 115 :** Raie sR(3,3) de l'ammoniac observée en jet libre (a) et planaire (b)

Reuss [VEE 84] a montré, grâce à l'étude de l'évolution de la température de rotation le long d'un jet planaire de CO<sub>2</sub> que, dans les mêmes conditions de pression, la température minimale atteinte en jet planaire est de l'ordre de 70 K alors qu'elle est inférieure à 30 K en jet à symétrie axiale. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues d'une part par Henninot [HEN 92a] et d'autre part avec nos valeurs obtenues dans un jet d'ammoniac (cf. II-3-3 (c)). La "cartographie" d'un jet planaire en fonction de la densité moléculaire a été réalisée par Dupeyrat. Les cartes selon le plan de symétrie du jet et selon son plan perpendiculaire sont respectivement présentées sur les figures II4a et II4b.

La position du disque de Mach est représentée par un point sur la figure, Dupeyrat a estimé que la valeur de sa position dans le cas d'une fente infinie est donnée par la relation suivante :

$$\frac{X_M}{l} = 1.23 \left( \frac{P_0}{P_1} \right)^{0.775} \quad (2-33)$$

où  $l$  représente la largeur de la fente

L'expansion à travers une fente se fait le long d'un plan perpendiculaire à celle-ci, la composante longitudinale des vitesses moléculaires prédomine (à l'exception des extrémités latérales où il y a dispersion des vitesses). En spectroscopie, cela a pour effet de diminuer (par rapport au cas du jet à symétrie axiale) la largeur des raies observées lorsque le faisceau laser sonde le jet suivant le plan et perpendiculairement à la direction de propagation.

Ainsi, lorsque la largeur de la fente est environ 100 fois supérieure à son ouverture, la contribution des molécules dont la vitesse est orientée perpendiculairement à la fente est prédominante et la largeur de raie mesurée est 2 à 4 fois plus faible que dans le cas d'un jet libre axisymétrique. Nous présentons en figure II5 une raie de l'ammoniac observée en jet à symétrie axiale (a) et en jet planaire (b).

Outre l'intérêt d'une meilleure résolution, le principal avantage de la spectroscopie en jet planaire est avant tout une meilleure sensibilité. En effet, à flux moléculaires équivalents (et donc à sections d'orifices d'injection égales), la longueur d'interaction entre le laser et le jet est plus importante dans le cas de la fente. Cependant, il est rapidement difficile techniquement d'augmenter la longueur de la fente tout en conservant la même surface, les dimensions de la fente sont donc limitées par le débit de pompage.

## **II-2) Dispositif expérimental**

Nous présenterons ici le dispositif expérimental existant, à partir duquel a été développée la technique de modulation par déflexion du faisceau laser. Nous décrirons en particulier le système d'injection du gaz (pouvant être utilisé en mode pulsé) ainsi que les différents éléments nécessaires à l'obtention d'un jet supersonique comme la chambre d'expansion et le système de pompage. Le dispositif optique présenté sera relatif au montage expérimental utilisé dans les cas de détection par pulsation du jet et par modulation de fréquence de "dip" d'absorption en jet, les changements apportés pour la technique de modulation par déflexion du faisceau seront présentés dans la partie II-3-3-a.

### **II-2-1) La chambre d'expansion**

La chambre d'expansion du jet est composée d'un cylindre en acier inoxydable de 350 mm de diamètre et 500 mm de hauteur. Quatre brides disposées sur l'enceinte à 90° les unes des autres sont utilisées aussi bien pour les passages du faisceau infrarouge que pour l'emplacement du flasque supportant l'injecteur (Fig II6).

La cellule est pompée par une pompe à diffusion d'huile (Leybold-Heraeus modèle DI 6000) d'un débit de 6000 l/s elle même évacuée par une pompe primaire à palettes d'un débit de 65 m<sup>3</sup> (Trivac modèle D65B). La pression minimale atteinte dans l'enceinte lorsque l'injecteur est fermé est inférieure à 10<sup>-5</sup> mBar, et autour de 10<sup>-3</sup> mBar lorsqu'il est ouvert. Lors de l'étude de molécules condensables nous améliorons le débit de la pompe en venant fixer un piège composé d'une plaque en cuivre fixé sur un réservoir d'azote liquide à 10 cm environ de l'injecteur.

### **II-2-2) Système d'injection**

Le dispositif d'injection du gaz dans la chambre d'expansion comprend trois parties (Fig II7) :

#### **a) Le réservoir**

Deux types de réservoir peuvent être utilisés selon que le composé à étudier se présente sous forme solide, liquide ou gazeuse. Lors de l'étude d'un composé gazeux, ce réservoir est

une “baudruche” souple d’une contenance d’un litre environ. Il permet de contenir lors de la détente le mélange gazeux (gaz étudié et gaz porteur) à pression atmosphérique. Les composés liquides ou solides peu volatils sont placés dans une ampoule en verre chauffée. La température de cette ampoule peut être ajustée jusqu’à 160 C permettant d’obtenir la tension de vapeur souhaitée. Un tube interne à ce réservoir assure le flux de gaz porteur à travers l’échantillon.

### b) Injection

Le réservoir est relié à un injecteur fixé sur son support. Ce support est un cylindre en duraluminium pouvant coulisser de manière étanche à l’intérieur du flasque de la cellule prévu à cet effet. Il est ainsi possible d’ajuster la position de la tête de l’injecteur dans la cellule et donc de sélectionner la zone du jet qui sera sondée. Un tube en cuivre provenant du réservoir et passant dans le support est fixé sur l’arrivée de gaz de l’injecteur.

L’injecteur, commercialisé par General Valve Inc. (série 9), est garanti pour fonctionner jusqu’à 200 C en mode pulsé. Il est composé d’un solénoïde au centre duquel peut coulisser une armature renfermant le clapet qui permet l’ouverture ou la fermeture de l’injecteur (figure II8). L’injecteur est relié à un boîtier de commande (General Valve Inc. modèle Iota One) permettant de sélectionner la fréquence de pulsation (de 0 à 200 Hz) ainsi que le temps d’ouverture de l’injecteur (de 5  $\mu$ s à 9999 minutes). Différents clapets en Téflon ou en Kevlar peuvent être utilisés en fonction de la température de travail et de la molécule étudiée. Selon les modèles, l’injecteur est fourni avec un orifice de 0,5 mm ou 1 mm de diamètre. Ces ouvertures sont trop importantes pour utiliser le jet en flux continu (le débit moléculaire de l’injecteur devient comparable à celui du système de pompage), nous avons donc adapté à la tête d’injecteur plusieurs orifices de dimensions et de géométries différentes.

### c) Tuyère

Cette partie nous permet de choisir la géométrie et les dimensions du jet supersonique. Pour les jets à symétrie axiale des rondelles percées de trous de différents diamètres allant de 100 à 200  $\mu$ m sont collées sur un support en laiton fixé sur l’injecteur. La capacité de pompage est suffisante pour utiliser de telles ouvertures en flux continu comme en régime pulsé. Le jet planaire est obtenu à l’aide d’une fente commercialisée par Ealing de 3 mm de long et 5  $\mu$ m de large. Ces fentes de très petites dimensions sont réalisées sur des aciers très minces. Afin d’éviter toutes déformations lors de l’expansion du gaz, celles-ci sont plaquées et maintenues par deux lames métalliques sur le support en laiton (Fig II9).

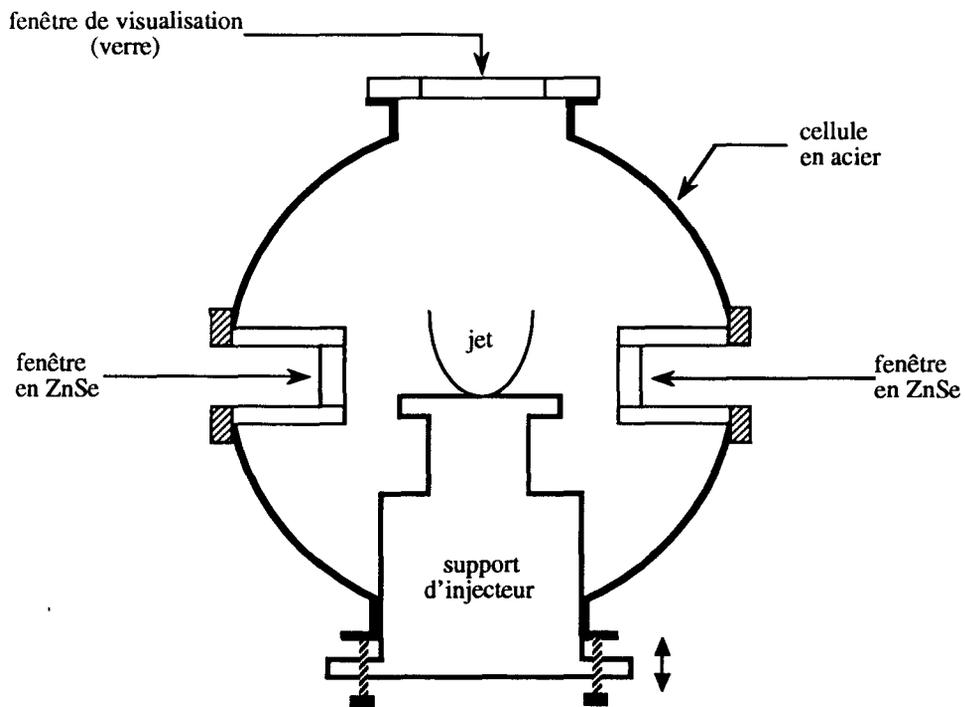


Figure II6 : Schéma de l'enceinte d'expansion du jet

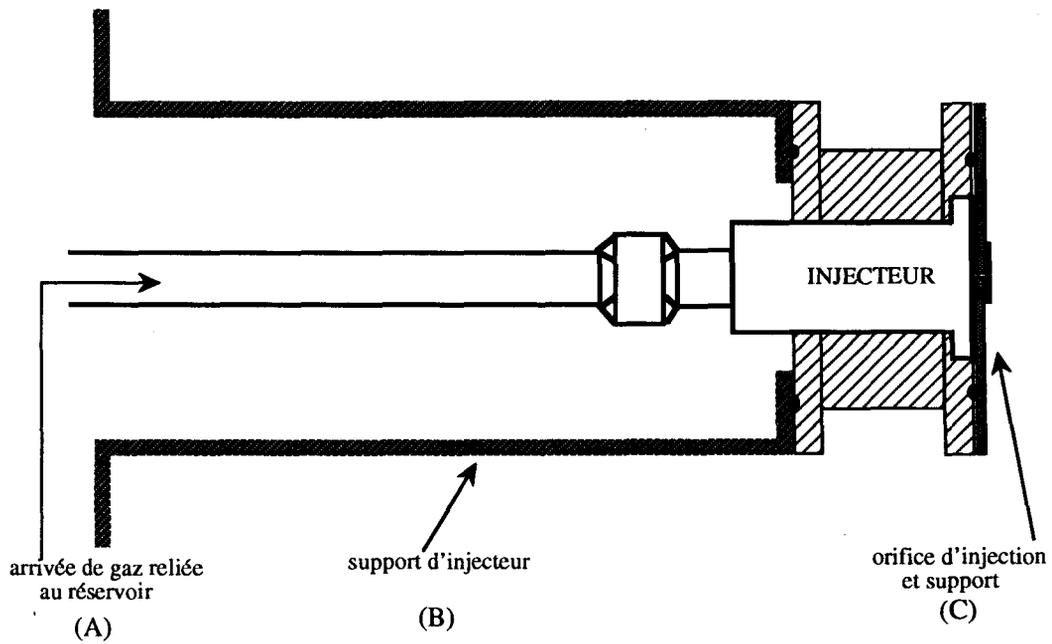


Figure II7 : Schéma de l'injecteur : (a) réservoir, (b) injecteur et support, (c) orifice d'injection

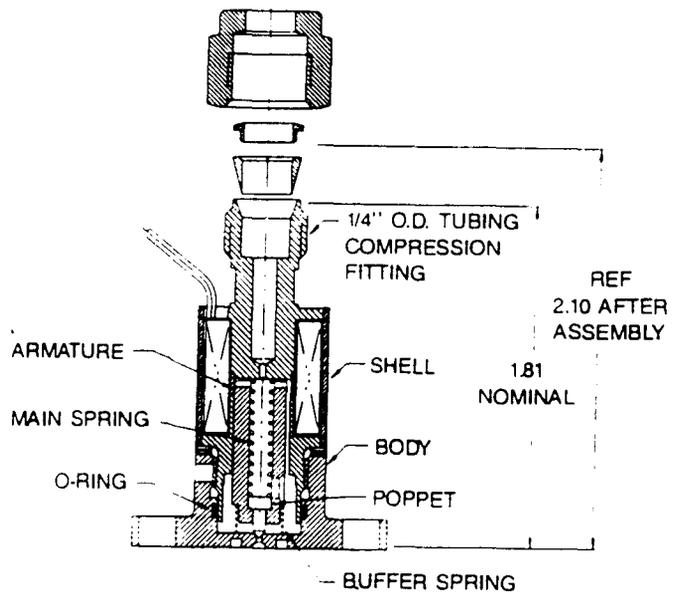


Figure II8 : Schéma de l'injecteur commercialisé par General Valve

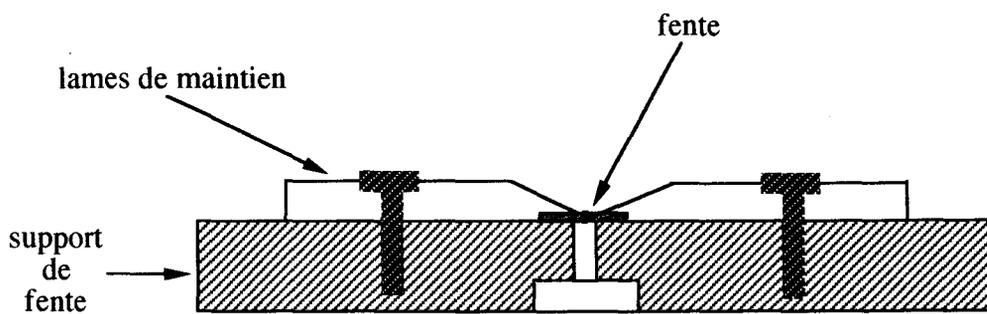


Figure II9 : Schéma du support de fente

### **II-2-3) Dispositif optique**

La partie principale du faisceau issu du monochromateur est focalisé grâce à une lentille en ZnSe ( $f=120$  mm) au niveau d'un diaphragme situé au centre de courbure d'un miroir sphérique ( $f=500$  mm). Ce miroir focalise le faisceau laser dans l'enceinte du jet devant la tuyère de l'injecteur. A la sortie de la cellule, après avoir sondé le jet, le faisceau infrarouge est focalisé sur le cristal d'un détecteur HgCdTe (Fig II10).

Les fenêtres en ZnSe de la cellule sont disposées sur des flasques latéraux inclinés de quelques degrés afin d'éviter la formation de franges d'interférences pouvant dégrader la ligne de base. De plus, dans le but de réduire le trajet du laser dans la cellule et donc de limiter la contribution du gaz résiduel sur le profil d'absorption, les fenêtres sont montées sur des cylindres en aluminium eux mêmes emboîtés hermétiquement dans chacun des flasques.

### **II-3) Techniques de détection en jet supersonique**

#### **II-3-1) Présentation des techniques proposées**

Depuis la fin des années 70, le jet supersonique a contribué à l'étude de nombreuses molécules par spectroscopie infrarouge avec des diodes laser [JEN 76]. Cette méthode permet aussi bien d'étudier les molécules "lourdes" (dont les spectres sont souvent denses à température ambiante) [HEW 94], [HEN 92] que les complexes et dimers (dont la production est favorisée durant l'expansion) [HAV 94], ainsi que les molécules réactives (dont les durées de vies sont accrues en jet) [ENG 91]. A chacune de ces études, il est important d'adapter une détection de sensibilité optimum. Parmi elles nous distinguons la modulation de la source laser et les modulations d'absorption.

La technique de modulation de fréquence de la source laser, certainement plus simple à mettre en oeuvre, présente toutefois l'inconvénient de détecter toutes les variations du contour de mode du laser et donc de réduire la sensibilité de la détection. Cette technique est souvent couplée à d'autres techniques de traitements du signal. Ainsi, lors de l'étude du trioxane, Henninot et coll. [HEN 92b] utilisent un jet pulsé à une fréquence de 1 Hz et effectuent la soustraction des signaux détectés par modulation de fréquence du laser lorsque l'injecteur est ouvert et fermé. Cela leur permet de supprimer les défauts de mode et d'améliorer le rapport signal/bruit des enregistrements.

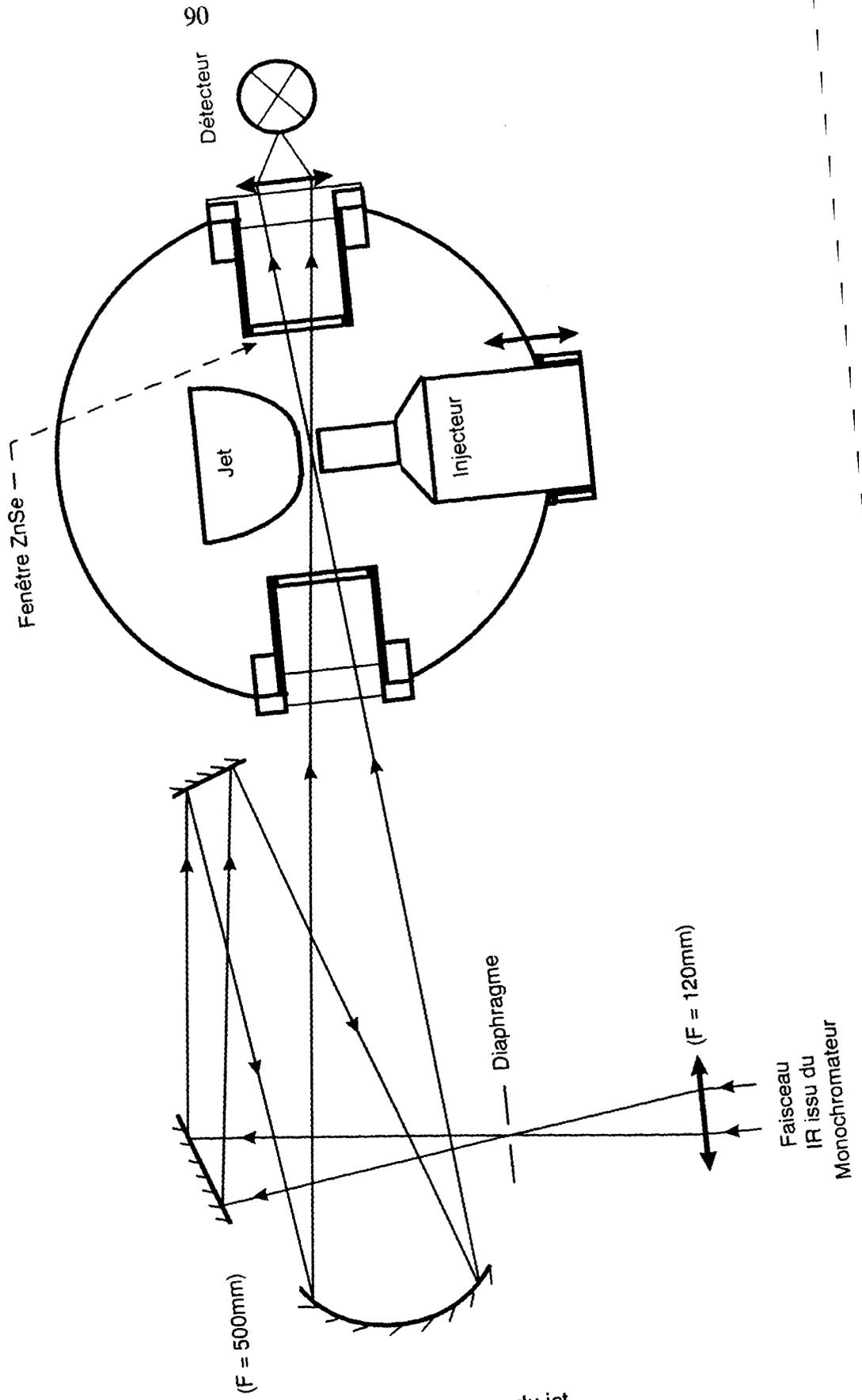


Figure II10 : Dispositif optique du jet

Lorsque la pulsation du jet peut être plus rapide ( $>50$  Hz) elle fournit une modulation totale de l'absorption suffisante pour filtrer les bruits basses fréquences (essentiellement dus au système de refroidissement des diodes) et permet une détection sensible des signaux d'absorption en jet supersonique [MIZ 83]. Cependant, en raison du manque de fiabilité des injecteurs utilisés à des températures supérieures à  $100$  C, l'utilisation d'un jet pulsé n'est pas toujours compatible avec l'étude de molécules peu volatiles et nécessitant un chauffage. Dans le cas de composés gazeux, les vannes piézo-électriques pouvant être pulsées jusqu'à  $7-8$  kHz sont de bonnes sources de modulation d'absorption en jet. Outre un intérêt de sensibilité, la technique du jet pulsé a pour effet de réduire le débit moyen des molécules ce qui se traduit non seulement par l'obtention de températures de rotation plus basses qu'en jet continu, mais ce qui autorise aussi l'utilisation de temps d'ouvertures d'injecteurs plus longs donnant lieu à des signaux plus intenses.

Davies et coll. [DAV 84] se sont affranchis des problèmes de fiabilité des injecteurs en utilisant un chopper mécanique hachant le jet supersonique à une fréquence de  $400$  Hz. Cette technique, déjà utilisée avec des jets collimatés en spectroscopie à temps de vol [MIL 67] n'avait pas encore été adaptée à la spectroscopie infrarouge en jet libre. Elle permet d'atteindre des fréquences de modulation supérieures à celles fournies par les injecteurs pulsés mais impose de sonder le jet après l'hélice du chopper dans une zone où la densité des molécules est donc plus faible. De plus, aucune étude n'a été faite permettant de savoir si la présence de l'hélice ne perturbe pas le jet libre.

Dans le cas des molécules peu volatiles à température ambiante, la vaporisation par ablation laser est souvent utilisée [SIM 89], [DIE 81]. L'échantillon vaporisé étant placé en aval de la tuyère, la détection peut être accordée soit sur la fréquence de pulsation du jet soit sur la fréquence de pulsation du laser. Dans la plupart des cas ces deux fréquences sont identiques et synchronisées, et les signaux sont échantillonnés grâce à un "Box car" après chaque tir laser.

Depuis le développement d'injecteurs munis d'électrodes en tungstène, l'utilisation du jet supersonique en spectroscopie infrarouge s'est étendue à l'étude de molécules réactives ainsi qu'à celle des ions moléculaires créés par décharge électrique. Comme précédemment la modulation peut être obtenue soit en pulsant le jet soit en pulsant la décharge. L'intérêt de la décharge pulsée est l'obtention d'une modulation totale et rapide des signaux d'absorption des espèces réactives créées. Pour l'étude de l'ion moléculaire  $\text{NO}^+$ , Hilpert et coll. [HIL 94] modulaient leur décharge à  $8$  kHz. Pour les molécules à courtes durées de vie la décharge peut être utilisée comme source productrice (ions, radicaux libres) ou comme source destructrice (complexes, dimers). Havenith et coll. [HAV 94] ont développé une détection à double modulation en jet supersonique où la source infrarouge et la décharge sont modulées. Les

signaux sont détectés à la somme des deux fréquences de modulation (environ 10 kHz). Cette technique sensible leur a permis d'étudier le dimer de CO autour de  $2146 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le but d'effectuer de la spectroscopie sub-Doppler en créant un "dip" d'absorption dans le profil d'absorption grâce à un couteau placé au coeur du jet [MER 89], Bethardy et al [BET 95] développèrent récemment une technique de modulation de fréquence rapide de signaux d'absorption en jet supersonique. Le couteau est remplacé par un fil d'acier tendu, perpendiculairement à l'axe d'expansion du jet, et fixé sur un cadre rappelant le principe d'une harpe. La vibration de ce fil entraîne la modulation de la fréquence du "dip". Les caractéristiques du fil d'acier fixé sur le cadre sont telles que sa fréquence fondamentale de résonance est de l'ordre de 1.6 kHz. Un électroaimant fixé à la base du fil permet d'exciter les harmoniques souhaitées. L'amplitude de vibration de la 8<sup>ème</sup> harmonique de la résonance du fil étant suffisante pour moduler le "dip", ils détectent leurs signaux à une fréquence de 8 kHz.

A la même époque nous avons développé une méthode similaire à la leur utilisant une lame d'acier vibrante. Les performances concernant cette technique seront présentées dans la partie suivante. Elles seront ensuite comparées à celles obtenues par une technique originale utilisant la déflexion du faisceau infrarouge.

### II-3-2) Technique de la lame vibrante

#### a) Sélection de classes de vitesse dans un jet

L'expansion libre d'un gaz à travers un orifice de faible diamètre peut être décrite par un ensemble de trajectoires linéaires émanant d'un point proche de l'orifice. Lorsque le faisceau laser traverse, perpendiculairement à son axe, le jet moléculaire il rencontre différentes classes de vitesses. La largeur de la raie observée est essentiellement due à l'effet Doppler induit par la dispersion de ces lignes de courant, elle est comparable à celle observée en cellule à 300 K.

La largeur Doppler de la raie est de l'ordre de:

$$\Delta v_{Doppler} = v_0 \frac{U}{c} \sin \theta_m$$

La forme de la bouteille de choc est telle que plus on s'éloigne de la tuyère plus l'angle  $\theta_m$  est faible, les raies observées le long de l'expansion deviennent donc de moins en moins larges. Lorsque l'on se rapproche du centre du jet les vitesses moléculaires sont perpendiculaires au faisceau laser et l'élargissement Doppler est minimisé. Dans le but

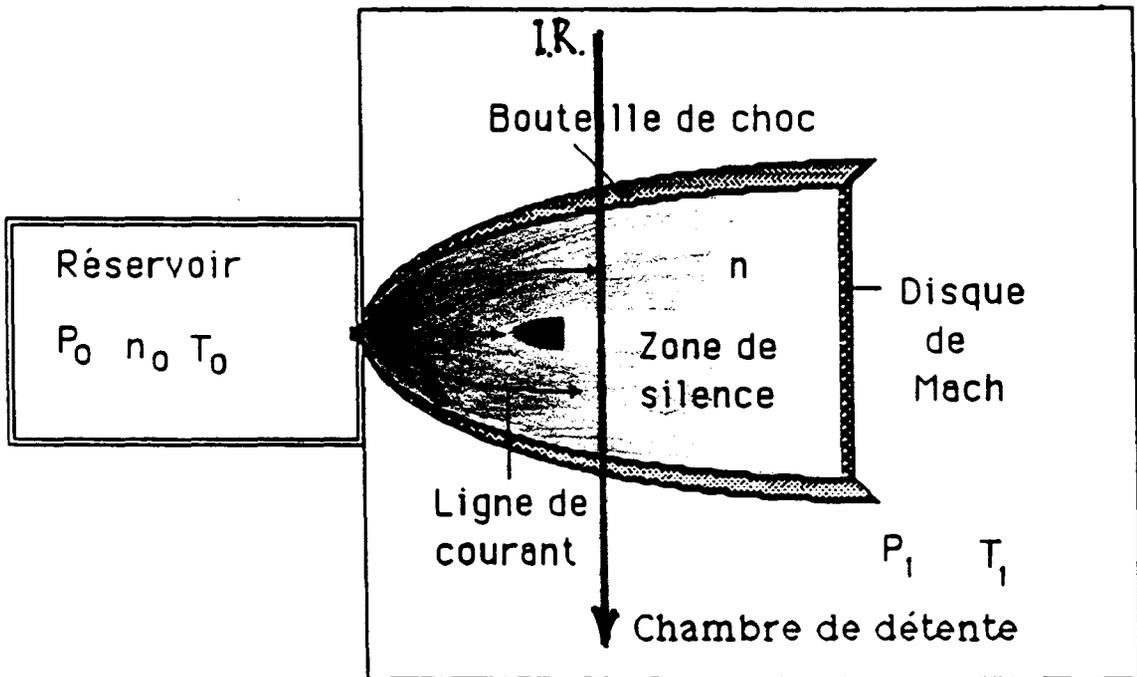


Figure II11 : Principe de création d'un "dip" d'absorption en jet

d'accroître la résolution spectrale en jet supersonique, plusieurs méthodes de sélections de classes de vitesses dans le jet ont été développées.

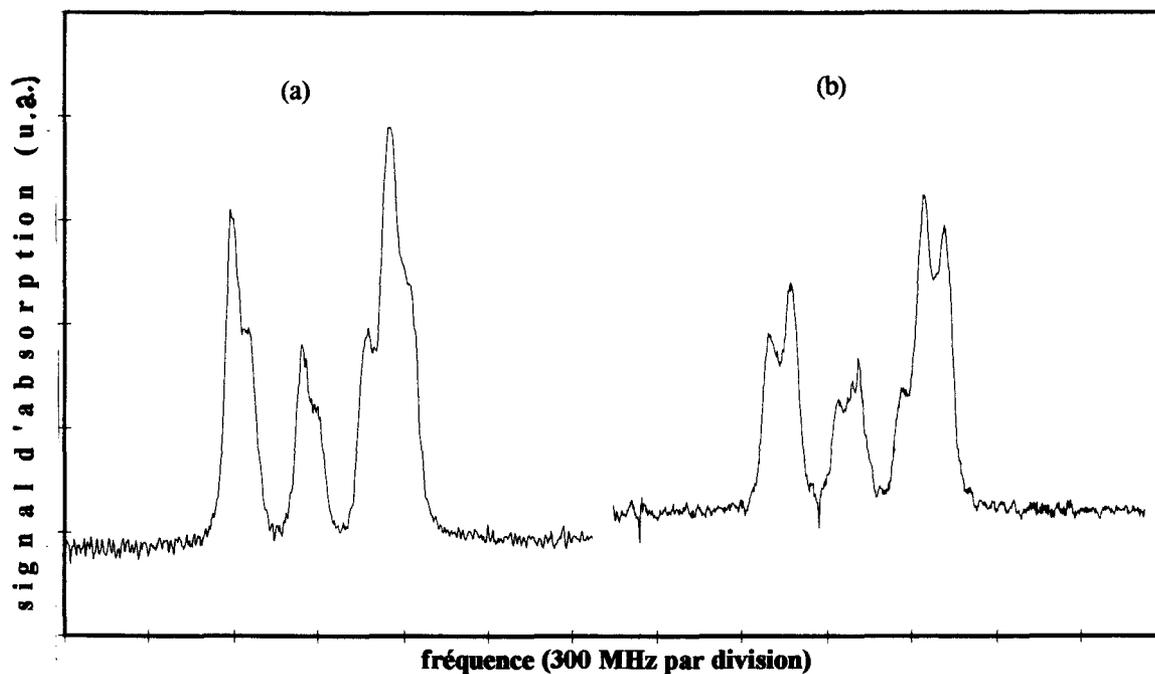
La collimation du jet libre grâce à un écorceur permet de sélectionner les molécules proches de l'axe d'expansion, elle donne ainsi accès à une résolution sub-Doppler. Généralement cette technique est couplée à une détection optothermale grâce à un détecteur bolométrique refroidi à l'hélium liquide, les largeurs des raies observées peuvent aller de 2 à 25 MHz [PIN 88]. Cependant, pour obtenir une telle résolution avec une sensibilité suffisante, la puissance du laser sondant le jet moléculaire doit être de l'ordre du mW. La spectroscopie d'absorption directe est aussi possible en faisceau moléculaire collimaté [KAU 90] mais donne une moins bonne résolution et des signaux moins intenses (largeur des raies supérieures à 30 MHz).

La spectroscopie d'absorption directe en jet planeaire est une approche élégante pour obtenir une résolution pouvant aller jusqu'au sub-Doppler avec un meilleur rapport signal/bruit et ne nécessitant pas d'écorceur. Si l'expansion s'effectue à travers une fente dont le rapport longueur sur largeur est supérieur à 100 la distribution transversale des vitesses des molécules est réduite et tend à être perpendiculaire à la fente [AMI 81].

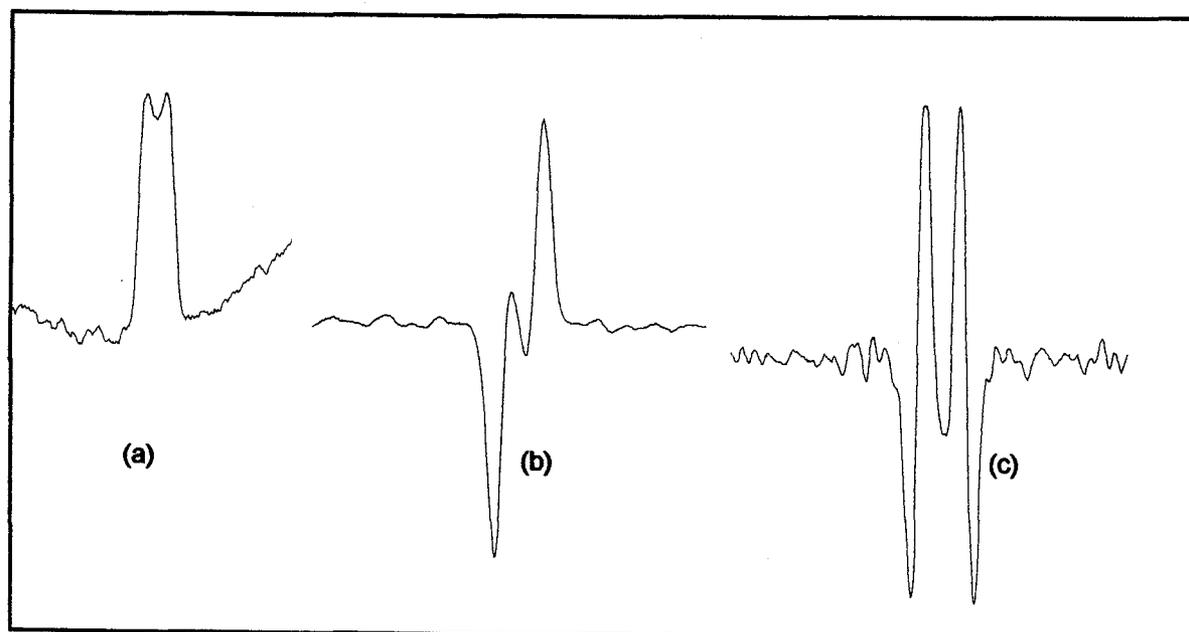
En 1989 Mercorelli [MER 89] met au point une technique de spectroscopie sub-Doppler en jet supersonique plus sélective que la spectroscopie en jet planeaire et dont la consommation moléculaire est moindre. Pour cela, un couteau en acier placé au coeur du jet masque les molécules se propageant au voisinage de l'axe d'expansion (Fig II11). Le faisceau laser, sondant le jet juste en aval de la lame traversera une "zone d'ombre" qui se traduira par un "creux" (que je nommerai, au risque d'en irriter certains, "dip") dans le profil d'absorption.

#### b) Création d'un "dip" dans le profil d'absorption en jet

Suivant un dispositif expérimental similaire à celui proposé par Mercorelli, nous avons obtenu une sélection de classe de vitesse dans le jet en plaçant, au coeur de l'expansion supersonique, un couteau en acier d'une épaisseur maximale de 0.6 mm dont la distance à la tuyère peut être ajustée de 0 à 20 mm. Dans notre cas, le faisceau infrarouge effectue un seul passage à travers le jet. Nous avons effectué plusieurs tests de sensibilité en plaçant le couteau à différentes distances de l'orifice d'expansion (Fig II12(a) et (b)), en faisant varier la concentration d'ammoniac avec le gaz porteur (argon) et en utilisant différentes techniques de modulations (Fig II12 et 13). Un optimum a été observé avec un mélange de 40% d'ammoniac dans une atmosphère d'argon, les enregistrements présentés ont été faits dans ces conditions. En figure II12(a) et II12(b) les signaux ont été échantillonnés grâce à un Box car pendant les temps



**Figure 112 :** Profils de "dip" obtenus sur les raies sR(3,3), sR(3,2), sR(3,1), sR(3,0) de l'ammoniac lorsque le couteau est placé à 1 mm (a) et 2 mm (b) de l'injecteur



**Figure 113 :** Forme "réelle" (a), premier (b) et deuxième (c) harmonique de la raie sP(2,1) de l'ammoniac détectés lorsque le couteau est placé à 1,5 mm

d'ouverture de l'injecteur pulsé à 30 Hz environ. Ceux présentés en figure II13 ont été obtenus par modulation de la fréquence du laser à 8 kHz (b et c) et par modulation d'amplitude du laser à 1 kHz à l'aide d'un chopper mécanique (a).

Lorsque le couteau est placé à une distance supérieure à 5 mm de l'injecteur, l'absorption diminue rapidement et la classe des vitesses masquées par le couteau devient s'affaiblit entraînant une diminution notable du signal de "dip" relatif. Nous avons observé une sensibilité maximum pour des distances tuyère-lame de 1 à 2 mm. Dans ces conditions, la profondeur du "dip" varie entre 20 et 40% de celle de la raie pour des largeurs allant du tier à la moitié.

### c) Analyse de la largeur du "dip"

En se limitant au cas où seules les molécules heurtant la lame au sein du jet sont défléchies, et en ne tenant compte que de l'élargissement par effet Doppler, la forme théorique de ce "dip" devrait être rectangulaire et de largeur :

$$\Delta\nu = \nu \frac{U}{c} \frac{e}{x} \quad [\text{MER 89}]$$

où : e est l'épaisseur du couteau  
x la distance trou-couteau  
U/c le rapport de la vitesse des molécules sur celle de la lumière

Cependant, dans la pratique, plusieurs phénomènes vont dégrader et élargir le profil du "dip". Dans le cas de l'ammoniac vers  $1000 \text{ cm}^{-1}$  nous trouvons une valeur voisine de 70 kHz alors que les largeurs observées sont plutôt de l'ordre de 70-80 MHz. Nous avons donc estimé et quantifié les diverses contributions expérimentales.

- Le temps de transit des molécules (i.e. la divergence du faisceau laser)
- La non-orthogonalité résiduelle du faisceau laser avec les classes de vitesse
- La largeur spectrale de l'émission infrarouge

A celles-ci nous avons ajouter les élargissements Doppler dus à la température du jet et aux élargissements collisionnels. Ces contributions peuvent prendre des importances différentes en fonction des conditions expérimentales. Ainsi nous verrons que pour Mercorelli qui travaille avec un laser à centre coloré, la contribution principale à la largeur observée est due au temps de vol des molécules alors que dans notre cas les élargissements prédominants sont dus à la

largeur spectrale d'émission des diodes laser, à l'effet Doppler dû à la température du jet, et aux collisions. Les études des élargissements dus au temps de transit des molécules et à la divergence du faisceau laser étant en fait des approches différentes traitant d'un seul et même phénomène, nous avons choisi de l'aborder par l'analyse du temps de transit des molécules:

*- Elargissement dû au temps de transit des molécules*

La durée d'interaction  $\Delta\tau$  étant finie il en résulte une incertitude sur la pulsation telle que  $\Delta\tau\Delta\omega \approx 1$ . La contribution de l'élargissement dû au temps de transit des molécules dans le faisceau laser sera donc d'autant plus importante que le temps de transit sera faible, son maximum sera au point de focalisation du laser. Le faisceau est focalisé par un miroir sphérique au niveau du couteau, la formule de focalisation d'un faisceau gaussien par une lentille ou un miroir est la suivante :

$$\omega_0 = \frac{1.22\lambda f}{D} \approx 0.3\text{mm}$$

avec :  $f=1\text{ m}$

$\lambda=10\ \mu\text{m}$

$D=4\text{ cm}$

Le temps de transit  $\Delta\tau$  des molécules au niveau de la ceinture est donné par  $\Delta\tau=2\omega_0/U$ . Où  $U$  est la vitesse hydrodynamique des molécules dans le jet donnée en début de chapitre (Eq.2-6) par :

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

avec  $r=R/M$

Dans le cas de l'ammoniac et pour des températures de réservoir  $T_0=300\text{ K}$  et de jet  $T_t=30\text{ K}$ ,  $U=1030\text{ m.s}^{-1}$

Le temps de transit minimum est  $\Delta\tau=0,6\ \mu\text{s}$ , ce qui se traduira par un élargissement  $\Delta\nu_{\text{transit}}$  égal à environ 600 kHz (pleine largeur).

*- Pureté spectrale de la diode*

Nous avons vu en chapitre I que la largeur spectrale d'émission de nos diodes stabilisées peut prendre de plusieurs dizaines de MégaHertz, le cas le plus courant étant de l'ordre de 10-15 MHz.

- *Elargissement Doppler dû à la température du jet*

Lors de la présentation théorique de l'absorption en jet supersonique, nous avons supposé que les molécules suivaient des lignes de courant durant leur expansion. Dans ce cas la forme de la raie se limite à l'effet Doppler induit par la distribution angulaire de ces lignes de courant. Cependant, chaque élément de courant du jet doit être pris en compte avec une distribution de vitesse à la température  $T$ . Il reste donc un effet Doppler dû à l'agitation thermique locale au voisinage des lignes de courant. Nous admettrons que cette température varie peu transversalement au jet et qu'elle est très proche de la température rotationnelle (avec  $T_t = T_R$ ) [VEE 84].

L'élargissement Doppler (HWHM) à une température  $T$  est donné par :

$$\Delta\nu_{\text{Dop}} = \nu \frac{v_0}{c} \sqrt{\ln 2} \quad (\text{demi-largeur})$$

où  $v_0 = \sqrt{\frac{2kT_t}{m}}$  est la vitesse la plus probable liée à la température locale  $T_t$ .

Dans le cas où  $T_t = T_R = 40$  K et  $M = 17$  g (ammoniac) nous trouvons un élargissement Doppler total de  $\Delta\omega_{\text{Dop}} = 33$  MHz. Cette contribution n'est pas négligeable et certainement du même ordre de grandeur que celle de la largeur d'émission du laser à diode.

- *Elargissement dû aux collisions moléculaires*

Dans le but d'évaluer la contribution apportée par les collisions moléculaires à la largeur du "dip", nous considérons le gaz comme étant à l'état d'équilibre thermodynamique [VEE 84]. Dans ce cas l'élargissement collisionnel prend une forme Lorentzienne de largeur  $\omega_{\text{Lor}}$  telle que [BAL 95] :

$$\Delta\nu_{\text{Lor}} = \frac{nv_0T}{2\pi} \quad (\text{demi largeur})$$

Où  $n$  est la densité du gaz,  $v_0$  la vitesse moyenne de collision (variant en  $T^{1/2}$  en fonction de la température de translation) et  $\sigma$  la section efficace d'élargissement qui dépend aussi de la température.

La dépendance du coefficient d'élargissement collisionnel  $c_\omega$  avec la température est donnée par la relation suivante :

$$c_\omega^{\text{jet}} = c_\omega^{\text{amb}} \left( \frac{T_t}{T_0} \right)^{-\alpha}$$

avec  $\alpha \approx 0,75$  hypothèse moyenne réaliste

Dans la littérature nous trouvons des coefficients d'élargissement collisionnel de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  allant de 10 MHz/Torr à 30 MHz/Torr selon les niveaux rotationnels considérés. Pour des valeurs de  $J$  proches de 2 et 3 nous avons un élargissement moyen de l'ordre de 15 MHz/Torr à température de 300 K. Nous évaluons donc le coefficient d'élargissement collisionnel dans le jet à 40 K de l'ordre de 70 MHz/Torr.

En nous plaçant dans l'approximation faite précédemment, nous pouvons écrire :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n}{n_0} = \text{Cste} \left( \frac{D^2}{r^2} \right) \cos^b \left( \frac{\pi \theta}{2 \theta_m} \right)$$

où Cste=0.07 et b=5 [VEE 84]



Le réservoir étant à pression atmosphérique, pour un rapport  $r/D$  égal à 13 nous avons une pression équivalente à 0.3 Torr induisant un élargissement collisionnel (pleine largeur) de  $\Delta\nu_{\text{col}}=20$  MHz.

#### - Discussion

types d'élargissement	valeurs (pleine largeur)
temps de transit des molécules	600 kHz
pureté spectrale de la diode	10-15 MHz
effet Doppler dû à la température	33 MHz
élargissement collisionnel	20 MHz
<b>élargissement total :</b>	<b><math>\approx 70</math> MHz</b>

Nous constatons que les valeurs estimées pour chaque contribution à l'élargissement des raies en jet divergent sensiblement d'une expérience à l'autre. En effet, Mercorelli, utilisant une cellule multipassage pour accroître la sensibilité de la détection, peut sonder le jet loin de la tuyère (à environ 2 cm), zone où la température de rotation est très basse (entre 1 et 2 Kelvin), et donc négliger l'effet Doppler associé à la température du jet. Cependant dans sa cellule multipassage, il obtient certainement une ceinture de focalisation du laser inférieure à 0,1 mm, de plus les faisceaux lasers n'ont pas tous la même direction ce qui se traduit par les élargissements dus, au temps de transit des molécules (évalué à 11 MHz), et à la non orthogonalité résiduelle du laser avec les classes de vitesse centrales du jet (estimé à 2 MHz). Notons que Mercorelli ne tient pas compte de l'effet des collisions moléculaires. Enfin, les largeurs spectrales d'émission des deux lasers utilisés sont très différentes, celle du laser à

centre coloré est de l'ordre de quelques mégahertz (mesurée à 4 MHz par Mercorelli) alors que celle d'une diode laser peut atteindre plusieurs dizaines de mégahertz (15 MHz en moyenne dans notre cas).

Pour des raisons de sensibilité et d'analyse rotationnelle des spectres, nous sondons le jet proche de la tuyère : il s'agit d'une zone où l'effet Doppler et les collisions moléculaires sont importants, nous avons donc du tenir compte de ces effet sur les profils de "dip".

Pour conclure, nous avons constaté que les limites de résolution de notre spectromètre à diodes laser en jet supersonique sont imposées par la qualité spectrale de nos diodes, par l'effet Doppler résiduel régnant en chaque point du jet et par les collisions moléculaires. Cette limite traduit bien le fait que nous n'obtenions pas de signaux en jet (avec une sélection de classes de vitesses en jet planaire ou à l'aide d'une lame) de largeur inférieure à 70 MHz. Dans des conditions optimales (couteau fixé à 1-2 mm de la tuyère avec un mélange de 40% d'ammoniac dans de l'argon) le "dip" est 3 à 5 fois moins profond et 2 à 3 fois moins large que la raie observée en jet.

#### d) Technique de modulation de fréquence du "dip"

##### (i) *Vibration du couteau dans le jet*

La vibration du couteau dans le jet entraîne l'occultation de différentes classes de vitesse et se traduit par une modulation de la fréquence du "dip". Dans le but d'obtenir une modulation rapide du "dip" nous entretenons la résonance fondamentale de la lame (autour de 350 Hz) à l'aide d'une bobine électromagnétique alimentée selon le schéma présenté en figure II14.

Le signal sinusoïdal à 350 Hz provenant du générateur basses fréquences est amplifié par un amplificateur large bande. Un transformateur 6-220 Volts permet d'adapter l'impédance de l'amplificateur ( $8 \Omega$ ) avec celle de la bobine ( $700 \Omega$ ). L'amplitude de vibration de la lame ainsi obtenue atteint 5 mm, elle est suffisante pour moduler en fréquence la totalité de la largeur du "dip" lorsque le couteau est placé à 2 mm de la tuyère. La figureII15 présente le schéma de la "tête" de l'injecteur modifié prévue à cet effet.

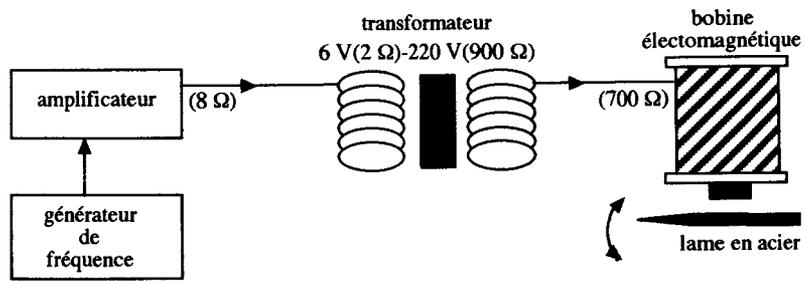


Figure II14 : Vibration du couteau : schéma d'alimentation de la bobine

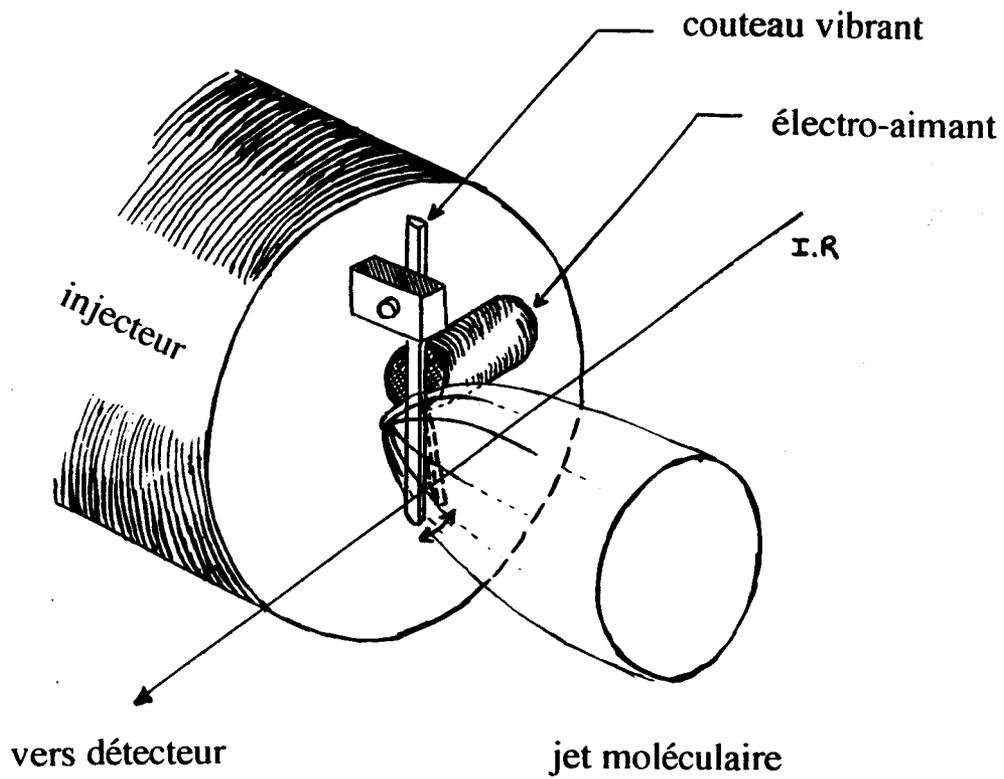


Figure II15 : Principe de modulation de fréquence du "dip"

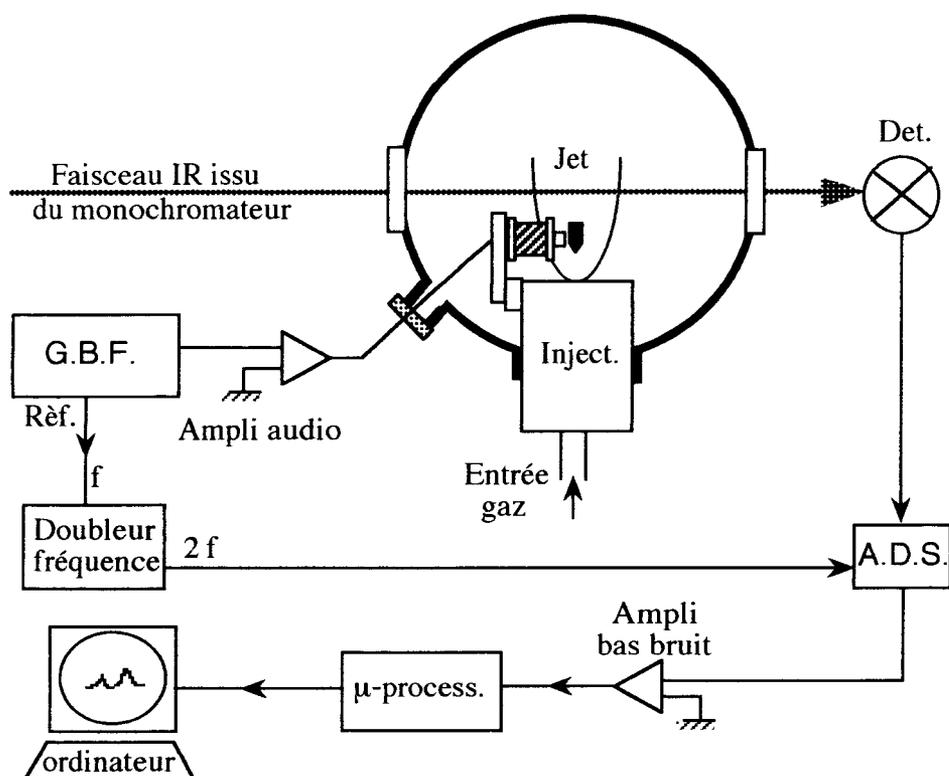


Figure II16 : Schéma de détection du signal de "dip"

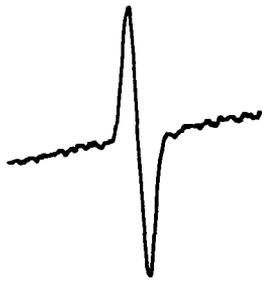
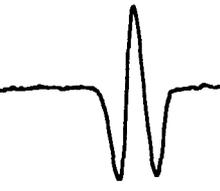
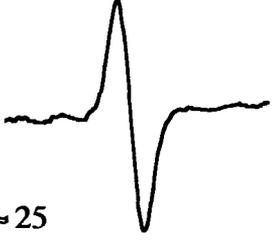
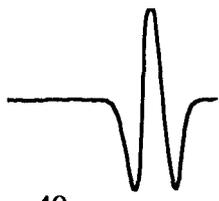
(ii) *Démonstration de la technique*

Lorsque le couteau est aligné au centre du jet moléculaire et que son amplitude de vibration est de l'ordre de 2 à 5 mm, chaque classe de vitesse est modulée à la fréquence de vibration du couteau qui est double de celle appliquée à la bobine (la lame en acier est attirée par la bobine quelque soit la polarité du champ magnétique). Dans ce cas nous utilisons un doubleur de fréquence afin d'envoyer le signal de référence à l'amplificateur à détection synchrone. Le principe de détection de cette configuration est présenté en figure II16. Le faisceau infrarouge, sondant le jet à environ 1 mm du couteau, est focalisé sur le cristal du détecteur HgCdTe grâce à une lentille en ZnSe. Nous pouvons alors détecter le premier harmonique des signaux (à la fréquence double de celle du générateur de fréquence) ou le deuxième harmonique (fréquence quadruple de celle du G.B.F.).

Les enregistrements présentés ont été obtenus en appliquant des tensions variant de 4 à 7 Volts modulées à 350 Hz à la bobine électromagnétique. Les classes de vitesse sont obstruées par le couteau à une fréquence de 700 Hz. La figure II17 regroupe les différents tests de sensibilité sur la raie  $sP(2,1)$  de l'ammoniac en fonction de l'amplitude de modulation du couteau ainsi que de l'harmonique détecté. Un optimum de sensibilité a été observé lors des détections du deuxième harmonique des signaux avec des amplitudes de modulation comprises entre 2 et 4 mm. Dans ce cas le rapport signal sur bruit est voisin de 40. Lorsque l'amplitude de modulation est inférieure à 2 mm la sensibilité de la détection se dégrade et nous constatons une perte de signal d'un facteur deux par rapport au cas précédent (signal sur bruit égal à 20 dans le cas d'une amplitude de modulation de 1 mm). Les largeurs des raies détectées, de l'ordre de 80 MHz, sont proches de la largeur Doppler à température ambiante (90 MHz) et sont en bon accord avec les prédictions calculées précédemment. Dans le meilleur des cas nous obtenons un rapport signal sur bruit de 40, nous l'avons comparé avec celui (de l'ordre de 30) observé avec un jet pulsé à 30 Hz avec un temps d'acquisition 10 fois plus important (FigII18).

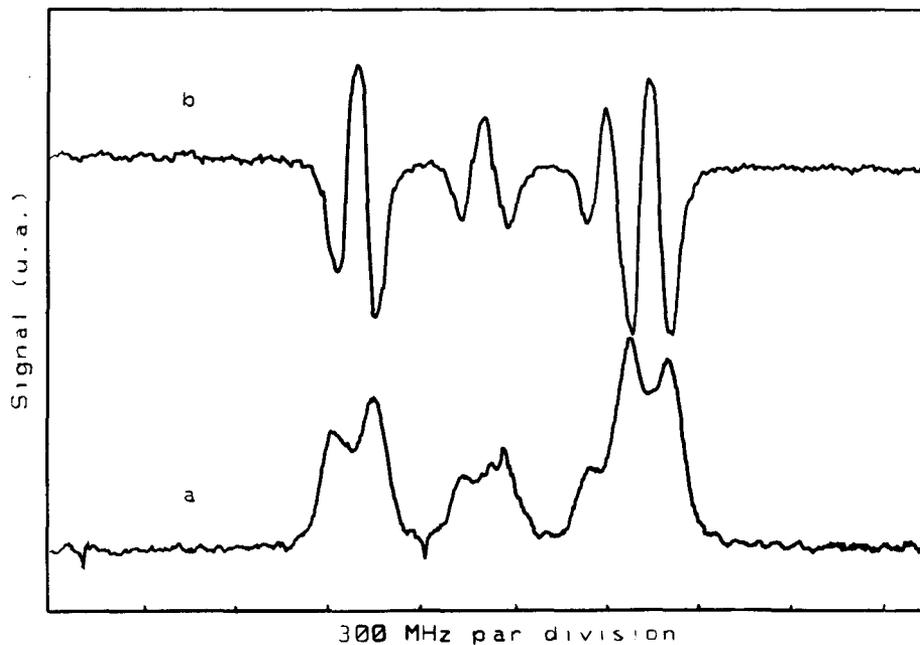
d) Discussion et conclusion

En conclusion, nous avons développé une méthode de détection plus sensible (pour des temps d'acquisitions identiques) que la modulation par pulsation d'un jet libre. En effet même si les sensibilités présentées en figure II20 sont du même ordre de grandeur pour les deux techniques de détection il est important de noter qu'il existe un facteur 10 entre les temps d'acquisitions de chacun des enregistrements. Nous avons toutefois remarqué que la fréquence de résonance du couteau présente des instabilités ce qui impliquent des réglages fréquents de la phase de l'amplificateur à détection synchrone. Etant donné la faible intensité des signaux de "dip" en raison des différentes dégradations décrites précédemment, ces réglages sont souvent difficiles.

Amplitude de modulation	Détection 1f	Détection 2f
1 mm		 $\frac{S}{B} \approx 20$
2 mm	 $\frac{S}{B} \approx 25$	 $\frac{S}{B} \approx 40$
4 mm	 $\frac{S}{B} \approx 25$	 $\frac{S}{B} \approx 40$

La largeur totale à mi-hauteur des signaux est identique dans chaque cas et voisine de 80 MHz.

**Figure II17 :** Différents harmoniques détectés (raie sP(2,1) de NH<sub>3</sub>) en fonction de l'amplitude de modulation de la lame



**Figure II18 :** Comparaison des signaux (raies sR(3,3), sR(3,2), sR(3,1), sR(3,0)) détectés par pulsation du jet à 30 Hz (a) et par vibration de la lame à 700 Hz (b)

L'amélioration de la résolution est du même ordre de grandeur que celle obtenue en jet planaire [HEN 92a) et reste limitée à une résolution Doppler. Cette résolution semble être la limite accessible avec la configuration actuelle de notre spectromètre à jet supersonique (géométrie de l'écoulement, localisation du sondage du laser, température du jet,...).

Il est difficile de comparer les résultats obtenus par Bethardy et Perry [BET 95] avec les nôtres étant donné les différences importantes existant au niveau du protocole expérimental. Les études de spectroscopie à très haute résolution (sub-Doppler) menées par Perry et al. sont réalisées à l'aide d'un laser à centre coloré dont la largeur spectrale ne dépasse pas 4 MHz. De plus dans le but d'accroître la résolution, en réduisant les effets Doppler et de température du jet, ils sondent le jet à 2 cm de la tuyère (où la température de rotation est proche de 2 K). L'utilisation d'une cellule multipassage leur permet ainsi d'obtenir des signaux de "dips" voisins de 10% de l'intensité de la raie considérée et ayant des largeurs de l'ordre de 12 MHz. Cependant leurs tests ont été réalisés sur des raies intenses de l'acétylène et nous n'avons aucune information sur la sensibilité atteinte par leur détection (ce qui pourrait être obtenu par comparaison avec d'autres techniques).

Afin de s'affranchir des problèmes de dérives de la fréquence de résonance du couteau mentionnés précédemment, Bethardy et Perry proposent un système d'asservissement et de contrôle de la fréquence d'excitation du fil d'acier. Ils peuvent ainsi sélectionner proprement un seul harmonique de vibration du fil. Etant donné la faiblesse des signaux de "dip" observés nous n'avons pas trouvé nécessaire d'améliorer la technique en introduisant ce système d'asservissement de la fréquence de résonance du couteau. Nous avons donc poursuivi nos investigations en vue de trouver une technique de modulation rapide et totale des raies d'absorption en jet supersonique.

### **II-3-3) Technique de déflexion du faisceau laser**

Nous avons cité en début de chapitre les différentes techniques de modulation de signal utilisées en spectroscopie en jet supersonique. Lors d'études de molécules stables (et plus particulièrement lorsqu'il s'agit de composés liquides ou solides) les techniques de pulsation du jet à l'aide d'injecteurs ou de "choppers" mécaniques sont limitées, d'une part par des problèmes d'usures et de fiabilité (dans le cas des injecteurs pulsés et chauffés), ou d'autre part pour des raisons d'encombrement et de perturbation du jet supersonique (dans le cas d'un choppage par hélice). Dans chacun de ces cas la fréquence de modulation dépasse rarement 400 Hz.

Dans le but d'obtenir une modulation fiable, totale et rapide des signaux d'absorption en jet libre ou planaire, nous avons développé une technique de balayage spatiale du jet par le faisceau laser grâce à un dispositif optique utilisant un déflecteur galvanométrique. Les conditions à remplir afin d'obtenir une telle modulation étaient les suivantes :

- Obtenir un faisceau de sortie arrivant sur le détecteur fixe et dépourvu de toute modulation angulaire.
- Disposer d'une amplitude de balayage du laser supérieure à la largeur du jet, et avec une fréquence supérieure à 500 Hz.

#### a) Principe de modulation et dispositif expérimental

Le principe de la technique de modulation des signaux d'absorption en jet par déflexion du faisceau laser est représenté sur la figure II19. Le jet moléculaire est balayé spatialement par le laser à l'aide d'un miroir monté sur un déflecteur galvanométrique (General Scanning Inc. modèle G112). Le faisceau infrarouge entrant dans l'enceinte du jet est focalisé sur le miroir vibrant qui est placé au foyer d'un miroir sphérique. Le faisceau est ensuite refocalisé sur le miroir vibrant et renvoyé à l'extérieur de l'enceinte vers le détecteur. Ces deux artifices de focalisation et de passage double du faisceau infrarouge permet d'obtenir un faisceau fixe en sortie de la chambre d'expansion.

La deuxième conditions a été réalisée en utilisant le déflecteur galvanométrique à sa fréquence de résonance (1 kHz environ). La déflexion maximum du faisceau est dans ce cas proche de  $10^\circ$ . Le miroir monté sur le "scanner" (Fig II19) étant placé à 17 centimètres de l'axe du jet, l'amplitude de balayage au niveau du jet supersonique peut atteindre 2.5 cm. Que ce soit dans le cas du jet axisymétrique ou dans celui du jet planaire, vu que nous sondons le jet proche de la tuyère (2 à 3 mm) cette amplitude est suffisante pour moduler l'amplitude des signaux d'absorption en jet. En pratique la modulation n'est pas réellement totale sans doute à cause de la présence résiduelle du gaz dans l'enceinte d'expansion du jet. Ainsi, en raison des géométries de jet différentes, lorsque le gaz est détendu à travers la fente (3 mm de long sur 5  $\mu\text{m}$  de large) nous modulons plus de 80% du signal, alors que dans le cas du jet axisymétrique (trou de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre) 60 à 70% de l'amplitude du signal est modulé.

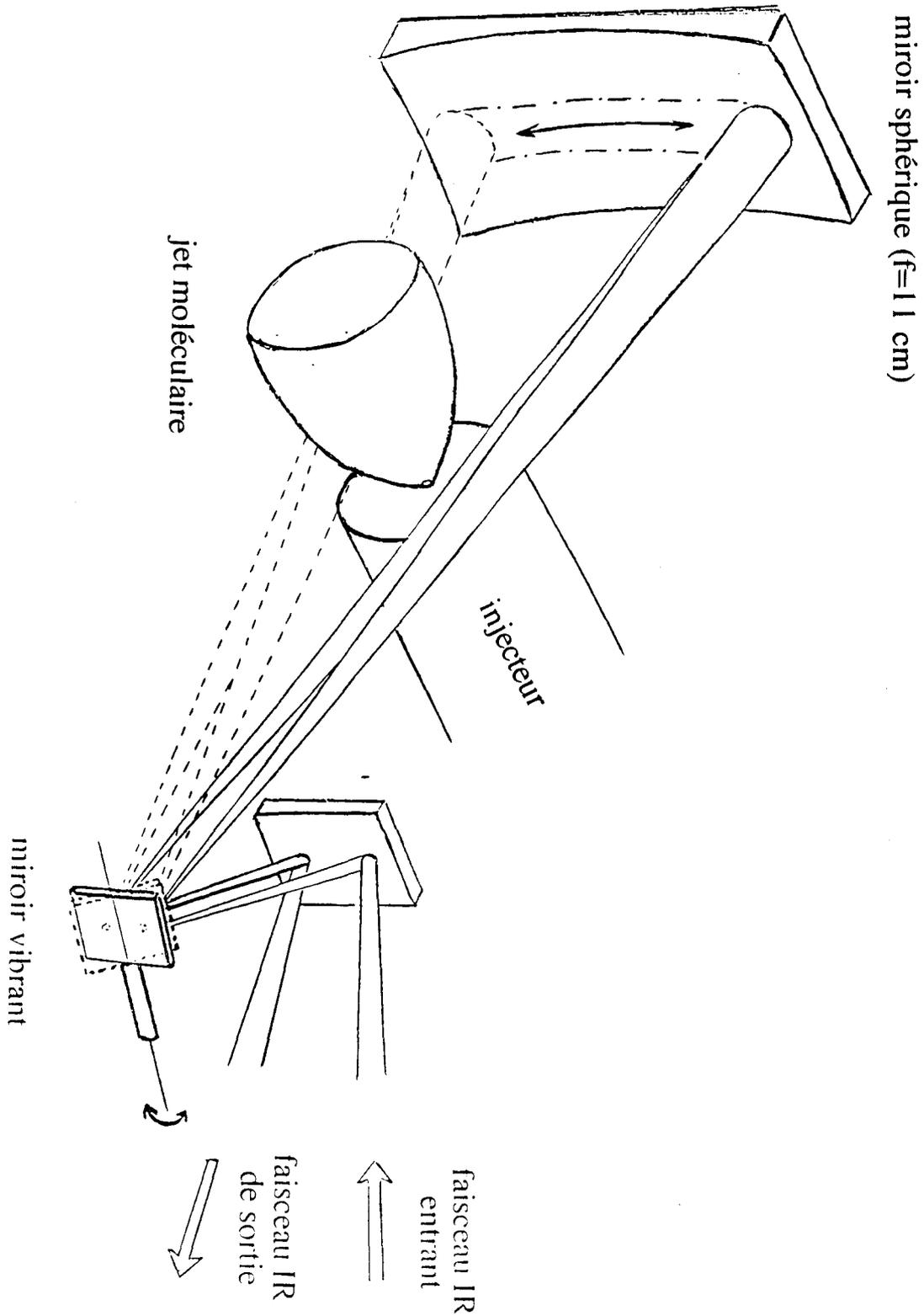


Figure II19 : Principe optique de modulation du signal en jet par déflexion du faisceau infrarouge

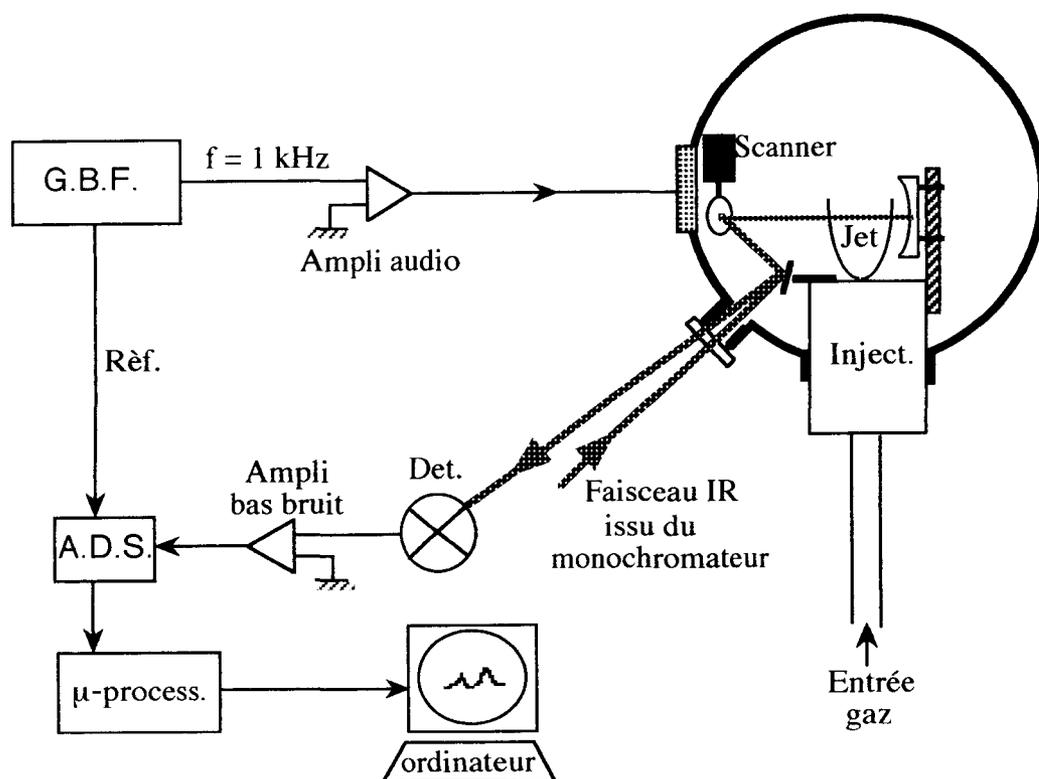


Figure II20 : Schéma expérimental de détection de signaux d'absorption en jet

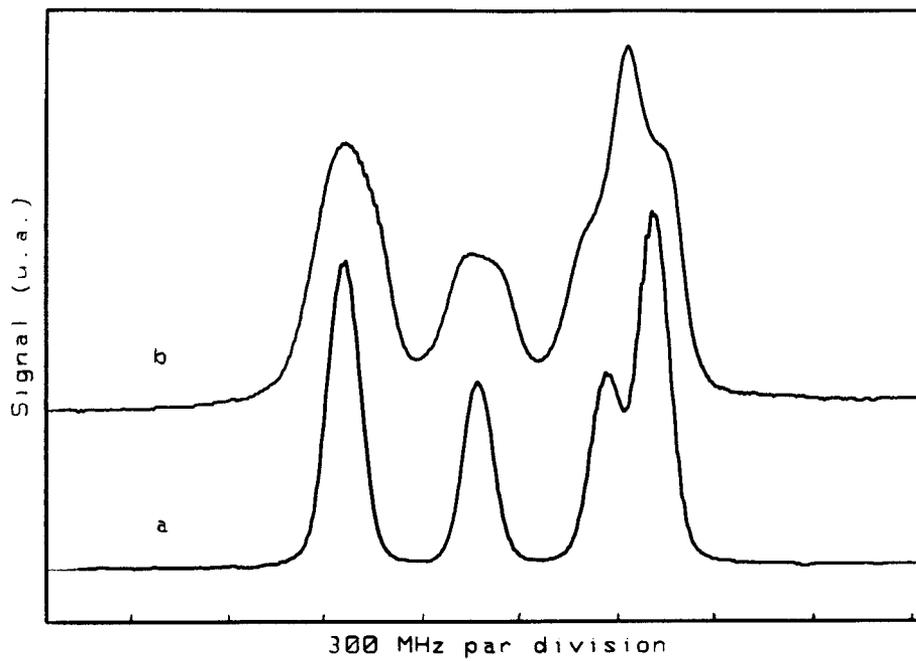
Au cours d'une période de vibration du "scanner" le faisceau infrarouge balaye deux fois le jet, nous détectons alors les signaux d'absorption à 2 kHz. Le scanner est alimenté par un générateur sinusoïdal dont le signal est amplifié par un amplificateur large bande (Fig II20). Les signaux d'absorption modulés à 2 kHz, détectés grâce à un détecteur HgCdTe, sont démodulés par un amplificateur à détection synchrone (Stanford Research System modèle SR510), ils sont ensuite échantillonnés et stockés par le microprocesseur couplé à un micro-ordinateur.

### b) Démonstration de la technique

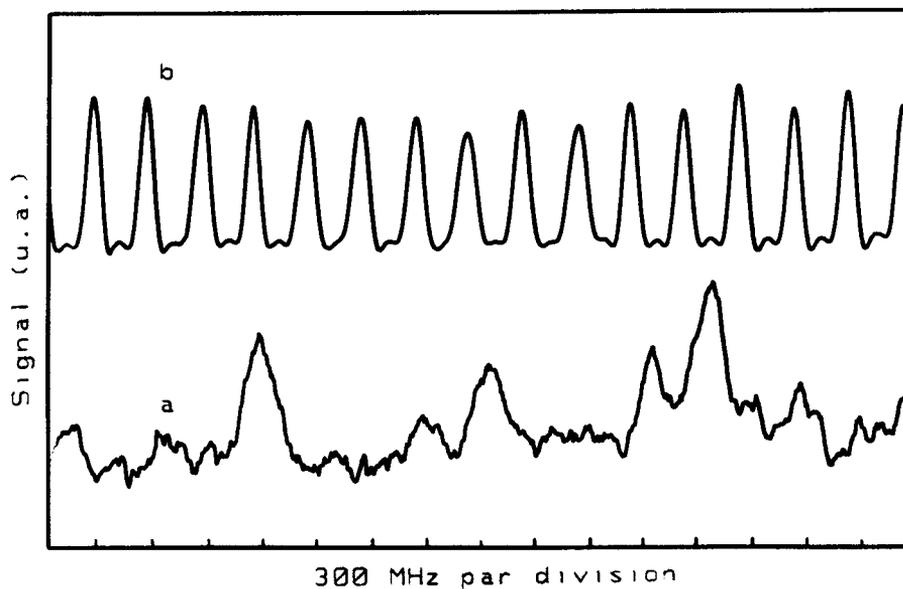
Contrairement à la technique de la lame vibrante, cette méthode de modulation d'absorption en jet permet aussi bien l'utilisation d'orifices d'injection circulaires que rectangulaires (fentes). Nous présentons ici et comparons les signaux obtenus avec ces deux types d'ouvertures (Fig II21). Dans chacun des cas le laser sonde le jet à la même distance de l'injecteur et les temps d'acquisitions sont identiques (20 secondes). Ces tests de sensibilité et de résolution ont été réalisés avec un mélange de 40% d'ammoniac dans une atmosphère d'argon.

Les rapports signal sur bruit des spectres ainsi obtenus sont du même ordre de grandeur, en jet planaire comme en jet axisymétrique, et sont supérieurs à 100. Dans le pire des cas ils sont deux fois plus importants que ceux obtenus avec la lame en détectant le deuxième harmonique du signal de "dip" modulé en fréquence (avec des paramètres d'enregistrements identiques). La résolution, meilleure (d'un facteur deux) lors de l'utilisation d'un jet planaire, semble voisine de celle obtenue avec la méthode de la lame vibrante et reste limitée à la résolution Doppler.

Afin de tester les limites de sensibilité de cette technique de détection nous avons enregistré les mêmes raies de l'isotope  $^{15}\text{NH}_3$  en abondance naturelle (qui sont environ trois cents fois moins intenses). Plusieurs accumulations sont nécessaires pour observer ces signaux, ainsi l'enregistrement présenté en figure II22 a été obtenu en additionnant trente acquisitions successives. L'isotopomère  $^{14}\text{NH}_3$ , contenu dans le jet, absorbant environ 10% de l'intensité laser au sommet de la raie  $\text{sR}(3,3)$ , nous estimons pouvoir observer des absorptions voisines de  $3 \cdot 10^{-3}$  avec un rapport signal sur bruit au moins égal à 2.



**Figure 1121 :** Raies sR(3,3), sR(3,2), sR(31), sR(3,0) de l'ammoniac obtenues par déflexion du faisceau laser en jet axisymétrique (a) et en jet planaire (b)



**Figure 1122 :** Raies sR(3,3), sR(3,2), sR(31), sR(3,0) de  $^{15}\text{NH}_3$  obtenues par déflexion du faisceau laser en jet planaire (a) et spectre de calibration (b)

c) Calculs des températures de rotation

Grâce au spectre présenté en figure II21 et en utilisant la formule (30) donnant la température de rotation en fonction des intensités relatives des raies d'absorption, nous pouvons évaluer la température de rotation de notre jet planaire ou axisymétrique à l'endroit où sonde le laser infrarouge. Dans le cas de l'étude d'une branche R, la formule 30 devient :

$$T_R = \frac{\frac{h}{k}(B-C)(K_1^2 - K_2^2)}{\ln\left(\frac{(J_1+1)(2J_1+1)}{(J_1+1)^2 - K_1^2} \frac{(J_2+1)^2 - K_2^2}{(J_2+1)(2J_2+1)} \frac{S_I K_2 \ln(1-r\alpha_{J_2 K_2})}{S_I K_1 \ln(1-\alpha_{J_2 K_2})}\right)}$$

où :  $r = \alpha_{J_1 K_1} / \alpha_{J_2 K_2}$

Si nous prenons les raies sR(3,2) et sR(3,3) ayant respectivement pour intensité  $a_{J_1 K_1}$  et  $a_{J_2 K_2}$  nous avons alors :  $S_{IK_2}=12$ ,  $S_{IK_1}=6$ ,  $J_1=J_2=3$ , et la température de rotation peut alors s'écrire sous la forme :

$$T_R = \frac{\frac{h}{k}(B-C)(K_1^2 - K_2^2)}{\ln\left(2 \frac{(J_2+1)^2 - K_2^2}{(J_1+1)^2 - K_1^2} \frac{\ln(1-r\alpha_{J_2 K_2})}{\ln(1-\alpha_{J_2 K_2})}\right)}$$

Dans le cas de l'ammoniac :  $(B-C)=109000$  MHz

Nous avons mesuré l'intensité relative de la raie sR(3,3) dans les deux cas d'injecteur et avons trouvé pour chacun des cas une valeur voisine de 15%. A partir des enregistrements nous pouvons connaître le rapport  $r$  des intensités relatives des deux raies considérées. Ce rapport nous permet de calculer les températures de rotation pour chacune des géométries de jet.

- *Jet axisymétrique :*

$r=0.53$  et donc  $T_{R(axi)}=50$  K

- *Jet planaire :*

$r=0.60$  et donc  $T_{R(plan)}=67$  K

Cependant les variations de  $r$  sont faibles entre les deux calculs, de plus nous pouvons estimer que les erreurs de mesure des intensités relatives apportent une incertitude d'environ 10% sur les températures calculées.

d) Discussion et comparaisons avec les autres techniques proposées

Pour conclure nous avons développé une technique rapide et sensible de détection d'absorption moléculaire en jet supersonique. Nous avons pu de ce fait nous affranchir des problèmes mécaniques liés à l'utilisation d'un injecteur pulsé. En comparaison avec la méthode de modulation par pulsation du jet ou de celle du "dip" d'absorption, ce dispositif permet l'acquisition de spectres en un temps réduit avec une plus grande sensibilité (amélioration d'un facteur cinq en moyenne).

Toutefois un résidu de fond continu lié à la forme du contour de mode du laser peut être présent sur certains spectres. Il est dû à une légère modulation de l'amplitude du laser créée par des défauts de réflectivité sur la surface du miroir sphérique placé dans l'enceinte du jet. Il est possible d'atténuer ce phénomène en sélectionnant les meilleures zones utiles de chaque miroir.

De par ses performances ainsi que sa fiabilité, ce dispositif s'est révélé tout à fait adapté à l'étude de bandes rovibrationnelles telles que la bande  $\nu_{16}$  du 1-1 difluoroéthane (cf. Chap III) et laisse prévoir, couplé à la stabilisation de la fréquence de la diode, l'étude d'agrégats ou de complexes moléculaires en jet supersonique. De plus, le laboratoire s'est tout récemment équipé d'un déflecteur galvanométrique résonant à 4 kHz qui nous permettra de moduler les signaux d'absorption à une fréquence de 8 kHz. Ce gain de vitesse de modulation des signaux d'absorption devrait encore accroître la sensibilité de notre spectromètre en jet supersonique.

## **CHAPITRE III**



### **III] ETUDE DE LA BANDE $\nu_{16}$ DU** **1.1 DIFLUOROETHANE**

Depuis le début des années 80, divers rapports concernant l'environnement et mettant en cause le rôle des émanations d'halocarbones dans la destruction de l'ozone ont poussé les industries utilisant ou produisant de tels composés à chercher des substituts appropriés pour les remplacer. En effet, le protocole de Montréal de 1987 visait à suspendre progressivement l'utilisation de ces composés, notamment celle des chlorofluorocarbones (CFC), sur les dix prochaines années. En conséquence de cet accord international il fallait trouver des produits de substitution ayant une moindre action sur l'ozone et offrant les mêmes propriétés pour les applications industrielles telles que : la réfrigération, la propulsion et l'extinction d'incendie.

Les hydrofluorocarbones (HFC) dont les caractéristiques physiques et chimiques s'apparentent à celles des CFC semblent être de bons candidats pour remplacer les CFC. D'une part leur durée de vie dans la troposphère est réduite et leur action sur l'ozone est moindre car les liaisons C-H sont susceptibles d'être attaquées par les radicaux libres OH présents dans l'atmosphère. D'autre part les hydrofluorocarbones, comme leur nom l'indique, ne contiennent pas d'atomes de chlore ou de brome qui sont les principaux acteurs lors de la catalyse de l'ozone dans la stratosphère. Le 1-1 difluoroéthane faisant partie de la classe des HFC a été ainsi proposé comme gaz réfrigérant pour remplacer le Fréon 12.

Les premières analyses de la structure vibrationnelle du 1-1 difluoroéthane ont été réalisées par Smith et ses collaborateurs [SMI 52], elles ont été depuis réactualisées par Guirgis et Crowder par spectroscopie infrarouge et Raman [GUI 84] et plus récemment par Mac Naughton par spectroscopie par transformée de Fourier en jet supersonique [NAU 96]. En raison du nombre et de la proximité des modes de vibration les deux premiers auteurs éprouvèrent des difficultés (voire l'impossibilité dans certains cas) pour identifier certaines vibrations. Le doute a été levé grâce aux spectres obtenus en jet supersonique par Mac Naughton. En complément à ces travaux expérimentaux une étude théorique a été menée par Lucas et collaborateurs [LUC 93] et les fréquences de vibration prédites purent être comparées avec celles mesurées antérieurement.

Le spectre micro-onde a été analysé dernièrement par Villamanan et al [VIL 95] et a permis la détermination des constantes rotationnelles de l'état fondamental ainsi que celles de quatre états vibrationnels faiblement excités.

Une connaissance complète et sans ambiguïté des modes de vibration du difluoroéthane est d'un grand intérêt pour en calculer les grandeurs thermodynamiques (telles que la capacité calorifique) et pour détecter ce gaz dans l'atmosphère par spectroscopie infrarouge. En particulier, les constantes moléculaires obtenues par des études à hautes résolutions des spectres de ro-vibration sont utiles à la modélisation de la dépendance en température du profil spectral en vue d'analyses quantitatives de ces molécules.

Cependant, à température ambiante, la molécule de  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  présente un spectre ro-vibrationnel très dense et difficilement exploitable. Afin de permettre plus aisément l'attribution des transitions observées il est nécessaire de réduire le nombre de niveaux d'énergie peuplés et donc de tirer partie des avantages que fournit la spectroscopie en jet supersonique. Nous présentons, dans cette partie, l'analyse de la bande  $\nu_{16}$  vers  $941\text{ cm}^{-1}$  du 1-1 difluoroéthane, le refroidissement rotationnel obtenu en jet supersonique nous a permis d'attribuer plus de 350 transitions. Les résultats seront discutés et comparés avec ceux obtenus parallèlement par Mac Naughton [NAU 96].

### **III-1) Présentation du 1-1 difluoroéthane**

La molécule de 1-1 difluoroéthane est une toupie asymétrique proche d'une toupie aplatie appartenant au groupe de symétrie  $C_s$ , sa barrière de potentiel est élevée et a été évaluée à  $1162\text{ cm}^{-1}$  [VIL 95].

#### **III-1-1) Constantes rotationnelles de l'état fondamental**

Le spectre millimétrique a été mesuré et identifié dans l'état fondamental de vibration par le groupe de Jean Demaison [VIL 95], son interprétation a permis la détermination très précise des constantes moléculaires de cet état (TAB III1) ainsi que la structure géométrique de la molécule (FIG III1).

Constantes	Unité	Valeur déterminée
A	MHz	9 491.98158(23)
B	MHz	8 962.73274(22)
C	MHz	5 170.45413(25)
$\Delta j$	kHz	4.75185(42)
$\Delta jk$	kHz	1.80884(39)
$\Delta k$	kHz	2.91225(41)
$\delta j$	kHz	1.728155(69)
$\delta k$	kHz	4.647730(112)

**Tableau III1 :** Constantes moléculaires de l'état fondamental déterminées par Villamanan (représentation I')

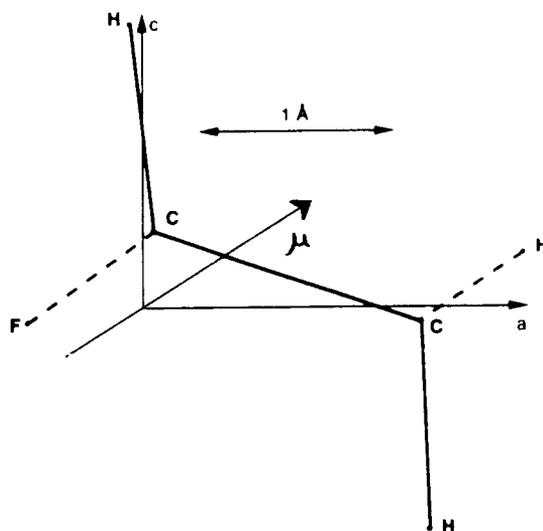
Les constantes A, B, C permettent de calculer les paramètres ( $\kappa$  et  $b$ ) d'asymétrie de la molécule qui sont donnés par :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \approx 0.775 \quad \text{et} \quad b = \frac{A - B}{2C - B - A} \approx -0.06$$

Celles-ci nous confirment qu'il s'agit bien d'une toupie asymétrique proche d'une toupie aplatie et que l'importance de l'asymétrie nous empêchera de traiter l'étude préliminaire de la bande de vibration avec la méthode utilisée pour les toupies faiblement asymétriques.

Une première structure  $r_0$  du  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  avait été partiellement déterminée par Solimene et Dailey [SOL 54] en utilisant les trois constantes de rotation A, B, C. Elle a été dernièrement améliorée par Villamanan et collaborateurs en introduisant dans le calcul les termes de distorsion centrifuges et a été comparée à la structure  $r_e$  obtenue par calcul ab initio. Les distances entre atomes ainsi que les angles de la structure qu'ils ont déterminés sont présentés dans le tableau suivant (TAB III2).

La figure III1 montre une représentation de la molécule dans le plan ac, les atomes de carbone appartiennent à ce plan et sont proches d'un des axes principaux, le moment dipolaire de la molécule (représenté par une flèche) appartient lui aussi au plan ac.



**Figure III1 :** Représentation de la molécule  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  dans le plan  $ac$

	$r_e$	$r_0^a$
C-C	1.496	1.501(10)
C-F	1.361	1.365(6)
C-H(Me)	1.087	
C-H( $\text{CHF}_2$ )	1.088	
$\angle(\text{CCF})$	110.09	110.26(43)
$\angle(\text{CCH}_s)$	109.13	
$\angle(\text{CCH}_a)$	109.69	110.2(11)
$\angle(\text{CCH})$	114.51	
$\angle(\text{HaCCH})$	119.93	123.2(10)
$\angle(\text{FCCH})$	121.16	

les distances sont données en Å et les angles en degrés

a) Les paramètres non déterminés ont été fixés aux valeurs de  $r_e$

**Tableau III2 :** Structure du  $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  déterminée par Villamanan et al.

L'étude à haute résolution menée par Villamanan et ses collaborateurs a également permis d'observer les dédoublements des transitions dus à la rotation interne (mode de vibration  $\nu_{18}$ ) du groupement méthyle ( $\text{CH}_3$ ). Le dédoublement moyen a été estimé à 143 kHz. Les paramètres intervenant dans la rotation internes ( $I\alpha$ , le moment d'inertie du groupement méthyle et  $\theta$ , l'angle entre l'axe principal de la structure (a) et le groupement  $\text{CH}_3$ ) ont pu ainsi être calculés à partir de la structure de la molécule et ont conduit à la détermination précise de la barrière de potentiel, sa valeur de  $1162(3) \text{ cm}^{-1}$  correspond à un cas de rotation interne fortement gênée.

### III-1-2) Structure vibrationnelle

Les dix huit modes fondamentaux de vibration se répartissent en onze modes  $A'$  (de symétrie de type  $A/C$ ) et 7 modes  $A''$  (de symétrie de type B) selon que la variation du moment dipolaire se projette suivant l'un des axes a, b ou c. Ils furent attribués à température ambiante par Smith [SMI 52] et Guirgis [GUI 84] avec certaines incertitudes dues à la présence de bandes chaudes et à la superposition des bandes.

Après l'analyse faite par Mac Naughton [NAU 96] du spectre du 1-1 difluoroéthane à basse température, il s'est avéré que la bande attribuée à  $1164 \text{ cm}^{-1}$  par Guirgis était une bande chaude et que la position de la bande  $\nu_{14}$  est en fait  $1364.1 \text{ cm}^{-1}$ . De plus les bandes ultérieurement observées à  $1466$  et  $1149 \text{ cm}^{-1}$  ont été réattribuées respectivement à  $1456.9$  et  $1134.9 \text{ cm}^{-1}$  (TAB III3). D'après Mac Naughton, il subsiste encore des doutes sur les positions des bandes  $\nu_{12}$  et  $\nu_{13}$ , elles sont toutes les deux faibles et proches d'autres bandes de même intensité.

Toutes les attributions des bandes ainsi que les descriptions de type de vibration faites par ces auteurs sont présentées dans le tableau III3 :

vibration	fréquence <sup>a</sup>	fréquence <sup>b</sup>	fréquence <sup>c</sup>	description
A'				
v1	3018	3016	3016.0	CH <sub>3</sub> élong. asym.
v2	2979	2975	2975.2	CH élong.
v3	2963	2959	2958.5	CH <sub>3</sub> élong. sym.
v4	1460	1466	1456.9	CH <sub>3</sub> défor. sym.
v5	1414	1413	1413.2	C-C élong.
v6	1365	1362	1359.7	CCH courb.
v7	1143	1171	1171.1	CF <sub>2</sub> élong.
v8	1129	1142	1145.1	CF <sub>2</sub> élong.
v9	868	868	868.7	CH <sub>3</sub> balanc.
v10	571	569	569.9	CF <sub>2</sub> courb.
v11	470	469	470.1	CF <sub>2</sub> frét.
A''				
v12	3001	3016	3001	CH <sub>3</sub> élong. asym.
v13	1460	1457	-	CH <sub>3</sub> défor. asym
v14	1360	1164	1364.1	CCH courb.
v15	1171	1149	1134.9	CF <sub>2</sub> élong
v16	930	942	941.7	CH <sub>3</sub> balanc.
v17	383	383	390.1	CF <sub>2</sub> twist
v18		222	221	CH <sub>3</sub> torsion

a) Fréquences déterminées par Smith et al [SMI 52]

b) Fréquences déterminées par Guirgis et al [GUI 84]

c) Fréquences déterminées par Mac Naughton et al [NAU 96]

Tableau III3 : Fréquences (en cm<sup>-1</sup>) des bandes de vibration de CH<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>

### III-2) Etude de la bande $\nu_{16}$ du 1-1 difluoroéthane

#### III-2-1) Etudes préliminaires et prévisions

##### a) Description de la vibration

L'étude menée par Guirgis et ses collaborateurs révèle que la vibration associée à la bande  $\nu_{16}$  vers  $942\text{ cm}^{-1}$  du 1-1 difluoroéthane correspond à la combinaison d'un balancement du groupement méthyle avec une élongation du groupement C-F. Villamanan et Demaison nous ont communiqué les résultats des calculs ab-initio effectués pour chacune des vibrations du difluoroéthane. Ces derniers nous donnent une idée sur les déplacements de chacun des atomes constituant la molécule selon les trois axes d'inertie a, b et c. Nous avons répertorié les déplacements atomiques de la vibration correspondant à la bande  $\nu_{16}$  dans le tableau suivant (tableau III4).

Atome	dép./a)	dép./b)	dép./c)
C(1)	0.00	-0.14	0.00
C(2)	0.00	-0.16	0.00
H(0)	0.00	0.01	0.00
H(1)	0.00	0.25	0.00
H(2)	-0.59	0.14	0.26
H(3)	0.59	0.14	-0.26
F(1)	0.07	0.08	0.02
F(2)	-0.07	0.08	-0.02

Tableau III4 : Mouvements atomiques (en angströms) du mode de vibration  $\nu_{16}$   
calculés par Demaison et Villamanan

Ces résultats reflètent bien la description du type de vibration prédit par Guirgis et al., il s'agit de la combinaison d'un balancement du groupement méthyle (mouvement prédominant) et d'une élongation des groupements C-F. Cependant ces calculs nous donnent un ordre de grandeur de ces déplacements mais ne nous permettent pas de conclure sur la nature de la bande de vibration (de type B ou de type A/C).

Néanmoins cette bande observée par Smith d'une part, et Guirgis d'autre part laisse penser qu'il s'agit d'une bande de type B. On distingue nettement sur leurs spectres, obtenus en basse résolution, les deux ailes représentant les branches P et R sans la présence d'un pic central intense représentant la branche Q et caractéristique d'une bande de type A/C. De plus, les calculs effectués par Guirgis et al. (l'analyse effectuée par Mac Naughton n'étant pas encore publiée au moment de notre étude) confirment qu'il s'agit d'un mode de vibration A'' de symétrie de type B. Le mouvement prédominant de la vibration de la molécule se produit donc suivant l'axe b.

Avant de faire l'étude préliminaire théorique de la bande  $\nu_{16}$  il est important de connaître l'influence de la rotation interne sur cette bande.

### b) Influence de la rotation interne

La valeur de la barrière de potentiel déterminée par Villamanan et al. est élevée ( $1162 \text{ cm}^{-1}$ ) et proche de la bande de vibration  $\nu_{16}$ . Cependant les dédoublements des raies observées pour quatre états faiblement excités tendent à prouver que la bande de vibration associée à la rotation interne (i.e. la torsion du groupement méthyle) se situe vers  $220 \text{ cm}^{-1}$  [GUI 84]. Ces dédoublements des fréquences de transition atteignent, pour cette bande, des valeurs allant jusqu'à 15 MHz environ pour des valeurs de J inférieures à 40 [VIL 95].

Dans le cas des autres vibrations (indépendantes de la torsion du  $\text{CH}_3$ ) ces dédoublements ne dépassent pas 100 kHz. La rotation interne ne devrait donc pas avoir d'influence sur le spectre de la bande  $\nu_{16}$  (la largeur Doppler des raies observées étant de l'ordre de 60 MHz). Seule la présence de bandes chaudes de la torsion du groupement méthyle (atténuée par le refroidissement dû à la détente supersonique) pourrait perturber le spectre de la bande étudiée.

### c) Spectre théorique

D'après les études ultérieures réalisées sur le 1-1 difluoroéthane nous pouvons prédire l'allure du spectre d'absorption de la bande  $\nu_{16}$ . Nous savons :

- que la molécule est asymétrique et proche d'une toupie aplatie.
- qu'il s'agit d'une bande de type B.
- que le taux d'asymétrie de la molécule ne nous permet pas de la traiter comme une toupie aplatie faiblement asymétrique.

(i) *écriture du Hamiltonien*

Dans le cas d'une toupie asymétrique on introduit le paramètre de Ray ( $\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$ ), on montre alors, en négligeant les termes de distorsion centrifuge, que H peut s'écrire comme suit :

$$H = \frac{4\pi^2}{h} \left[ \frac{A+C}{2} J^2 + \frac{A-C}{2} \hat{E} \right] \quad (3-1)$$

où  $\hat{E}$  est un opérateur dépendant de  $\kappa$  tel que  $\hat{E} = J_A^2 + \kappa J_B^2 - J_C^2$

(ii) *niveaux d'énergie et fréquence des transitions*

Les niveaux d'énergie s'écrivent alors :

$$E = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E(\tau) \quad (3-2)$$

où  $E(\tau)$  sont les valeurs propres de  $\hat{E}$

ces valeurs sont tabulées en fonction de  $\kappa$  [TOW 75]

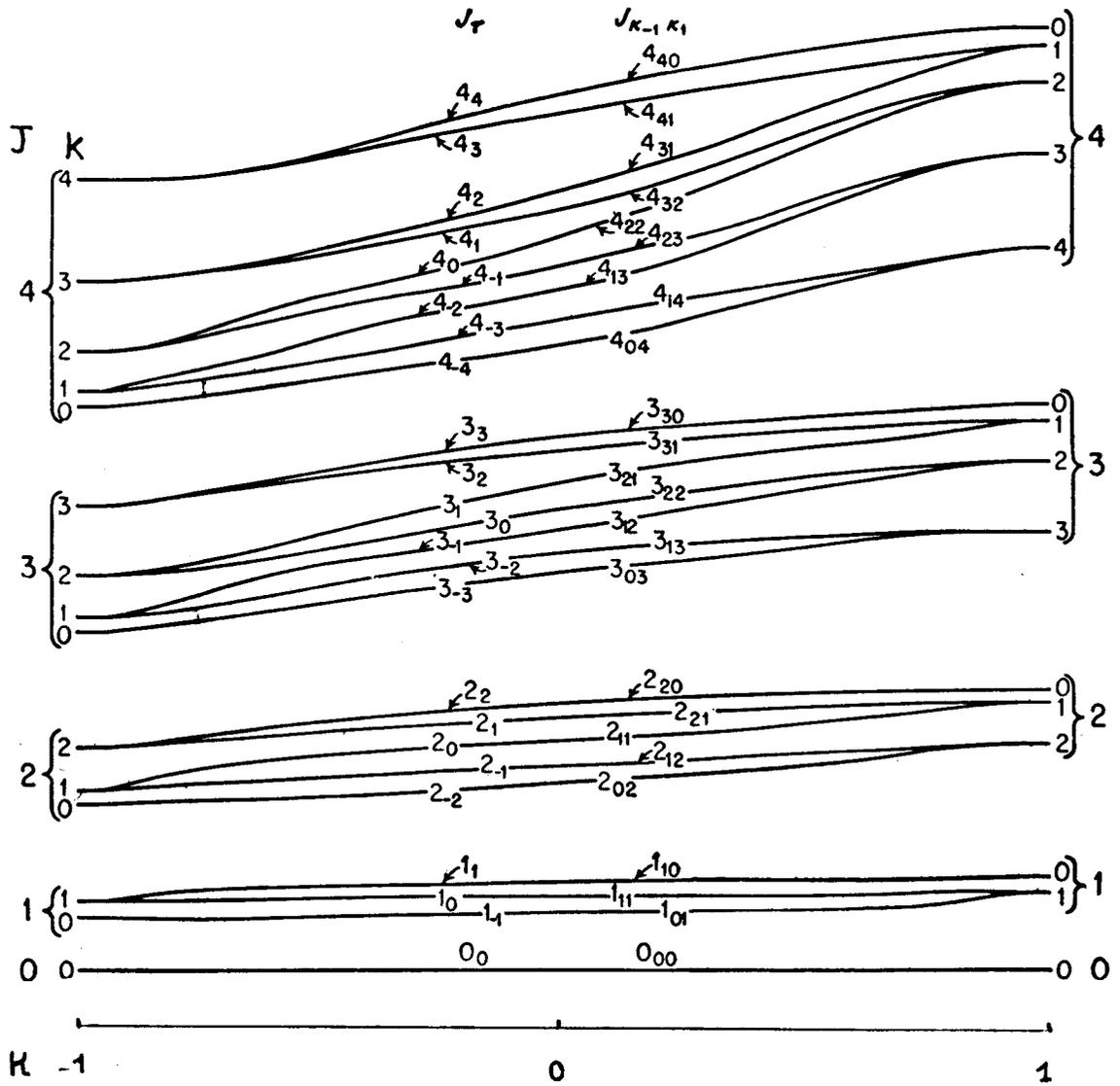
L'opérateur  $\hat{E}$  peut s'écrire sous plusieurs formes, selon l'axe de quantification choisi, associées aux représentations I<sup>r</sup>, II<sup>r</sup>, III<sup>r</sup>. Sauf dans le cas particulier où  $\kappa=0$ , l'asymétrie lève la dégénérescence sur  $\pm|K|$ , et nous avons, pour une valeur de J donnée, (2J+1) valeurs différentes d'énergie de la molécule. On repère alors les niveaux d'énergie par l'indice  $\tau$  tel que:

$$\tau = -J, -J+1, \dots, J$$

$$\tau = K_{-1} - K_1 \text{ ou } K_2 - K_C \quad (\text{notation de Mulliken})$$

On représente généralement les niveaux d'énergie ainsi que l'évolution de leurs dédoublements en fonction du paramètre de Ray (Schéma III2).

Les notations + et - attribuées aux différents niveaux d'énergie (schéma III2) sont liés aux symétries des fonctions propres de rotation de la molécule. Le premier signe fait référence à la rotation de 180° autour de l'axe associé à la plus forte composante du moment cinétique (axe a), et le deuxième à la rotation de 180° autour de l'axe associé à la plus faible composante du moment cinétique (axe c).



**Schéma III2 :** Evolution des niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique en fonction du paramètre de Ray [TOW 75]. A gauche, les niveaux d'énergie correspondent à une toupie allongée et à droite, à une toupie aplatie

De manière générale, les règles de sélection des transitions rovibrationnelles pour une molécule asymétrique sont les suivantes :

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta K_{-1} = \pm 1$$

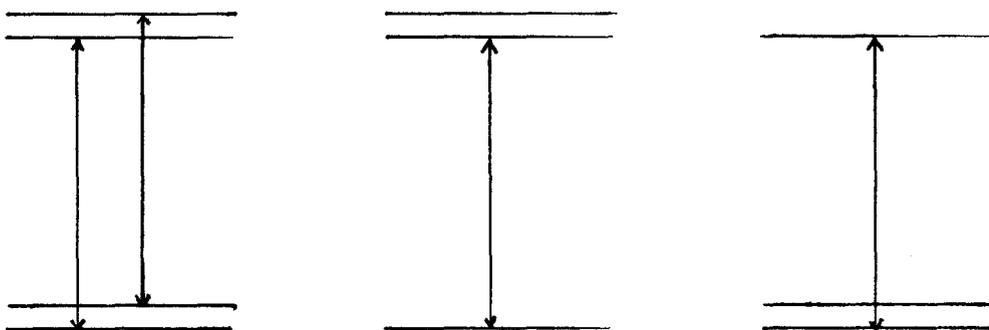
$$\Delta K_1 = \pm 1$$

Et plus particulièrement dans le cas d'une vibration de type B :

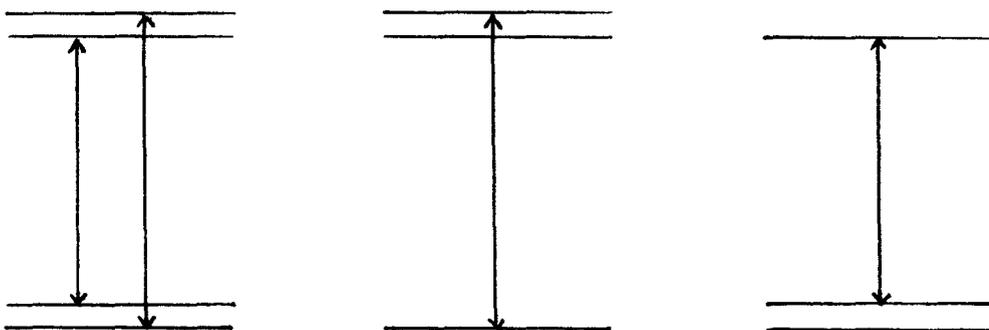
$$++ \leftrightarrow -- \quad \text{et} \quad +- \leftrightarrow -+$$

Finalement, cela se traduit (selon le type de branche) et pour chaque niveau K par les transitions suivantes :

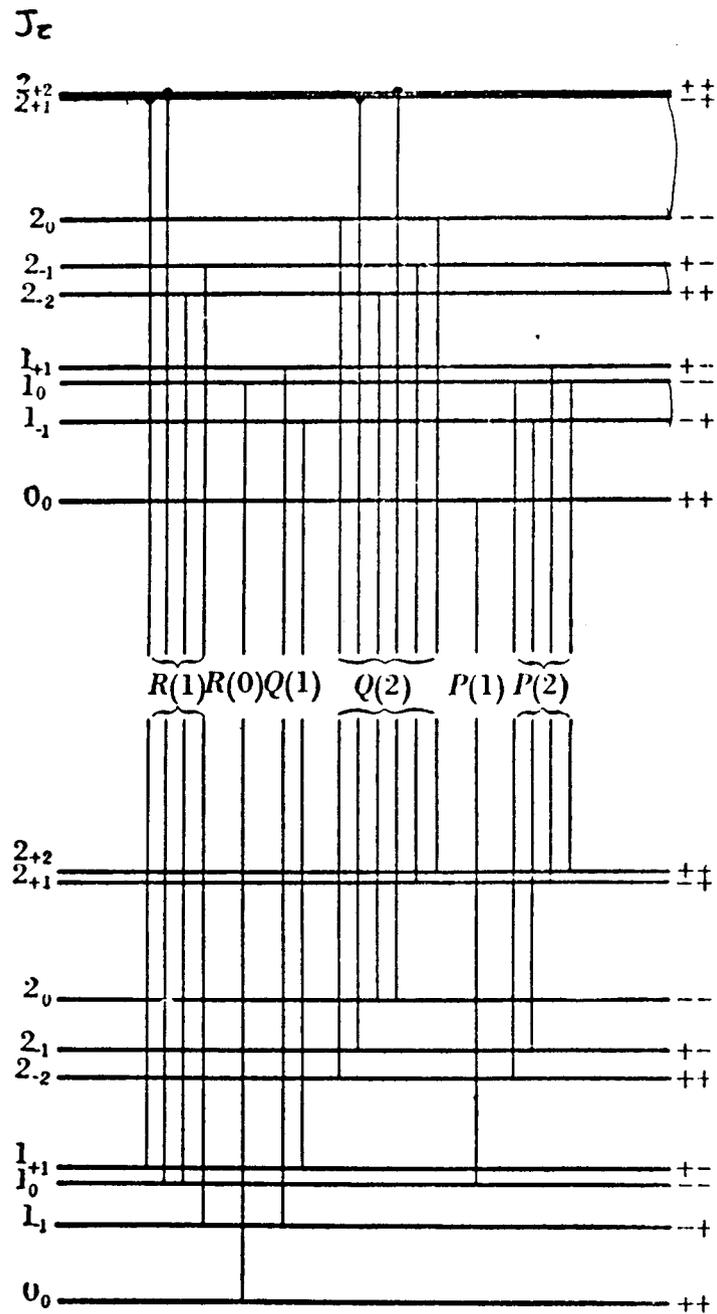
\* Branche Q ( $\Delta J=0$ )



\* Branches P et R ( $\Delta J=\pm 1$ )



Par convention, nous indiquerons ("), les paramètres relatifs au niveau fondamental et ('), ceux relatifs au niveau excité. Nous avons représentés les premières transitions possibles (J allant de 0 à 2) sur le schéma III3.



**Schéma III3** : Diagramme des niveaux d'énergie et des transitions rovibrationnelles  
d'une bande de type B d'une molécule asymétrique [HER 45]

Les transitions pour chacune des branches P, Q, R (en négligeant la distorsion centrifuge) s'écrivent :

\* Branche Q ( $\Delta J=0$ )

$$\begin{aligned} \nu^Q = \nu_0 + \frac{1}{2}[(A' + C') - (A'' + C'')]J(J+1) \\ + \frac{1}{2}[(A' - C')E(\tau') - (A'' - C'')E(\tau'')] \end{aligned} \quad (3-3)$$

\* Branche P ( $\Delta J=-1$ )

$$\begin{aligned} \nu^P = \nu_0 + \frac{J}{2}[(A' + C')(J-1) - (A'' + C'')(J+1)] \\ + \frac{1}{2}[(A' - C')E(\tau') - (A'' - C'')E(\tau'')] \end{aligned} \quad (3-4)$$

\* Branche R ( $\Delta J=1$ )

$$\begin{aligned} \nu^R = \nu_0 + \frac{J+1}{2}[(A' + C')(J+2) - (A'' + C'')]J \\ + \frac{1}{2}[(A' - C')E(\tau') - (A'' - C'')E(\tau'')] \end{aligned} \quad (3-5)$$

Ces transitions se répartissent en trois branches P, Q, R elles mêmes composées de deux sous-branches relatives au nombre quantique K ( $\Delta K = \pm 1$ ) et notées respectivement pour chaque type de branche  $^P P$ ,  $^R P$ ,  $^P Q$ ,  $^R Q$ ,  $^P R$  et  $^R R$ .

### (iii) Intensités des transitions et allure du spectre

Nous nous attendons à rencontrer des problèmes d'identification lorsque K est proche de zéro (i.e. au voisinage du centre de bande), lieu où l'asymétrie est la plus importante. Cette dernière ayant tendance à s'atténuer lorsque l'on monte en valeur de K, nous considérerons dans ce cas l'intensité des raies d'une toupie symétrique aplatie ( $\kappa=1$ ). L'intensité des transitions rovibrationnelles s'exprime alors par la relation (3-6) [HER 45] :

$$I(J'', K'') = C_\nu H_{J''K''} \frac{S_{J''K''}(2J''+1)}{Q} \exp\left(-\frac{E_{J''K''}}{kT_R}\right) \quad (3-6)$$

où  $C_v$  ne dépend que de l'état de vibration considéré.

$S_{J''K''}$  est le terme de statistique de spin ne dépendant pas de  $K''$  dans le cas du 1-1 difluoroéthane.

$$Q = \sum_{J''K''} (2J'' + 1) \exp\left(-\frac{E_{J''K''}}{kT_R}\right) \quad (3-7)$$

$H_{J''K''}$  s'exprime, selon le type de transition, par les relations de Hönl-London [HER 45] suivantes :

$$\Delta J = +1 \quad H_{J''K''} = \frac{(J'' + 2 \pm K'')(J'' + 1 \pm K'')}{(J'' + 1)(2J'' + 1)} \quad (3-8)$$

$$\Delta J = 0 \quad H_{J''K''} = \frac{(J'' + 1 + K'')(J'' \mp K'')}{J''(J'' + 1)} \quad (3-9)$$

$$\Delta J = -1 \quad H_{J''K''} = \frac{(J'' + 1 \mp K'')(J'' \mp K'')}{J''(2J'' + 1)} \quad (3-10)$$

Le calcul des intensités relatives des transitions fait intervenir la température de rotation  $T_R$ . La méthode de détermination de cette dernière présentée et utilisée dans le chapitre précédent (cf. II et II) implique l'identification des transitions considérées ainsi que leur coefficient d'absorption. Au cours de cette étude préliminaire nous avons évalué la température de rotation de notre jet supersonique en comparant l'allure théorique des sous-branches (Q) données par la relation (3-6) avec celle des sous-branches observées.

De bonnes concordances ont été observées pour des températures allant de 50 à 70 K selon la sous-branche considérée. ce résultat est tout à fait compatible avec les températures obtenues avec un jet d'ammoniac. Nous présentons en schéma III4 la prédiction de spectre obtenue par le calcul.

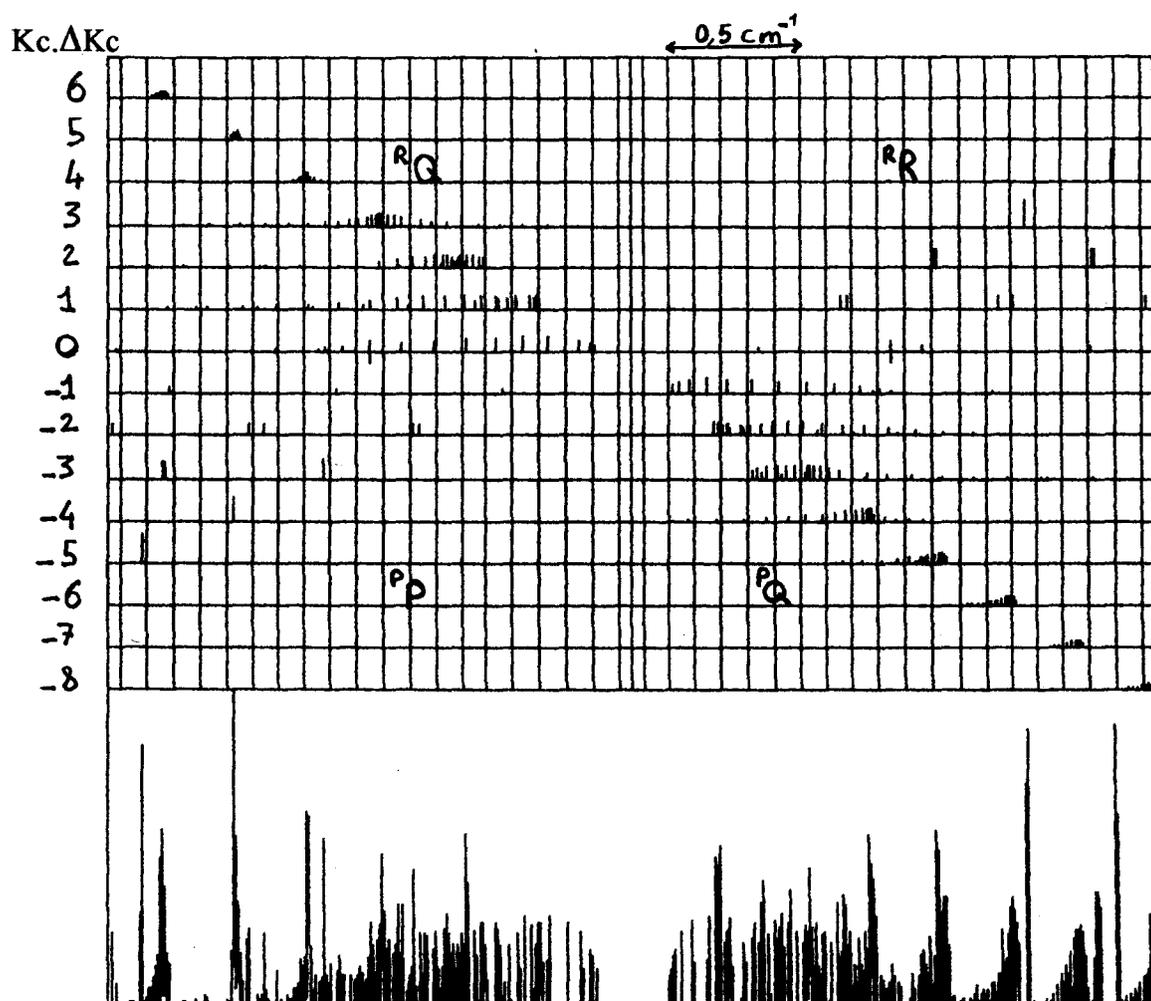


Schéma III4 : Spectre calculé de la bande  $\nu_{16}$  du difluoroéthane  
avec une température de rotation de 50 K

### III-2-3) Dispositif expérimental et traitements des données

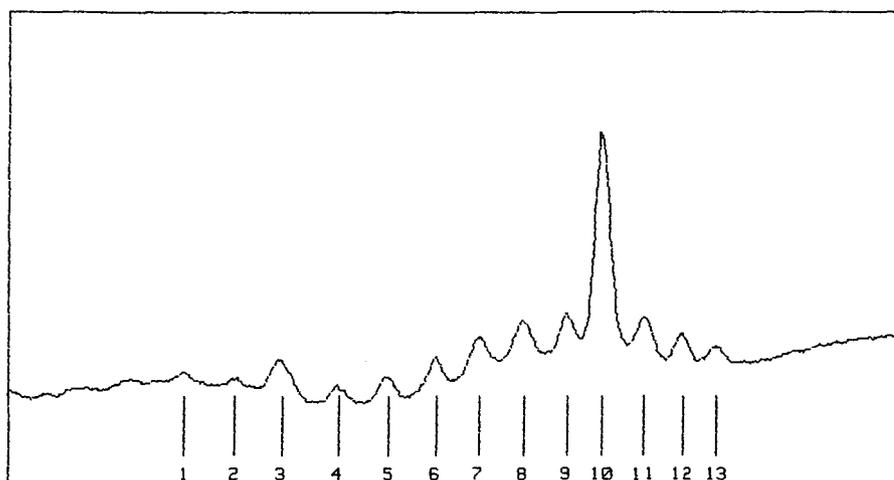
#### a) Dispositif expérimental

La bande  $\nu_{16}$  du 1-1 difluoroéthane a été mesurée à l'aide du spectromètre à diode laser en jet planaire décrit au chapitre précédent. En raison de ses performances, nous avons utilisé la technique de modulation des signaux d'absorption par déflexion du faisceau laser. Nous avons exploré les gammes comprises entre 933 et 935  $\text{cm}^{-1}$  et entre 938 et 944,5  $\text{cm}^{-1}$ , certaines plages de fréquences n'étant pas accessibles par nos diodes laser.

Un mélange de 40% (environ) de 1-1 difluoroéthane (Génétron 152a, Matheson) dont la pureté est garantie à 99% dans de l'argon (Air Liquide) est maintenu sous une atmosphère dans une baudruche de un litre. Il est détendu à travers une fente (3 mm\*5  $\mu\text{m}$ ) en flux continu dans la cellule de mesure où règne une pression de résiduelle d'environ  $10^{-3}$  Torr. Etant limité par l'épaisseur des lames maintenant la fente, nous sondons le jet moléculaire à une distance de 2 à 3 mm de la fente. A cette distance, la température du jet est de l'ordre de 50 K et le spectre est suffisamment simplifié pour permettre l'identification. Pour des raisons de sensibilité et de faiblesse des signaux d'absorption les spectres mesurés à des fréquences inférieures à 938  $\text{cm}^{-1}$  ont été obtenus en utilisant du difluoroéthane pur. En effet dans cette région les raies du difluoroéthane, étant souvent associées à des valeurs de J élevées, sont plus intenses lors de l'utilisation d'un jet de gaz pur dont la température de translation est moins basse qu'avec un gaz porteur (cf. II-1-5).

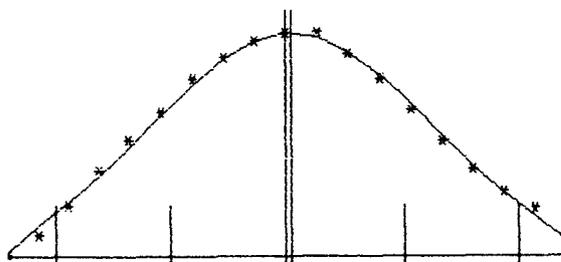
Les signaux d'absorption sont modulés grâce à la technique décrite précédemment à une fréquence de 2 kHz et démodulés à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone (Stanford Research, modèle SR510) avec une constante de temps d'intégration de 30 ms. Les acquisitions de spectres ont été effectuées par plages de 0,3  $\text{cm}^{-1}$  environ et d'une durée moyenne de 30 s.

a



PARAMETRES AJUSTES  
 CTE 1 +8.642E+03 2.00E+01  
 CTE 2 -3.669E+01 2.75E+00  
 CTE 3 +4.273E-01 8.53E-02  
 CTE 4 -2.206E-03 6.94E-04  
 CTE 5 +3.842E+02 5.82E-02

SIG/AMPLI .028

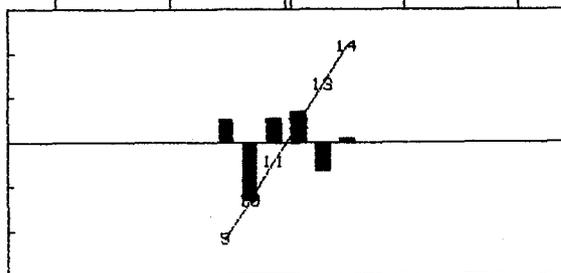


b

ETALONNAGE EN FREQUENCE  
 CTE 1 -7.500E+00 1.67E-01  
 CTE 2 +2.579E-02 8.45E-04  
 CTE 3 +4.039E-06 1.05E-06

SIGMA 7.62E-03

RAIE N° 6



NU 1	938.78928	1.05E-04	REF	938.79850
FRE 6	938.78928	1.05E-04		
NU 1	938.80048	1.04E-04	REF	938.79850
FRE 7	938.80048	1.04E-04		
NU 1	938.81124	9.88E-05	REF	938.79850
FRE 8	938.81124	9.88E-05		
NU 1	938.82248	9.21E-05	REF	938.79850
FRE 9	938.82248	9.21E-05		
NU 1	938.83155	7.37E-05	REF	938.79850
FRE10	938.83155	7.37E-05		
NU 1	938.84163	1.19E-04	REF	938.79850
FRE11	938.84163	1.19E-04		
NU 1	938.85107	6.29E-05	REF	938.79850
FRE12	938.85107	6.29E-05		

c

**Figure III5 :** Procédure de dépouillement d'un spectre du difluoroéthane :  
 (a) raies sélectionnées du spectre, (b) détermination du sommet d'une raie,  
 (c) fréquences des raies déterminées avec leur précision

## b) Dépouillement des spectres et traitements des données

### (i) *Détermination des fréquences des raies*

Les procédures d'acquisition, de stockage et de dépouillement des spectres sont identiques à celles présentées au chapitre I (cf. I-1-3-b), nous en rappellerons ici les différentes étapes et décriront les divers traitements effectués aux données :

- Enregistrements simultanés du spectre étudié du difluoroéthane, du spectre de transmission d'un étalon confocal de Pérot-Fabry pour la calibration relative et du spectre d'absorption connu d'une molécule servant à la calibration absolue.
- Stockage des données issues de chacune des voies après recalage des enregistrements obtenus en fréquence croissante et décroissante.
- Les sommets des raies sélectionnées préalablement, des spectres de calibration absolue et de mesure, sont déterminés grâce à une procédure d'ajustement à une forme de raie définie par une fonction polynomiale paire. Par ailleurs, la détermination du sommet de chaque frange permet d'étalonner le balayage en fréquence. La figure III5 présente un exemple de détermination de fréquences des spectres du difluoroéthane obtenus. Lors de cette étude le pointage des raies a été mesuré avec une précision généralement meilleure que  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Cependant plusieurs phénomènes peuvent entacher d'erreur cette précision :

- \* les problèmes liés à la forme de la ligne de base
- \* la précision des mesures de raies de calibration
- \* le pointage erroné des sommets de raies superposées

Dans le but de faciliter l'interprétation des spectres et l'identification des raies, nous avons effectué les traitements suivants aux données :

### (ii) *Correction de la ligne de base*

Nous avons noté dans le chapitre précédent que des impuretés ou des défauts sur les surfaces des miroirs induisent une légère modulation d'amplitude du laser. Celle-ci favorise la détection d'un fond continu dû au contour de mode du laser. Ce résidu de ligne de base présent sur les spectres est ajusté à une forme polynomiale de degré 3 et corrigé par soustraction de cette dernière aux données (figures III6(a) et III6(b)).

*(iii) Linéarisation du spectre*

Au cours du balayage d'une plage spectrale certaines non-linéarités de la dépendance courant/fréquence de la diode peuvent intervenir aux voisinages de changements ou de superpositions de modes. Celles-ci, pouvant entraîner des variations de balayages de 20%, perturbent la procédure d'identification du spectre. Nous évaluons ce défaut de balayage en mesurant les variations des écarts (en points) entre les pics successifs du spectre de transmission de l'étalon de Pérot-Fabry. Nous procédons alors à une linéarisation du spectre.

*(iv) Ajustement des intensités des raies*

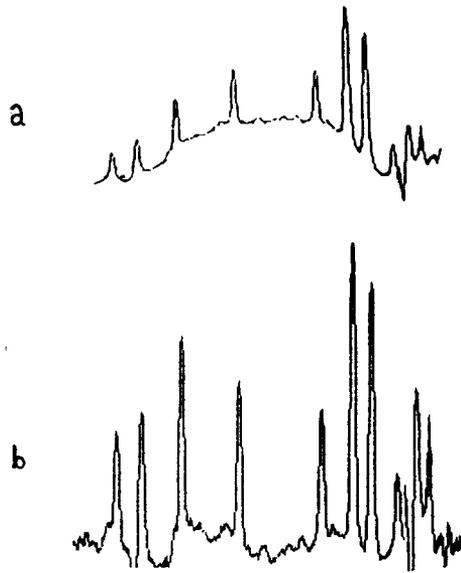
L'intensité laser reçue par le détecteur varie au cours d'un balayage d'une part parce que la bande passante du monochromateur est de  $2 \text{ cm}^{-1}$  et d'autre part parce que la puissance du laser varie en fonction du courant injecté dans la diode. L'évolution des intensités des raies observées ne reflètent donc pas réellement celles des absorptions. L'allure du spectre de calibration relative (franges d'interférence du P.F.) nous permet alors d'ajuster les intensités des raies du spectre étudié (figure III7).

**III-2-3) Identification du spectre****a) Présentation du spectre**

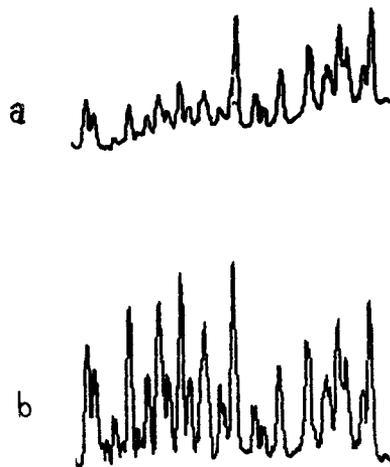
Nous présentons en figure III8 une partie du spectre résultant des différents traitements décrits ci-dessus. Dans cette gamme, comprise entre  $941,8$  et  $944 \text{ cm}^{-1}$  seules les sous-branches Q de fréquences supérieures à  $943 \text{ cm}^{-1}$  sont reconnaissables. Il n'est cependant pas possible de les identifier avec certitude tant que nous ne connaissons pas la position du centre de bande.

**b) Intérêt du refroidissement rotationnel**

Etant donnée la superposition des branches P, Q et R, l'identification du spectre de la bande  $\nu_{16}$  a été nettement facilité par le refroidissement rotationnel engendré par l'utilisation d'un jet supersonique.



**Figure III6 :** Exemple de spectre obtenu avant correction (a),  
et après correction de la ligne de base (b)



**Figure III7 :** Exemple de spectre obtenu avant correction (a),  
et après ajustement des intensités des raies (b)

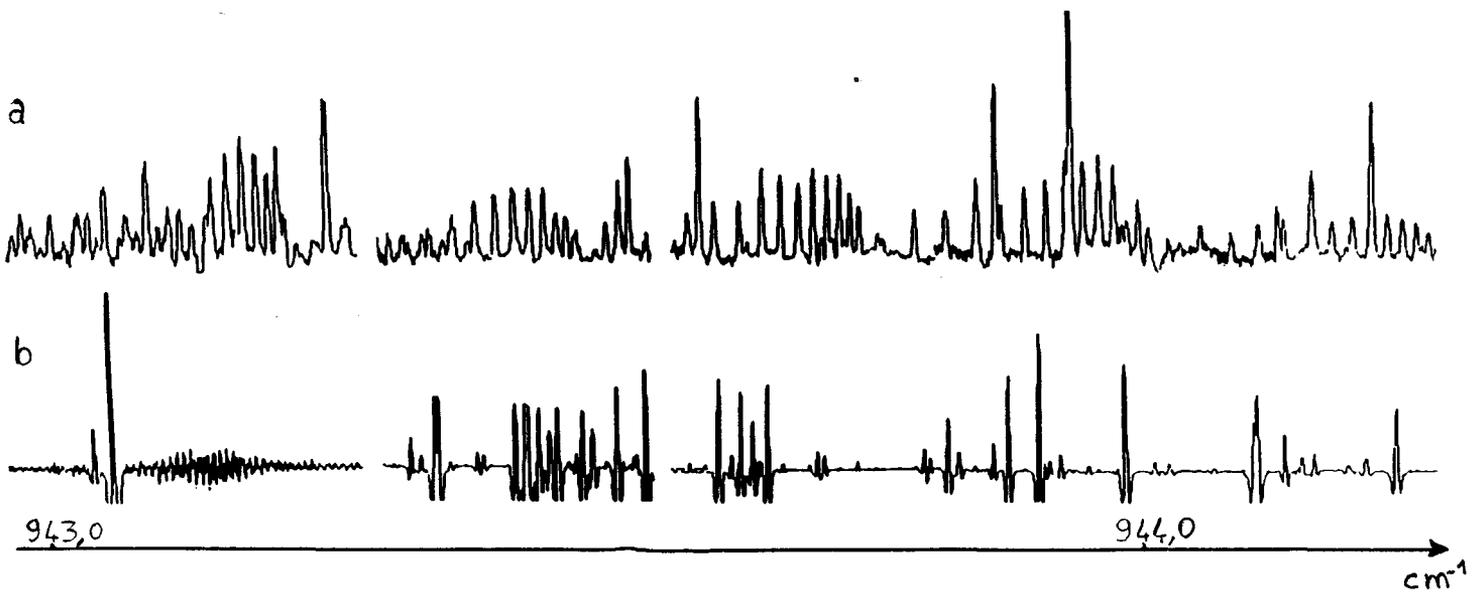
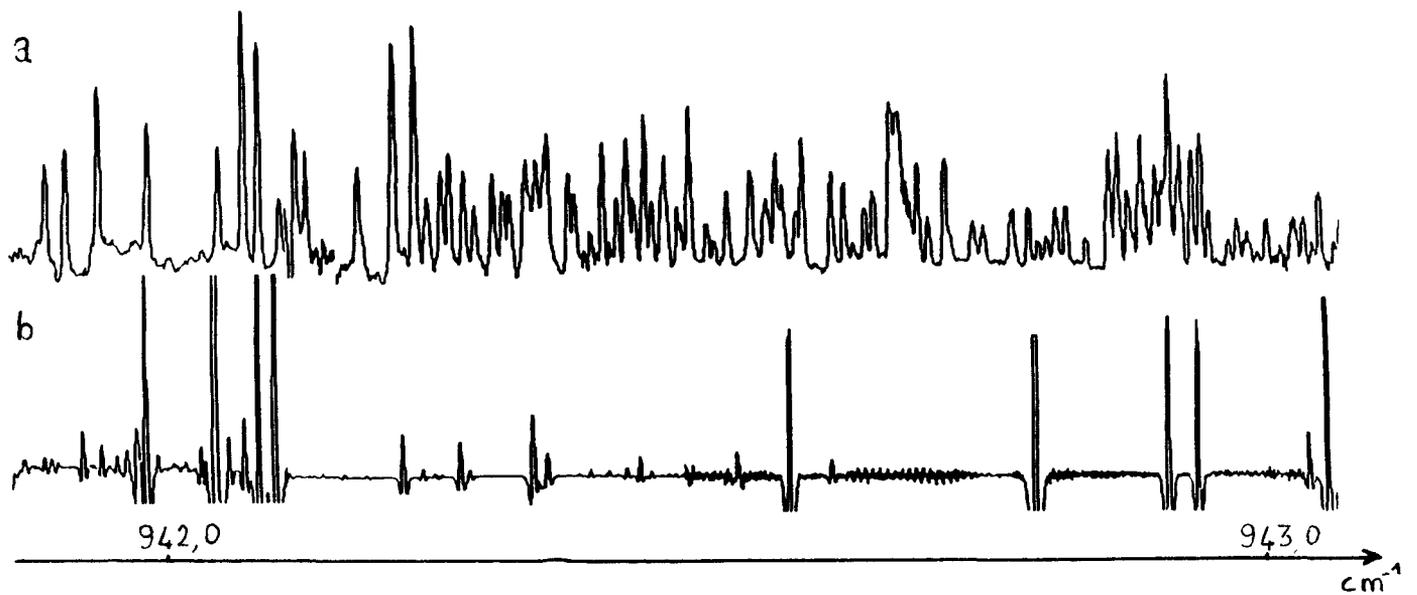


Figure III8 : Spectre du 1-1 difluoroéthane (a) et du gaz étalon (b) entre 941,8 et 944  $\text{cm}^{-1}$

L'exemple de la figure III9 présente la comparaison de l'enregistrement d'une sous-branche (identifiée par la suite comme étant la  $PQ(K=6)$ ) du difluoroéthane obtenue en jet planaire avec l'enregistrement de cette même sous-branche du difluoroéthane à température du laboratoire. L'intérêt du refroidissement rotationnel est clairement mis en évidence. En effet sans l'enregistrement (a) il serait difficile de connaître la nature des raies observées (individuelles ou non) sur l'enregistrement (b). En fait, il apparaît par comparaison des deux spectres, qu'il s'agit souvent de recouvrements de plusieurs raies correspondant à des transitions avec des niveaux élevés en énergie. A des températures de l'ordre de 50-70 Kelvin ces transitions n'interviennent plus et laissent alors apparaître le profil attendu du spectre.

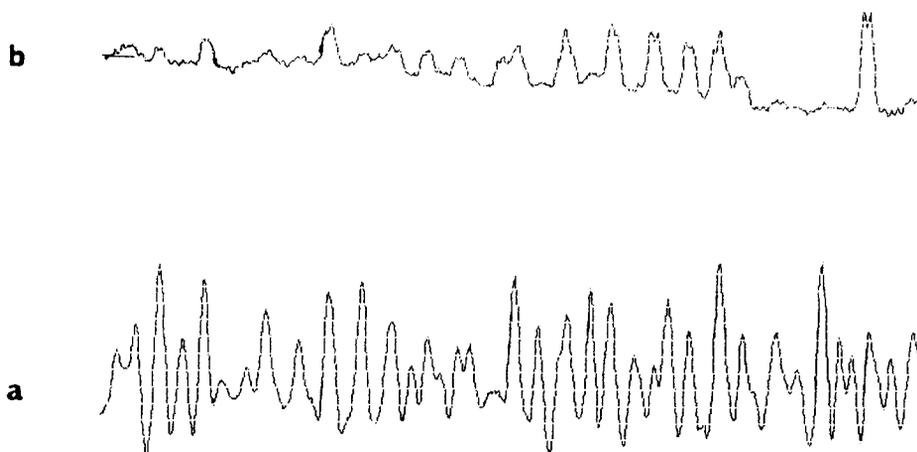
### c) Détermination du centre de bande

Au voisinage du centre de bande le spectre est très dense, l'assymétrie est la plus importante et les sous-branches de type Q se superposent ce qui rend l'identification des transitions associées aux nombres quantiques J et K très difficile.

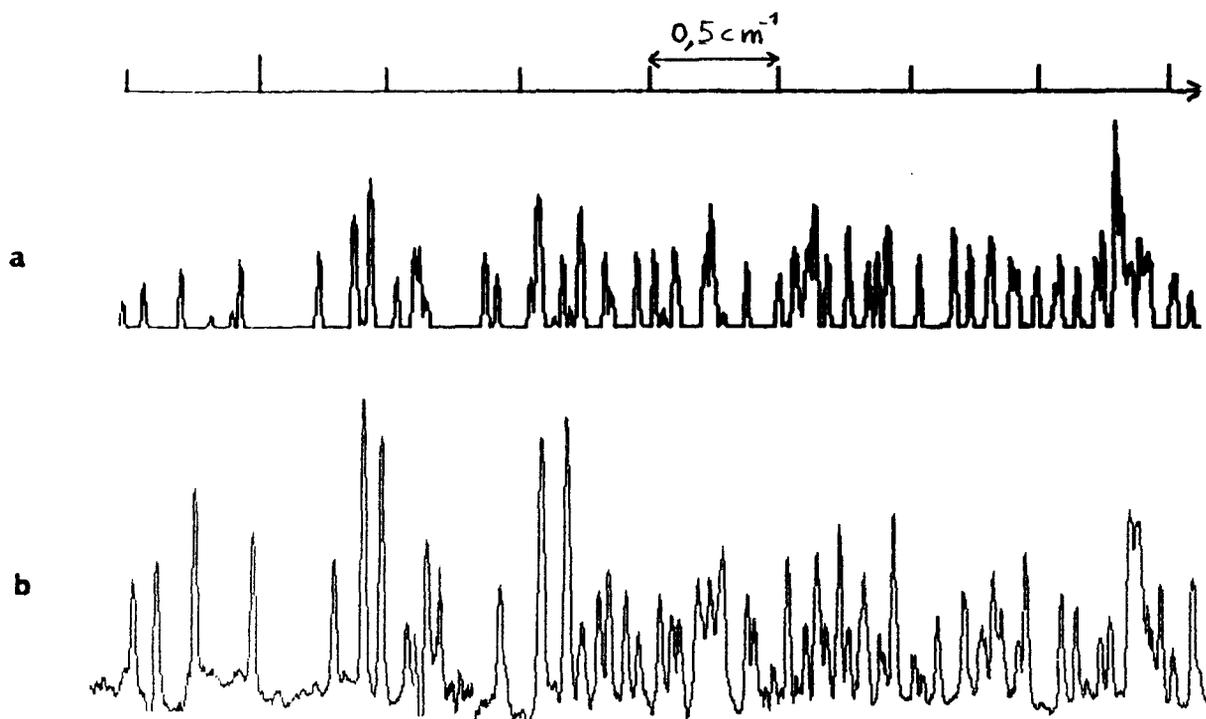
afin de faciliter l'attribution des premières raies proches du centre de bande, nous avons utilisé la simulation (présentée précédemment) pour des valeurs de J faibles et fournissant un modèle simplifié du spectre. Dans le but de reproduire au mieux l'allure du spectre observé, nous y avons introduit un terme reflétant la largeur de raie. Ainsi chaque transition est représentée par un profil dont la largeur est similaire à celle des raies observées expérimentalement, ceci permet d'obtenir un profil plus réaliste des superpositions de raies.

La figure III10 présente l'ajustement du spectre expérimental (au voisinage supposé du centre de bande) au spectre calculé. Il est aisé d'y reconnaître les premières transitions associées au nombre J de la sous-branche  $PQ_1$ . Ceci nous donne, sans ambiguïté, la confirmation de l'origine du centre de bande vers  $941,7 \text{ cm}^{-1}$ .

A partir de cette première identification, toutes les sous-branches de type Q peuvent alors être attribuées. Nous avons procédé de même pour l'identification des raies de type P et R en utilisant les raies isolées proches de sous-branches Q désormais connues. Nous avons ainsi pu mesurer plus de 350 transitions dont les nombres quantiques s'échelonnent jusqu'à  $K_c=10$  et  $J=30$ .



**Figure III9 :** Comparaison du spectre de la branche PQ(K=6) du 1-1 difluoroéthane obtenu en cellule à température ambiante (a) et en jet supersonique (b)



**Figure III10 :** Comparaison entre les spectres simulé (a) et expérimental (b) du 1-1 difluoroéthane au voisinage du centre de bande

### c) Détermination des constantes moléculaires

A ce stade de l'identification du spectre, disposant d'un nombre suffisant de transition attribuées en J et en K, il est possible d'ajuster les paramètres de l'état de vibration  $V_{16} = 1$  grâce à une procédure d'ajustement par moindres carrés (programme mis au point par Paplewski). Dans le cas des toupies asymétriques les éléments du Hamiltonien de rotation sont donnés dans la base JKM (représentation de Watson) par :

- Pour les éléments diagonaux

$$\begin{aligned} \langle JKM | H_{\text{rot}} | JKM \rangle = & \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) + (A - \frac{1}{2}(B + C))K^2 \\ & - \Delta_J J^2(J + 1)^2 - \Delta_{JK} J(J + 1)K^2 - \Delta_K K^4 \\ & + H_{JK} J^2(J + 1)^2 K^2 + H_{KJ} J(J + 1)K^6 + H_K K^6 \end{aligned} \quad (3-11)$$

- Pour les éléments non-diagonaux

$$\begin{aligned} \langle JKM | H_{\text{rot}} | JK \pm 2M \rangle = & \left[ (J(J + 1) - K(K + 1))(J(J + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)) \right]^{\frac{1}{2}} \\ & * \left[ \frac{1}{4}(B - C) - \delta_J J(J + 1) - \frac{1}{2} \delta_K (K^2 + (K \pm 2)^2) + \eta_J J^2(J + 1)^2 \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \eta_{JK} J(J + 1)(K^2 + (K \pm 2)^2) + \frac{1}{2} \eta_K (K^4 + (K \pm 2)^4) \right] \end{aligned} \quad (3-12)$$

Les paramètres de l'état fondamental de vibration  $V=0$  proviennent de l'étude menée dans le domaine millimétrique par Villamanan [VIL 95]. Nous les avons utilisés comme paramètres fixes lors de la procédure de moindres carrés. Ces constantes ainsi que celles de l'état de vibration  $V_{16}=1$ , issus du calcul, sont présentées dans le tableau suivant, celles de l'état de vibration excité indiquées par (a) ont été fixées à celles de l'état fondamental.

Toutes les transitions identifiées et ajustées par la procédure de moindres carrés sont présentées en fin de chapitre dans le tableau III.6.

Constantes	Etat V=0 (cm <sup>-1</sup> )	Etat V <sub>16</sub> =1 (cm <sup>-1</sup> )
A	0,31661843	0,316366(4)
B	0,29896458	0,298421(3)
C	0,17246779	0,172054(1)
$\Delta_J$	$1,58505 \cdot 10^{-7}$	$2,74(4) \cdot 10^{-7}$
$\Delta_{JK}$	$6,03364 \cdot 10^{-8}$	<sup>a</sup> $6,03364 \cdot 10^{-8}$
$\Delta_K$	$9,71422 \cdot 10^{-8}$	$-8,9(2) \cdot 10^{-7}$
$\delta_J$	$5,76450 \cdot 10^{-8}$	$1,12(2) \cdot 10^{-7}$
$\delta_K$	$1,55032 \cdot 10^{-7}$	$3,61(7) \cdot 10^{-7}$
H <sub>J</sub>	$2,53742 \cdot 10^{-13}$	<sup>a</sup> $2,53742 \cdot 10^{-13}$
H <sub>JK</sub>	$-3,23090 \cdot 10^{-13}$	<sup>a</sup> $-3,23090 \cdot 10^{-13}$
H <sub>K</sub>	$5,20026 \cdot 10^{-13}$	<sup>a</sup> $5,20026 \cdot 10^{-13}$
$\eta_J$	$1,20 \cdot 10^{-13}$	<sup>a</sup> $1,20 \cdot 10^{-13}$
$\eta_{JK}$	0	<sup>a</sup> 0
$\eta_K$	$1,85 \cdot 10^{-12}$	<sup>a</sup> $1,85 \cdot 10^{-12}$
E vib.	0	941,74899(8)

<sup>a</sup> : constantes fixées à celles de l'état fondamental lors de la procédure de moindre carré.

**Tableau III5 :** Constantes moléculaires de l'état fondamental V=0 [VIL 95]  
et de l'état excité V<sub>16</sub>=1

### III-3) Conclusion et discussion

La méthode originale de détection d'absorption en jet supersonique, présentée au cours du chapitre précédent, nous a permis d'analyser la bande  $\nu_{16}$  du 1-1 difluoroéthane et d'en déduire les constantes moléculaires avec une grande précision.

Cette étude a été menée parallèlement à celle effectuée par Mac Naughton [NAU 96] par spectroscopie à transformée de Fourier en jet supersonique. Les constantes moléculaires calculées diffèrent légèrement dans les deux cas, ceci s'expliquant par des choix différents de paramètres flottants lors de la procédure d'ajustement. En effet, au cours de la détermination des constantes moléculaires Mac Naughton a choisi de laisser flottant les premiers paramètres liés à la distorsion centrifuge ( $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$  et  $\Delta_K$ ) et de fixer les autres constantes aux valeurs de celles de l'état fondamental. Etant donné que les constantes  $\delta_J$  et  $\delta_K$  déterminées par l'équipe de Jean Demaison pour l'état fondamental sont du même ordre de grandeur que les constantes  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$  et  $\Delta_K$ , nous avons opté pour les laisser flottantes lors de la procédure d'ajustement des paramètres. Seule la constante  $\Delta_{JK}$  est fixée à sa valeur de l'état fondamental car elle est fortement corrélée avec les autres constantes.

De plus, il faut noter que l'ajustement de Mac Naughton a été effectué à partir de transitions appartenant aux branches P et R (avec  $K_c=3$  à  $K_c=24$ ) alors que nous avons plus tenu compte des transitions, appartenant aux branches P, Q et R, proches du centre de bande ( $K_c=0$  à  $K_c=10$ ), zone où l'assymétrie est plus importante. Mac Naughton signale qu'il existe une forte perturbation avec la bande  $2\nu_{11}$  au niveau des transitions allant de  $K_c=14$  à  $K_c=19$ . Toutefois, si nous effectuons le calcul des paramètres moléculaires dans les mêmes conditions que Mac Naughton nos résultats sont tout à fait compatibles.

**Tableau III6 :** Tableau des transitions mesurées et calculées de la bande  $\nu_{16}$  du 1-1 difluoroéthane.

Les niveaux d'énergie considérés sont indiqués par les nombres J,  $K_a$  et  $K_c$ , et les fréquences sont données en  $\text{cm}^{-1}$

état fond.	état exc.	fréq. obs.	obs-cal	dév. st.
02 01 02	01 00 01	942.581400	.00085	.00001
02 00 02	01 01 01	942.562300	.00119	.00008
03 02 02	02 01 01	943.210200	-.00120	.00001
03 01 02	02 02 01	943.148600	-.00104	.00007
04 03 02	03 02 01	943.849600	-.00093	.00007
04 02 02	03 03 01	943.718400	-.00063	.00007
03 01 03	02 00 02	942.914300	-.00055	.00007
03 00 03	02 01 02	942.914300	.00128	.00007
04 02 03	03 01 02	943.530700	-.00007	.00007
04 01 03	03 02 02	943.521100	-.00040	.00007
05 03 03	04 02 02	944.152500	.00023	.00006
05 02 03	04 03 02	944.125100	.00069	.00006
04 01 04	03 00 03	943.256000	.00042	.00007
04 00 04	03 01 03	943.256000	.00053	.00007
05 02 04	04 01 03	943.866600	-.00040	.00006
05 01 04	04 02 03	943.866600	.00039	.00006
05 01 05	04 00 04	943.596200	-.00012	.00007
05 00 05	04 01 04	943.596200	-.00011	.00007
06 02 05	05 01 04	944.206100	-.00040	.00006
06 01 05	05 02 04	944.206100	-.00035	.00006
06 01 06	05 00 05	943.936300	.00002	.00006
06 00 06	05 01 05	943.936300	.00002	.00006
07 01 07	06 00 06	944.275400	-.00001	.00007
07 00 07	06 01 06	944.275400	-.00001	.00007
02 01 02	03 00 03	940.576100	-.00144	.00001
02 00 02	03 01 03	940.576100	.00045	.00008
03 02 02	04 01 03	939.961900	-.00149	.00001
03 01 02	04 02 03	939.954400	.00055	.00007
04 03 02	05 02 03	939.351500	-.00165	.00007
05 04 02	06 03 03	938.751000	.00087	.00006
05 03 02	06 04 03	938.682400	-.00211	.00007
03 01 03	04 00 04	940.228200	-.00110	.00007
03 00 03	04 01 04	940.228200	-.00099	.00007
04 02 03	05 01 04	939.610800	-.00040	.00007
04 01 03	05 02 04	939.610800	.00042	.00007
05 03 03	06 02 04	938.990300	-.00237	.00006
05 02 03	06 03 04	938.990300	.00092	.00006
06 04 03	07 03 04	938.375300	.00089	.00006
06 03 03	07 04 04	938.364800	.00026	.00006
04 01 04	05 00 05	939.881300	.00026	.00007
04 00 04	05 01 05	939.881300	.00026	.00007
05 02 04	06 01 05	939.261700	-.00022	.00006
05 01 04	06 02 05	939.261700	-.00017	.00006
06 03 04	07 02 05	938.641700	-.00014	.00006

état fond.	état exc.	fréq. obs.	obs-cal	dév. st.
06 02 04	07 03 05	938.641700	.00013	.00006
05 01 05	06 00 06	939.531800	-.00021	.00007
02 02 01	02 01 02	942.176300	-.00323	.00001
03 02 01	03 01 02	942.105100	-.00080	.00008
03 03 01	03 02 02	942.208400	.00318	.00008
04 03 01	04 02 02	942.085500	-.00013	.00008
04 04 01	04 03 02	942.240100	.00010	.00008
05 04 01	05 03 02	942.071300	-.00093	.00008
05 05 01	05 04 02	942.284800	.00072	.00009
06 05 01	06 04 02	942.071300	.00041	.00007
06 06 01	06 05 02	942.339900	.00251	.00011
07 06 01	07 05 02	942.085500	-.00028	.00007
07 07 01	07 06 02	942.399000	-.00056	.00013
08 07 01	08 06 02	942.120200	.00012	.00007
08 08 01	08 07 02	942.469300	-.00060	.00016
09 08 01	09 07 02	942.176300	.00046	.00007
09 09 01	09 08 02	942.547000	-.00043	.00019
10 09 01	10 08 02	942.253500	.00031	.00009
11 10 01	11 09 02	942.348800	-.00087	.00012
11 11 01	11 10 02	942.000000	-.71955	.00024
12 11 01	12 10 02	942.456800	-.00363	.00016
12 12 01	12 11 02	942.811300	-.00064	.00025
13 12 01	13 11 02	942.581400	.00195	.00020
14 13 01	14 12 02	942.695000	-.00603	.00024
14 14 01	14 13 02	943.004300	-.00096	.00029
15 14 01	15 13 02	942.820500	-.00069	.00030
17 16 01	17 15 02	943.051200	-.00001	.00049
17 17 01	17 16 02	943.310800	.00042	.00056
03 01 02	03 00 03	942.412700	-.00039	.00007
03 02 02	03 01 03	942.421100	-.00069	.00001
04 02 02	04 01 03	942.399000	.00080	.00007
04 03 02	04 02 03	942.421100	-.00205	.00007
05 03 02	05 02 03	942.373900	.00001	.00007
05 04 02	05 03 03	942.428400	.00035	.00006
06 04 02	06 03 03	942.339100	-.00130	.00008
06 05 02	06 04 03	942.438300	.00020	.00006
07 05 02	07 04 03	942.301200	.00025	.00009
07 06 02	07 05 03	942.456800	.00195	.00006
08 06 02	08 05 03	942.261200	-.00002	.00011
08 07 02	08 06 03	942.478300	-.00129	.00007
09 07 02	09 06 03	942.227800	-.00023	.00012
09 08 02	09 07 03	942.512300	-.00097	.00009
10 08 02	10 07 03	942.208200	.00022	.00012
10 09 02	10 08 03	942.556200	-.00023	.00011

05 00 05	06 01 06	939.531800	-.00021	.00007
07 03 05	08 02 06	938.291100	-.00017	.00005
07 02 05	08 03 06	938.291100	-.00016	.00005
06 01 06	07 00 07	939.182500	.00035	.00006
06 00 06	07 01 07	939.182500	.00035	.00006
07 02 06	08 01 07	938.561600	.00013	.00005
07 01 06	08 02 07	938.561600	.00013	.00005
07 01 07	08 00 08	938.831500	.00003	.00007
07 00 07	08 01 08	938.831500	.00003	.00007
08 02 07	09 01 08	938.210100	.00010	.00005
02 02 01	02 01 02	942.176300	-.00323	.00001
03 02 01	03 01 02	942.105100	-.00080	.00008
03 03 01	03 02 02	942.208400	.00318	.00008
04 03 01	04 02 02	942.085500	-.00013	.00008
04 04 01	04 03 02	942.240100	.00010	.00008
05 04 01	05 03 02	942.071300	-.00093	.00008
05 05 01	05 04 02	942.284800	.00072	.00009
06 05 01	06 04 02	942.071300	.00041	.00007
06 06 01	06 05 02	942.339900	.00251	.00011
07 06 01	07 05 02	942.085500	-.00028	.00007
07 07 01	07 06 02	942.399000	-.00056	.00013
08 07 01	08 06 02	942.120200	.00012	.00007
08 08 01	08 07 02	942.469300	-.00060	.00016
09 08 01	09 07 02	942.176300	.00046	.00007
09 09 01	09 08 02	942.547000	-.00043	.00019
10 09 01	10 08 02	942.253500	.00031	.00009
11 10 01	11 09 02	942.348800	-.00087	.00012
12 11 01	12 10 02	942.456800	-.00363	.00016
12 12 01	12 11 02	942.811300	-.00064	.00025
13 12 01	13 11 02	942.581400	.00195	.00020
14 13 01	14 12 02	942.695000	-.00603	.00024
14 14 01	14 13 02	943.004300	-.00096	.00029
15 14 01	15 13 02	942.820500	-.00069	.00030
17 16 01	17 15 02	943.051200	-.00001	.00049
17 17 01	17 16 02	943.310800	.00042	.00056
03 01 02	03 00 03	942.412700	-.00039	.00007
03 02 02	03 01 03	942.421100	-.00069	.00001
04 02 02	04 01 03	942.399000	.00080	.00007
04 03 02	04 02 03	942.421100	-.00205	.00007
05 03 02	05 02 03	942.373900	.00001	.00007
05 04 02	05 03 03	942.428400	.00035	.00006
06 04 02	06 03 03	942.339100	-.00130	.00008
06 05 02	06 04 03	942.438300	.00020	.00006

11 09 02	11 08 03	942.208400	.00190	.00012
11 10 02	11 09 03	942.608100	-.00105	.00014
12 10 02	12 09 03	942.227600	.00002	.00012
13 11 02	13 10 03	942.274600	.00101	.00013
13 12 02	13 11 03	942.735400	-.00608	.00020
04 01 03	04 00 04	942.685600	.00120	.00007
04 02 03	04 01 04	942.685600	.00043	.00007
05 02 03	05 01 04	942.675500	-.00145	.00006
05 03 03	05 02 04	942.678700	-.00126	.00006
06 04 03	06 03 04	942.675500	.00153	.00006
07 04 03	07 03 04	942.646800	-.00017	.00006
07 05 03	07 04 04	942.669000	.00105	.00006
08 05 03	08 04 04	942.619800	-.00002	.00008
08 06 03	08 05 04	942.663200	.00015	.00006
09 06 03	09 05 04	942.581400	-.00052	.00010
09 07 03	09 06 04	942.663200	.00244	.00006
10 07 03	10 06 04	942.533800	.00047	.00013
10 08 03	10 07 04	942.663200	.00045	.00007
11 08 03	11 07 04	942.478900	.00187	.00016
12 10 03	12 09 04	942.685600	-.00069	.00012
13 10 03	13 09 04	942.367900	.00199	.00020
13 11 03	13 10 04	942.710100	-.00063	.00017
14 12 03	14 11 04	942.745100	.00021	.00023
05 01 04	05 00 05	942.950700	-.00022	.00006
05 02 04	05 01 05	942.950700	-.00027	.00006
06 02 04	06 01 05	942.944000	-.00025	.00006
06 03 04	06 02 05	942.944000	-.00050	.00006
07 03 04	07 02 05	942.935900	.00038	.00005
07 04 04	07 03 05	942.935900	-.00052	.00005
08 04 04	08 03 05	942.925000	.00099	.00005
08 05 04	08 04 05	942.925000	-.00168	.00005
09 06 04	09 05 05	942.914300	-.00107	.00006
10 06 04	10 05 05	942.888700	.00089	.00007
10 07 04	10 06 05	942.902340	-.00056	.00006
11 07 04	11 06 05	942.860220	.00084	.00009
11 08 04	11 07 05	942.889000	-.00098	.00007
06 01 05	06 00 06	943.216700	.00055	.00006
06 02 05	06 01 06	943.216700	.00054	.00006
07 02 05	07 01 06	943.210200	.00117	.00005
07 03 05	07 02 06	943.210200	.00116	.00005
08 03 05	08 02 06	943.200900	.00054	.00005
08 04 05	08 03 06	943.200900	.00047	.00005
09 04 05	09 03 06	943.190400	.00052	.00005

07 05 02	07 04 03	942.301200	.00025	.00009
07 06 02	07 05 03	942.456800	.00195	.00006
08 06 02	08 05 03	942.261200	-.00002	.00011
08 07 02	08 06 03	942.478300	-.00129	.00007
09 07 02	09 06 03	942.227800	-.00023	.00012
09 08 02	09 07 03	942.512300	-.00097	.00009
10 08 02	10 07 03	942.208200	.00022	.00012
10 09 02	10 08 03	942.556200	-.00023	.00011
11 09 02	11 08 03	942.208400	.00190	.00012
11 10 02	11 09 03	942.608100	-.00105	.00014
12 10 02	12 09 03	942.227600	.00002	.00012
13 11 02	13 10 03	942.274600	.00101	.00013
13 12 02	13 11 03	942.735400	-.00608	.00020
04 01 03	04 00 04	942.685600	.00120	.00007
04 02 03	04 01 04	942.685600	.00043	.00007
05 02 03	05 01 04	942.675500	-.00145	.00006
05 03 03	05 02 04	942.678700	-.00126	.00006
06 04 03	06 03 04	942.675500	.00153	.00006
07 04 03	07 03 04	942.646800	-.00017	.00006
07 05 03	07 04 04	942.669000	.00105	.00006
08 05 03	08 04 04	942.619800	-.00002	.00008
08 06 03	08 05 04	942.663200	.00015	.00006
09 06 03	09 05 04	942.581400	-.00052	.00010
09 07 03	09 06 04	942.663200	.00244	.00006
10 07 03	10 06 04	942.533800	.00047	.00013
10 08 03	10 07 04	942.663200	.00045	.00007
11 08 03	11 07 04	942.478900	.00187	.00016
12 10 03	12 09 04	942.685600	-.00069	.00012
13 10 03	13 09 04	942.367900	.00199	.00020
13 11 03	13 10 04	942.710100	-.00063	.00017
14 12 03	14 11 04	942.745100	.00021	.00023
05 01 04	05 00 05	942.950700	-.00022	.00006
05 02 04	05 01 05	942.950700	-.00027	.00006
06 02 04	06 01 05	942.944000	-.00025	.00006
06 03 04	06 02 05	942.944000	-.00050	.00006
07 03 04	07 02 05	942.935900	.00038	.00005
07 04 04	07 03 05	942.935900	-.00052	.00005
08 04 04	08 03 05	942.925000	.00099	.00005
08 05 04	08 04 05	942.925000	-.00168	.00005
09 05 04	09 04 05	942.902400	-.00624	.00006
09 06 04	09 05 05	942.914300	-.00107	.00006
10 06 04	10 05 05	942.888700	.00089	.00007
10 07 04	10 06 05	942.902340	-.00056	.00006
11 07 04	11 06 05	942.860220	.00084	.00009

09 05 05	09 04 06	943.190400	.00027	.00005
10 05 05	10 04 06	943.177500	.00027	.00005
10 06 05	10 05 06	943.177500	-.00048	.00005
11 06 05	11 05 06	943.163200	.00131	.00006
11 07 05	11 06 06	943.163200	-.00064	.00006
12 07 05	12 06 06	943.143600	.00055	.00008
12 08 05	12 07 06	943.148600	.00093	.00007
13 08 05	13 07 06	943.119800	.00021	.00009
13 09 05	13 08 06	943.130200	.00057	.00008
14 09 05	14 08 06	943.090500	.00066	.00012
14 10 05	14 09 06	943.109900	-.00019	.00009
15 10 05	15 09 06	943.052600	.00091	.00016
16 11 05	16 10 06	943.004400	.00178	.00023
16 12 05	16 11 06	943.071500	.00187	.00012
07 01 06	07 00 07	943.480500	.00002	.00005
07 02 06	07 01 07	943.480500	.00001	.00005
08 02 06	08 01 07	943.472700	.00001	.00005
08 03 06	08 02 07	943.472700	.00001	.00005
09 03 06	09 02 07	943.463700	.00015	.00004
09 04 06	09 03 07	943.463700	.00015	.00004
10 04 06	10 03 07	943.453000	.00010	.00005
10 05 06	10 04 07	943.453000	.00008	.00005
11 05 06	11 04 07	943.440100	-.00046	.00005
11 06 06	11 05 07	943.440100	-.00054	.00005
12 06 06	12 05 07	943.426400	.00009	.00006
12 07 06	12 06 07	943.426400	-.00011	.00006
13 07 06	13 06 07	943.409700	-.00015	.00007
13 08 06	13 07 07	943.409700	-.00069	.00007
08 01 07	08 00 08	943.744200	.00024	.00005
08 02 07	08 01 08	943.744200	.00024	.00005
09 02 07	09 01 08	943.735600	.00018	.00005
09 03 07	09 02 08	943.735600	.00018	.00005
10 03 07	10 02 08	943.725700	.00004	.00004
10 04 07	10 03 08	943.725700	.00004	.00004
11 04 07	11 03 08	943.714600	.00006	.00004
11 05 07	11 04 08	943.714600	.00006	.00004
12 05 07	12 04 08	943.701700	-.00025	.00005
8 04 03	8 03 04	942.675500	.00153	.00006
9 04 03	9 03 04	942.646800	-.00018	.00006
9 05 03	9 04 04	942.669000	.00105	.00006
10 05 03	10 04 04	942.619800	-.00003	.00008
10 06 03	10 05 04	942.663200	.00015	.00006
11 06 03	11 05 04	942.581400	-.00053	.00010
12 07 03	12 06 04	942.533800	.00047	.00013

11 08 04	11 07 05	942.889000	-.00098	.00007
06 01 05	06 00 06	943.216700	.00055	.00006
06 02 05	06 01 06	943.216700	.00054	.00006
07 02 05	07 01 06	943.210200	.00117	.00005
07 03 05	07 02 06	943.210200	.00116	.00005
08 03 05	08 02 06	943.200900	.00054	.00005
08 04 05	08 03 06	943.200900	.00047	.00005
09 04 05	09 03 06	943.190400	.00052	.00005
09 05 05	09 04 06	943.190400	.00027	.00005
10 05 05	10 04 06	943.177500	.00027	.00005
10 06 05	10 05 06	943.177500	-.00048	.00005
11 06 05	11 05 06	943.163200	.00131	.00006
11 07 05	11 06 06	943.163200	-.00064	.00006
12 07 05	12 06 06	943.143600	.00055	.00008
12 08 05	12 07 06	943.148600	.00093	.00007
13 08 05	13 07 06	943.119800	.00021	.00009
13 09 05	13 08 06	943.130200	.00057	.00008
14 09 05	14 08 06	943.090500	.00066	.00012
14 10 05	14 09 06	943.109900	-.00019	.00009
15 10 05	15 09 06	943.052600	.00091	.00016
16 11 05	16 10 06	943.004400	.00178	.00023
16 12 05	16 11 06	943.071500	.00187	.00012
07 01 06	07 00 07	943.480500	.00002	.00005
07 02 06	07 01 07	943.480500	.00001	.00005
08 02 06	08 01 07	943.472700	.00001	.00005
19 12 08	19 11 09	943.849600	.00071	.00012
20 12 08	20 11 09	943.822000	-.00014	.00016
20 13 08	20 12 09	943.822000	-.00064	.00016
21 13 08	21 12 09	943.793400	.00074	.00023
21 14 08	21 13 09	943.793400	-.00042	.00023
10 01 09	10 00 10	944.268300	-.00004	.00006
10 02 09	10 01 10	944.268300	-.00004	.00006
11 02 09	11 01 10	944.257900	-.00033	.00005
11 03 09	11 02 10	944.257900	-.00033	.00005
12 03 09	12 02 10	944.247300	.00029	.00005
12 04 09	12 03 10	944.247300	.00029	.00005
13 04 09	13 03 10	944.234500	-.00012	.00005
13 05 09	13 04 10	944.234500	-.00013	.00005
14 05 09	14 04 10	944.220200	-.00079	.00005
14 06 09	14 05 10	944.220200	-.00081	.00005
16 07 09	16 06 10	944.188900	-.00084	.00006
16 08 09	16 07 10	944.188900	-.00083	.00006
17 08 09	17 07 10	944.171500	-.00037	.00006
17 09 09	17 08 10	944.171500	-.00038	.00006
18 09 09	18 08 10	944.152700	.00030	.00007
18 10 09	18 09 10	944.152700	.00031	.00007
19 10 09	19 09 10	944.130900	-.00022	.00009

17 11 07	17 10 08	943.610500	-.00116	.00010
18 11 07	18 10 08	943.585700	.00071	.00012
18 12 07	18 11 08	943.585700	-.00114	.00012
21 14 07	21 13 08	943.480500	-.00097	.00036
21 15 07	21 14 08	943.498100	.00151	.00028
09 01 08	09 00 09	944.006800	.00023	.00006
09 02 08	09 01 09	944.006800	.00023	.00006
10 02 08	10 01 09	943.997800	.00053	.00005
10 03 08	10 02 09	943.997800	.00053	.00005
11 03 08	11 02 09	943.987100	.00031	.00004
11 04 08	11 03 09	943.987100	.00031	.00004
12 04 08	12 03 09	943.975400	.00032	.00005
12 05 08	12 04 09	943.975400	.00032	.00005
13 05 08	13 04 09	943.962000	-.00003	.00005
13 06 08	13 05 09	943.962000	-.00004	.00005
14 06 08	14 05 09	943.947700	.00016	.00006
14 07 08	14 06 09	943.947700	.00015	.00006
15 07 08	15 06 09	943.932500	.00099	.00006
15 08 08	15 07 09	943.932500	.00098	.00006
16 08 08	16 07 09	943.913400	-.00039	.00007
16 09 08	16 08 09	943.913400	-.00039	.00007
17 09 08	17 08 09	943.893800	-.00041	.00008
17 10 08	17 09 09	943.893800	-.00042	.00008
18 10 08	18 09 09	943.872000	-.00055	.00009
18 11 08	18 10 09	943.872000	-.00063	.00009
14 05 10	14 06 09	939.104800	.00024	.00006
15 05 10	15 06 09	939.095100	.00014	.00006
15 06 10	15 07 09	939.095100	.00014	.00006
16 06 10	16 07 09	939.085100	.00006	.00006
16 07 10	16 08 09	939.085100	.00006	.00006
17 07 10	17 08 09	939.074600	-.00029	.00006
17 08 10	17 09 09	939.074600	-.00027	.00006
18 08 10	18 09 09	939.064200	-.00032	.00006
18 09 10	18 10 09	939.064200	-.00031	.00006
19 09 10	19 10 09	939.053500	-.00052	.00007
19 10 10	19 11 09	939.053500	-.00056	.00007
11 00 11	11 01 10	938.859300	-.00049	.00010
11 01 11	11 02 10	938.859300	-.00049	.00010
12 01 11	12 02 10	938.851600	.00051	.00008
12 02 11	12 03 10	938.851600	.00051	.00008
13 02 11	13 03 10	938.842000	.00016	.00007
13 03 11	13 04 10	938.842000	.00015	.00007
15 04 11	15 05 10	938.822300	.00037	.00006
15 05 11	15 06 10	938.822300	.00037	.00006
16 05 11	16 06 10	938.811600	.00024	.00006
16 06 11	16 07 10	938.811600	.00026	.00006
17 06 11	17 07 10	938.800800	.00043	.00006

19 11 09	19 10 10	944.130900	-.00023	.00009
20 11 09	20 10 10	944.107700	-.00025	.00012
20 12 09	20 11 10	944.107700	-.00028	.00012
21 12 09	21 11 10	944.082800	.00015	.00018
21 13 09	21 12 10	944.082800	.00010	.00018
22 13 09	22 12 10	944.054800	-.00020	.00025
22 14 09	22 13 10	944.054800	-.00035	.00025
09 00 09	09 01 08	939.416000	-.00121	.00008
09 01 09	09 02 08	939.416000	-.00120	.00008
10 01 09	10 02 08	939.409500	-.00068	.00006
10 02 09	10 03 08	939.409500	-.00068	.00006
11 02 09	11 03 08	939.402300	-.00038	.00005
11 03 09	11 04 08	939.402300	-.00037	.00005
12 03 09	12 04 08	939.394500	-.00026	.00005
12 04 09	12 05 08	939.394500	-.00026	.00005
13 04 09	13 05 08	939.386300	-.00021	.00005
13 05 09	13 06 08	939.386300	-.00021	.00005
14 05 09	14 06 08	939.377000	-.00096	.00005
14 06 09	14 07 08	939.377000	-.00099	.00005
15 06 09	15 07 08	939.369100	-.00015	.00006
15 07 09	15 08 08	939.369100	-.00014	.00006
16 07 09	16 08 08	939.359700	-.00072	.00006
16 08 09	16 09 08	939.359700	-.00069	.00006
10 00 10	10 01 09	939.139100	.00019	.00009
10 01 10	10 02 09	939.139100	.00019	.00009
11 01 10	11 02 09	939.131300	.00027	.00007
11 02 10	11 03 09	939.131300	.00027	.00007
12 02 10	12 03 09	939.123000	.00035	.00006
12 03 10	12 04 09	939.123000	.00035	.00006
13 03 10	13 04 09	939.114000	.00018	.00006
13 04 10	13 05 09	939.114000	.00018	.00006
14 04 10	14 05 09	939.104800	.00025	.00006

17 07 11	17 08 10	938.800800	.00043	.00006
18 07 11	18 08 10	938.789400	.00032	.00006
18 08 11	18 09 10	938.789400	.00032	.00006
19 08 11	19 09 10	938.777000	-.00047	.00007
19 09 11	19 10 10	938.777000	-.00047	.00007
20 09 11	20 10 10	938.765200	-.00044	.00009
20 10 11	20 11 10	938.765200	-.00044	.00009
12 00 12	12 01 11	938.579400	-.00045	.00012
12 01 12	12 02 11	938.579400	-.00045	.00012
15 03 12	15 04 11	938.550200	.00055	.00007
15 04 12	15 05 11	938.550200	.00055	.00007
16 04 12	16 05 11	938.538600	.00002	.00007
16 05 12	16 06 11	938.538600	.00003	.00007
17 05 12	17 06 11	938.527400	.00035	.00007
17 06 12	17 07 11	938.527400	.00036	.00007
18 06 12	18 07 11	938.514900	-.00019	.00007
18 07 12	18 08 11	938.514900	-.00019	.00007
19 07 12	19 08 11	938.502600	-.00017	.00008
19 08 12	19 09 11	938.502600	-.00020	.00008
20 08 12	20 09 11	938.489900	-.00019	.00009
20 09 12	20 10 11	938.489900	-.00018	.00009
13 00 13	13 01 12	938.299400	.00031	.00013
13 01 13	13 02 12	938.299400	.00031	.00013
15 02 13	15 03 12	938.278900	.00108	.00009
15 03 13	15 04 12	938.278900	.00107	.00009
16 03 13	16 04 12	938.267400	.00098	.00008
16 04 13	16 05 12	938.267400	.00100	.00008
17 04 13	17 05 12	938.255600	.00115	.00007
17 05 13	17 06 12	938.255600	.00115	.00007
18 05 13	18 06 12	938.243300	.00126	.00008
18 06 13	18 07 12	938.243300	.00126	.00008
19 06 13	19 07 12	938.230400	.00125	.00008



## CONCLUSION

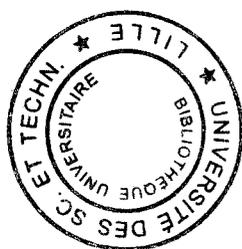
Au cours de ce mémoire nous avons présenté et caractérisé un spectromètre à diode laser stabilisé en fréquence. Ce dernier a été développé au laboratoire en vue d'étudier des phénomènes fins liés à la relaxation collisionnelle. Il s'est notamment avéré très intéressant pour la mesure des déplacements de fréquence de transition induits par pression à l'aide d'une technique sensible originale utilisant le signal de référence comme discriminateur de fréquence. Les résultats obtenus avec une grande précision et en des temps d'acquisition inférieurs à ceux généralement pratiqués prouvent l'efficacité de cette technique. De plus, l'automatisation de cette procédure, en cours de développement, devraient encore réduire les temps d'acquisition et augmenter la précision des mesures.

Si l'asservissement de la fréquence d'émission des diodes s'est avérée être un outil très intéressant lors des études de relaxation collisionnelles, la résolution du spectromètre infrarouge en jet supersonique reste encore limitée par divers phénomènes indépendamment de la stabilisation. Nous avons donc évalué les différentes contributions à l'élargissement des signaux d'absorption en jet supersonique. Cette étude nous a permis de connaître les limites de notre spectromètre (résolution limitée par l'effet Doppler dû à la température du jet, par les collisions moléculaire et par la largeur spectrale des diodes) et ainsi d'optimiser la sensibilité de la détection.

Les deux techniques de modulation de signaux d'absorption en jet que nous avons développées et caractérisées au cours de ce mémoire se sont révélées plus sensibles que celle habituellement utilisée en jet supersonique (pulsation du jet). Les rapports signal sur bruit obtenus avec ces techniques ont été sensiblement accrus. La technique utilisant un déflecteur galvanométrique nous permet de détecter, au cours d'une acquisition de 5 minutes environ, des absorptions inférieures à  $5 \cdot 10^{-3}$  avec un rapport signal sur bruit supérieur à 2. La sensibilité de la détection devrait encore être bientôt améliorée par l'utilisation d'un scanner permettant de moduler les signaux à 8 kHz. Nous envisageons donc de coupler cette technique avec la stabilisation de la fréquence des diodes afin d'observer, grâce à l'accumulation de plusieurs acquisitions identiques, des agrégats ou des complexes en jet supersonique.

L'application de cette méthode de modulation par déflexion du faisceau laser s'est avérée tout particulièrement intéressante lors de l'étude de la bande  $\nu_{16}$  du 1-1 difluoroéthane. La

mesure de plus de 350 transitions a permis de déterminer un jeu de paramètres moléculaires décrivant le spectre avec une précision meilleure que  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Nous envisageons ainsi l'étude de molécules halogénées présentant un grand intérêt pour le contrôle de notre atmosphère et dont les spectres sont trop denses pour être étudiées en cellule à température ambiante.



## BIBLIOGRAPHIE

- [ADA 59] Adamson T.C., Nicholls J.A., *Journal of the Aerospace Science* **26**, 16 (1959)
- [AMI 81] Amirav A., Even U., Jortner J., *Chem. Phys. Lett.* **83**, 1 (1981)
- [AND 65] Anderson J.B., Fenn J.B., *The Physics of Fluids* **8**, 780 (1965)
- [ANS 93] Anselm N., Yamada K.M.T., Schieder R., Winnewisser G., *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 284 (1993)
- [ASH 66] Ashkenas H, Sherman F.S., *Rarefied Gas Dynamics* **2,84** (1966)
- [BAB 97b] Babay A., Ibrahim M., Lemaire V., Lemoine B., Rohart F., Bouanich J.P., soumis à *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.* (1997)
- [BAB 97] Babay A., Thèse de Doctorat de l'université, Lille (à paraître en 1997)
- [BAL 95] Baldacchini G., Buffa G., Ciucci A., D'Amato F., Tarrini O., *J. Quant. Radiat. Spectrosc. Trans.* **53,671** (1995)
- [BAN 80] Bantegnie J.G., Thèse de Doctorat, Lille (1980)
- [BET 95] Bethardy G. A., Perry D. S., *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2829 (1995)
- [BUT 66] Butler J.F., Calawa A.R., Harman T.C., *Appl. Phys. Lett.* **9**, 427 (1966)
- [CAM 70] Campargue R., Thèse d'état, Paris (1970)
- [CLA 85] Clar H.J., Reich M., Schieder R., Winnewisser G., Yamada K.M.T., *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 447 (1985)
- [CRI 66] Crist S., Sherman P.M., Glass D.R., *A.I.A.A. Journal* **4**, 69 (1966)
- [DAV 84] Davies P.B., Morton - Jones A.J., *Chem. Phys. Lett.* **107**, 27 (1984)
- [DAV 85] Davies P.B., Hamilton P.A., Johnson S.A., *J. Opt. Soc. Am.* **B2**, 794 (1985)
- [DAV 85] Davies P.B., Morton A.J. *Infrared Phys.* **25**, 215 (1985)
- [DIE 81] Dietz T.G., Duncan M.A., Powers D.E., Smalley R.E., *J. Chem. Phys.* **74**, 6411 (1981)

- [DUP 81] Dupeyrat G. *Rarefied Gas Dynamics* **74**, 812 (1981)
- [ENG 91] Engelking P. C., *Chem. Rev.* **91**, 399 (1991)
- [FEH 93] Fehér M., Rohrbacher A., Maier J.P., *J. Chem. Phys.* **98**, 316 (1993)
- [FEH 95] Fehér M., Martin P.A., *Spectrochimica Acta Part A* **51**, 1 579 (1995)
- [GUI 84] Guirgis G.A., Crowder G.A., *J. Fluorine* **25**, 405 (1984)
- [HAL 62] Hall R.N., Fenner G.E., Hingsley J.D., Soltys T.J., Carlson R.O., *Phys. Rev. Lett.* **9**, 366 (1962)
- [HAR 90] Harris A.I., Encrenaz P., Laurent C., Gulkis S. Kollberg E., Winnewisser G. *Les Honches Sevies* **7** (1990)
- [HAV 94] Havenith M., Petri M., Lubina C., Hilpert G., Urban W., *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 248 (1994)
- [HEN 83] Henry L., Valentin A., Lafferty W.J., Hougen J.T., Malathy Devi V., Das P.P., Rao K.N., *J. Mol. Spectrosc.* **100**, 260 (1983)
- [HEN 92a] Henninot J.F., *Thèse de doctorat de l'université, Lille* (1992)
- [HEN 92b] Henninot J.F., Bolvin H., Demaison J., Lemoine B., *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 62 (1992)
- [HER 45] Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Princeton (1945)
- [HEW 94] Hewett K.B., Shen M., Brummel C.L., Philips L.A., *J. Chem. Phys.* **100**, 4077 (1989)
- [HIL 94] Hilpert G., Linnartz H., Havenith M., ter Meulen J. J., Meertz W. L., *Chem. Phys. Lett.* **219**, 384 (1994)
- [HIN 69] Hinckley E.D., Freed C., *Phys. Rev. Lett.* **23**, 277 (1969)
- [HIN 70] Hinckley E.D., *Appl. Phys. Lett.* **16**, 351 (1970)
- [HIR 85] Hirota E, "high - Resolution Spectroscopy of Transient Molecules", Springer - Verlag, Berlin (1985)

- [JEN 76] Jensen R.J., Marinuzzi J.G., Robinson C.P., Rockwood S.D., *Laser Focus* (May 1976), p. 51
- [JEN 77a] Jennings D.E., Hillman J.J., *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 1 568 (1977)
- [JEN 77b] Jennings D.E., Hillman J.J., *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 1 716 (1977)
- [JEN 84] Jennings D.E., *Appl. Opt.* **23**, 1 299 (1984)
- [KAU 90] Kaur D., De Souza A.M., Wanna J., Hammad S.A., Mercovelli L., Perry D.S., *Appl. Opt.* **29**, 119 (1990)
- [LAB 81] Labie D., Reid J., *Appl. Phys.* **24**, 381 (1981)
- [LEG 95] Legrand J., Azizi M., Herlemont F., Fayt A., *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 13 (1995)
- [LEM 93] Lemaire V., Lemoine B., Rohart F., *J. Mol. spectrosc.* **161**, 253 (1993)
- [LEM 95] Lemaire V., Thèse de Doctorat de l'université, Lille (1995)
- [LEM 96] Lemaire V., Babay A., Lemoine B., Rohart F., Bouanich J.P., *J. Mol. Spectrosc.* **177**, 40 (1996)
- [LEV 80] Levy D.H., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **31**, 197 (1980)
- [LEV 84] Levy D., *Pour la Science* (Avril 84), p. 84
- [LOV 59] Love E.S., Grisby C.E., Lee P.L., Woodling M.J. Technical Report, Nasa TR. **R6** (1959)
- [LUC 95] Lucas K., Delifs V.B., Speis M., *Int. J. Fhermophys.* **14**, 994 (1995)
- [MAN 95] Mantz A.W., *Spectrochimica Acta Part A* **51**, 2 211 (1995)
- [MER 89] Mercorelli L.R., Hammad S.A., Perry D.S., *Chem. Phys. Lett.* **162**, 277 (1989)
- [MIL 67] Miller D.R., Andres R.P., *J. Chem. Phys.* **46**, 3418 (1967)
- [MIZ 83] Mizugai Y., Kuze H., Jones H., Takami M., *Appl. Phys. B* **32**, 43 (1983)
- [NAT 62] Nathan M.I., Dumcke W., Burns G., Dill F.H., Lasher G., *Appl. Phys. Lett.* **1**, 62 (1962)

- [NAU 96] Mc Naughton D., Evans C., J. Phys. Chem. **100**, 8 660 (1996)
- [NIC 89] Nicolas C., Mantz A.W., Appl. Opt. **28**, 4 525 (1989)
- [PAR 83] Partin D.L., Appl. Phys. Lett. **43**, 996 (1983)
- [PAR 84] Partin D.L., Thrush C.M., Appl. Phys. Lett. **45**, 193 (1984)
- [PIN 88] Pine A.S., Fraser G.T., J. Chem. Phys. **89**, 100 (1988)
- [RAO 86] Rao K.N., Guelachvili G., Handbook of Infrared Standards, Academic Press, Inc, London (1986)
- [RAY 92] Raynaud F, Mémoire de D.E.A., Lille (1992)
- [RAY 94] Raynaud F, Lemoine B., Rohart F., J. Mol. Spectrosc. **168**, 584 (1994)
- [REI 86] Reich M., Schieder R., Clar H.J., Winnewis G., Appl. Opt. **25**, 130 (1986)
- [REID 82] Reid J., Cassidy D.T., Menzies R.T, Appl. Opt. **21**, 3961 (1982)
- [RUS 97] Rusinek E., Thèse de Doctorat de l'université, Lille (à paraître en 1997)
- [SAM 87] Sams R.L., Fried A., Appl. Opt. **26**, 3 552 (1987)
- [SCH 93] Schurman M.J., Mantz A.W., SPIE High - Resolution Molecular Spectroscopy **2205**, 495 (1993)
- [SIL 92] Silver J. A., Appl. Opt. **31**, 707 (1992)
- [SIM 89] Simard B., Masoui C., Hackett P.A., J. Mol. Spectrosc. **136**, 44 (1989)
- [SMI 52] Smith D. C., Saunders R.A., Nielsen J. R. ,Ferguson E. E. J., Chem. Phys. **20**, 847 (1952)
- [SOL 54] Solimene N., Dailey B.P., J. Chem. Phys. **22**, 2042 (1954)
- [TOW 75] Townes C.H., Schawlow A.L., Microwave Spectroscopy, Dover Publication, Inc, New York (1975)
- [VAL 87] Valentin A., Nicolas C, Henry L. Mantz A.W., Appl. Opt. **26**, 41 (1987)
- [VEE 84] Veeken K., Reuss J., Appl. Phys. B **34**, 149 (1984)

- [VIL 95] Villamanan R., CHen W.D., Wlodarczack G., Demaison J., Lesarri A.G., Lopez J.C., ALonso J.L., J. Mol. Spectrosc. 171, 223 (1995)
- [WIE 82] Wieman C.E., Gilbert S.L., Opt. Lett. 7, 480 (1982)