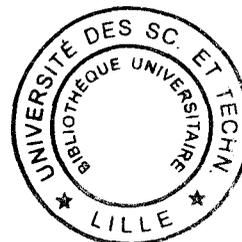


the 2000 0220

50376  
1998  
213

N° D'ORDRE : 2321



# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

Lasers, Molécules et Rayonnement Atmosphérique

par

**Hélène FICHOUX**

Précision de mesure et résolution en spectroscopie subdoppler  
infrarouge par bandes latérales :

Application à l'étude des molécules d'OCS, NH<sub>3</sub>, CDF<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Soutenue le 2 octobre 1998 devant la Commission d'Examen :

M. P. GLORIEUX	Professeur à l'Université de Lille I	Président
M. A. FAYT	Professeur à l'Université Catholique de Louvain La Neuve	Rapporteur
M. P. PRACNA	Docteur HDR à l'Académie des Sciences de Prague	Rapporteur
M. S. URBAN	Professeur à l'Académie des Sciences de Prague	Examineur
M. A. VALENTIN	DR CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie	Examineur
M. J. COSLEOU	Maître de Conférences à l'Université de Lille I	Examineur
M. F. HERLEMONT	Professeur à l'Université de Lille I	Codirecteur de thèse
M. J. LEGRAND	Maître de Conférences à l'Université de Lille I	Codirecteur de thèse

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

Je remercie Monsieur le Professeur A. FAYT d'avoir accepté de juger ce travail et de m'avoir accueilli durant trois mois au sein du laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de l'Université Catholique de Louvain La Neuve où j'ai passé un agréable et intéressant séjour.

Je suis également gré à Monsieur P. PRACNA qui a bien voulu rédiger un rapport sur ce travail de thèse.

Mes remerciements vont également à Messieurs S. URBAN, A. VALENTIN et J. COSLEOU qui me font l'honneur de se joindre au jury.

J'exprime ma plus sincère reconnaissance à Messieurs J. LEGRAND et F. HERLEMONT pour m'avoir accueilli dans leur équipe et avoir assuré la direction commune de cette thèse.

J'ai eu la chance et le plaisir de travailler en compagnie de M. KHELKHAL et de E. RUSINEK. Je les remercie pour leur aide et leur soutien.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs J. DEMAISON et L. MARGULES pour leurs précieux conseils et leur aide amicale.

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

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

# **SOMMAIRE**

**INTRODUCTION.....1**

**CHAPITRE I : Principe de la spectroscopie de saturation**

**I. INTRODUCTION ..... 5**

**II. SPECTROSCOPIE DE SATURATION..... 6**

A. PRINCIPE DE L' ABSORPTION SATURÉE ..... 6

B. MODÈLE DE LAMB ..... 7

    1. *Lamb dip*..... 7

    2. *Résonance de croisement de fréquences*..... 10

C. COEFFICIENT D' ABSORPTION ..... 13

D. DIFFÉRENTES SOURCES D'ÉLARGISSEMENT ..... 15

    1. *Introduction* ..... 15

    2. *Elargissement par pression* ..... 15

    3. *Elargissement par saturation*..... 17

    4. *Elargissement dû au temps de transit*..... 18

    5. *Conclusion*..... 19

**III. DOUBLE RÉSONANCE INFRAROUGE-INFRAROUGE..... 21**

A. PROBABILITÉ DE TRANSITION ..... 24

B. EQUATIONS DE LA MATRICE DENSITÉ ..... 25

C. FORME DE RAIE..... 27

D. CONCLUSION..... 30

**CHAPITRE II : Spectroscopie par bandes latérales**

**I. INTRODUCTION ..... 32**

**II. PRINCIPE..... 33**

A. SOURCE ACCORDABLE ..... 33

B. DÉFINITION DE LA FRÉQUENCE DE LA SOURCE..... 35

    1. *Choix de la molécule*..... 36

        a) Hexafluorure de soufre, tétraoxyde d'osmium..... 36

        b) Dioxyde de carbone..... 38

    2. *Système de stabilisation*..... 39

a) Boucle d'asservissement .....	39
(1) Elaboration du signal d'erreur .....	39
(2) Amplification et correction .....	40
(3) Contrôle de la fréquence du laser .....	42
b) Modulation résiduelle de la source .....	42
(1) Deux lasers .....	43
(2) Un seul laser .....	44
<b>III. ETUDES ANTÉRIEURES .....</b>	<b>44</b>
A A L'EXTÉRIEUR DU LABORATOIRE .....	44
B AU LABORATOIRE .....	49
1 <i>La source accordable</i> .....	49
2 <i>Sources micro-ondes</i> .....	51
3. <i>Référence de fréquence absolue</i> .....	52
4. <i>Dispositif d'absorption</i> .....	53
a) Cellule courte .....	53
b) Résonateur Fabry-Pérot .....	54
5. <i>Détection du signal d'absorption</i> .....	56
6. <i>Acquisition et traitement des données</i> .....	56
<b>IV. AMÉLIORATION ET ÉVALUATION DES PERFORMANCES .....</b>	<b>57</b>
A AUGMENTATION DE LA RÉOLUTION .....	57
1. <i>Description du montage de modulation indépendante de la voie référence</i> .....	58
a) Position du problème .....	58
b) Description du montage optique .....	60
c) Description du montage électronique .....	60
2. <i>Cellule longue et diamètre de faisceau augmenté</i> .....	65
3. <i>Test de résolution</i> .....	66
4. <i>Extension de l'analyse des spectres</i> .....	69
B. REPRODUCTIBILITÉ DES MESURES DE FRÉQUENCE .....	71
1. <i>Déplacement par pression</i> .....	71
2. <i>Asymétrie des raies</i> .....	72
a) Courbure du front d'onde .....	72
b) Effet de lentille gazeuse .....	73
c) Structures .....	73
3. <i>Boucle d'asservissement</i> .....	74

## **CHAPITRE III : Résultats spectroscopiques**

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>79</b>
------------------------------	-----------

II. ETUDE DES BANDES $2\nu_2$ ET $3\nu_2-\nu_2$ D'OCS PAR SPECTROSCOPIE DE SATURATION..	80
III. ETUDE HAUTE-RÉSOLUTION DE LA BANDE $\nu_5$ DE $\text{CDF}_3$ .....	96
IV. ETUDE SUBDOPPLER DES TRANSITIONS AUTORISÉE ET INTERDITE ( $\Delta K=3$ ) Q(3,3) DE LA BANDE $\nu_2$ DE $\text{NH}_3$ .....	110
 <u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</u> .....	145
 <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u> .....	149
 <u>ANNEXES</u> .....	158
 STRUCTURES QUADRIPOLAIRES DE LA BANDE $\nu_2$ DE $\text{NH}_3$ .....	159
 MESURES DE DECALAGES DE FREQUENCE INDUITS PAR PRESSION SUR DES COMPOSANTES ' HYPERFINES' INDIVIDUELLES DE LA TRANSITION sP(1,0) DE LA BANDE $\nu_2$ DE $\text{NH}_3$ .....	168
 ETUDE DE LA BANDE $\nu_{12}$ DE $\text{N}_2\text{H}_4$ .....	187

# **INTRODUCTION**

L'identification des molécules constituant les atmosphères planétaires d'une part, et les tests de validité des modèles décrivant les molécules d'autre part nécessitent des données spectroscopiques de très grande qualité. Seule une analyse détaillée des paramètres moléculaires permet de lever les corrélations pouvant exister entre ces paramètres et ainsi d'améliorer la qualité de prévision des spectres moléculaires. Les études spectroscopiques requièrent donc des performances métrologiques et un pouvoir de résolution toujours plus importants qui sont certainement la clef de la qualité des spectres prévisionnels atmosphériques.

Dans le domaine infrarouge, les spectromètres à diode laser et à transformée de Fourier permettent d'explorer de larges gammes de fréquence, cependant, leur utilisation est limitée au domaine de la spectroscopie linéaire, leur résolution en fréquence est donc de l'ordre de la largeur Doppler (quelques dizaines de MHz).

Les spectromètres à jet moléculaire permettent d'atteindre des résolutions subDoppler en obligeant toutes les molécules du gaz à acquérir une vitesse bien définie, néanmoins, leur résolution est limitée à quelques MHz notamment à cause de la divergence du jet.

Par ailleurs, l'interprétation et l'identification de ces spectres nécessitent une calibration en fréquence qui s'effectue souvent en enregistrant des raies d'absorption moléculaires dont on connaît très précisément les fréquences.

L'utilisation d'une technique de spectroscopie non linéaire permet également d'atteindre des résolutions subDoppler. C'est sur l'exploitation de la spectroscopie de saturation que repose notre spectromètre subDoppler infrarouge à bandes latérales.

Outre sa très haute résolution et sa très bonne précision de mesures de fréquences, notre spectromètre offre l'avantage de fournir des mesures de fréquences absolues, ne nécessitant donc aucune calibration de fréquence.

D'autre part, l'utilisation d'une technique qui consiste à engendrer par modulation électrooptique d'amplitude des bandes latérales accordables autour de chaque raie d'émission du laser à CO<sub>2</sub> permet de pallier le manque d'accordabilité de cette source et de disposer d'une couverture spectrale d'environ 50 % dans la zone d'émission du laser à CO<sub>2</sub>.

Après une phase de développement, le spectromètre a été récemment automatisé pour faciliter son utilisation. L'objectif de ce travail était d'exploiter les potentialités de cet outil. Toutefois, une attention particulière a été portée à l'amélioration de la précision de mesure et

de la résolution ; l'objectif est, pour ce dernier point, d'atteindre la largeur limitée par le transit des molécules au travers du faisceau laser.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous rappelons tout d'abord les principes de l'absorption saturée en utilisant le modèle du 'Hole Burning' et la théorie de Lamb. Puis, nous nous intéressons aux caractéristiques expérimentales nécessaires dans l'observation des résonances de saturation, ainsi qu'aux largeurs de raie obtenues avec le spectromètre. Dans un dernier point, nous abordons la spectroscopie de double résonance infrarouge infrarouge en établissant l'origine des signaux dans le cadre d'un traitement des systèmes à trois niveaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la description succincte du dispositif expérimental ; l'accent est mis principalement sur les améliorations que nous avons apportées au spectromètre en vue d'accroître sa résolution et sa précision de mesure absolue de fréquence.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail et notamment trois articles concernant les bandes  $2\nu_2$  et  $3\nu_2-\nu_2$  d'OCS, les dédoublements  $A_1-A_2$  de la bande  $\nu_5$  de  $\text{CDF}_3$ , et une transition interdite  $\Delta k=-3$  de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

En fin de mémoire, nous proposons quelques améliorations à apporter au dispositif expérimental et nous montrons qu'il est maintenant possible d'étendre le champ d'investigation à l'étude des phénomènes de relaxation moléculaire à faible pression.

A l'appui, en annexe, nous avons regroupé des résultats concernant la mesure de décalage de fréquence par pression des composantes quadripolaires de la transition  $sP(1,0)$  de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

Nous présentons également la partie expérimentale de deux autres études en cours : les structures quadripolaires de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  qui ont permis de constituer un test des améliorations que nous avons apportées au dispositif expérimental, et la bande  $\nu_{12}$  de  $\text{N}_2\text{H}_4$  qui indique une voie d'étude de structures de molécules présentant des bandes d'absorption très faible.

# **CHAPITRE I**

## **Principe de la spectroscopie de saturation**

## I. Introduction

Dans le domaine infrarouge, la résolution en spectroscopie linéaire des milieux gazeux est principalement limitée par l'effet Doppler qui confère aux raies d'absorption une largeur en fréquence de l'ordre de quelques dizaines de MHz.

Une raie élargie par effet Doppler est par essence composée d'un grand nombre de raies d'absorption plus fines légèrement décalées en fréquence les unes par rapport aux autres, chacune correspondant à une classe de vitesse moléculaire. L'élargissement Doppler reflète essentiellement la distribution des vitesses moléculaires, on le décrit donc comme un élargissement inhomogène.

Par opposition, l'élargissement homogène est la largeur d'une raie relative à une classe de vitesse moléculaire. Il peut provenir de plusieurs effets tels que la saturation, le transit ou la pression... En ajustant les conditions expérimentales, cette largeur peut être ramenée à quelques dizaines de kHz.

En mettant en oeuvre des techniques qui permettent de n'observer que les molécules appartenant à une classe de vitesse, telles les spectroscopies de saturation et de double résonance infrarouge infrarouge qui vont nous intéresser plus particulièrement dans ce chapitre, on atteint des résolutions subDoppler, c'est-à-dire que les largeurs de raies ne sont plus limitées que par les élargissements homogènes.

Dans ce premier chapitre, nous décrirons le principe de la spectroscopie de saturation à l'aide du modèle du 'hole burning' et de la théorie de Lamb. Puis, nous verrons quelles sont les conditions expérimentales permettant l'observation de ces résonances de saturation. Enfin, nous nous intéresserons à une méthode de double résonance infrarouge infrarouge permettant d'accéder à des niveaux d'énergie faiblement peuplés.

## II. Spectroscopie de saturation

### A. Principe de l'absorption saturée

Le principe de la spectroscopie de saturation peut être compris de façon qualitative à l'aide du modèle du 'hole burning'. Lorsqu'un rayonnement monochromatique se propage à travers un gaz dont les molécules ont une distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann, seules peuvent interagir avec ce rayonnement les molécules animées de la vitesse  $\vec{v}$  telles que la pulsation laser vue par la molécule en mouvement  $\omega' = \omega - \vec{k} \cdot \vec{v}$  avec  $\vec{k} \cdot \vec{v} = kv_z$  soit égale à la fréquence  $\omega_0$  de la transition considérée de la molécule au repos,  $v_z$  étant la projection de la vitesse sur la direction de propagation du rayonnement.

Le rayonnement monochromatique, s'il est suffisamment intense, peut lutter contre les processus de relaxation et ainsi rompre l'équilibre thermodynamique au sein du gaz absorbant pour les molécules de la classe de vitesse  $v_z = \frac{\omega - \omega_0}{k}$ . La saturation de la transition pour cette classe de vitesse se traduit par une diminution de la densité de population du niveau inférieur et une augmentation de celle du niveau supérieur de la transition considérée (figure I-1). On parle alors d'un rayonnement de pompe qui a creusé un trou dans le profil des vitesses.

Ce minimum relatif apparaissant dans la distribution des vitesses du niveau inférieur à  $v_z = \frac{\omega - \omega_0}{k}$  a été appelé, à l'origine, trou de Bennett [Bennett62], il entraîne l'apparition d'un pic de Bennett sur le niveau supérieur.

A chaque pulsation  $\omega$ , le rayonnement laser 'brûle' un trou de Bennett dans la distribution des vitesses du niveau inférieur, cependant ce trou ne peut pas être détecté en balayant la fréquence du laser autour du profil d'absorption. Son observation nécessite l'utilisation d'un deuxième rayonnement laser.

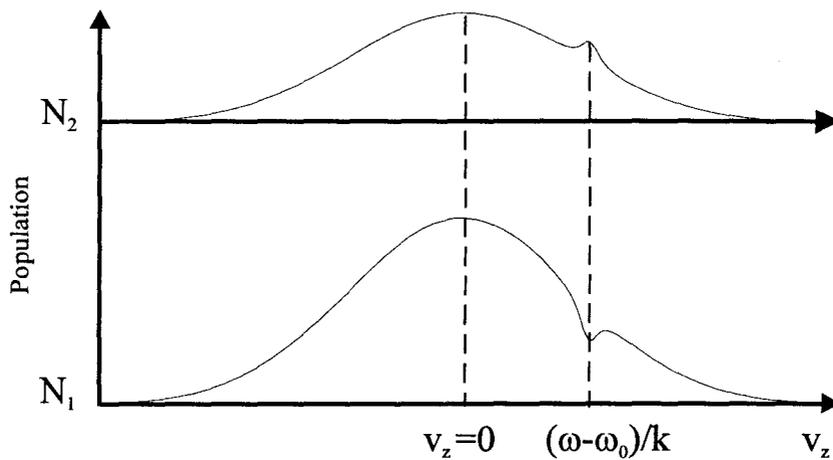


Figure I-1 : Trou et pic de Bennett dans la distribution de population des niveaux inférieur et supérieur d'une transition élargie par effet Doppler.

## B. Modèle de Lamb

### 1. Lamb dip

Les deux rayonnements (pompe et sonde) peuvent être issus d'un unique laser où le faisceau incident est réfléchi par un miroir dans la cellule d'absorption (figure I-2).

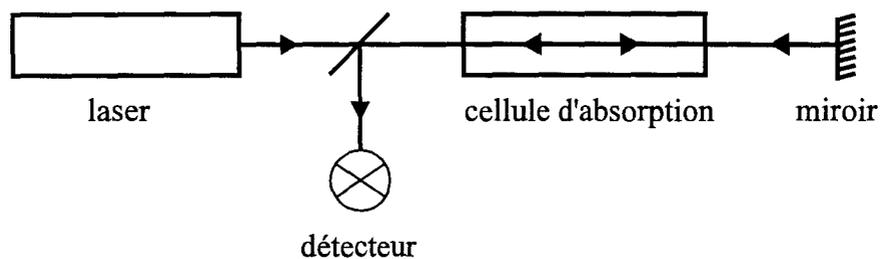


Figure I-2 : Dispositif permettant la mise en œuvre de la spectroscopie de saturation.

A cause des décalages Doppler opposés, les deux ondes de pulsation  $\omega$  'brûlent' deux trous de Bennett aux composantes de vitesse  $v_z = \pm \frac{(\omega - \omega_0)}{k}$  dans la distribution de population du niveau inférieur de la transition (figure I-3).

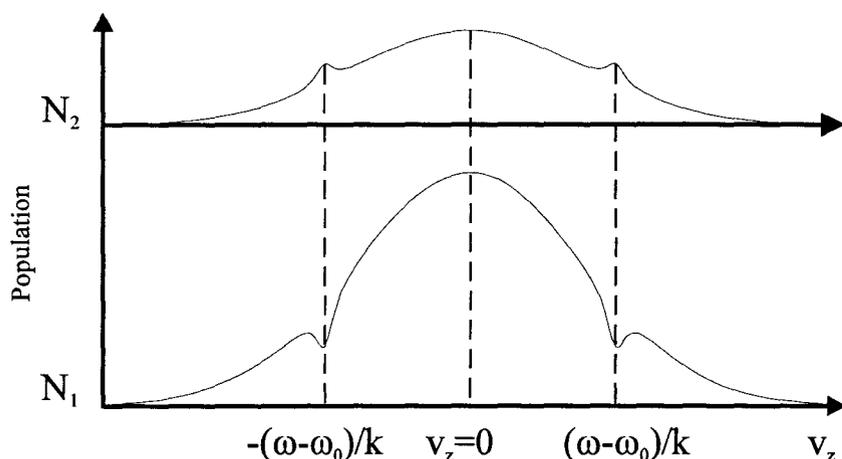


Figure I-3 : Saturation d'un profil de raie inhomogène : Trous et pics de Bennett créés par deux ondes se propageant en sens inverse dans la distribution de population pour  $\omega \neq \omega_0$ .

Le 'Lamb-dip' peut être compris de façon simple : Pour  $\omega \neq \omega_0$ , l'onde incidente est absorbée par les molécules de la classe de vitesse  $v_z = \frac{\omega - \omega_0}{k}$  et l'onde réfléchiée par celles de classe de vitesse  $v_z = -\frac{\omega - \omega_0}{k}$ . Pour  $\omega = \omega_0$ , les deux ondes sont en résonance avec les molécules de même classe de vitesse  $v_z = 0$  qui se déplacent perpendiculairement aux faisceaux laser. L'intensité appliquée à ces molécules est donc deux fois plus grande et de ce fait, la saturation est plus importante (figure I-4).

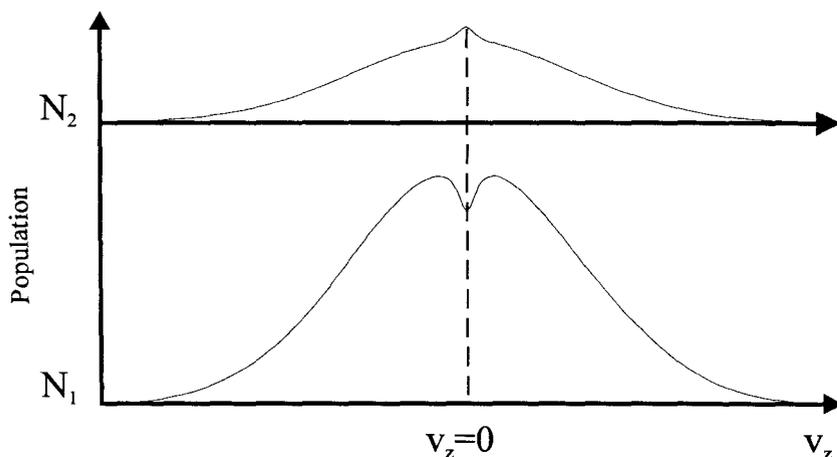


Figure I-4 : Saturation d'un profil de raie inhomogène : trous et pics de Bennett créés par deux ondes se propageant en sens inverse dans la distribution de population pour  $\omega = \omega_0$ .

Le coefficient d'absorption saturée  $\alpha_s(\omega)$  pour un gaz dans une onde stationnaire de faible intensité est donné par [Lamb64] :

$$\alpha_s(\omega) = \alpha_0(\omega) \left[ 1 - \frac{G}{2} \left\{ 1 + \frac{\gamma^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \right\} \right] \quad (I-1)$$

$\alpha_0(\omega)$  : coefficient d'absorption linéaire

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

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

$\mu$  : moment dipolaire de transition

$E$  : amplitude du champ électromagnétique

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

$$\gamma = \frac{1}{2} (\gamma_1 + \gamma_2) : \text{taux de relaxation transverse relatif aux cohérences}$$

$\gamma_1$  : taux de désexcitation du niveau 1

$\gamma_2$  : taux de désexcitation du niveau 2.

Ce coefficient d'absorption saturée présente un profil d'absorption  $\alpha_0(\omega)$  élargi par effet Doppler avec une diminution d'absorption autour du centre de la raie en  $\omega = \omega_0$  ('Lamb-dip') de profil Lorentzien et de demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma$  très inférieure à la largeur Doppler (figure I-5).

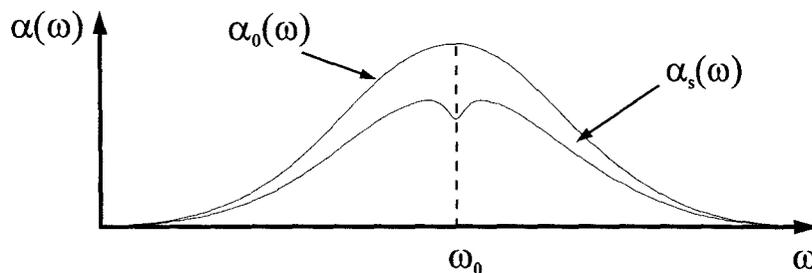


Figure I-5 : Lamb-dip observé dans le profil de raie homogène d'absorption provenant de l'interaction du gaz absorbant avec une onde plane stationnaire.

Cette expression est obtenue en utilisant le formalisme de la matrice densité par le développement de la théorie des perturbations à l'ordre trois en champ électrique ; le milieu est considéré comme un ensemble de systèmes quantiques à deux niveaux d'énergie animés de vitesses différentes et soumis à l'action d'une onde plane stationnaire. Ce développement, qui permet de rendre compte de l'apparition des effets non linéaires dans l'interaction d'un milieu inhomogène avec une onde plane stationnaire, n'est valable que dans le cas où le milieu absorbant est soumis à une onde lumineuse d'intensité relativement faible ( $G \ll 1$ ).

En champ fort ( $G \gg 1$ ), la méthode de perturbation n'est pas suffisante pour rendre compte correctement du phénomène de saturation, la résolution des équations de la matrice densité est alors effectuée par d'autres méthodes [Stenholm69, Salomon79]. Il est possible, dans certains cas, d'obtenir pour le signal d'absorption saturée une forme analytique relativement complexe. Cependant, certains auteurs donnent les formes approchées suivantes pour l'amplitude  $A$  et la demi-largeur  $L$  de ce signal de saturation [Letokhov76] :

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

$$L(G) = \sqrt{1+G} \quad (\text{I-3})$$

L'amplitude  $A(G)$  correspond à la variation relative d'absorption résultant de la résonance de saturation, et présente un maximum égal à 0,13 pour une valeur de  $G$  voisine de 1,4. L'expression de  $L(G)$  permet d'estimer l'influence de la saturation sur la largeur de la raie.

## 2. Résonance de croisement de fréquences

Si deux transitions moléculaires ayant un niveau commun inférieur ou supérieur voient leurs profils Doppler se superposer, on observe alors dans le spectre de saturation de nouvelles résonances qui sont appelées signaux de croisement de fréquences (figure I-6).

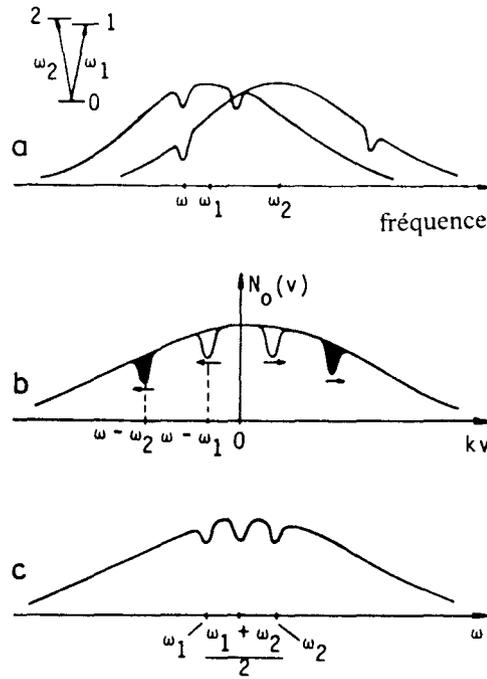


Figure I-6 : Apparition de résonances de croisement de fréquences lorsque deux transitions possédant un niveau commun sont soumises à une onde stationnaire saturante de pulsation  $\omega$ . a) contour Doppler des deux raies ; b) distribution de la population du niveau commun en fonction des classes de vitesse ; c) contour du spectre d'absorption saturée.

On suppose que les pulsations centrales des deux transitions vérifient  $|\omega_1 - \omega_2| < \Delta\omega_D$  ;  $\Delta\omega_D$  étant la largeur Doppler. A la pulsation laser  $\omega_r = (\omega_1 + \omega_2)/2$ , l'onde incidente interagit avec la classe de vitesse  $v_z = (\omega_2 - \omega_1)/2k$  sur la transition 1 de pulsation  $\omega_1$  alors que l'onde réfléchie interagit avec la même classe de vitesse sur la transition 2 de pulsation  $\omega_2$ .

Alors, en plus des signaux de saturation aux pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  (où la classe de vitesse saturée est  $v_z = 0$ ), on observera un signal de saturation additionnel (croisement de fréquences) à la pulsation  $\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2$  car une des ondes entraîne une diminution  $-\Delta N_0$  de la densité de population  $N_0$  du niveau commun inférieur qui est sondé par la deuxième onde sur l'autre transition.

Ces signaux sont donc interprétés comme des signaux de double résonance infrarouge infrarouge pour lesquels la fréquence  $\nu_r (1 + v/c)$  est en résonance avec la transition en haute fréquence et la fréquence  $\nu_r (1 - v/c)$  est en résonance avec la

transition en basse fréquence telles que les molécules de classe de vitesse  $v = \pm c (v_2 - v_1)/2v_r$  soient résonantes avec les deux ondes aller et retour.

Si on applique le traitement de la matrice densité à cette disposition dans le cas de champs faibles, le spectre de puissance des signaux de saturation est donné par l'équation (I-4) [Magerl84]. Le modèle permettant d'établir une expression plus générale est rappelé dans le paragraphe III de ce chapitre.

$$I(\omega) = \frac{N\gamma E_+^2 E_-^2}{\sqrt{\pi u \gamma_0}} \left[ \frac{\mu_1^4}{(\omega - \omega_1)^2 + \gamma^2} + \frac{\mu_2^4}{(\omega - \omega_2)^2 + \gamma^2} + \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{\{\omega - (\omega_1 + \omega_2)/2\}^2 + \gamma^2} \exp\left[-(v/u)^2\right] \right] \quad (I-4)$$

où  $E_+$  et  $E_-$  sont les champs électriques des ondes aller et retour,

$\gamma_0$  et  $\gamma$  les composantes diagonale et non diagonale de la matrice de relaxation,

$\mu_1$  et  $\mu_2$  les moments dipolaires de transition des transitions 1 et 2,

et  $u$  la vitesse la plus probable.

Les deux premiers termes représentent les deux signaux de saturation habituels et le dernier terme le signal de croisement de fréquences. Ce dernier apparaît donc à une fréquence qui est la moyenne arithmétique des fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$ , il a la même largeur que les signaux de saturation habituels et son intensité est proportionnelle à la moyenne géométrique des intensités des deux transitions mises en jeu.

Même si ces signaux de croisement de fréquences augmentent le nombre de résonances subDoppler que l'on peut observer et peuvent donc entraîner une complexité des spectres, ils ont le grand avantage de permettre l'identification de paires de transitions ayant un niveau commun. Ils peuvent également faciliter l'identification du spectre global.

La figure I-7 montre à titre d'exemple le schéma des niveaux d'énergie de la transition sP(1,0) de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  ainsi que les signaux de saturation que l'on peut prévoir pour cette transition (lamb dip et croisements de fréquences).

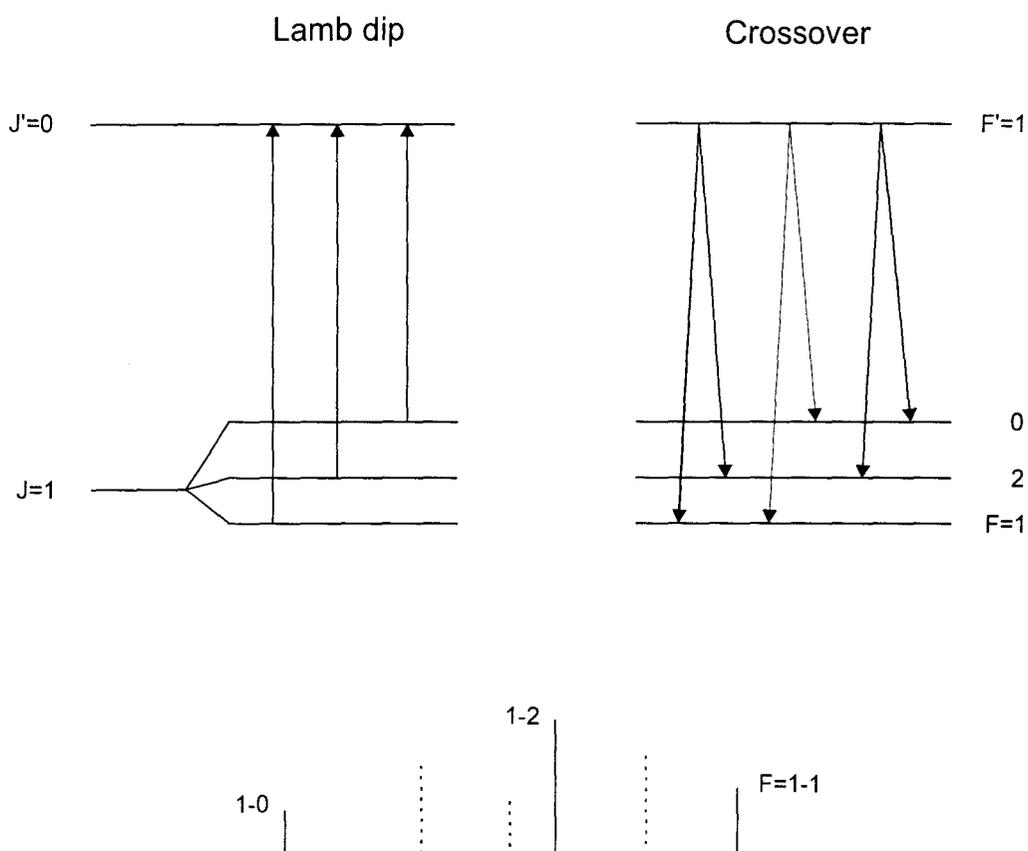


Figure I-7 : Schéma des niveaux d'énergie et allure du spectre de saturation de la transition sP(1,0) de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

### C. Coefficient d'absorption

La méthode générale pour mesurer l'absorption est basée sur la détermination du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  défini par :

$$I_T(\omega) = I_0 \exp[-\alpha(\omega)x] \quad (\text{I-5})$$

où  $I_T(\omega)$  est l'intensité transmise à travers un gaz absorbant,

$x (= p.l)$  est la densité optique du gaz,  $p$  la pression,  $l$  la longueur d'interaction.

Le contraste d'absorption linéaire  $c_L$  est défini comme la variation relative d'intensité due à la raie :

$$c_L = \frac{\Delta I}{I} = 1 - \exp[-\alpha_0(\omega)pl] \quad (I-6)$$

où  $\alpha_0(\omega)$  est le coefficient d'absorption linéaire.

Pour un paramètre de saturation G égal à 1,4, le contraste d'absorption non linéaire est maximal et est donné par :

$$c_{NL} = 1 - \exp(-\alpha(\omega)pl) = 0,13c_L \quad (I-7)$$

où  $\alpha(\omega)$  est le coefficient d'absorption non linéaire.

Le tableau I-1 donne à titre d'exemple le coefficient d'absorption linéaire  $\alpha_0$  ainsi que l'ordre de grandeur du contraste non linéaire d'absorption pour les bandes de vibration étudiées des molécules d'ammoniac, d'oxysulfure de carbone, d'hexafluorure de soufre et de dioxyde de carbone pour une longueur d'interaction de 2 m et une pression de 5 mTorr.

	$\alpha_0$ (cm <sup>-1</sup> Torr <sup>-1</sup> )	$c_{NL}$
NH <sub>3</sub>	10 <sup>-2</sup> [Urban83]	10 <sup>-3</sup>
OCS	10 <sup>-3</sup> [Tolonen90]	10 <sup>-4</sup>
SF <sub>6</sub>	0,6 [Varanasi92]	6.10 <sup>-2</sup>
CO <sub>2</sub>	3.10 <sup>-4</sup> [Chardonnet89]	4.10 <sup>-5</sup>

Tableau I-1 : Ordre de grandeur des coefficients d'absorption linéaire et des contrastes d'absorption non linéaire (l = 2 m, p = 5 mTorr) pour  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  de quelques molécules étudiées lorsque la condition de saturation G=1,4 est remplie.

Le contraste minimal pouvant être détecté par notre spectromètre est de l'ordre de 10<sup>-6</sup> pour des temps d'intégration de l'ordre de la seconde, les paramètres expérimentaux sont donc ajustés pour chaque étude moléculaire de façon à obtenir un compromis entre la résolution et le rapport signal sur bruit des résonances de saturation.

Ainsi, pour l'étude des structures quadripolaires de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ , la longueur d'interaction a été portée à 4 m et la pression à 0,5 mTorr, le contraste non linéaire était alors d'environ  $3 \cdot 10^{-4}$ , ce qui correspond à un rapport signal sur bruit de l'ordre de 25.

Le contraste d'absorption des résonances de saturation du  $\text{CO}_2$  étant faible, la cellule le contenant est chauffée de façon à accroître la population des niveaux d'énergie des transitions de bande chaude concernées. Le coefficient d'absorption linéaire étant proportionnel à la différence de population de ces niveaux, l'augmentation du contraste d'absorption ainsi obtenue permet de disposer d'un signal sur bruit suffisant pour l'observation de ces résonances [Rusinek97].

## ***D. Différentes sources d'élargissement***

### **1. Introduction**

Une des caractéristiques essentielles du spectromètre est la résolution qu'il permet d'atteindre. Cette résolution est limitée par différents paramètres expérimentaux. Dans notre cas, les principaux facteurs qui contribuent à la largeur des résonances sont la pression, la saturation, les effets géométriques et la modulation. En ajustant la pression, la puissance et l'amplitude de modulation, il est possible d'augmenter la résolution du spectromètre mais cela se fait au détriment du rapport signal sur bruit. Dans notre cas, nous avons cherché à privilégier la résolution. Nous donnons ici un ordre de grandeur des différentes contributions à la largeur des résonances de saturation pour les molécules de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{SF}_6$  et  $\text{CO}_2$  qui font partie des molécules étudiées au cours de ce travail.

### **2. Elargissement par pression**

Lors de collisions entre molécules, il y a échange d'énergie entre ces dernières qui interrompt l'interaction avec le rayonnement, ce qui entraîne une diminution de la durée de vie des niveaux d'énergie et un élargissement des raies d'absorption. Si  $\tau$  est le temps moyen entre collisions et que chaque collision résulte en une transition entre deux états d'énergie, l'élargissement  $\Delta\nu_p$  de la résonance de saturation est donné par [Hollas87] :

$$\Delta\nu_p = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (\text{I-8})$$

Cet élargissement est homogène et produit en général une forme de raie Lorentzienne.

Le tableau I-2 donne à titre d'exemple les coefficients d'élargissement par pression (demi-largeur à mi-hauteur) de différentes molécules étudiées ainsi que la contribution de l'élargissement par pression des résonances de saturation pour une pression de 5 mTorr.

	Coefficient d'élargissement par pression (MHz/Torr)	Elargissement par pression à 5 mTorr (kHz)
NH <sub>3</sub>	20 [Fabian96]	100
OCS	5 [Depanne88]	25
SF <sub>6</sub>	10 [Avrillier78]	50
CO <sub>2</sub>	4 [Witteman86]	20

Tableau I-2 : Coefficient d'élargissement par pression (demi-largeur à mi-hauteur) et estimation de l'élargissement par pression à 5 mTorr pour quelques molécules étudiées.

Ainsi, la diminution de la contribution à l'élargissement par pression suppose que l'on diminue la pression du gaz absorbant. Aussi, pour tester la sensibilité de notre dispositif, nous avons effectué des relevés sur la molécule d'ammoniac à une pression de 0,1 mTorr où la contribution de l'élargissement par pression devait être de l'ordre de 2 kHz.

### 3. Elargissement par saturation

L'existence des résonances de saturation est liée à la non linéarité de l'interaction dipolaire électrique d'un milieu inhomogène avec deux ondes se propageant en sens inverse. L'effet de l'élargissement par saturation apparaît lorsque la condition suivante est réalisée [Shimoda76] :

$$\frac{\mu E}{\hbar} \geq \frac{1}{\tau} \quad (\text{I-9})$$

L'élargissement des résonances de saturation est alors approximativement égal à  $\gamma\sqrt{1+G}$  où  $\gamma$  est la largeur homogène.

Le tableau I-3 regroupe les estimations des élargissements relatifs à la saturation. Nous y avons reporté l'élargissement par pression  $\Delta\nu_p$ , le moment dipolaire de transition  $\mu$  pour les bandes de vibration observées, l'amplitude optimale du champ infrarouge  $E$  et l'ordre de grandeur de l'élargissement par saturation  $\Delta\nu_{\text{sat}}$  pour un paramètre de saturation  $G$  égal à 1,4.

	$\Delta\nu_p$ (kHz)	$\mu$ (D)	$E$ (V/m)	$\Delta\nu_{\text{sat}}$ (kHz)
NH <sub>3</sub>	100	0,23 [Salomon79]	102	118
OCS	25	0,04 [Kagann82]	147	30
SF <sub>6</sub>	50	0,437 [Kim80]	27	59
CO <sub>2</sub>	20	0,03 [Chardonnet89]	157	24

Tableau I-3 : Estimation de l'élargissement par saturation pour une pression de 5 mTorr et un paramètre de saturation  $G$  de 1,4.

L'élargissement par saturation est lié au paramètre de saturation  $G$  ; celui-ci étant proportionnel à la puissance laser dans la cellule d'absorption, la puissance laser peut donc

être diminuée de façon à augmenter la résolution du spectromètre. Toutefois, il faut veiller à ce que le rapport signal sur bruit des résonances de saturation reste suffisamment élevé.

#### 4. Elargissement dû au temps de transit

Le temps de traversée par les molécules du faisceau laser qui présente inévitablement une extension finie contribue à l'élargissement des résonances de saturation. Si on considère un faisceau gaussien, et que l'on s'intéresse aux molécules se déplaçant parallèlement au front d'onde dans la région du rayon de ceinture, l'élargissement dû au temps de transit est déterminé par l'effet de modulation d'amplitude du champ vu par les molécules quand elles se déplacent dans ce champ.

En régime de vol libre (effets de transit dominants), la demi-largeur homogène à mi-hauteur résultante de la résonance de saturation peut être écrite sous la forme [Bordé76] :

$$\Delta\nu_{ir} = \frac{1}{8} \frac{u}{w} \quad (\text{I-10})$$

avec  $u = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$  : vitesse la plus probable,

R : constante des gaz parfaits,

T : température du gaz,

M : masse molaire du gaz,

Et w : rayon du faisceau gaussien à 1/e en champ.

Le tableau I-4 donne les élargissements par transit pour plusieurs molécules étudiées et pour un rayon de faisceau gaussien de 1 mm.

En régime de vol libre, la limite de résolution du spectromètre est imposée par le temps de transit. Cette limite peut être abaissée en augmentant le rayon du faisceau gaussien (cf chapitre II).

	M (g/mol)	u (m/s)	$\Delta\nu_{tr}$ (kHz)
NH <sub>3</sub>	17	538	67
OCS	60	286	36
SF <sub>6</sub>	146	183	12
CO <sub>2</sub>	44	333	21

Tableau I-4 : Elargissement dû au temps de transit des molécules à travers la section transverse d'un faisceau laser de diamètre 2 mm et à température ambiante.

## 5. Conclusion

Signalons qu'en spectroscopie à très haute résolution, d'autres sources d'élargissement des résonances de saturation doivent être prises en compte telles que l'effet de courbure des fronts d'onde [Hall76b], l'effet Doppler du second ordre [Bordé76], l'effet de recul [Hall76a], et l'effet de lentille gazeuse [Acef89]. Dans le cadre de nos expériences, ces effets ( $\leq 1$  kHz) sont négligeables.

Le tableau I-5 regroupe les différents élargissements ainsi que leur contribution totale à la largeur (HWHM) des résonances de saturation ( $\Delta\nu_{tot} = \sqrt{\sum_i (\Delta\nu_i)^2}$ ). Ils sont donnés pour les conditions expérimentales avec lesquelles ont été enregistrés les spectres de saturation de chaque molécule ou avec lesquelles le laser est asservi (SF<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>).

	p (mT)	$\Delta v_p$ (kHz)	w (mm)	$\Delta v_{tr}$ (kHz)	$\Delta v_{sat}$ (kHz)	$\Delta v_{tot}$ (kHz)
OCS	10	50	1	36	59	85
CO <sub>2</sub>	10	40	1	21	47	65
SF <sub>6</sub>	10	100	1	12	118	155
NH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	10	200	1	67	237	317
NH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	0.1	2	2	34	3	34

Tableau I-5 : Demi-largeurs à mi-hauteur totales des résonances de saturation dans les conditions expérimentales standard.

Des conditions expérimentales différentes ont été utilisées pour l'observation de la bande  $\nu_2$  de NH<sub>3</sub> correspondant respectivement à l'utilisation du spectromètre avant (a) et après (b) les modifications apportées lors de ce travail (cf chapitre II).

Les deux dernières largeurs  $\Delta v_{tot}$  de ce tableau illustrent le gain en résolution obtenu puisque l'élargissement par temps de transit dans le cas (b) est prépondérant devant les autres élargissements ; la largeur due au temps de transit est atteinte.

Cependant, notre calcul ne prend pas en compte l'élargissement des résonances de saturation par modulation dû à la technique de détection utilisée. Ce point sera abordé dans le chapitre II. En général, cet élargissement apporte une contribution non négligeable à la largeur des raies. Nous montrerons dans ce chapitre de quelle façon nous avons réussi à rendre cette dernière source d'élargissement négligeable en introduisant une modulation ajustable de façon indépendante de celle du laser.

### III. Double Résonance Infrarouge-Infrarouge

Les résonances moléculaires proviennent de l'interaction non linéaire de champs optiques avec un gaz moléculaire. La spectroscopie laser de systèmes à trois niveaux est basée sur l'utilisation de résonances provenant de l'interaction non linéaire de deux ou plusieurs rayonnements avec des systèmes à trois niveaux d'un gaz moléculaire.

L'intérêt de la technique de double résonance infrarouge infrarouge que nous utilisons est de pouvoir observer des transitions très faibles, soit parce que les niveaux d'énergie sont faiblement peuplés, par exemple pour des transitions de bande chaude [Khelkhal97] ou parce que ces transitions sont faiblement autorisées.

Les dispositions possibles des niveaux et transitions en spectroscopie à trois niveaux sont représentées sur la figure I-8.

Le domaine d'application des systèmes à trois niveaux est très étendu et ces derniers ont déjà fait l'objet de nombreuses études, par exemple en double résonance infrarouge-microonde [Takami76], en double résonance infrarouge-infrarouge [Song91]..., et subissent actuellement un regain d'intérêt. Citons le piégeage cohérent des populations [Grove97], le passage adiabatique stimulé par effet Raman [Vitanov97], la transparence électromagnétique induite [Xia97], le laser sans inversion [Singh97]...

Nous allons ici nous limiter au domaine optique, et nous rappellerons les grands axes d'un des premiers traitements de systèmes à trois niveaux effectué par V. P. Chebotayev [Chebotayev76].

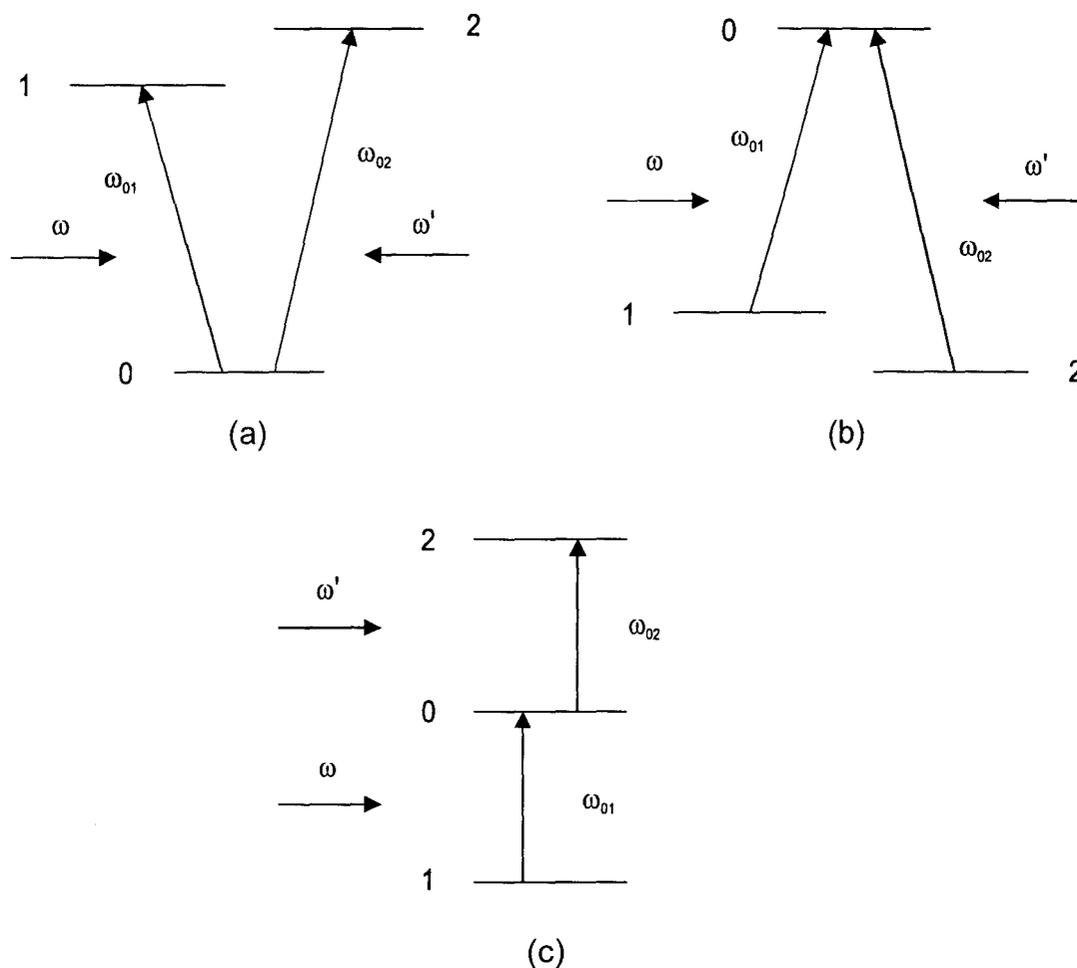


Figure I-8 : Schéma des transitions dans un système à trois niveaux : (a) V, (b)  $\Lambda$ , (c) cascade.

Nous supposons qu'un système à trois niveaux est soumis à un champ électrique contenant deux pulsations  $\omega$  et  $\omega'$  et que les conditions suivantes sont vérifiées :

1) Les deux fréquences des rayonnements laser se situent dans le profil Doppler des deux transitions, c'est-à-dire que  $\Omega \leq k\bar{v}$  et  $\Omega' \leq k'\bar{v}$  où  $\bar{v}$  est la vitesse d'agitation thermique moyenne,  $k$  et  $k'$  sont les vecteurs d'onde respectifs des transitions  $1 \rightarrow 0$  et  $2 \rightarrow 0$ ,  $\Omega = \omega - \omega_{01}$  et  $\Omega' = \omega' - \omega_{02}$  sont les écarts à la résonance entre les pulsations des rayonnements appliqués et celles des transitions concernées.

2) Les largeurs homogènes  $2\Gamma_{01} (= \gamma_0 + \gamma_1)$  et  $2\Gamma_{02} (= \gamma_0 + \gamma_2)$  des transitions  $0 \rightarrow 1$  et  $0 \rightarrow 2$  sont faibles devant les largeurs Doppler  $k\bar{v}$  et  $k'\bar{v}$ .

3) Les énergies d'interaction entre les molécules et les champs optiques  $\Omega_R = \frac{\mu_{01}E}{\hbar}$  et  $\Omega'_R = \frac{\mu_{02}E'}{\hbar}$  sont faibles devant la largeur Doppler,  $\mu_{01}$  et  $\mu_{02}$  sont les éléments de matrice des moments dipolaires des transitions  $0 \rightarrow 1$  et  $0 \rightarrow 2$ ,  $E$  et  $E'$  sont les amplitudes des champs aux pulsations  $\omega$  et  $\omega'$ .

4)  $\tau_i$  est le temps de relaxation longitudinal du niveau  $i$ ,  $\gamma_{ij}$  est le taux de relaxation transverse entre niveaux  $i$  et  $j$ . Les constantes de relaxation des niveaux sont différentes.

Les conditions 1, 2, 3 impliquent le caractère inhomogène de la saturation du gaz sur les transitions à deux niveaux. On se trouve dans la situation où il y a formation de trous de Bennett dans la distribution des vitesses comme nous l'avons vu au paragraphe I.B.1 de ce chapitre.

Les processus intervenant dans un gaz de systèmes à trois niveaux sont très proches de ceux d'un système à deux niveaux. Une première description peut être faite en ne retenant que les effets de population et en négligeant les effets cohérents.

Si le champ  $E$  est résonant avec la transition  $0 \rightarrow 1$  et se propage suivant l'axe  $z$ , l'interaction du champ  $E$  avec les molécules du niveau 1 entraîne l'apparition d'un pic dans la distribution des vitesses suivant l'axe  $z$  du niveau 0.

Le champ  $E'$  qui est résonant avec la transition  $0 \rightarrow 2$  et les molécules du niveau 0 sont responsables de l'absorption d'énergie à la pulsation  $\omega'$ .

Si la distribution des molécules du niveau 0 est plus étroite que la distribution de Maxwell, on observe une résonance étroite sur la transition  $0 \rightarrow 2$ .

Nous avons ignoré ici les processus cohérents qui peuvent intervenir dans l'interaction non linéaire des ondes avec le système à trois niveaux, ils seront pris en compte par la suite dans le traitement effectué à partir du formalisme de la matrice densité.

Nous allons nous intéresser à la forme de la résonance d'absorption d'une onde de sonde à la pulsation  $\omega'$  proche de  $\omega_{02}$ . Deux approches peuvent être suivies pour déterminer le coefficient d'absorption à la pulsation  $\omega'$  : en utilisant soit la probabilité de transition d'une molécule du niveau 1 vers le niveau 2, soit les équations de la matrice densité.

### A. Probabilité de transition

On considère qu'un système à trois niveaux en  $\Lambda$  est soumis à un champ électrique contenant deux pulsations :

$$\varepsilon(t) = E(t) + E'(t) = Ee^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + E'e^{-i(\omega' t - \vec{k}' \cdot \vec{r})} + c.c. \quad (I-11)$$

Si une molécule est dans le niveau 1 à l'instant initial, elle peut être aussi dans les niveaux 0 et 2 sous l'action du champ. La fonction d'onde d'une particule décrivant cet état est de la forme :

$$\Psi = a_1(t)\Psi_1 e^{\frac{iE_1 t}{\hbar}} + a_0(t)\Psi_0 e^{\frac{iE_0 t}{\hbar}} + a_2(t)\Psi_2 e^{\frac{iE_2 t}{\hbar}}. \quad (I-12)$$

La grandeur  $|a_i|^2$  définit la probabilité de trouver une particule dans l'état  $i$ . La probabilité totale de désexcitation du niveau 2 durant un temps infiniment long est égale à la probabilité de transition du niveau 1 vers le niveau 2 sous l'action des champs  $E$  et  $E'$ . Donc la probabilité de transition du niveau 1 vers le niveau 2 est :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \gamma_2 \int_0^{\infty} |a_2|^2 dt. \quad (I-13)$$

Les équations des amplitudes de probabilité permettant que les pulsations  $\omega$  et  $\omega'$  soient proches des pulsations de résonance  $\omega_{01}$  et  $\omega_{02}$  pour un système à trois niveaux en  $V$  sont de la forme [Chebotayev76] :

$$\begin{aligned} \dot{a}_0 + \frac{\gamma_0}{2} a_0 &= G e^{-i\Omega t} a_1 + G' e^{-i\Omega' t} a_2 \\ \dot{a}_1 + \frac{\gamma_1}{2} a_1 &= -G^* e^{i\Omega t} a_0 \\ \dot{a}_2 + \frac{\gamma_2}{2} a_2 &= -G'^* e^{i\Omega' t} a_0 \end{aligned} \quad (I-14)$$

où  $\gamma_i$  est le taux de désexcitation du niveau  $i$ ,

$$G = \frac{i\mu_{01} E}{\hbar} \quad \text{et} \quad G' = \frac{i\mu_{02} E'}{\hbar}.$$

En utilisant la théorie des perturbations pour les champs faibles et le fait qu'en absence de champ,  $a_1 = \exp\left(-\frac{\gamma_1 t}{2}\right)$ ,  $a_0=0$  et  $a_2=0$ ; alors la probabilité de transition d'une molécule du niveau 1 vers le niveau 2 est donnée par [Chebotayev76] :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2|G|^2|G'|^2}{\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_0}{2}\right)^2 + \Omega^2} \operatorname{Re} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{\gamma_0 \left(\frac{\gamma_0 + \gamma_2}{2}\right) + i\Omega'} \\ & + \frac{1}{\gamma_1 \left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right) + i(\Omega' - \Omega)} \\ & + \frac{1}{\left[\frac{\gamma_0 + \gamma_2}{2} + i\Omega'\right] \left[\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} + i(\Omega' - \Omega)\right]} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-15})$$

Cette expression contient trois termes ; le premier décrit les caractéristiques d'un processus à un photon sur la transition  $0 \rightarrow 2$ , le deuxième correspond à une transition à deux photons et le troisième peut être associé à l'interférence entre ces deux processus.

Le coefficient d'absorption linéaire de l'onde E' peut être écrit sous la forme :

$$\alpha(\omega') = h\omega' Q \langle W_{1 \rightarrow 2} \rangle \frac{8\pi}{cE'^2} \quad (\text{I-16})$$

où Q est le taux d'excitation du niveau 1, on peut donc à partir de l'expression de  $W_{1 \rightarrow 2}$  obtenir la forme de la résonance d'absorption de l'onde de sonde en présence du rayonnement de pompe. Nous aborderons ce point dans la suite de ce chapitre.

A l'aide du formalisme de la matrice densité, il est possible d'obtenir aussi la forme de la résonance d'absorption de l'onde de sonde. Comme nous allons le voir, ce formalisme autorise la prise en compte des constantes phénoménologiques de relaxation dues aux collisions.

## B. Equations de la matrice densité

Une description de mécanique quantique d'une forme de raie dans un système à trois niveaux peut être donnée par l'utilisation de la matrice densité  $\rho$ . L'équation du mouvement de la matrice densité s'écrit :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \rho] - (\Gamma\rho + \rho\Gamma)/2 \quad (\text{I-17})$$

où H est le Hamiltonien du système et  $\Gamma$  la matrice diagonale des constantes de relaxation des états d'énergie.

Nous reprenons le même système à trois niveaux en  $\Lambda$  que précédemment. Le moment dipolaire de la transition  $0 \rightarrow 2$  à la fréquence  $\omega'$  provient à la fois de la différence de population entre les niveaux 0 et 2 et du moment dipolaire induit  $\mu_{12}$ . On suppose que seule la population du niveau 1 est non nulle à l'équilibre thermodynamique, le champ E polarise la transition  $0 \rightarrow 1$  et l'interaction de ce moment dipolaire induit par le champ E avec ce champ lui-même entraîne l'apparition de population dans le niveau 0. Un processus similaire a lieu sur la transition  $0 \rightarrow 2$  avec le champ E'.

Tenant compte de ces considérations, les équations de la matrice densité se mettent sous la forme [Chebotayev76] :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d}{dt} + \gamma_0 \right) \rho_{00} &= G(\vec{r}, t) \rho_{10} + G^*(\vec{r}, t) \rho_{01} + G'(\vec{r}, t) \rho_{20} + G'^*(\vec{r}, t) \rho_{02} \\ \left( \frac{d}{dt} + \gamma_1 \right) \rho_{11} &= -[G(\vec{r}, t) \rho_{10} + G^*(\vec{r}, t) \rho_{01}] + \gamma_1 \rho_{11}^{(0)} \\ \left( \frac{d}{dt} + \gamma_2 \right) \rho_{22} &= -[G'(\vec{r}, t) \rho_{20} + G'^*(\vec{r}, t) \rho_{02}] \end{aligned} \quad (\text{I-18})$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{d}{dt} + i\omega_{02} + \Gamma_{02} \right) \rho_{02} &= -G'(\vec{r}, t) (\rho_{00} - \rho_{22}) + G(\vec{r}, t) \rho_{12} \\ \left( \frac{d}{dt} + i\omega_{01} + \Gamma_{01} \right) \rho_{01} &= -G(\vec{r}, t) (\rho_{00} - \rho_{11}) + G'(\vec{r}, t) \rho_{21} \\ \left( \frac{d}{dt} + i\omega_{12} + \Gamma_{12} \right) \rho_{12} &= -G^*(\vec{r}, t) \rho_{02} - G'(\vec{r}, t) \rho_{10} \end{aligned} \quad (\text{I-19})$$

où  $\rho_{ii}$  et  $\rho_{ii}^{(0)}$  sont respectivement la population et la population à l'équilibre thermodynamique du niveau i,  $\rho_{ik} = \rho_{ki}^*$  est la cohérence induite entre les niveaux i et k,

$$G(\vec{r}, t) = \frac{i\mu_{01}E(\vec{r}, t)}{\hbar}, \quad G'(\vec{r}, t) = \frac{i\mu_{02}E'(\vec{r}, t)}{\hbar}$$

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \text{ et } \Gamma_{ik} = \frac{\gamma_i + \gamma_k}{2} + 2\pi\tau_{ik}.$$

Le coefficient linéaire d'absorption du champ à la pulsation  $\omega'$  est défini par :

$$\alpha' = -4\pi k' \text{Im} \chi' \quad (\text{I-20})$$

où  $\chi'$  est la polarisabilité à la pulsation  $\omega'$  qui est reliée à la polarisation du milieu par :

$$\vec{P}(z, t) = \chi' \vec{E}' e^{-i(\omega' t - \vec{k}' \cdot \vec{r})} \quad (\text{I-21})$$

D'autre part, la polarisation du milieu est définie par les éléments non diagonaux :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = (\vec{P}_{02}\rho_{02} + \vec{P}_{20}\rho_{20})N_0 \quad (\text{I-22})$$

On suppose que le champ de sonde est faible, le champ de pompe pouvant être arbitrairement grand, et on utilise l'approximation des axes tournants :

$$\rho_{01} = G e^{-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}} r_{01}, \quad \rho_{02} = G' e^{-i\omega' t + i\vec{k}' \cdot \vec{r}} r_{02}, \quad \text{et } \rho_{12} = G' G^* e^{-i(\omega - \omega') t - i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} r_{12}.$$

Si on suppose que le paramètre de saturation sur la transition  $0 \rightarrow 1$  par le champ E

$$\kappa = \frac{2|G|^2}{\Gamma_{01}} \left( \frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_1} \right) \text{ est petit devant 1 (ce qui est le cas dans le cadre de nos expériences de$$

double résonance infrarouge-infrarouge ( $G \approx 1$  et  $\gamma_0 \approx \gamma_1 \approx 100$  kHz)), la résolution des équations de la matrice densité conduit à :

$$r_{02} = -|G|^2 \left\{ \frac{2\Gamma_{01}}{\gamma_0(\Gamma_{02} - i\Omega')(\Omega^2 + \Gamma_{01}^2)} + \frac{1}{(\Gamma_{01} + i\Omega)[\Gamma_{12} - i(\Omega' - \Omega)](\Gamma_{02} - i\Omega')} \right\} \rho_{11}^{(0)} \quad (\text{I-23})$$

On peut alors déterminer la forme de la résonance d'absorption de l'onde de sonde.

### C. Forme de raie

Les deux approches précédentes peuvent donc mener à la forme de la raie d'absorption pour un système à trois niveaux dans un gaz.

Dans le système du centre d'inertie, une molécule en mouvement voit les ondes E et E' aux pulsations  $\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}$  et  $\omega' \mp \vec{k}' \cdot \vec{v}$ , donc les décalages correspondants  $\Omega$  et  $\Omega'$  doivent être

remplacés par  $\Omega - \vec{k} \cdot \vec{v}$  et  $\Omega' \mp \vec{k}' \cdot \vec{v}$  respectivement. On suppose que les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{E}'$  sont colinéaires et se propagent suivant l'axe z.

Le signe (-) correspond à la propagation des deux ondes dans le même sens, le signe (+) dans le sens opposé. Nous appellerons  $\alpha_-$  le coefficient d'absorption de l'onde E' en présence de l'onde E dans le même sens et  $\alpha_+$  en présence de l'onde E dans le sens opposé.

Le coefficient d'absorption est donné par  $\alpha(\omega) = h\omega' Q \langle W_{1 \rightarrow 2} \rangle \frac{8\pi}{cE'^2}$  et la distribution des vitesses étant supposée Maxwellienne, on a :

$$\langle W_{1 \rightarrow 2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi u}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{v}{u}\right)^2} W_{1 \rightarrow 2} dv. \quad (I-24)$$

Dans le cadre de nos expériences, l'ordre de grandeur des décalages  $\Omega$  et  $\Omega'$  est inférieur ou égal à la largeur Doppler ; de plus, comme nous l'avons souligné précédemment, nous sommes en champ faible ( $\kappa \ll 1$ ).

Dans notre cas, pour l'étude de la transition interdite de  $\text{NH}_3$  (chapitre III), les fréquences des deux rayonnements utilisés sont très proches, si on les considère sensiblement égales, alors  $k \approx k'$  et les expressions des coefficients d'absorption deviennent :

$$\alpha_+ = \alpha_0 e^{-\left(\frac{\Omega'/k'v}{\gamma_0}\right)^2} \left[ 1 + |G|^2 \frac{N_1^{(0)} - N_0^{(0)}}{N_0^{(0)} - N_2^{(0)}} \left( \frac{2\Gamma_+}{\gamma_0} \right) \frac{1}{(\Omega' + \Omega)^2 + \Gamma_+^2} \right] \quad (I-25)$$

$$\alpha_- = \alpha_0 e^{-\left(\frac{\Omega'/k'v}{\gamma_0}\right)^2} \left[ 1 + |G|^2 \frac{N_1^{(0)} - N_0^{(0)}}{N_0^{(0)} - N_2^{(0)}} \left( \frac{2\Gamma_-}{\gamma_0} \right) \frac{1}{(\Omega' - \Omega)^2 + \Gamma_-^2} \right] \quad (I-26)$$

Les deux résonances d'absorption ont donc des formes Lorentziennes, elles présentent un maximum pour  $\Omega' + \Omega = 0$  ( $\alpha_+$ ) et  $\Omega' - \Omega = 0$  ( $\alpha_-$ ), soit pour :

$$\omega - \omega' = \omega_{01} - \omega_{02}$$

$$\omega + \omega' = \omega_{01} + \omega_{02}$$

Leurs largeurs respectives sont égales à :

$$2\Gamma_+ = 2\gamma_0 + \gamma_1 + \gamma_2 \text{ et } 2\Gamma_- = \gamma_1 + \gamma_2.$$

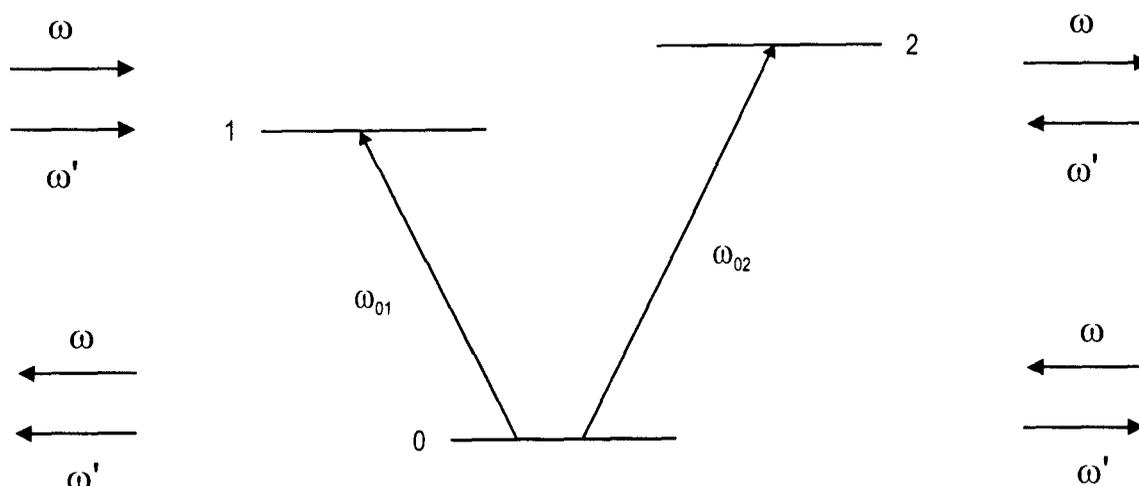
Elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en spectroscopie de saturation classique, elles sont affectées des mêmes effets d'élargissements dus à la saturation, la pression et le temps de transit.

Pour un système à trois niveaux en V qui est celui correspondant à la transition interdite de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  étudiée (cf chapitre III), les expressions précédentes restent vraies en remplaçant  $\Omega'$  par  $-\Omega'$  et en considérant que toute la population à l'équilibre thermodynamique est dans l'état 0 ( $\rho_{11}^{(0)} = \rho_{22}^{(0)} = 0$ ). Le calcul de la forme de raie d'absorption dans le cas d'un système à trois niveaux en V peut donc être effectué si l'on souhaite pouvoir étudier les largeurs de raie de ces signaux.

Expérimentalement, la pompe est modulée en fréquence et le signal de sonde est démodulé à une harmonique de cette fréquence de modulation. Les deux signaux de double résonance observés sont appelés signal Somme si les deux rayonnements de pompe et de sonde se propagent en sens opposé et signal Différence si les deux rayonnements se propagent dans le même sens (figure I-9).

Comme nous l'avons évoqué en introduction, cette technique de double résonance permet d'accéder à des transitions dont les niveaux d'énergie sont faiblement peuplés. Ainsi, en utilisant la double résonance infrarouge-infrarouge, nous avons réussi à déterminer la structure quadripolaire de la transition 'interdite'  $\Delta k = -3$  Q(3,3) de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  dont nous n'avons pas observé le spectre de saturation classique de trop faible intensité. Cette transition est pompée par un rayonnement laser et la transition sQ(3,3) de plus grande intensité est sondée par le deuxième rayonnement laser (cf chapitre III).

D'autre part, en utilisant des rayonnements de pompe et sonde interagissant avec une seule transition, on peut avoir directement accès aux écarts de fréquence entre les niveaux d'énergie en effectuant la différence entre les fréquences des raies observées et la fréquence de pompe utilisée pour l'enregistrement des spectres. Cette technique a été employée dans l'observation des structures quadripolaires des transitions sP(1,0), aR(0,0), sR(3,1) et sQ(3,3) de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  (Annexes).



$$\omega - \omega'^D = \omega_{01} - \omega_{02}$$

$$\omega + \omega'^S = \omega_{01} + \omega_{02}$$

Figure I-9 : Représentation des niveaux d'énergie du système à trois niveaux en V. Les conditions de double résonance sont indiquées dans les cas où les deux rayonnements se propagent dans le même sens (signal Différence) et en sens opposé (signal Somme).

#### **D. Conclusion**

On constate d'après les signaux d'absorption calculés que les mesures de double résonance infrarouge infrarouge permettent d'obtenir les fréquences correspondant aux pulsations  $\Omega' - \Omega$  et  $\Omega' + \Omega$ . Ainsi, elles donnent accès aux éventuelles structures moléculaires par l'intermédiaire des différences d'énergie entre niveaux. C'est cet aspect qui a été exploité dans l'étude de la transition 'interdite'  $\Delta k = -3$  Q(3,3) de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  (cf chapitre III).

D'autre part, les largeurs des signaux calculés dans le cadre de systèmes à trois niveaux dépendent des taux de relaxation des différents niveaux, l'observation des raies de double résonance infrarouge infrarouge peut donc aussi permettre d'étudier la relaxation moléculaire et en particulier de comparer les taux de relaxation des états de vibration fondamental et excité.

# **CHAPITRE II**

## **Spectroscopie par bandes latérales**

## I. Introduction

Les récents développements de notre spectromètre subdoppler infrarouge à bandes latérales accordables ont rendu son utilisation plus facile et son fonctionnement plus rapide ; cependant, dans un contexte où un grand nombre d'études de spectres infrarouges sont effectuées avec des spectromètres à transformée de Fourier très performants, l'intérêt de notre spectromètre est d'offrir une résolution et précision de mesure meilleures. Aussi, ce sont sur ces deux aspects que se sont portés nos efforts d'amélioration de notre spectromètre.

Dans ce chapitre, nous décrivons dans une première partie le principe sur lequel repose la spectroscopie par bandes latérales, à savoir l'utilisation d'une source accordable basée sur la mise à profit d'un modulateur électro-optique. Nous présentons donc brièvement le principe de la modulation électro-optique et nous mettons en avant la nécessité de disposer d'une source dont la fréquence est parfaitement définie.

Nous examinons ensuite les différents spectromètres à bandes latérales existants mis au point dans les autres laboratoires. Nous décrivons ensuite notre spectromètre subdoppler infrarouge à bandes latérales, puis nous détaillons les améliorations qui ont fait l'objet de ce travail. Deux aspects sont principalement évoqués : l'augmentation de la résolution du spectromètre, par la mise en place d'un asservissement de la fréquence du laser ne nécessitant pas sa modulation et d'une longue cellule d'absorption, et la reproductibilité de fréquence.

## II. Principe

Les lasers à  $\text{CO}_2$  sont des outils très performants pour la spectroscopie infrarouge puisqu'ils disposent d'une importante puissance d'émission sur une centaine de raies entre 9 et 11  $\mu\text{m}$ , donc dans la fenêtre atmosphérique, et qu'ils possèdent une pureté spectrale élevée.

Cependant, le laser à  $\text{CO}_2$  n'émettant que sur des raies discrètes, sa couverture spectrale est faible et les observations spectroscopiques se limitent aux coïncidences accidentelles entre les fréquences d'émission laser et celles des transitions moléculaires.

Pour pallier ce manque d'accordabilité, on utilise une technique introduite par Corcoran et al. [Corcoran70, Corcoran73] et développée plus tard par Magerl et al. [Magerl77, Magerl82] qui consiste à engendrer par modulation électro-optique d'amplitude des bandes latérales accordables autour de chaque raie d'émission laser. La source accordable ainsi obtenue permet une couverture spectrale de 50 % du domaine situé entre 9 et 11  $\mu\text{m}$ .

Signalons que cette technique a également été étendue au domaine du visible [Häring95] et au laser CO [Hsu88, Meyer95].

### A. Source accordable

La source infrarouge utilisée lors de nos expériences de spectroscopie est un laser à  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  à ondes libres et à écoulement de gaz émettant dans la gamme 9-11  $\mu\text{m}$ .

L'extension de ce dispositif expérimental à un laser fonctionnant avec la variété isotopique  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  est actuellement en cours de réalisation ; compte tenu du coût élevé de cette variété, le laser utilisé est du type guide d'onde scellé. Cette installation devrait nous permettre de couvrir une gamme spectrale plus étendue vers les basses fréquences.

L'accordabilité de cette source infrarouge provient de la création de bandes latérales par modulation électro-optique d'amplitude grâce à un modulateur transverse d'amplitude à propagation optique libre décrit en détail dans les thèses de J. M. Chevalier [Chevalier89a] et d'E. Rusinek [Rusinek97]. Nous rappelons ici le principe de cette modulation.

La modulation électro-optique résulte d'une biréfringence artificielle d'un cristal induite par un champ électrique externe, cette anisotropie se traduisant par une déformation de l'ellipsoïde des indices. Le matériau monocristallin constituant nos modulateurs massifs est le

CdTe, cristal cubique de groupe de symétrie 43m et isotrope en absence de champ. Ce choix est imposé par son effet électro-optique important et son faible coefficient d'absorption infrarouge.

Le schéma classique d'un modulateur transverse d'amplitude [Yariv91] est représenté sur la figure II-1.

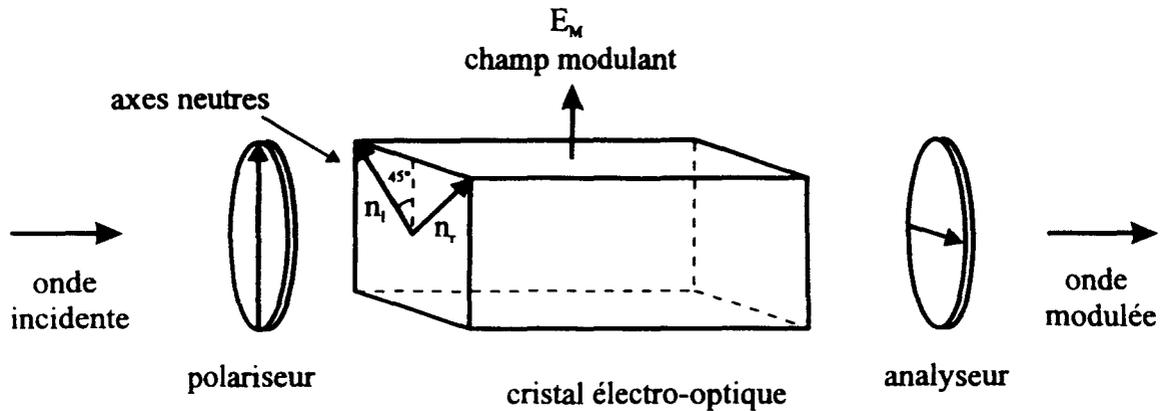


Figure II-1 : Principe de la modulation électro-optique transverse d'amplitude.

Le cristal est taillé de manière à former un barreau tel que l'anisotropie induite par un champ électrique orthogonal aux faces soit maximale pour l'onde optique qui traverse ce barreau suivant sa plus grande dimension. Les lignes neutres sont alors suivant les diagonales de la face d'entrée du cristal. Le modulateur est placé entre un polariseur et un analyseur croisés, c'est-à-dire suivant les bissectrices des lignes neutres. Ainsi, en absence de champ, le matériau étant isotrope, aucune onde n'est transmise, alors que sous l'action d'un champ électrique extérieur, une partie de l'onde est transmise au travers de l'analyseur. L'onde porteuse et les bandes latérales ont donc des polarisations orthogonales.

La biréfringence résiduelle du modulateur ainsi que le taux de réjection limite des polariseurs font qu'à la sortie de l'analyseur, une faible partie de la porteuse se superpose à l'onde infrarouge modulée.

En champ faible, les indices des axes lent et rapide en présence de champ électrique peuvent être écrits sous la forme :

$$\begin{aligned} n_r &= n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 r_{41} E_m \\ n_l &= n_0 + \frac{1}{2} n_0^3 r_{41} E_m \end{aligned} \tag{II-1}$$

où  $n_0$  est l'indice de réfraction du cristal de CdTe en l'absence de champ modulant (2.67 à 10.6  $\mu\text{m}$ ),  $r_{41}$  son coefficient électro-optique ( $6.8 \cdot 10^{-12}$  m/V) et  $E_m$  l'amplitude du champ électrique modulant.

A la sortie du cristal de longueur  $L$ , le déphasage  $\Gamma$  entre les deux composantes du champ incident suivant les axes neutres s'écrit :

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

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du champ optique incident.

Si le champ  $E_m$  est modulé, l'onde transmise est également modulée en amplitude et il en résulte deux bandes latérales de fréquence  $\nu_p - \nu_m$  et  $\nu_p + \nu_m$  ;  $\nu_p$  et  $\nu_m$  étant respectivement la fréquence de l'onde porteuse et celle du champ électrique extérieur.

### **B. Définition de la fréquence de la source**

La stabilité à court terme et à long terme de la fréquence d'émission du laser sont des facteurs primordiaux dans les expériences de spectroscopie à haute résolution.

La stabilité à court terme, qui se traduit par des fluctuations rapides de la fréquence d'émission, limite en général la pureté spectrale de la source. Cette dernière peut être de grande qualité pour les lasers à  $\text{CO}_2$ .

La stabilité à long terme, qui se traduit par des fluctuations lentes de la valeur moyenne de la fréquence, est en général moyenne ( $10^{-7}$ ) dans le cas des lasers à  $\text{CO}_2$  et peut être améliorée en asservissant la fréquence d'émission sur une référence très stable constituée en général par une raie moléculaire.

La meilleure définition de fréquence à l'heure actuelle est l'asservissement sur une raie d'absorption saturée puisqu'elle permet d'obtenir une référence étroite en s'affranchissant de l'élargissement dû à l'effet Doppler.

On comprend donc la nécessité de posséder des étalons de fréquence dans le domaine spectral des lasers à  $\text{CO}_2$  pour calibrer la fréquence absolue des spectres haute résolution.

Aucun laser infrarouge ne possède aujourd'hui une exactitude comparable à l'étalon primaire que constitue l'horloge de Césium ( $10^{-13}$  en valeur relative) [Clairon86]. Des grilles de marqueurs de fréquences connues par rapport à cet étalon primaire ont donc été établies dans le domaine à 10  $\mu\text{m}$  [Clairon80], et seules deux grilles sont disponibles dans le domaine

spectral des lasers à  $\text{CO}_2$  :  $\text{CO}_2$  et  $\text{OsO}_4$  [Chardonnet89]. La difficulté pour constituer ces grilles provient du peu de fréquences étalon existantes, en effet, de par la complexité des dispositifs de mesure ; seules deux raies de  $\text{OsO}_4$  ont été comparées à l'horloge de Césium et la connaissance de leur fréquence absolue est à mieux que 100 Hz [Clairon85].

L'asservissement en fréquence d'un laser nécessite donc l'utilisation d'un discriminateur de fréquence convertissant les fluctuations de fréquence en fluctuations d'amplitude qui fournira un signal de correction traité ensuite par la boucle d'asservissement.

Si on choisit d'utiliser une résonance d'absorption saturée comme signal d'erreur, plusieurs molécules peuvent être utilisées. Ces molécules doivent présenter si possible de nombreuses coïncidences de fréquences avec les fréquences d'émission laser susceptibles de fournir des signaux de fort contraste. Les trois principales sont les molécules de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), de tétraoxyde d'osmium ( $\text{OsO}_4$ ) et d'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ), chacune d'elles présentant avantages et inconvénients que nous allons évoquer.

## 1. Choix de la molécule

### a) *Hexafluorure de soufre, tétraoxyde d'osmium*

Les molécules de  $\text{SF}_6$  et de  $\text{OsO}_4$  présentent toutes deux à la fois de nombreuses raies de vibration-rotation en quasi-coïncidence avec les raies laser  $\text{CO}_2$  de la branche 10.6  $\mu\text{m}$  et un fort moment dipolaire de transition (0.437 Debye pour  $\text{SF}_6$  [Kim80] et 0.17 Debye pour  $\text{OsO}_4$  [McDowell78]). Ces propriétés font donc de ces molécules d'excellentes candidates pour servir d'étalon secondaire de fréquence.

Cependant, la molécule de  $\text{SF}_6$  n'est pas à proprement parler un étalon secondaire puisque son spectre présente des structures superfines et hyperfines de largeur très variable (quelques kHz à quelques GHz) dépendant fortement des valeurs des nombres quantiques. Dans ces conditions, il est difficile d'utiliser ce gaz comme réel étalon secondaire de fréquence au sens métrologique ; il nous permet cependant d'évaluer la stabilité de notre laser.

Depuis les premiers asservissements d'un laser à  $\text{CO}_2$  sur une raie de saturation de  $\text{SF}_6$  ou  $\text{OsO}_4$  [Gusev75] dans une cellule externe, l'existence d'une grille de marqueurs de fréquences connues de  $\text{OsO}_4$  [Clairon80, Chardonnet89] et la calibration absolue de la bande

$\nu_3$  de  $\text{SF}_6$  [Clairon80, Acef89] fournissent des références de fréquence de qualité suffisante pour nos expériences de spectroscopie subDoppler.

La molécule de  $\text{OsO}_4$  demandant des précautions d'utilisation dues à sa toxicité ; de ce fait, notre choix s'est porté sur  $\text{SF}_6$  comme molécule de référence. Les fréquences nous servant d'étalon proviennent de mesures effectuées au Laboratoire Primaire du Temps et des Fréquences de Paris [Acef89] en comptant le battement entre un klystron et le battement de deux lasers, l'un étant asservi sur une raie de  $\text{OsO}_4$  de fréquence connue servant de référence, l'autre étant asservi sur la raie de  $\text{SF}_6$  dont la fréquence était à déterminer. La précision de ces fréquences est à mieux que le kHz.

Comme nous l'avons précisé plus haut dans le texte, la molécule de  $\text{SF}_6$  présente un coefficient d'absorption important, ce qui nous permet d'obtenir un fort contraste de dip, ainsi ce discriminateur étroit en fréquence présente un excellent rapport signal sur bruit, ce qui entraîne un accroissement de la stabilité de la fréquence de notre source. En effet, en pratique, c'est le bruit présent dans le signal d'erreur qui impose la limite ultime à l'efficacité de l'asservissement. La qualité de ce type de boucle d'asservissement est donnée par [Salomon84] :

$$\delta f(\text{Hz}) \propto \frac{B}{S} \cdot \Delta\nu \quad (\text{II-3})$$

où  $B$  est le bruit dans la bande passante de la boucle d'asservissement,

$S$  l'amplitude du signal de saturation,

et  $\Delta\nu$  la largeur totale à mi-hauteur de la raie de saturation.

Le principal inconvénient d'utilisation de  $\text{SF}_6$  pour stabiliser le laser à  $\text{CO}_2$  est que son emploi est limité à seulement cinq raies d'émission de la branche P à  $10.6 \mu\text{m}$  parmi les quatre branches d'émission du laser à  $\text{CO}_2$  comportant plus d'une centaine de raies.

Le concept d'asservir le laser à  $\text{CO}_2$  sur la transition sur laquelle il émet paraît donc très intéressant car il élimine la nécessité de trouver de façon fortuite une raie de saturation située dans la plage d'émission du laser.

*b) Dioxyde de carbone*

Pendant longtemps, la détection de pics d'absorption saturée de la molécule de  $\text{CO}_2$  à température ordinaire n'a pas été possible en raison du faible moment dipolaire de transition et de la faible population du niveau de départ. Une technique était alors exploitée : la technique de fluorescence. Freed et Javan [Freed70] ont été les premiers à stabiliser à long terme la fréquence d'un laser à  $\text{CO}_2$  en l'asservissant sur le centre du Lamb-dip détecté en fluorescence à  $4,3 \mu\text{m}$ . L'effet de saturation est détecté en observant le changement d'intensité de l'émission spontanée à  $4,3 \mu\text{m}$  sur la bande  $(001) \rightarrow (000)$  alors que la fréquence du laser est balayée à travers le profil Doppler de la raie d'absorption à  $10,6 \mu\text{m}$  ; on contrôle donc la population du niveau vibrationnel supérieur de la transition. Cette technique nécessite de forts niveaux de pression et de puissance ; parfois la cellule de fluorescence est même située à l'intérieur de la cavité laser. La largeur spectrale du Lamb-dip de fluorescence reste donc relativement élevée (de l'ordre de 1 MHz) et nécessite de ce fait une amplitude importante de modulation. De plus, la durée de vie assez grande (2,5 ms) du niveau excité  $\nu_3$  d'où part la fluorescence limite la fréquence de modulation à des valeurs inférieures à 1 kHz [Azizi93, Freed70].

Pour obtenir un discriminateur en fréquence plus étroit, une autre solution consiste à stabiliser la fréquence du laser sur un pic de résonance de saturation du  $\text{CO}_2$  observé en absorption dans une cellule hors cavité laser, le faisceau laser effectuant un aller-retour dans la cellule. Le problème se posant alors est le faible moment dipolaire de transition de cette molécule (0,03 Debye [Chardonnet89]) associé au faible peuplement des niveaux initiaux situés vers  $1335 \text{ cm}^{-1}$ . On peut pallier la faiblesse de la population en chauffant la cellule contenant le  $\text{CO}_2$  [Rusinek97]. Le contraste des résonances de saturation de  $\text{CO}_2$  devient alors suffisant pour permettre un asservissement "confortable" du laser sur toutes ses raies d'émission aussi bien à  $10,6 \mu\text{m}$  qu'à  $9,6 \mu\text{m}$ . De plus, la finesse de l'élément discriminateur ainsi obtenue (de l'ordre d'une centaine de kHz) entraîne un gain en stabilité qui fait de l'absorption saturée la meilleure méthode actuelle d'asservissement des lasers à  $\text{CO}_2$  dans le cadre d'expériences de spectroscopie subDoppler.

Une grille assez dense de fréquences des transitions de  $\text{CO}_2$  à  $9,6$  et  $10,6 \mu\text{m}$  pouvant être utilisée comme standard de fréquence secondaire nous est fournie par Maki et al.

[Maki94]. Ces fréquences sont données avec une précision meilleure que le kHz pour la majorité d'entre elles.

## 2. Système de stabilisation

La boucle d'asservissement du laser nécessite l'existence d'une tension de correction fournie par le discriminateur, c'est à dire par la résonance de saturation d'une molécule.

### a) boucle d'asservissement

La boucle d'asservissement de la fréquence d'un laser sur une raie de saturation peut être schématiquement divisée en trois parties principales représentées sur la figure II-2.

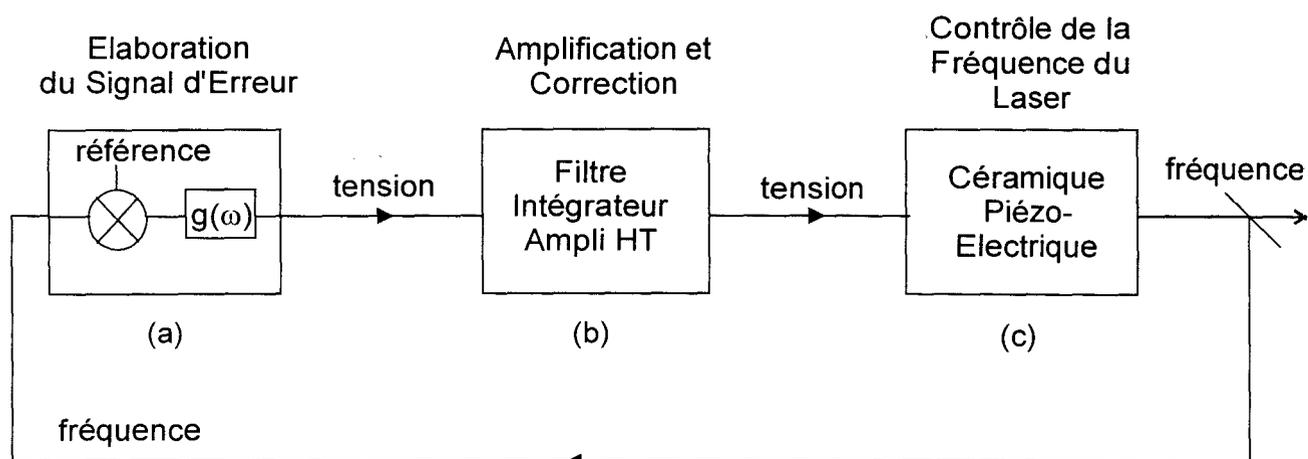


Figure II-2 : Schéma de la boucle d'asservissement en fréquence du laser.

#### (1) Elaboration du signal d'erreur

Dans l'étage d'élaboration du signal d'erreur, la fréquence du laser est comparée à la fréquence moléculaire. La fréquence du laser étant modulée à la fréquence  $f$  (2 kHz ou 5/3 kHz dans notre cas), en démodulant le signal d'absorption saturée à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone ( $\tau = 10$  à 100 ms) à la fréquence  $3f$ , on obtient un signal qui correspond

sensiblement à la dérivée troisième de la résonance de saturation. Le signal obtenu passe donc par zéro lorsque la fréquence du laser est située au centre du dip d'absorption saturée et fournit donc un signal d'erreur pour la boucle d'asservissement car il change de signe de part et d'autre de cette fréquence centrale.

## (2) Amplification et correction

La boucle d'asservissement en fréquence d'un oscillateur sur une référence nécessite à la fois précision et stabilité. En effet, la correction appliquée doit garantir une reproduction la plus fidèle et la plus précise possible de la fréquence d'émission du laser. Mais aussi, le système asservi doit être stable dans le temps ; il ne doit pas osciller puisque ces instabilités provoqueraient le 'débouclage' du laser. Une bonne précision du système nécessite une grande sensibilité de la boucle d'asservissement, or les instabilités dues aux réponses non instantanées de la boucle lors d'un changement de longueur de la cavité sont d'autant plus grandes que cette sensibilité est élevée. Il faut donc chercher un compromis entre les deux exigences contradictoires que sont la stabilité et la précision.

Le diagramme de Bode [Tracé de  $20\log|T(\omega)|$  et  $\arg T(\omega)$  en fonction de la pulsation  $\omega$  ;  $T(\omega)$  étant la fonction de transfert du système en boucle ouverte] permet de visualiser simplement la difficulté d'obtenir ce compromis (figure II-3).

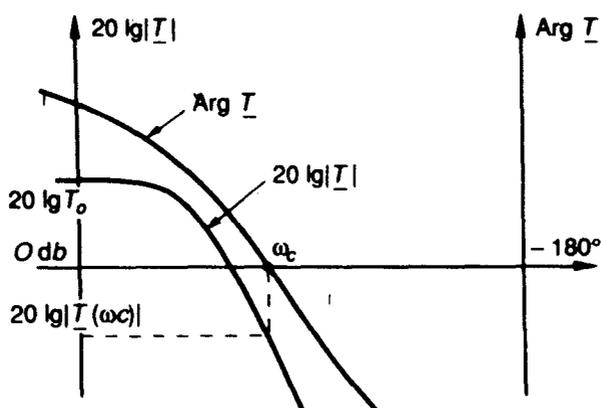


Figure II-3 : diagramme de Bode d'un dispositif de correction extrait de [Manneville90].

Dans un premier temps, nous allons rappeler le critère de stabilité utilisant le diagramme de Bode : la pulsation critique  $\omega_c$  étant définie par  $\arg T(\omega_c) = -180^\circ$ , le système

sera stable si  $20\log|T(\omega_c)|$  est négatif, c'est à dire si, en ce point particulier, le gain est inférieur à 1.

Signalons que la précision du système bouclé sera d'autant meilleure que le gain est élevé pour les faibles pulsations.

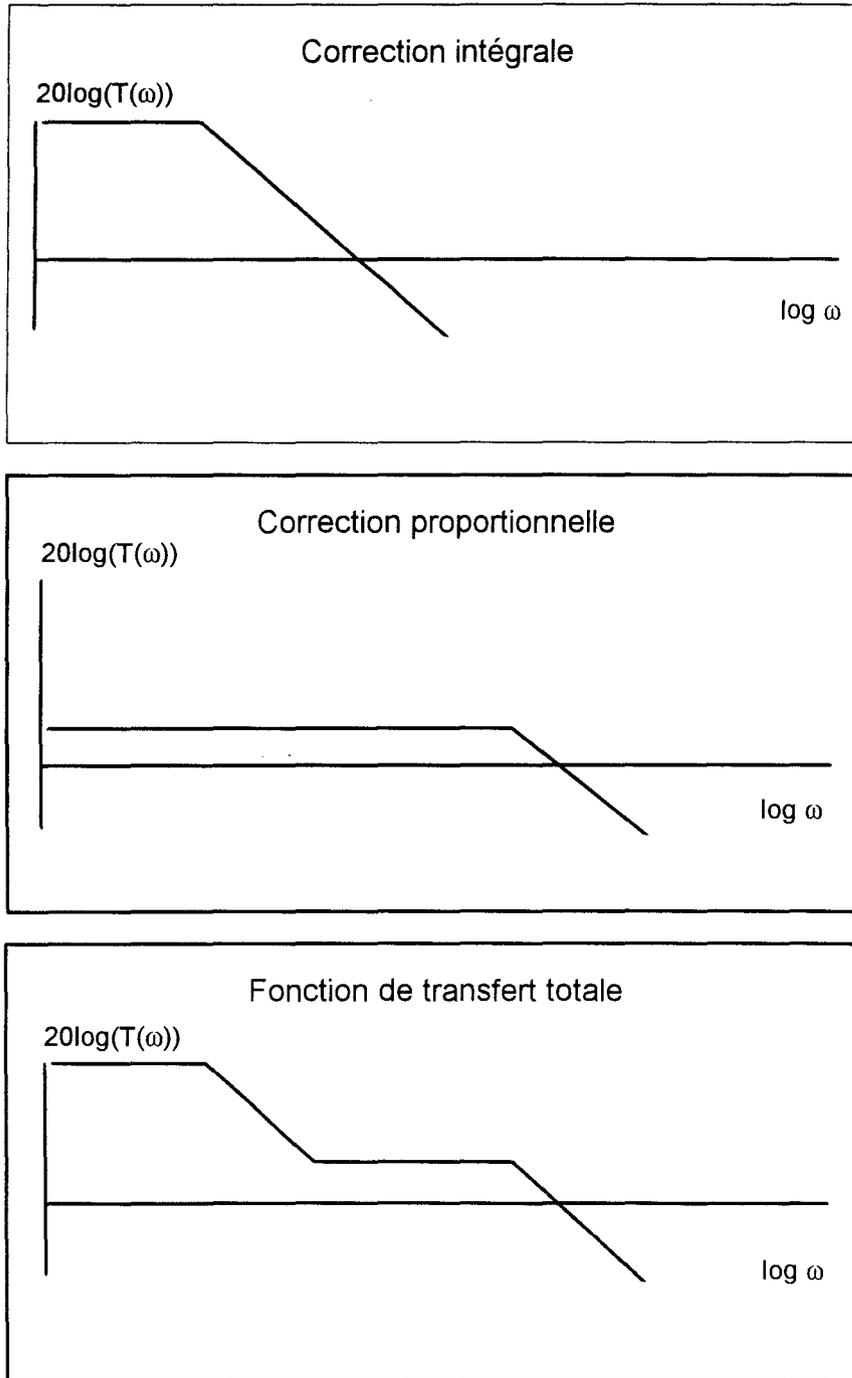


Figure II-4 : Allure des modules de la fonction de transfert du dispositif de correction proportionnelle et intégrale dans le plan de Bode.

Le compromis entre stabilité et précision peut être réalisé en appliquant une correction proportionnelle et intégrale [Manneville90]. Les fonctions de transfert des différents éléments de cet "étage" sont représentées schématiquement sur la figure II-4 (la fonction de transfert totale est égale à la somme des fonctions de transfert correspondant aux corrections proportionnelle et intégrale puisque ces deux voies sont en parallèle).

Le dispositif de correction proportionnelle et intégrale comporte une première voie "proportionnelle" de faible gain ( $G = 0-10$ ) et de bande passante relativement grande ( $\tau = 10-100$  ms) qui permet de corriger les fluctuations rapides de fréquence. La voie "intégrale" de faible bande passante ( $\tau = 10$  à  $20$  s) et de gain élevé ( $G = 0-100$ ) permet de corriger les dérives lentes de fréquence du laser.

Grâce à ce dispositif, plus le gain de la correction intégrale est élevé, plus le système bouclé est précis sans pour autant rendre le système instable contrairement au cas d'une simple correction proportionnelle (figure II-3).

Les différents gains dépendent du rapport signal sur bruit, ils sont ajustés à chaque cas d'espèce à une valeur inférieure au seuil d'oscillation du signal de correction de la boucle d'asservissement.

### (3) Contrôle de la fréquence du laser

La longueur du laser, et donc sa fréquence, est contrôlée par une céramique piézoélectrique agissant sur la longueur de la cavité laser. Cette céramique est alimentée par un amplificateur haute tension, elle permet d'appliquer la modulation la fréquence du laser et des signaux de correction compensant les fluctuations de fréquence du laser.

#### *b) modulation résiduelle de la source*

L'asservissement en fréquence d'un laser nécessite comme nous l'avons évoqué précédemment de moduler sa fréquence afin de pouvoir détecter le signal d'erreur nécessaire à la boucle d'asservissement. Le rapport signal sur bruit du discriminateur sera d'autant plus élevé que l'amplitude de modulation est importante. Or cette modulation induit un élargissement des raies de saturation que l'on souhaite observer. Pour pallier cet inconvénient,

il faut pouvoir disposer de deux faisceaux laser, l'un servant à asservir la fréquence du laser qui peut être modulé fortement, et un autre servant à détecter les résonances de saturation des molécules étudiées pour lequel la modulation est appliquée de façon indépendante. Plusieurs techniques peuvent être employées : l'utilisation d'un spectromètre comportant deux lasers ou l'utilisation d'un seul laser et de miroirs vibrants ou de modulateurs électro-optiques ou acousto-optiques pour appliquer la modulation sur la voie référence seule.

### (1) Deux lasers

Dès 1968, J.L. Hall [Hall68, Barger69] introduit l'idée d'un spectromètre utilisant deux lasers : le premier appelé laser de référence est asservi sur un pic de saturation d'une transition moléculaire et le second est asservi en fréquence sur le premier avec un décalage accordable permettant de sonder une autre transition moléculaire. Cette technique de "frequency offset locking" permet de transférer la stabilité d'un laser sur l'autre sans beaucoup de perte de précision. Ensuite, l'asservissement en fréquence d'un laser sur l'autre a été remplacé par une boucle à verrouillage de phase assurant ainsi une parfaite recopie des qualités spectrales du laser de référence sur le laser accordable, en veillant toutefois à ne pas recopier la modulation portée par le laser de référence.

A titre d'exemple, le premier spectromètre du Laboratoire de Physique des Lasers [Chardonnet89] fonctionnait sur ce principe : le battement entre un laser à CO<sub>2</sub> conventionnel de plus grande stabilité à long terme possible asservi sur une raie de SF<sub>6</sub> ou OsO<sub>4</sub> et un laser guide d'onde accordable était comparé en phase à une source radiofréquence, le balayage de la fréquence de cette source permet alors l'accord de la fréquence du laser guide d'onde.

Dans cette technique, c'est le laser de référence qui porte la modulation permettant l'asservissement sur une résonance de saturation. La pureté spectrale du laser servant aux expériences de spectroscopie est donc excellente et n'est plus entachée d'aucune modulation car leur boucle de phase particulière ne transférait pas la modulation.

La résolution atteinte au Laboratoire de Physique des Lasers est de 2 à 3 kHz pour une pression de OsO<sub>4</sub> de quelques 10<sup>-5</sup> Torr et une puissance laser de quelques μW [Chardonnet89].

## (2) Un seul laser

L'utilisation de deux lasers peut sembler trop lourde, aussi pour plus de simplicité au niveau du montage expérimental, nous avons choisi de n'employer qu'un seul laser.

Plusieurs équipes ont de même démontré la supériorité d'une modulation externe à la cavité laser pour l'observation de spectres haute résolution en asservissant la fréquence du laser sur une résonance de saturation, l'application de la modulation s'effectue alors sur le faisceau retour dans la cellule de référence par l'intermédiaire d'un miroir vibrant [Nakazawa80, Schupita89].

Une autre solution qui fournit une modulation indépendante en n'utilisant qu'un seul laser consiste à employer un modulateur électro-optique ou acousto-optique. Ces modulateurs permettent en effet de moduler le faisceau laser et d'en décaler sa fréquence.

Ainsi, Ch. Chardonnet et al. [Chardonnet92] ont les premiers, à partir d'un seul laser et de modulateurs acousto-optiques, engendré deux faisceaux, l'un étant utilisé pour asservir le laser sur une transition moléculaire, l'autre pour sonder la même transition dans une cellule différente.

Citons aussi V. Bernard et al. [Bernard97] qui ont réussi à stabiliser un laser à CO<sub>2</sub> grâce à un modulateur électro-optique avec une stabilité de 0.1 Hz et une reproductibilité de 10 Hz sur un temps d'intégration de 100 s. Le laser est ici asservi sur une résonance de saturation de OsO<sub>4</sub> dans une cavité Pérot-Fabry, cette dernière permettant d'accroître fortement le contraste du signal d'absorption.

On constate que grâce à cette technique, les conditions expérimentales dans les deux cellules (asservissement et observation) peuvent être optimisées séparément pour le discriminateur d'une part et la résolution d'autre part.

## III. Etudes antérieures

### A. A l'extérieur du laboratoire

G. Magerl est l'initiateur du spectromètre infrarouge à bandes latérales [Magerl82]. Son spectromètre (figure II-5) est basé sur l'utilisation d'un laser à CO<sub>2</sub> et de modulateurs

massifs électro-optiques d'amplitude en AsGa et en CdTe qui lui permettent à l'aide d'un rayonnement hyperfréquence de délivrer des bandes latérales couvrant un domaine de 23 GHz en trois bandes distinctes entre 12 et 55 GHz de part et d'autre de la fréquence d'émission du laser dont la puissance peut atteindre 2 mW. Le laser à CO<sub>2</sub> est asservi sur la fluorescence à 4,3 μm du CO<sub>2</sub> en utilisant une cellule intra-cavité. Un ensemble d'éléments optiques comprenant des polariseurs et un monochromateur permettent de séparer les différents rayonnements pour ne conserver que la bande latérale 'utile'. Un séparatrice divise ensuite ce faisceau en un faisceau de sonde envoyé dans la cellule contenant le gaz à étudier et un faisceau de référence. Les deux signaux recueillis sont traités par deux amplificateurs à détection synchrone. Les techniques utilisées pour la détection du signal de spectroscopie d'absorption sont soit la modulation Stark soit une double modulation du faisceau.

Ce spectromètre ne dispose alors que d'une résolution Doppler et donne la possibilité d'effectuer des mesures de fréquence absolue avec une incertitude de l'ordre de 6 MHz.

Prenant en compte la puissance de cette technique, d'autres équipes se sont dotées d'un spectromètre à bandes latérales basé sur le principe de celui de Magerl : R. H. Schwendeman et al. [Cho89] dans le Michigan (USA), W. A. Kreiner et al. [Magerl84] à Ulm (Allemagne) et T. Oka et al. [Jörissen89] à Chicago (USA). Nous évoquons ici les principales caractéristiques de ces spectromètres.

La source infrarouge utilisée est un laser à CO<sub>2</sub> asservi sur la fluorescence à 4.3 μm du CO<sub>2</sub>, les bandes latérales sont créées par des modulateurs électro-optiques massifs d'amplitude en CdTe.

La modulation permettant l'asservissement en fréquence du laser s'effectue soit en modulant la longueur du laser par l'intermédiaire d'une céramique piézo-électrique solidaire du miroir de sortie de celui-ci (Schwendeman, Oka), soit en modulant le faisceau retour servant à la stabilisation par l'utilisation d'un miroir vibrant (Kreiner).

L'accordabilité varie suivant les équipes, les rayonnements hyperfréquences utilisés permettent à Schwendeman et al. d'obtenir des bandes latérales entre 8 et 18 GHz de part et d'autre de la fréquence laser, entre 12 et 18 GHz pour Kreiner et al. et pour Oka et al.

Utilisant l'orthogonalité des polarisations de la porteuse et des bandes latérales, et grâce à des éléments optiques tels qu'un polariseur (Schwendeman), ou une fenêtre de Brewster en ZnSe (Kreiner, Oka), la porteuse est envoyée dans la cellule de fluorescence et les bandes latérales dans la cellule contenant le gaz à étudier.

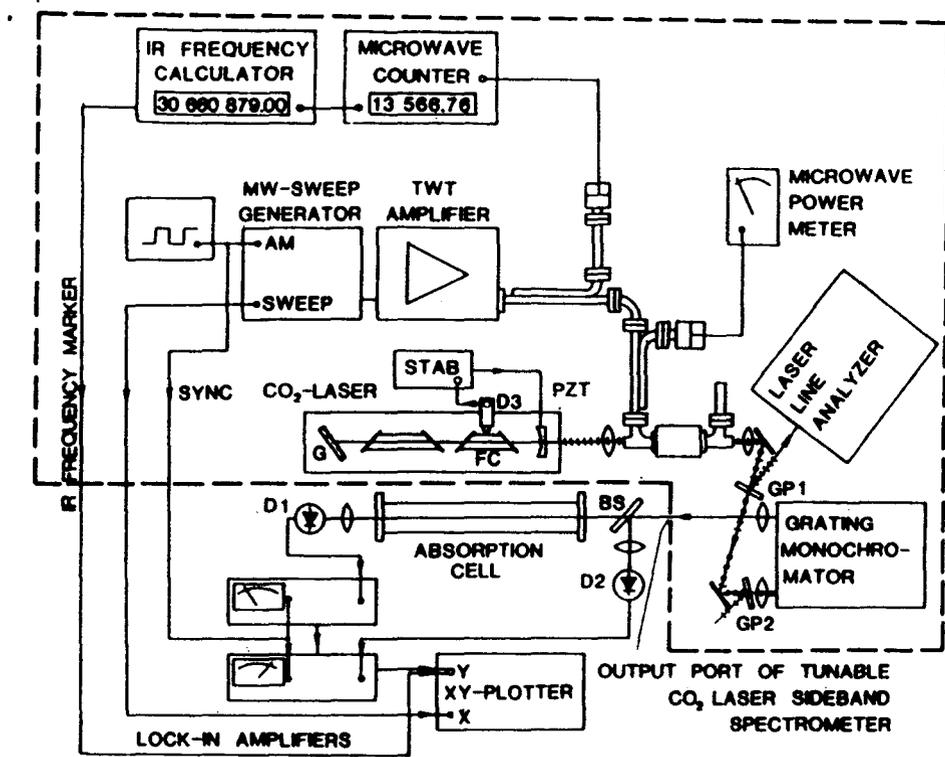


Figure II-5 : Schéma du spectromètre infrarouge à bandes latérales de G. Magerl et al. [Magerl82].

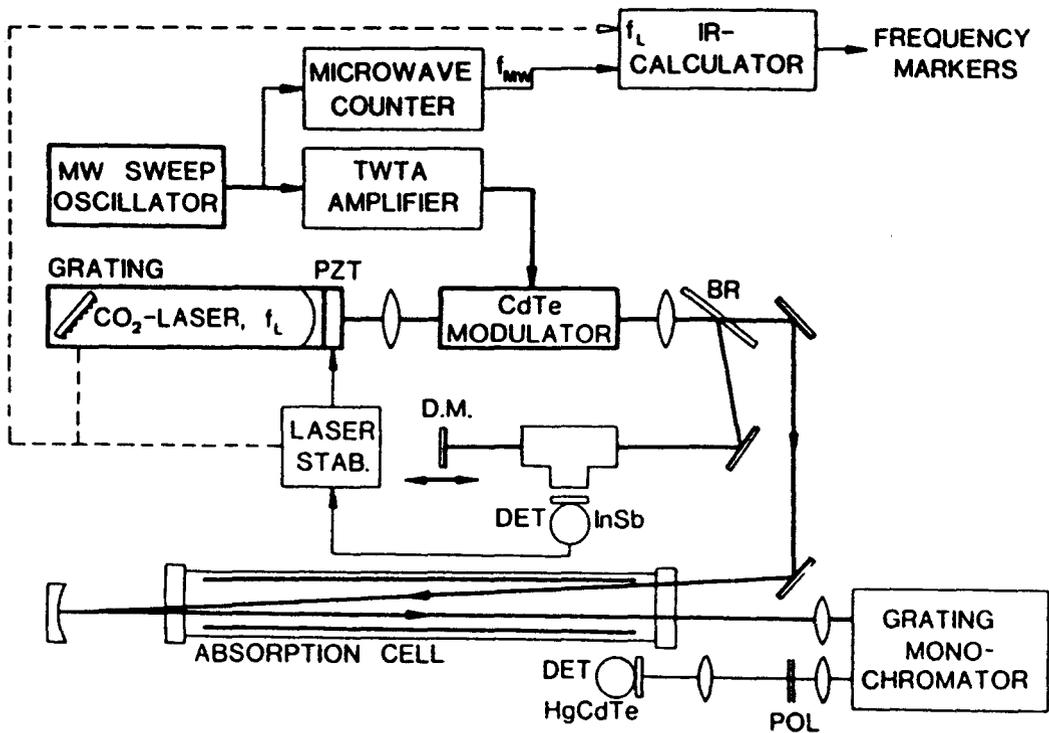


Figure II-6 : Schéma du spectromètre infrarouge subdoppler à bandes latérales de W. A. Kreiner et al. [Magerl84].

Dans le cas du spectromètre de Schwendeman et al., les bandes latérales sont modulées en amplitude (100 %) par une modulation du rayonnement microonde à l'aide d'une diode PIN et la détection du signal de spectroscopie linéaire est effectuée à la même fréquence. Son incertitude de mesure de fréquence est alors comprise entre 2 et 10 MHz.

Afin d'accroître la sensibilité de détection, Kreiner et al. emploient une modulation Stark à une fréquence de quelques kHz suivie d'une détection de phase.

Oka et al. utilisent soit une modulation Stark, soit une modulation de fréquence des bandes latérales pour la détection du signal spectroscopique.

Les spectromètres de Ulm (figure II-6) et de Chicago utilisent la technique d'absorption saturée, ainsi les spectres enregistrés possèdent une résolution subDoppler, la largeur des raies de saturation observées est de l'ordre de 300 kHz et la précision de mesure est d'environ 100 kHz .

P. K. Cheo et al. [Cheo94] possèdent aussi un spectromètre à bandes latérales, mais celui-ci fait appel à une technologie différente, celle de l'optique intégrée. Les bandes latérales (8-18 GHz) sont ici créées par des modulateurs de phase en AsGa, ce qui offre l'avantage de disposer d'une puissance de bande latérale plus importante (10 à 50 mW) qu'avec la technique de Magerl. Toutefois, ce type de modulateur présente deux inconvénients majeurs : le faisceau modulé est émis dans une direction qui dépend de la fréquence du signal appliqué au modulateur et de la stabilité de couplage de ce dernier ; de plus, les bandes latérales et la porteuse ont même polarisation à la sortie du modulateur. Aussi, un résonateur Fabry-Pérot est placé avant la cellule contenant le gaz à étudier de façon à rejeter la porteuse et sélectionner la bande latérale à détecter.

Ce spectromètre possède une résolution limitée Doppler et l'incertitude sur la mesure de fréquence est de l'ordre de 6 MHz.

Enfin, citons le travail de O. Pfister et al. [Pfister93] : un modulateur électro-optique en CdTe ainsi qu'un synthétiseur provenant de notre laboratoire ont été implantés sur le spectromètre de Villetaneuse, ainsi la résolution ultime atteinte avec ces modulateurs a été de 1,46 kHz (HWHM) pour des raies de SiF<sub>4</sub>. La précision de mesure est de 5 kHz, elle peut paraître assez élevée, en effet le synthétiseur n'était pas piloté par du 10 MHz de référence lors de ces mesures. Cependant, avec ce spectromètre, la zone de fréquence à explorer pour l'acquisition d'un spectre ne peut pas être très large, il est donc nécessaire de disposer de prévisions de fréquence de transitions moléculaires très précises.

Dans le tableau II-1, sont résumées les performances des différents spectromètres cités précédemment.

	G. Magerl	W. A. Kreiner	T. Oka	R. H. Schwendeman	P. K. Cheo	Ch. Chardonnet	Ce travail
Accordabilité	12-18 GHz 26-40 GHz 52-55 GHz	12-18 GHz	12-18 GHz	8-18 GHz	8-18 GHz	8-18 GHz	8-18 GHz
Résolution	Doppler	300 kHz	300 kHz	Doppler	6 MHz	1.46 kHz	30 kHz
Incertitude	6 MHz	100 kHz	100 kHz	2-10 MHz	6 MHz	5 kHz	< 10 kHz

Tableau II-1 : Performances (accordabilité, résolution, incertitude de mesure) des spectromètres cités dans le texte.

Ce tableau montre bien que notre spectromètre infrarouge à bandes latérales est l'un des mieux placés pour l'acquisition de spectres de saturation.

Plusieurs équipes ont également développé leur spectromètre infrarouge à bandes latérales dans le but d'effectuer des mesures de double résonance infrarouge. Ainsi, Kreiner et al. [Höhe92, Behrendt92] ont utilisé une technique originale de double modulation permettant d'avoir directement accès aux écarts de fréquence (compris entre 100 kHz et 10 MHz) entre des sous-niveaux Stark M de SiH<sub>4</sub> et SiF<sub>4</sub>.

Schwendeman et al. [Shin91] basent leurs expériences de double résonance infrarouge sur l'utilisation de deux lasers à CO<sub>2</sub> indépendants asservis chacun sur la fluorescence du CO<sub>2</sub>. Le premier laser de fréquence fixe sert de rayonnement de pompe et le second accordable grâce à l'utilisation d'un modulateur électro-optique sert de rayonnement de sonde.

L'utilisation de ces spectromètres dans les expériences de double résonance est cependant 'limitée' car ils ne possèdent pas d'accord de pompe, contrairement à notre spectromètre qui dispose de deux modulateurs électro-optiques permettant à la fois d'accorder le rayonnement de pompe et celui de sonde.

## **B. Au laboratoire**

Les premières expériences de spectroscopie à bandes latérales menées au laboratoire ont mis en évidence la puissance de cette technique permettant d'obtenir une source accordable qui conserve la même pureté spectrale que la source laser par l'observation en résolution Doppler de nombreuses transitions d'états excités de l'Argon et du Néon [Legrand89] et de la bande  $\nu_6$  de la molécule de  $\text{CH}_3\text{Br}$  [Chevalier89b] avec une incertitude sur la mesure de fréquence inférieure à 10 MHz.

Par la suite, cet atout considérable qu'est l'accordabilité a été conjugué à la technique d'absorption saturée pour obtenir des spectres à la résolution subDoppler [Azizi93]. La cellule d'absorption était alors un résonateur Fabry-Pérot, ce qui procurait les avantages de disposer d'un fort contraste d'absorption et de sélectionner très facilement l'une des deux bandes latérales servant à l'observation des spectres.

Cependant, ce dispositif n'est pas simple à utiliser et interdit les excursions de fréquence sur de très larges gammes puisqu'il faut accorder la longueur de la cavité Fabry-Pérot sur le sommet de sa courbe de transmission. Il a donc été remplacé par une cellule d'absorption "classique" permettant d'exploiter plus largement les possibilités d'accord en fréquence du spectromètre [Rusinek97].

Dans la suite, nous allons rappeler les grandes lignes de notre dispositif expérimental (figure II-7) pour pouvoir situer les améliorations mises en place au cours de ce travail.

### 1. La source accordable

La source infrarouge utilisée lors de nos expériences est un laser à  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  à ondes libres et à écoulement de gaz émettant dans la gamme 9-11  $\mu\text{m}$ . Le fonctionnement du laser est décrit dans la thèse d'E. Rusinek [Rusinek97]. Dans ce dispositif, le miroir de couplage de la cavité laser est porté par une céramique piézoélectrique permettant de contrôler la longueur de la cavité et donc la fréquence d'émission du laser.

La polarisation du laser est rectiligne verticale, elle est définie par les fenêtres à incidence de Brewster à l'intérieur de la cavité laser.

En fonctionnement monomode et monoraie, ce laser délivre une puissance comprise entre quelques centaines de mW pour les raies les plus faibles et 1 à 5 W pour les raies les plus intenses.

La largeur spectrale à court terme des raies d'émission est de l'ordre du kHz [Azizi93], ce qui fait de ce laser à CO<sub>2</sub> une source particulièrement adaptée à la spectroscopie subDoppler.

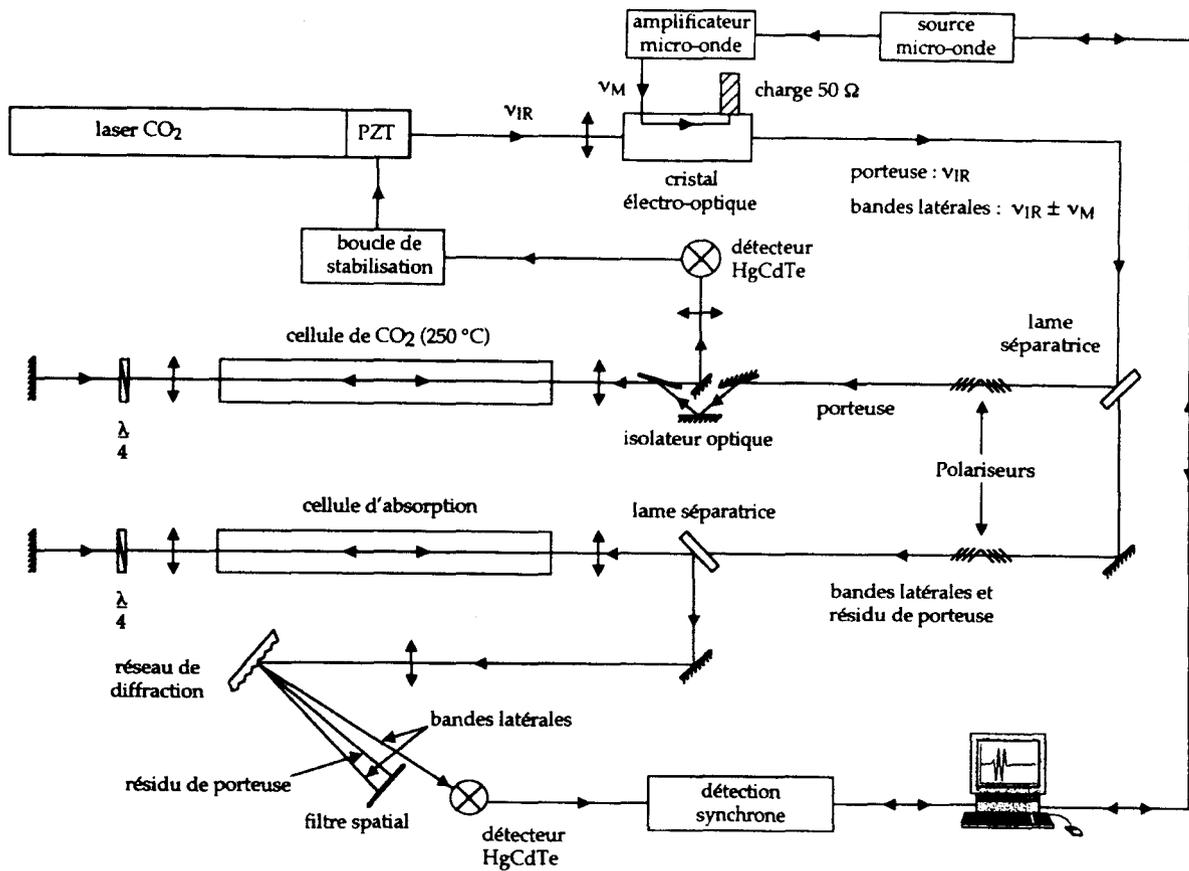


Figure II-7 : Schéma de notre spectromètre infrarouge subDoppler à bandes latérales micro-ondes accordables.

Le faisceau laser est ensuite modulé par un (en saturation) ou deux (en double résonance infrarouge-infrarouge) modulateurs massifs en CdTe de type guide d'onde creux

métallique excités par une source hyperfréquence émettant dans la gamme 8-18 GHz. Ces modulateurs ont été construits suivant le concept développé par Magerl et al [Magerl82].

Les dimensions de ces modulateurs sont imposées par le choix de la fréquence centrale d'accord, la bande passante de modulation et le rendement du modulateur. Elles sont en outre soumises aux caractéristiques optiques du faisceau qui doit impérativement rester confiné dans le barreau sous peine de voir diminuer le rendement mais surtout de dépolariiser le faisceau.

Pour une gamme de fonctionnement du modulateur de 10 GHz centrée sur une fréquence d'accord de 13 GHz, ceci conduit à un barreau long de 40 mm et d'une section de 3×3 mm. Les faces d'entrée et de sortie sont traitées anti-reflet à 10,6  $\mu\text{m}$ .

Ces modulateurs ainsi constitués nous fournissent une puissance de bandes latérales d'environ 300  $\mu\text{W}$  pour une puissance infrarouge incidente de 2 W et une puissance microonde de 15 W.

Le lecteur pourra en trouver une description détaillée dans la thèse de J. M. Chevalier [Chevalier89a].

## 2. Sources micro-ondes

Lors de nos expériences de spectroscopie subDoppler, deux types de source microonde ont été utilisés pour exciter nos modulateurs : un synthétiseur et une source YIG.

Le synthétiseur est un synthétiseur Hewlett Packard de type HP83752A fonctionnant dans la gamme 10 MHz - 20 GHz. L'avantage de cette source est de délivrer un rayonnement d'excellente pureté spectrale ne nécessitant aucun asservissement externe et capable d'effectuer des changements de fréquence très rapides et contrôlés par ordinateur.

Il est donc utilisé en spectroscopie de saturation et comme rayonnement de sonde en double résonance infrarouge-infrarouge.

La source YIG est constituée d'un oscillateur à sphère YIG qui engendre un rayonnement microonde dans l'intervalle de fréquences 8-18 GHz. Sa largeur spectrale de l'ordre de 1 MHz due essentiellement à du bruit de fréquence nécessite un asservissement en phase sur un étalon basse fréquence [Azizi93]. La source YIG étant ainsi asservie, sa contribution à l'incertitude de mesure de fréquence des raies d'absorption devient négligeable.

Elle a été exclusivement utilisée comme rayonnement de pompe au début de nos expériences de double résonance infrarouge-infrarouge et elle a été remplacée sur la fin de nos expériences par un autre synthétiseur HP83752A beaucoup plus facile à utiliser.

### 3. Référence de fréquence absolue

Comme cela a été expliqué au paragraphe A-2, la fréquence du laser est asservie sur une résonance d'absorption saturée. Le dispositif mis en place est représenté sur la figure II-7.

A la sortie du modulateur, une lame séparatrice en ZnSe, placée sous incidence de Brewster entre le modulateur et l'analyseur réfléchit une partie de l'onde porteuse vers la cellule de référence et transmet la quasi-totalité des bandes latérales vers la cellule d'absorption. La cellule de référence est constituée d'un tube en acier inoxydable de longueur 1,2 m et de diamètre 4 cm. Le faisceau est focalisé sur le miroir de renvoi avec un diamètre de 2 mm environ. Pour obtenir le meilleur recouvrement possible des ondes aller et retour dans la cellule, deux diaphragmes sont placés à chaque extrémité de la cellule ; leur diamètre d'ouverture est adapté à la taille des faisceaux.

La puissance du rayonnement laser ajustée à l'aide d'un polariseur étant relativement élevée pour permettre la détection des signaux de saturation du CO<sub>2</sub> (quelques mW), des réflexions parasites sur la cellule de référence font apparaître un phénomène d'ondes stationnaires optiques sur cette voie. A cause de la modulation de fréquence du laser, elles jouent le rôle de discriminateur au même titre que la raie d'absorption. Au signal d'erreur, se superpose donc un signal parasite évoluant lentement dans le temps. Ce signal parasite affecte considérablement la stabilité à moyen et long terme du laser asservi. Pour minimiser ces réflexions, le faisceau retour est découplé à l'aide d'un isolateur optique constitué d'un polariseur associé à une lame quart d'onde.

Dans la cellule de référence, un écoulement lent est effectué de façon à conserver une pression constante de l'ordre de 10 mT et une pureté de gaz adéquate.

La cellule contenant du CO<sub>2</sub> est portée à une température de 250°C pour obtenir un contraste des résonances de saturation du CO<sub>2</sub> relativement important ( $10^4$ ) et un rapport signal sur bruit confortable (>100 pour  $t = 100$  ms) puisque les transitions de CO<sub>2</sub> permettant l'asservissement du laser sont des transitions de bande chaude. Dans le cas de

l'asservissement sur des résonances de saturation de SF<sub>6</sub>, la cellule reste à température ambiante puisque les transitions mises en jeu sont alors des transitions de bande froide.

La largeur crête à crête des signaux détectés à l'harmonique trois est de l'ordre de 200 kHz.

Le faisceau retour est focalisé sur un détecteur de type photodiode HgCdTe fourni par la SAT refroidi à l'azote liquide (77 K) et associé à un convertisseur courant-tension à très bas bruit. Ce type de détecteur possède une bande passante de plusieurs MHz et une très bonne détectivité ( $D^* = 4 \cdot 10^{10} \text{ cm W}^{-1} \text{ Hz}^{1/2}$ ).

Le dispositif électronique d'asservissement en fréquence est celui décrit au paragraphe II B 2 b. La précision de nos mesures, essentiellement limitée par la reproductibilité de la fréquence du laser, est alors meilleure que 10 kHz [Rusinek97].

#### 4. Dispositif d'absorption

Plusieurs types de cellule d'absorption ont été utilisés en fonction des études réalisées : une cellule 'courte', un résonateur Fabry-Pérot, et une cellule 'longue', cette dernière sera décrite ultérieurement. Pour la majorité des gaz étudiés (OCS, CDF<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>), le dispositif d'absorption comportait la cellule 'courte' car elle est beaucoup plus facile d'utilisation. En effet, nous pouvions ainsi accéder à une large gamme de fréquences, contrairement au Fabry-Pérot dont les excursions en fréquence sont limitées par sa courbe de résonance. Toutefois, l'un des avantages de ce dernier est d'augmenter la densité de puissance infrarouge à laquelle est soumis le gaz absorbant et de pouvoir disposer d'un contraste d'absorption important. Ceci favorise donc l'étude de molécules présentant un faible coefficient d'absorption, c'est pourquoi nous avons utilisé le résonateur Fabry-Pérot pour l'obtention des spectres de saturation de la molécule d'hydrazine (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

##### a) Cellule courte

Comme on peut le voir sur le schéma du dispositif expérimental (figure II-7), une première lame de ZnSe transmet une partie de l'onde porteuse vers la cellule de référence et la quasi totalité des bandes latérales et un résidu de porteuse vers la cellule d'absorption.

Une deuxième lame séparatrice en ZnSe dont une face est traitée par un revêtement diélectrique permet de réfléchir 98 % du faisceau polarisé perpendiculairement au plan d'incidence et de transmettre également 98 % du faisceau polarisé parallèlement au plan d'incidence. Le faisceau incident de bandes latérales polarisées parallèlement au plan d'incidence est donc intégralement transmis à la cellule d'absorption tandis que le faisceau retour, dont la direction de polarisation a tourné de 90 ° lors d'un double passage à travers une lame quart d'onde, est presque intégralement réfléchi vers le détecteur. Cette lame permet ainsi de disposer d'une puissance de bande latérale optimale et d'éliminer la porteuse résiduelle dont la polarisation est orthogonale à celle des bandes latérales.

La cellule est de même type que la cellule de référence, sa longueur est de 70 cm et son diamètre de 4 cm. Le faisceau est focalisé en son centre avec un diamètre de 1 mm.

Pour permettre un meilleur recouvrement des faisceaux, on utilise un dispositif en 'œil de chat' analogue à celui de la voie référence.

Un des inconvénients de ce dispositif est qu'il ne permet pas la sélection d'un des rayonnements arrivant sur le détecteur, la séparation des bandes latérales et de la porteuse est ici basée sur l'utilisation d'un monochromateur et d'un filtre spatial [Rusinek97]. La sélection d'une des bandes latérales étant effectuée, le faisceau est focalisé sur un détecteur de même type que celui utilisé pour la voie référence.

### *b) Résonateur Fabry-Pérot*

Une description détaillée du résonateur Fabry-Pérot utilisé lors de nos expériences est donnée dans la thèse de M. Azizi [Azizi93]. Nous en rappelons ici les principales caractéristiques dans le tableau II-2.

La puissance à l'intérieur de la cavité étant définie par  $P_{\text{int}} = \frac{2F}{\pi} P_{\text{inc}}$ , le gain en puissance est de l'ordre de 100, ce qui devient suffisant pour observer les spectres de saturation de molécules présentant un faible coefficient d'absorption.

	Expression théorique	Ordre de grandeur
Intervalle spectral libre	$\Delta\nu_L = \frac{c}{2nL}$ n : indice du milieu L : longueur de la cavité	500 MHz
Largeur totale à mi-hauteur de résonance	$\Delta\nu = \frac{c}{2L} \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\pi \sqrt{R_1 R_2}}$ R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> : coefficient de réflexion en intensité des deux miroirs	5 MHz
Finesse des franges	$F = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu}$	100
Longueur équivalente d'absorbant	$L_{\text{éq}} = \frac{2FL}{\pi}$	16 m

Tableau II-2 : Principales caractéristiques de notre résonateur Fabry-Pérot.

Un des autres avantages du résonateur Fabry-Pérot est de pouvoir sélectionner une des deux bandes latérales en jouant sur l'accord de la cavité. L'observation des résonances de saturation s'effectue en accordant le Fabry-Pérot sur la fréquence de la transition moléculaire ; toutefois, la largeur de la courbe de résonance n'étant que de 5 MHz, on est amené à asservir la longueur de la cavité résonante sur le sommet de sa courbe de transmission de façon à obtenir un accord simultané de la fréquence du Fabry-Pérot et de la fréquence de l'onde optique excitatrice. Le faisceau utilisé est le faisceau réfléchi par le résonateur dont le niveau de puissance détecté est plus faible qu'en transmission mais qui se révèle suffisant pour l'asservissement de la longueur du résonateur. Ce dispositif d'asservissement est décrit dans la thèse de M. Azizi [Azizi93].

Expérimentalement, l'accord simultané entre la longueur du résonateur et la fréquence micro-onde n'est réalisé que sur quelques dizaines de MHz. Sur cette gamme de fréquence, le coefficient de transmission de la cavité optique reste constant et maximal lors du balayage de la fréquence micro-onde dans la mesure où les pertes par diffraction du résonateur restent faibles.

Le signal transmis par le Fabry-Pérot est détecté par un détecteur en HgCdTe. Il est utilisé pour l'observation des signaux d'absorption saturée.

### 5. Détection du signal d'absorption

Le signal d'absorption est obtenu en observant à l'aide du détecteur les variations de puissance en fonction de la fréquence d'une bande latérale infrarouge. Pour cela, le balayage de la fréquence micro-onde du signal délivré par le synthétiseur est effectué pas par pas et les changements de fréquence sont déclenchés par un signal externe issu d'un microordinateur de type PC. Grâce à ce balayage, la fréquence du rayonnement micro-onde est connue à chaque pas.

Le signal électrique délivré par le détecteur associé à un convertisseur courant-tension à très bas bruit est traité par un amplificateur à détection synchrone qui permet de le démoduler à la fréquence triple de la fréquence de modulation. Le signal obtenu pour un faible indice de modulation est donc la dérivée troisième du signal d'absorption ; cette technique offre l'avantage d'obtenir un contraste important des raies d'absorption saturée et de s'affranchir des variations lentes de ligne de base. Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué, l'utilisation d'une modulation de fréquence de la source entraîne un élargissement des raies. Dans un premier temps, il s'est avéré nécessaire de réaliser un compromis entre l'élargissement par modulation et le rapport signal sur bruit des signaux en jouant sur l'amplitude de modulation. Cependant, ce compromis ne permettait pas d'obtenir une résolution satisfaisante (la limite se situe à environ 150 kHz), la solution de créer une modulation sur la 'voie' référence de façon indépendante a donc été adoptée. Ce dispositif sera détaillé par la suite dans ce chapitre.

### 6. Acquisition et traitement des données

Nous disposons de deux programmes informatiques développés sous Labview par E. Rusinek [Rusinek97], l'un effectuant le balayage en fréquence de la source micro-onde et l'acquisition du signal, l'autre permettant le traitement des spectres enregistrés.

Le programme d'acquisition du signal nécessite l'entrée de divers paramètres tels les fréquences de départ et d'arrivée de la zone à explorer (en général quelques MHz), le pas d'avance en fréquence (de 1 à 20 kHz) et le nombre d'échantillons à acquérir et à moyenner à chaque pas de fréquence (entre 100 et 5000). Une option permet également d'ajuster le niveau de puissance de sortie du synthétiseur. Ces paramètres sont choisis pour chaque enregistrement en fonction des prévisions de transitions moléculaires disponibles et de l'intensité prévisible des signaux de saturation à observer.

Les fichiers enregistrés sont ensuite traités manuellement ou numériquement à l'aide d'un second programme. La détermination de fréquence manuelle s'effectue à l'aide de deux curseurs qui donnent accès à la valeur de la fréquence micro-onde et à la largeur crête à crête des raies. La mesure des fréquences de raie peut être facilitée par un lissage [Rusinek97].

La procédure de détermination numérique des fréquences de transition consiste à calculer la dérivée du spectre, puis à fixer un niveau de seuil d'amplitude pour isoler du bruit les raies dérivées et enfin à calculer la moyenne des fréquences des points correspondants à différents niveaux de l'amplitude du signal (technique des médianes).

## **IV. Amélioration et évaluation des performances**

### ***A. Augmentation de la résolution***

L'accordabilité et la possibilité de mesure de fréquence absolue font de notre spectromètre un outil performant dans l'observation de spectres de saturation de molécules. Toutefois, l'analyse de certains spectres et la détermination de paramètres moléculaires nécessitent de résoudre des structures moléculaires et donc d'accroître la résolution de notre dispositif expérimental.

Nous avons vu dans ce qui précède les différentes causes d'élargissement des raies de saturation, à savoir principalement la saturation, la pression, le temps de transit et la modulation. Aussi, pour augmenter la résolution de notre spectromètre, nous avons procédé à certaines modifications du dispositif expérimental tel qu'il est décrit dans la thèse d'E. Rusinek [Rusinek97] : nous avons mis en place une modulation indépendante de la voie

'référence', élargi le faisceau dans la cellule d'absorption et introduit une cellule d'absorption plus longue. Ces modifications vont être décrites en détail dans les paragraphes suivants.

### 1. Description du montage de modulation indépendante de la voie référence

#### *a) Position du problème*

Pour permettre une modulation indépendante de la voie 'référence' servant à l'asservissement en longueur du laser à CO<sub>2</sub>, le choix a été fait d'utiliser un modulateur électro-optique d'amplitude placé entre le polariseur et l'isolateur optique sur la voie référence. Ce modulateur permet ainsi de moduler en fréquence le rayonnement de porteuse et donc de fournir un signal d'erreur exploité par la boucle d'asservissement.

Rappelons que la spectroscopie de saturation peut être simplement comprise à l'aide du modèle du 'Hole Burning' (chapitre I) : un rayonnement laser aller va creuser un trou dans le profil des vitesses du niveau inférieur de la transition considérée et un rayonnement retour va sonder la perturbation créée par le rayonnement aller. Notre configuration permet de disposer de trois rayonnements de fréquences différentes : le rayonnement de porteuse de fréquence  $\nu_p$  et les deux rayonnements de bande latérale de fréquence  $\nu_p - \nu_{RF}$  et  $\nu_p + \nu_{RF}$ . Ainsi, selon les rayonnements qui vont interagir, on peut observer les cinq signaux de saturation schématiquement représentés sur la figure II-8 si la porteuse n'est pas totalement atténuée.

La composante centrale ( $\nu_p$ ) correspond à l'interaction d'un faisceau de sonde et d'un faisceau de pompe de même fréquence  $\nu_p$ . Les composantes situées à  $\nu_p \pm \nu_{RF}$  correspondent à l'interaction d'un faisceau de sonde et d'un faisceau de pompe de même fréquence  $\nu_p \pm \nu_{RF}$ . Les composantes situées à  $\nu_p \pm \nu_{RF}/2$  correspondent à l'interaction d'un faisceau de pompe de fréquence  $\nu_p \pm \nu_{RF}$  et d'un faisceau de sonde de fréquence  $\nu_p$  ou d'un faisceau de pompe de fréquence  $\nu_p$  et d'un faisceau de sonde de fréquence  $\nu_p \pm \nu_{RF}$ .

Si la porteuse est totalement atténuée, seules les deux composantes extrêmes ( $\nu_p \pm \nu_{RF}$ ) sont observées.

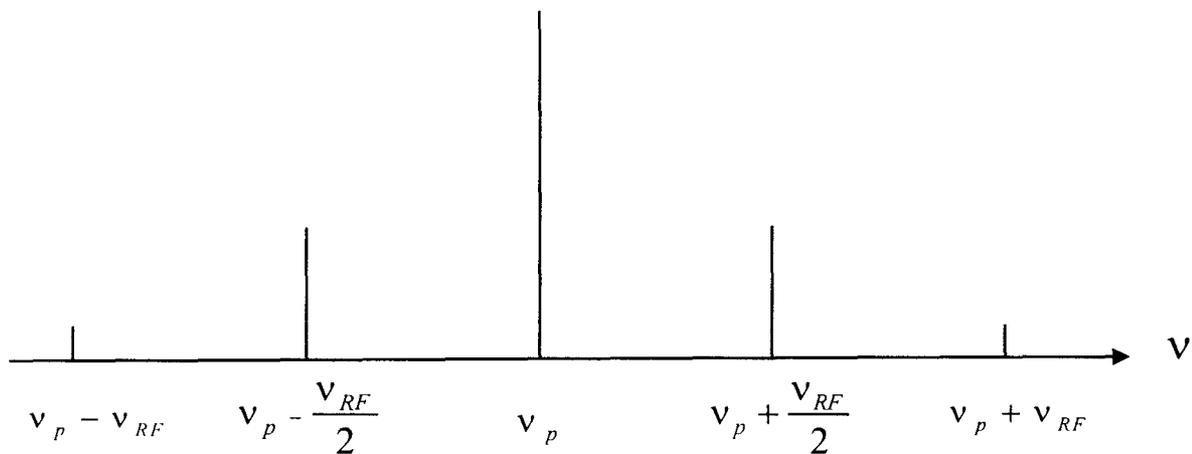


Figure II-8 : Schéma des signaux de saturation observés sur la voie 'référence'.

L'étude de faisabilité de ce dispositif de modulation indépendante de la voie 'référence' a été effectuée en utilisant une fréquence de modulation autour de 30 MHz car le montage nécessite l'utilisation d'un amplificateur et nous avons à notre disposition un amplificateur fonctionnant dans cette gamme de fréquence. Cependant, à cette fréquence, l'asservissement du laser ne peut s'effectuer que sur une des composantes situées à  $\nu_p \pm \nu_{RF}/2$ , en effet, les composantes situées à  $\nu_p \pm \nu_{RF}$  se trouvent trop loin du centre de la raie d'émission laser à la limite du profil d'émission du laser, ce qui n'est certainement pas souhaitable pour obtenir une bonne stabilité.

A terme, l'objectif est de pouvoir asservir la fréquence du laser en modulant indépendamment la voie 'référence' sur un signal de saturation correspondant à l'interaction d'un faisceau de sonde et d'un faisceau de pompe de même fréquence  $\nu_p \pm \nu_{RF}$ . A cet effet, un deuxième montage électronique a été élaboré de façon à pouvoir créer des bandes latérales décalées d'environ 10 MHz du rayonnement de porteuse. Ainsi, les signaux de saturation observés ne sont pas trop éloignés du centre de la raie d'émission laser et on dispose de suffisamment de puissance pour l'asservissement du laser sur un de ces signaux. Ce nouveau dispositif étant en cours d'évaluation, nous détaillerons ici le montage électronique permettant une modulation à une fréquence de 30 MHz, puis nous aborderons les niveaux de puissance disponible à l'aide du deuxième montage.

En premier lieu, l'insertion de ce modulateur a nécessité certaines modifications de notre dispositif expérimental (figure II-9) que nous décrivons par la suite.

b) Description du montage optique

Ce modulateur est placé après un polariseur permettant au faisceau infrarouge d'arriver avec une polarisation verticale. Après la traversée du modulateur, le faisceau se compose du rayonnement de porteuse polarisé verticalement et de deux bandes latérales polarisées horizontalement. Ces rayonnements sont envoyés sur une lame demi-onde qui permet de tourner leur polarisation de  $90^\circ$  avant d'arriver sur l'isolateur optique. Ce dernier transmettant la quasi-totalité du faisceau en polarisation verticale, ce sont bien les bandes latérales qui seront transmises dans la cellule de référence. Cette lame demi-onde nous permet également d'ajuster le niveau du rayonnement de porteuse dans la cellule de référence, ce point sera abordé par la suite.

Le reste du dispositif expérimental concernant le montage optique de la voie référence est conservé identique à ce qu'il était précédemment.

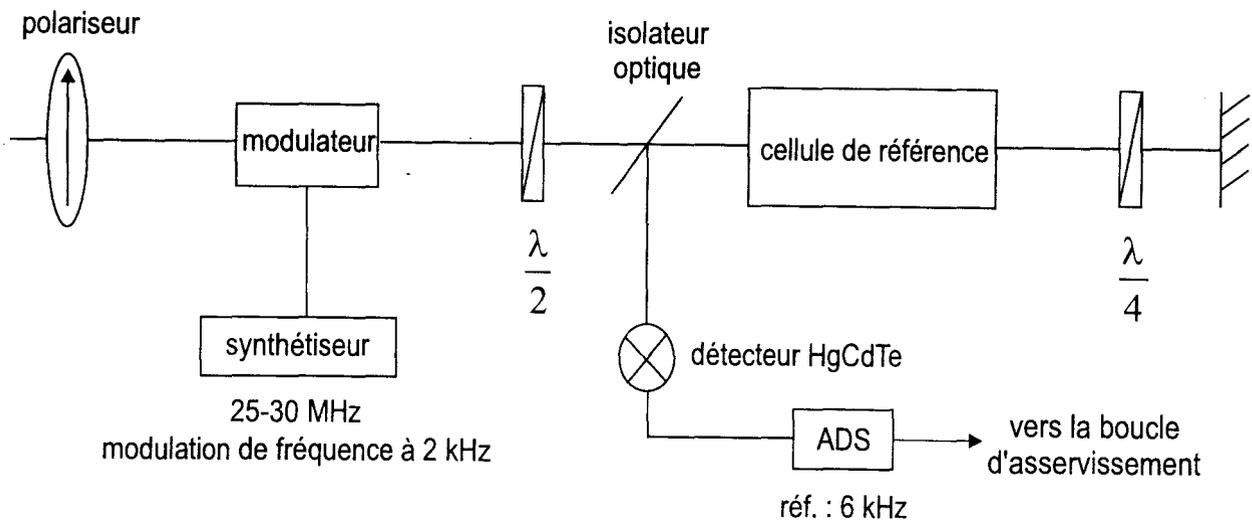


Figure II-9 : Schéma de la nouvelle voie 'référence' de notre spectromètre.

c) Description du montage électronique

La source radiofréquence qui sert à exciter le modulateur électro-optique est un synthétiseur Philips PM5193 qui délivre un signal de fréquence d'excellente pureté spectrale entre 0,1 MHz et 50 MHz et de puissance maximale de 23 dBm soit 200 mW.

Cette puissance étant insuffisante pour transférer suffisamment de puissance sur les bandes latérales, le modulateur, constituant du point de vue électronique une capacité d'environ 15 pF, est introduit dans un circuit résonant de type RLC (figure II-10) de façon à augmenter la valeur de la tension à ses bornes.

La condition de résonance du circuit RLC ( $LC\omega_0^2 = 1$ ) nous a permis d'adapter les différents composants pour obtenir une fréquence de résonance comprise entre 25 et 30 MHz.

Le coefficient de surtension  $Q$  et la bande passante  $\Delta f$  du circuit RLC sont liés par la relation :  $Q = \frac{f_0}{\Delta f}$ . Il s'agit donc d'essayer de trouver un compromis puisque notre circuit doit à la fois disposer d'un grand coefficient de surtension et d'une large bande passante.

Ce dispositif comprenant un circuit résonant ( $Q \approx 100$ ,  $\Delta f \approx 200$  kHz) associé à la source radiofréquence s'est avéré suffisant pour démontrer la faisabilité d'une telle modulation indépendante de la voie 'référence' même si les niveaux de puissance de bandes latérales disponibles étaient faibles.

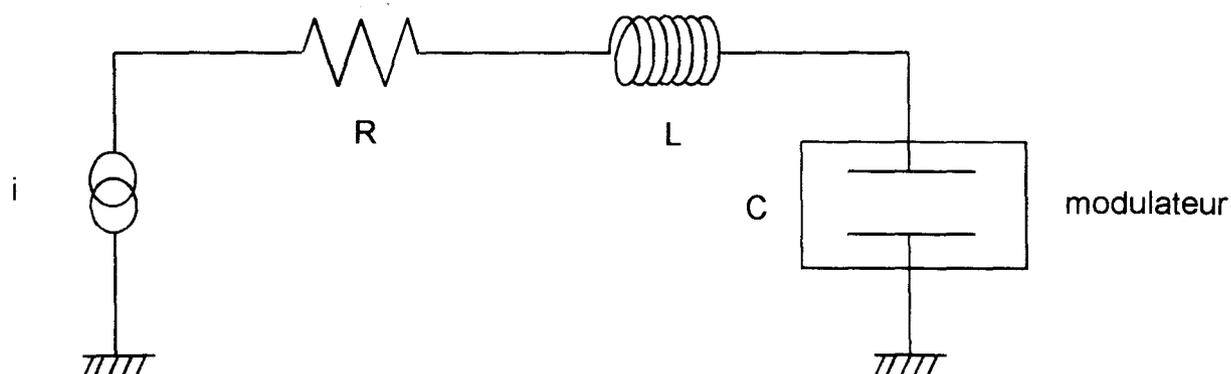


Figure II-10 : Circuit RLC associé au modulateur.

La détection des signaux de saturation servant à l'asservissement en fréquence du laser à CO<sub>2</sub> s'effectue en modulant la fréquence de la source radiofréquence à une fréquence de 2 kHz et en démodulant le signal obtenu sur le détecteur à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone à la fréquence 6 kHz. La dérivée troisième du signal ainsi obtenue fournit un signal d'erreur traité par la boucle d'asservissement du laser.

Compte tenu du faible niveau de puissance qui est transférée sur les bandes latérales, nous avons été contraints de ne pas atténuer totalement le rayonnement de porteuse dans la cellule de référence et d'utiliser le signal de saturation correspondant à l'interaction d'un faisceau de pompe de fréquence  $\nu_p$  et d'un faisceau de sonde de fréquence  $\nu_p \pm \nu_{RF}$  (ou inversement pour asservir en fréquence le laser. Ce procédé permet d'obtenir assez de puissance de bande latérale et donc un signal suffisant pour stabiliser le laser. Il nécessite cependant de prendre des précautions, car si la puissance de porteuse est trop importante, on constate que les signaux observés présentent une forme plus ou moins dispersive ne garantissant pas une parfaite définition de leur fréquence.

De plus, le  $\text{CO}_2$  ne disposant que d'un faible coefficient d'absorption, nous nous sommes pour l'instant limités à l'utilisation de la molécule de  $\text{SF}_6$  comme gaz de 'référence' dans nos expériences de spectroscopie. L'utilisation de ce dispositif est donc restreinte, pour l'instant, aux quelques raies du laser à  $\text{CO}_2$  présentant des quasi-coïncidences avec les transitions d'absorption moléculaires de la molécule de  $\text{SF}_6$ .

L'utilisation de ce gaz de référence peut présenter quelques inconvénients, par exemple sur la raie 10P16 du laser à  $\text{CO}_2$ , les résonances de saturation dues à la molécule de  $\text{SF}_6$  sont nombreuses (figure II-11) et il est nécessaire de vérifier de façon soignée la raie de référence sur laquelle le laser est stabilisé. Sur la figure II-11, ne sont considérées que les composantes correspondant à l'absorption d'un photon de porteuse et d'un photon de bande latérale ; la fréquence RF est choisie égale à 30 MHz. Sur la dernière ligne, sont superposées les composantes qui sont bien sûr toutes observées lorsqu'on accorde la fréquence du laser.

Un des problèmes subsistant dans ce dispositif est l'asymétrie de la courbe de résonance associée à l'instabilité du circuit RLC. En effet, à chaque asservissement, la fréquence microonde du synthétiseur doit être modifiée de façon à être centrée sur le sommet de la courbe de résonance du circuit RLC sous peine d'observer un décalage non négligeable de la ligne de base sur laquelle est détecté le signal de saturation servant à l'asservissement du laser, ce décalage résulte de l'apparition de modulation d'amplitude dans le circuit.

Le laser étant ainsi asservi en fréquence, les signaux d'absorption de la molécule étudiée sont détectés en appliquant une modulation à une fréquence  $f$  de l'ordre de 5 kHz au synthétiseur 8-18 GHz et en démodulant le signal recueilli sur le détecteur à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone à la fréquence  $2f$  ou  $3f$  suivant les études réalisées.

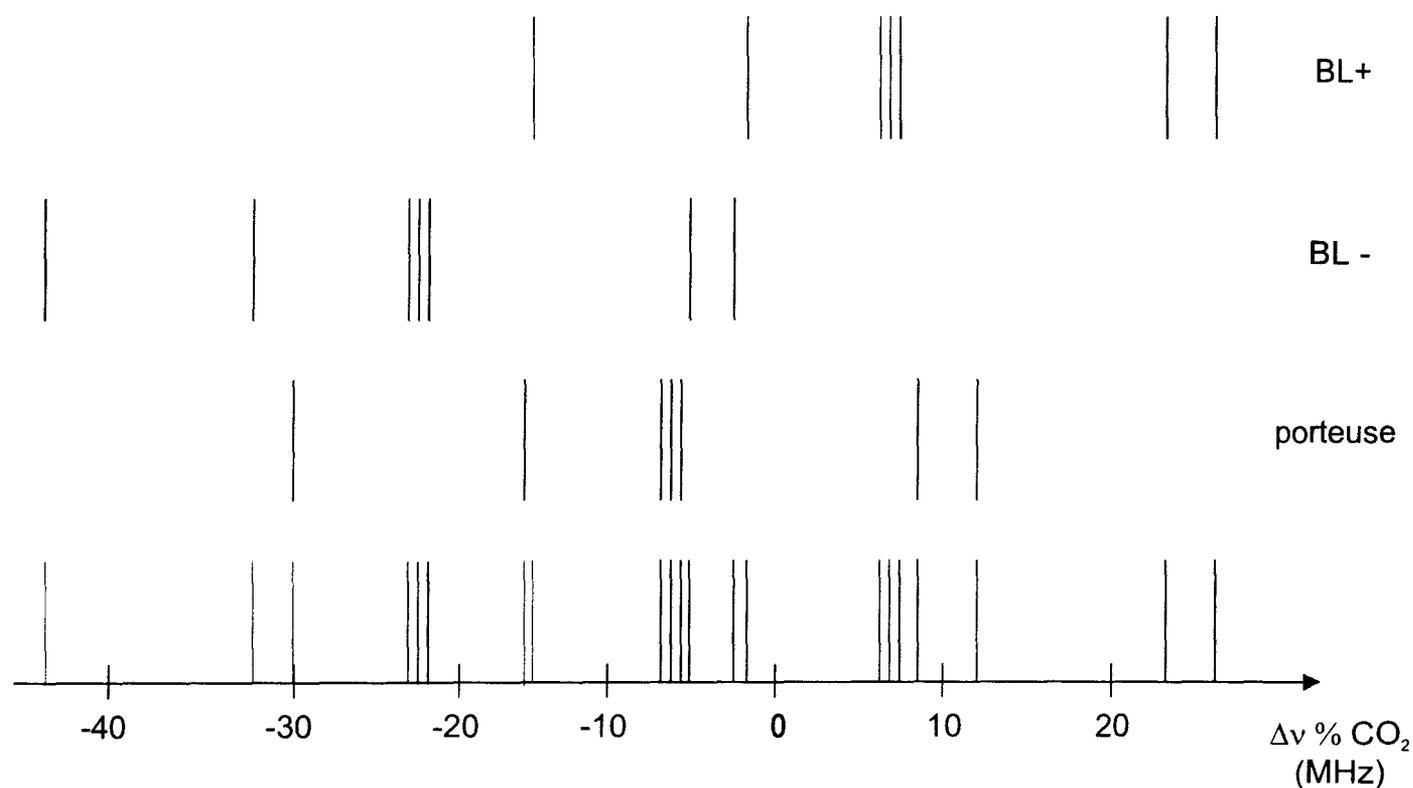


Figure II-11 : Schéma des signaux de saturation observés sur la voie 'référence' sur la raie 10P16 du laser à CO<sub>2</sub> en utilisant SF<sub>6</sub> comme gaz de référence.

La modulation indépendante de la voie 'référence' permet ainsi de diminuer l'amplitude de modulation servant à la détection des bandes latérales 8-18 GHz et donc d'augmenter la résolution du spectromètre sans détériorer la qualité d'asservissement en fréquence du laser. Cette diminution entraîne évidemment une dégradation du rapport signal sur bruit des signaux de saturation observés. Cependant, cet inconvénient peut être pallié en augmentant le nombre de données, donc le temps d'acquisition lors des enregistrements des spectres (ex :  $n = 5000$ , pas  $\leq 1$  kHz).

La faisabilité de la modulation indépendante de la voie 'référence' a donc été démontrée, cependant certains problèmes persistent tels les faibles niveaux de puissance de bande latérale disponibles. Ce dispositif vient d'être modifié [Gérard98] et est en cours d'implantation sur le spectromètre. Notamment, deux amplificateurs ont été installés en série derrière le synthétiseur permettant ainsi de transférer environ 10 % de la puissance de la

porteuse sur les bandes latérales. Ce dispositif fonctionne maintenant avec une fréquence de modulation de 10 MHz, il nécessite une puissance d'alimentation plus importante que le dispositif précédent. En effet, la puissance que doit fournir le générateur qui est associé au circuit RLC est donnée par [Yariv91]:

$$P = (2V_m)^2 \cdot \pi \cdot \Delta\nu \cdot C \quad (\text{II-4})$$

où  $C$  est la capacité associée au modulateur,

$\Delta\nu$  la bande passante du circuit résonant,

Et  $V_m$  l'amplitude de la tension sinusoïdale nécessaire à l'obtention d'une profondeur de modulation fixée.

Ainsi, si on se fixe une bande passante de circuit de 500 kHz, les mesures qui ont été effectuées montrent qu'une amplitude de la tension de modulation de 1000 V permet de transférer 4 % de puissance sur chaque bande latérale et que la puissance RF nécessaire pour exciter le circuit est alors de l'ordre de 60 W, alors qu'elle n'était que de 3 W pour une fréquence de modulation de 30 MHz pour la même bande passante de circuit ( $P \propto 1/\nu^2$ ).

Le calcul de l'efficacité de modulation nous fournit le même ordre de grandeur, ce calcul est effectué pour la configuration donnée par la figure II-1 de ce chapitre.

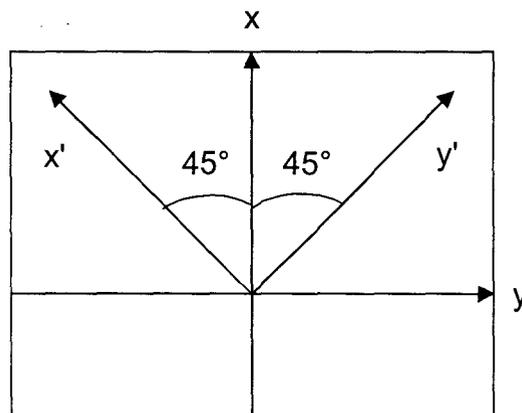


Figure II-12 : Vue de la face d'entrée du modulateur.

Le champ électrique de l'onde incidente est parallèle à l'axe  $x$  sur la face d'entrée du cristal (figure II-12), il peut donc être décomposé en deux composantes suivant les axes rapide et lent  $x'$  et  $y'$  tel que :

$$\begin{aligned} e'_x &= A \cos \omega t \\ e'_y &= A \cos \omega t \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

A la sortie du cristal, si celui-ci est soumis à un champ modulant, le déphasage  $\Gamma$  entre les deux composantes suivant les axes  $x'$  et  $y'$  est [Yariv91] :

$$\Gamma = \Gamma_m \sin \omega_m t \quad (\text{II-6})$$

où  $\omega_m$  est la pulsation du champ modulant, et  $\Gamma_m = \pi \frac{V_m}{V_\pi}$ ,

où  $V_m$  est l'amplitude de modulation, et  $V_\pi$  est la tension demi-onde.

L'intensité transmise sur chaque bande latérale est  $I_t = 2A^2 J_1^2(\Gamma_m)$ .

L'intensité incidente étant donnée par  $I_i = 2A^2$ , alors l'efficacité de modulation, c'est-à-dire le rapport  $\frac{I_t}{I_i}$ , est égale à  $J_1^2(\Gamma_m)$ .

Dans notre cas,  $V_\pi \approx 4500$  V et  $V_m \approx 1000$  V, donc l'efficacité de modulation est de l'ordre de 3 %.

Le but est à terme de pouvoir asservir la fréquence du laser en modulant indépendamment la voie 'référence' sur une composante correspondant à l'absorption de deux photons de bande latérale en utilisant le  $\text{CO}_2$  comme gaz de référence afin de disposer d'une 'parfaite' définition de fréquence sur toute la gamme d'émission du laser à  $\text{CO}_2$ . Pour ce faire, il sera fait appel à un résonateur Fabry-Pérot de façon à accroître encore le niveau de puissance de bande latérale disponible et le contraste du discriminateur de fréquence.

## 2. Cellule longue et diamètre de faisceau augmenté

D'autres facteurs limitant la résolution de notre spectromètre sont l'élargissement par temps de transit et par pression des raies de saturation (voir tableau I-5 du chapitre I). Nous avons donc augmenté la taille du faisceau infrarouge, ce qui permet aussi de diminuer la pression de gaz dans la cellule d'absorption.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le contraste d'absorption non linéaire peut s'exprimer sous la forme :  $c_{\text{NL}} = \frac{\Delta I}{I} = \alpha_{\text{NL}} p L$  où  $\alpha_{\text{NL}}$  est le coefficient d'absorption non linéaire du gaz,  $p$  la pression du gaz, et  $L$  la longueur d'interaction.

$\alpha_{NL}$  est fonction de la population du niveau initial, du carré du moment dipolaire de transition et du paramètre de saturation. En augmentant ainsi la longueur d'interaction (ici  $L = 4$  m), on peut donc diminuer la pression du gaz à étudier dans la cellule d'absorption tout en gardant un coefficient d'absorption du même ordre de grandeur.

Ainsi, une cellule de 2 m de longueur de même type que celle de la voie 'référence' a été implantée sur notre spectromètre. Elle est placée après un système optique afocal permettant d'adapter le faisceau infrarouge pour qu'il soit parallèle au centre de la cellule avec un diamètre de 4 mm, le paramètre confocal étant plus grand que la longueur de la cellule. Pour un meilleur recouvrement des ondes aller et retour, on utilise un dispositif en 'œil de chat' (diaphragmes, lentille, miroir) identique à celui de la voie 'référence'. Le reste du dispositif optique est laissé identique à celui utilisé pour la cellule courte (lame séparatrice, monochromateur, détecteur...).

Ainsi, en utilisant cette cellule, des spectres de saturation de la molécule d'ammoniac ont pu être enregistrés jusqu'à une pression de 0,1 mTorr en conservant un signal sur bruit supérieur à 10. Le coefficient d'élargissement par pression étant de 23 MHz/Torr pour l'ammoniac, alors la contribution de l'élargissement par pression des raies de saturation pour ce gaz à ces pressions est de l'ordre de quelques kHz.

De même, grâce à l'augmentation du diamètre du faisceau infrarouge dans la cellule d'absorption, l'élargissement par temps de transit donné par  $\Delta\nu_{HWHM} = \frac{1}{8} \frac{u}{w}$  (cf chapitre I) a été fortement diminué. Par exemple, pour l'ammoniac ( $u=538$  m/s), cet élargissement (HWHM) des raies de saturation n'est plus que de l'ordre de 30 kHz.

### 3. Test de résolution

La figure II-13 montre deux enregistrements du spectre de saturation de la structure quadripolaire de la transition sP(1,0) de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  avant (a) et après (b) les modifications apportées au spectromètre. La gamme de fréquence balayée est de 4 MHz dans les deux cas, signalons que les fréquences indiquées diffèrent sur les deux spectres car le laser n'était pas asservi en fréquence sur la même référence. La largeur crête à crête des raies de saturation est dans le cas (a) de 350 kHz tandis qu'elle n'est que de 80 kHz dans le cas (b), tandis que le rapport signal sur bruit reste le même. Ces spectres enregistrés étant les dérivées

troisièmes du spectre d'absorption, il faut donc multiplier les largeurs de raie observées par un facteur d'environ 1,5 pour obtenir les largeurs de raie en forme vraie.

Ces spectres illustrent bien le gain en résolution de notre spectromètre apporté par les modifications qu'il a subies : modulation indépendante de la voie 'référence', augmentation de la longueur d'interaction du faisceau infrarouge avec les molécules et augmentation du diamètre du faisceau infrarouge dans la cellule d'absorption.

La figure II-14 représente le spectre de saturation d'une des composantes quadripolaires de la transition  $sP(1,0)$  de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ . Ce spectre a été obtenu avec des conditions de pression très faible de  $\text{NH}_3$  (0.3 mT), d'amplitude de modulation réduite (10 mV) et de puissance microonde de très bas niveau (-11 dBm) ; aussi, pour conserver un rapport signal sur bruit suffisant, l'enregistrement a dû être effectué avec un pas d'avance en fréquence faible (500 Hz) et un grand nombre d'échantillons (5000), ce qui représente un temps d'enregistrement de 17 minutes.

Dans ces conditions, la largeur totale à mi-hauteur de ces raies enregistrées en dérivée seconde est d'environ 30 kHz ; puisqu'il faut multiplier cette valeur par un facteur 1,5 pour obtenir la largeur des raies en forme vraie, alors la demi-largeur à mi-hauteur des raies de saturation observées est de l'ordre de 23 kHz : la limite associée au temps de transit (cf 2) est donc atteinte pour notre spectromètre.

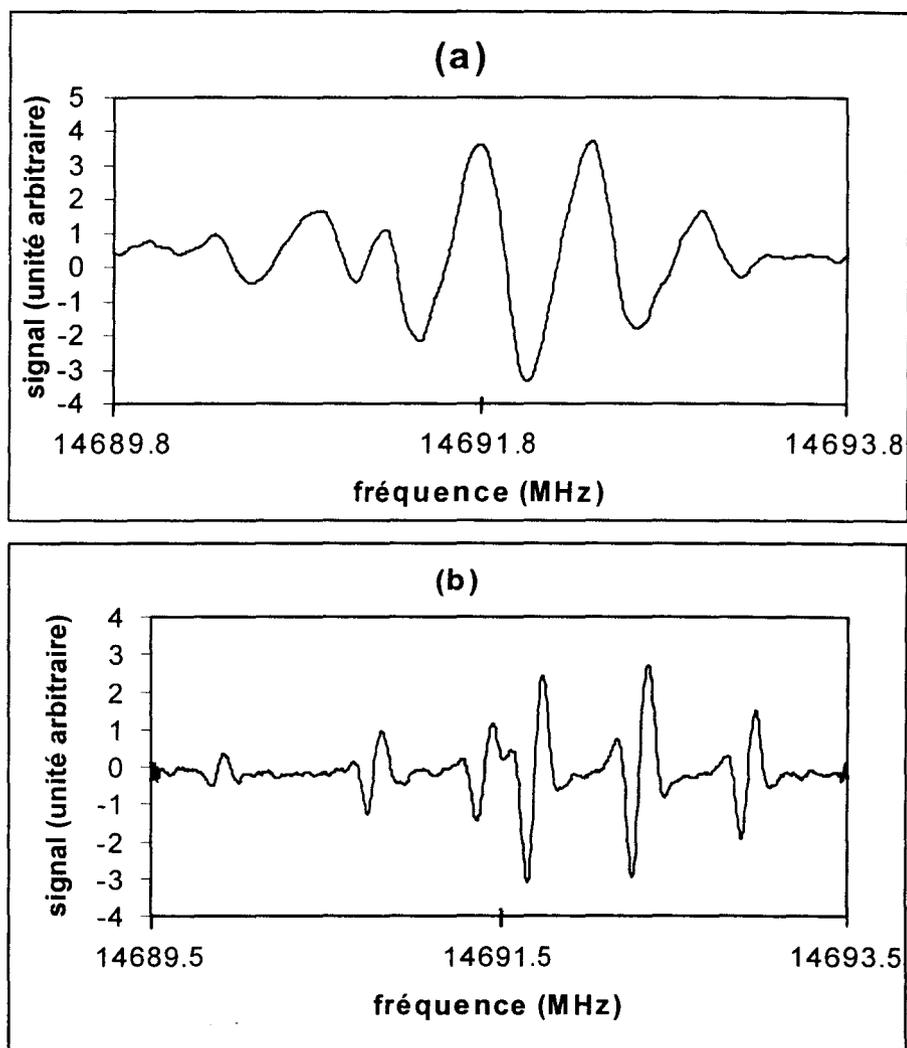


Figure II-13 : Spectre de saturation (dérivée troisième) de la transition  $sP(1,0)$  de la bande  $v_2$  de  $NH_3$  avant (a) et après (b) modification du spectromètre.

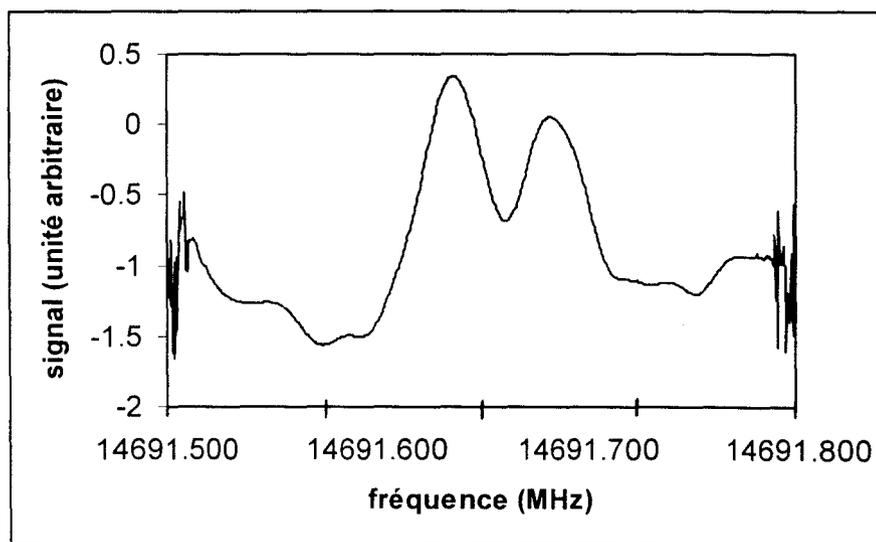


Figure II-14 : Spectre de saturation (dérivée seconde) d'une des composantes quadripolaires de la transition  $sP(1,0)$  de la bande  $v_2$  de  $NH_3$ .

#### 4. Extension de l'analyse des spectres

La contribution à l'élargissement des résonances de saturation due au temps de transit est atteinte, ceci nous permet d'envisager d'accroître encore la résolution du spectromètre, par exemple, par la sélection de molécules lentes [Chardonnet94]. Cette technique permet d'obtenir des largeurs de raie sous la limite de transit dans des conditions de faible champ laser et de faibles pressions en réduisant considérablement la contribution des molécules rapides de par la dimension finie du faisceau, les molécules lentes sont sélectionnées optiquement à cause de leur temps d'interaction plus long. Il nous faudra pour cela accepter d'augmenter le temps d'acquisition des spectres et disposer d'une source infrarouge suffisamment stable.

D'autre part, on peut aussi effectuer des études de largeurs de raies en augmentant la pression du gaz absorbant de façon à se placer en élargissement collisionnel dominant.

La conduite de ces nouvelles études nécessite l'utilisation d'un traitement numérique permettant l'exploitation des spectres enregistrés en terme de largeur de raie. En effet, l'utilisation d'un amplificateur à détection synchrone pour la détection du signal spectroscopique nous fournit les dérivées seconde ou troisième de spectres réels de saturation. Un programme d'intégration des spectres expérimentaux a donc été mis au point (figure II-15), il fournit les intégrations successives du spectre, permet de sélectionner le spectre intégré désiré et de l'enregistrer dans un fichier exploitable à l'aide du logiciel de 'fit' Peakfit. Ce logiciel utilisant des algorithmes très performants prenant en compte la forme théorique de la raie permet d'en déduire son amplitude, sa largeur et sa fréquence centrale.

Cependant, les résultats obtenus ne sont valables que si la forme théorique utilisée est très proche de la forme réelle, ce qui sera maintenant possible grâce aux modifications que nous avons apportées au spectromètre.

La figure II-15 montre une raie de  $C_2H_4$  enregistrée en détection à  $3f$  (sensiblement la dérivée troisième) en haut à gauche, une première intégration (en haut à droite), puis une seconde (en bas à gauche) et enfin la forme vraie (en bas à droite) retrouvée par intégration numérique. Il faut noter l'intérêt de l'intégration qui apporte un lissage des spectres. A chaque intégration, on soustrait la valeur moyenne du signal de façon à garder une ligne de base plate au cours de l'intégration suivante.

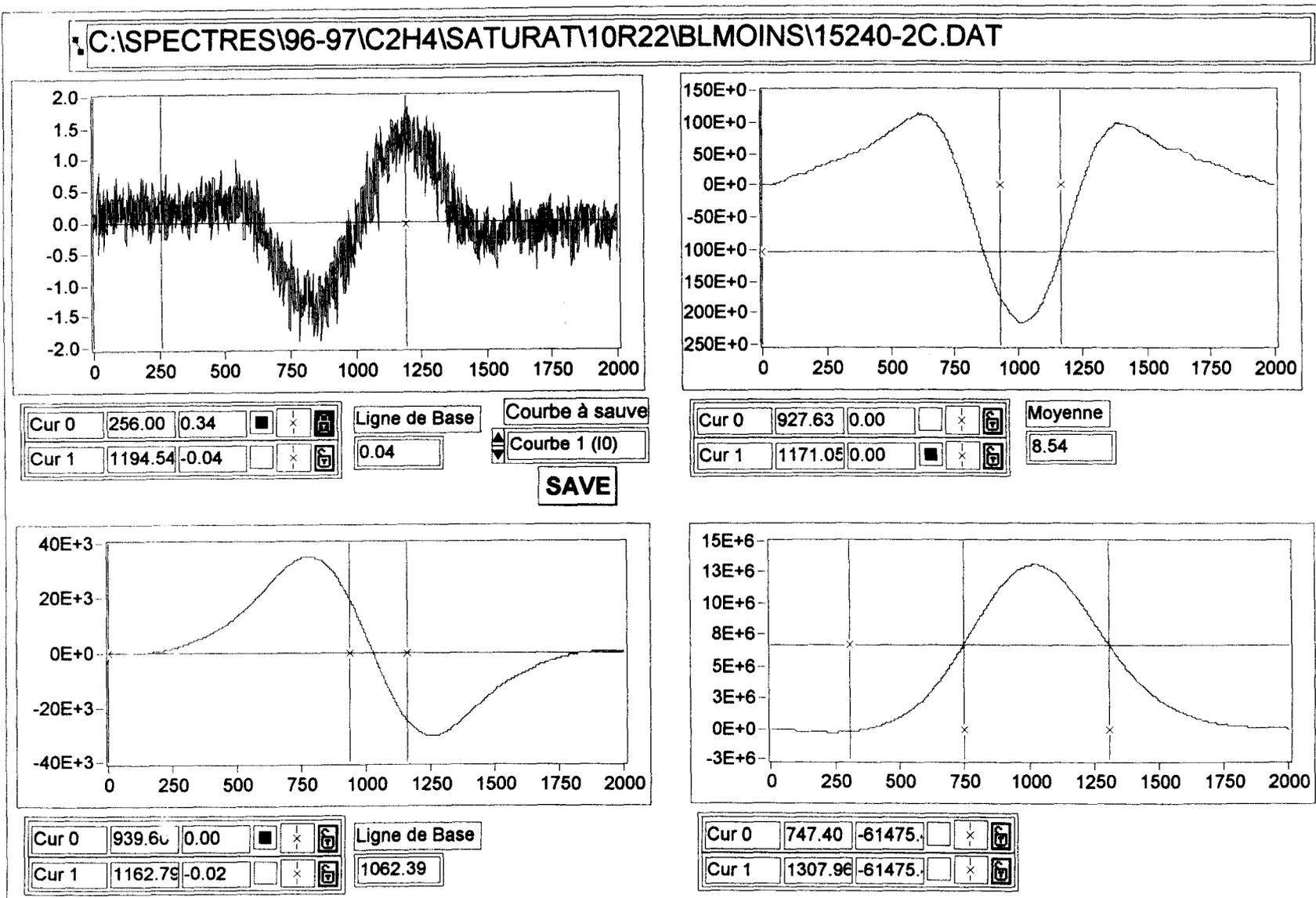


Figure II-15 : Ecran de contrôle principal du programme d'intégration.

## **B. Reproductibilité des mesures de fréquence**

Plusieurs sources d'erreur peuvent venir entacher la reproductibilité de mesure de fréquence absolue de notre spectromètre. On distinguera ici principalement d'une part la reproductibilité de la fréquence du laser, et d'autre part les erreurs systématiques de mesure de fréquence de résonances moléculaires.

L'erreur sur la reproductibilité de la fréquence du laser, qui est la plus importante, peut provenir de plusieurs facteurs tels que les imperfections de la boucle d'asservissement, les déplacements par pression des fréquences de transitions des molécules de référence et les asymétries des résonances de saturation qui servent à l'asservissement en fréquence du laser.

La détermination de la fréquence centrale des résonances de saturation s'effectue grâce au programme de traitement numérique appliquant la technique des médianes à une dérivée paire du spectre d'absorption. Toute raie asymétrique ou de faible rapport signal sur bruit entraînera donc une erreur dans le pointé de sa fréquence centrale.

Les erreurs systématiques de détermination de fréquence sont ainsi issues d'une part d'erreurs liées à la technique de détection de fréquence, et d'autre part d'erreurs résidant dans les conditions expérimentales telles les éventuels déplacements par pression et les asymétries des résonances des molécules étudiées.

### **1. Déplacement par pression**

Les transitions sur lesquelles s'effectue l'émission du laser à CO<sub>2</sub> présentent un déplacement par pression des résonances de saturation de  $-63$  Hz/mTorr [Chardonnet89] ; cette valeur provient de mesures effectuées au LPTF (Laboratoire Primaire du Temps et des Fréquences) dans le domaine 6-20 mTorr. La pression de CO<sub>2</sub> dans notre cellule de référence est de l'ordre de 10 mTorr, soit un déplacement par pression inférieur au kHz.

Quant à la molécule d'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>), les déplacements par pression n'ont, à notre connaissance, jamais été mis en évidence.

Le déplacement par pression dû à la molécule de référence dans le cadre de nos expériences est donc négligeable devant la reproductibilité de fréquence du laser ( $\sim 10$  kHz).

Pour les molécules de fluoroforme deutéré ( $\text{CDF}_3$ ) et d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), le déplacement par pression des résonances de saturation n'a à notre connaissance jamais été mis en évidence. Compte tenu du niveau de précision de ces études effectuées dans des conditions de résolution et de pointé standard, il est probable qu'il soit négligeable ; c'est pourquoi nous l'avons négligé dans l'étude de ces deux molécules.

Dans le cas de la molécule d'oxysulfure de carbone (OCS), le déplacement par pression est de l'ordre  $- 50 \text{ kHz/Torr}$  [Vanek91] ; la pression dans la cellule d'absorption étant d'environ 10 mTorr, ce déplacement est de  $- 0.5 \text{ kHz}$ . Or, l'incertitude sur nos mesures de fréquence des raies d'OCS due à la reproductibilité de la fréquence du laser et au faible rapport signal sur bruit des résonances de saturation enregistrées est de 30 kHz, aussi le déplacement par pression dû à cette molécule a été aussi considéré comme négligeable.

Par contre, la molécule d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) présente des valeurs de déplacement par pression variant entre  $- 5$  et  $+ 5 \text{ MHz/Torr}$  suivant les transitions de la bande  $\nu_2$  observées [Baldacchini82, Buffa89, Chu94, Raynaud94]. Aussi, la pression de  $\text{NH}_3$  dans la cellule d'absorption doit requérir la plus grande attention de notre part, puisqu'avec une pression de l'ordre de 10 mTorr, le déplacement peut aller dans certains cas jusqu'à 50 kHz (valeur supérieure à l'incertitude liée à la reproductibilité de la fréquence du laser). De plus, les valeurs de déplacement par pression disponibles ne sont pas toujours déterminées avec une grande précision ( $\sim 10$  à  $20 \%$ ) et pour certaines transitions, aucune valeur n'a encore été déterminée. Il est donc parfois difficile de pouvoir extrapoler les mesures de fréquence absolue à pression nulle (cf chapitre III).

## 2. Asymétrie des raies

### a) Courbure du front d'onde

En spectroscopie de saturation, lorsque les surfaces d'onde ne sont pas planes, il apparaît une asymétrie de la résonance de saturation, due à la modulation de phase vue par la molécule traversant cette onde, si les ondes aller et retour bien qu'ayant des fronts d'onde confondus ont des intensités différentes. Par contre, lorsque les ondes aller et retour ont même intensité, l'effet de courbure des fronts d'onde est équivalent à un effet Doppler résiduel qui

élargit les résonances de saturation. La présence d'un taux d'onde stationnaire (TOS) sur la voie 'référence' ou 'absorption' peut donc induire une asymétrie des résonances de saturation due à la courbure des fronts d'onde. L'alignement optique nécessite donc la plus grande attention pour qu'aucune asymétrie de raie ne soit détectée.

### *b) Effet de lentille gazeuse*

Le terme de dispersion non linéaire de l'absorbant dépend de l'intensité locale de l'onde et présente une symétrie radiale qui conduit à un effet de focalisation ou de défocalisation de l'onde lorsqu'elle se propage dans le milieu absorbant. Cet effet de lentille occasionne des pertes optiques dépendant de la fréquence et affecte de façon non symétrique la forme du signal de saturation. Cette asymétrie a pour origine la modification de la géométrie de l'onde dans la cavité, elle est due à la fois aux réglages optiques (position du miroir de renvoi, ouverture des diaphragmes) et à l'effet de l'absorbant dans la cellule.

### *c) Structures*

La présence de structures non résolues peut entraîner une asymétrie des raies de saturation observées, et cette asymétrie sera d'autant plus prononcée que la structure comporte des composantes d'intensité différente. Ainsi, l'étude en double résonance infrarouge infrarouge des transitions  $sP(1,0)$  et  $aR(0,0)$  de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  nous a demandé la plus grande attention à cet égard puisque l'utilisation de cette technique nous fournit des mesures de fréquence avec une incertitude de l'ordre de 1 kHz (erreur due uniquement à la fréquence microonde) ; les erreurs de pointé dues à la présence de structures non résolues deviennent donc non négligeables.

De plus, si la structure non résolue observée comporte des composantes d'intensité différente, alors la fréquence centrale de la raie ne correspond pas à la moyenne des fréquences des différentes composantes, une façon de procéder peut être de déterminer la fréquence de la transition 'déperturbée' de toute structure, c'est ce qui a été effectué dans notre étude de la transition interdite  $ss^{-3}Q(3,3)$  de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  (cf chapitre III).

### 3. Boucle d'asservissement

Pour estimer les performances de l'asservissement du laser, une comparaison entre quelques soixante dix mesures de fréquence d'une raie intense de SF<sub>6</sub> obtenues à l'aide de notre spectromètre et une mesure effectuée à mieux que le kHz au LPTF [Acef89] a montré que notre précision de mesure était généralement meilleure que 10 kHz pour les raies d'absorption les plus intenses [Rusinek97].

Avec le nouveau dispositif d'asservissement du laser utilisant une modulation indépendante de la voie 'référence', les premiers essais nous ont permis de constater que notre précision de mesure de fréquence est également de l'ordre de 10 kHz. Nous avons testé la reproductibilité de fréquence du laser en enregistrant une dizaine de fois les résonances de saturation de la transition sP(1,0) de la bande  $\nu_2$  de NH<sub>3</sub> comportant six composantes quadripolaires (résonances de saturation et croisements de fréquence). Tous les enregistrements ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales et lors de plusieurs campagnes de mesures. La figure II-16 donne les écarts de fréquence entre les différentes mesures et la valeur moyenne des mesures obtenue.

Cette erreur sur la fréquence du laser principalement due à de la modulation d'amplitude résiduelle du signal de la voie référence, la boucle de correction interprétant ces variations d'amplitude comme des fluctuations de fréquence du laser, reste cependant trop élevée.

Le nouveau dispositif de modulation indépendante de la voie 'référence' permettant de disposer d'un niveau de puissance plus élevé, qui est actuellement en cours d'évaluation, devrait nous permettre, d'après les premiers tests effectués, d'atteindre une précision de mesure de l'ordre du kHz. En effet, nous avons mesuré une dizaine de fois la fréquence de la raie P(12) A<sub>2</sub><sup>0</sup> de la bande  $\nu_3$  de SF<sub>6</sub>, choisie pour sa forte intensité. La fréquence RF lors des enregistrements était de 10625 kHz, et le laser était asservi sur la composante située à  $\nu_p - \frac{\nu_{RF}}{2}$  de la raie Q(43) F<sub>1</sub><sup>8</sup> de la bande  $\nu_3$  de SF<sub>6</sub> en coïncidence avec la raie 10P16 du laser à CO<sub>2</sub> (figure II-17).

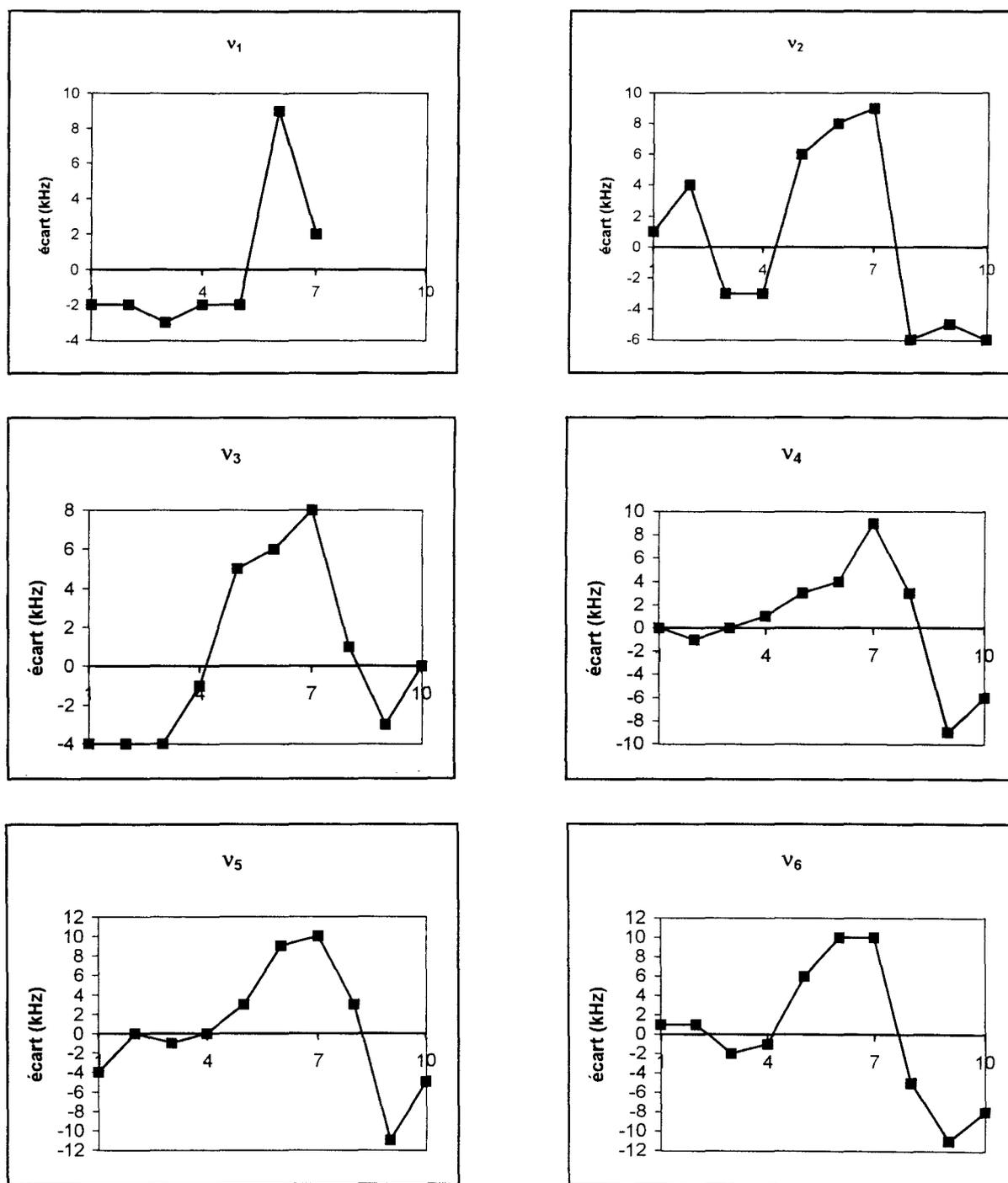
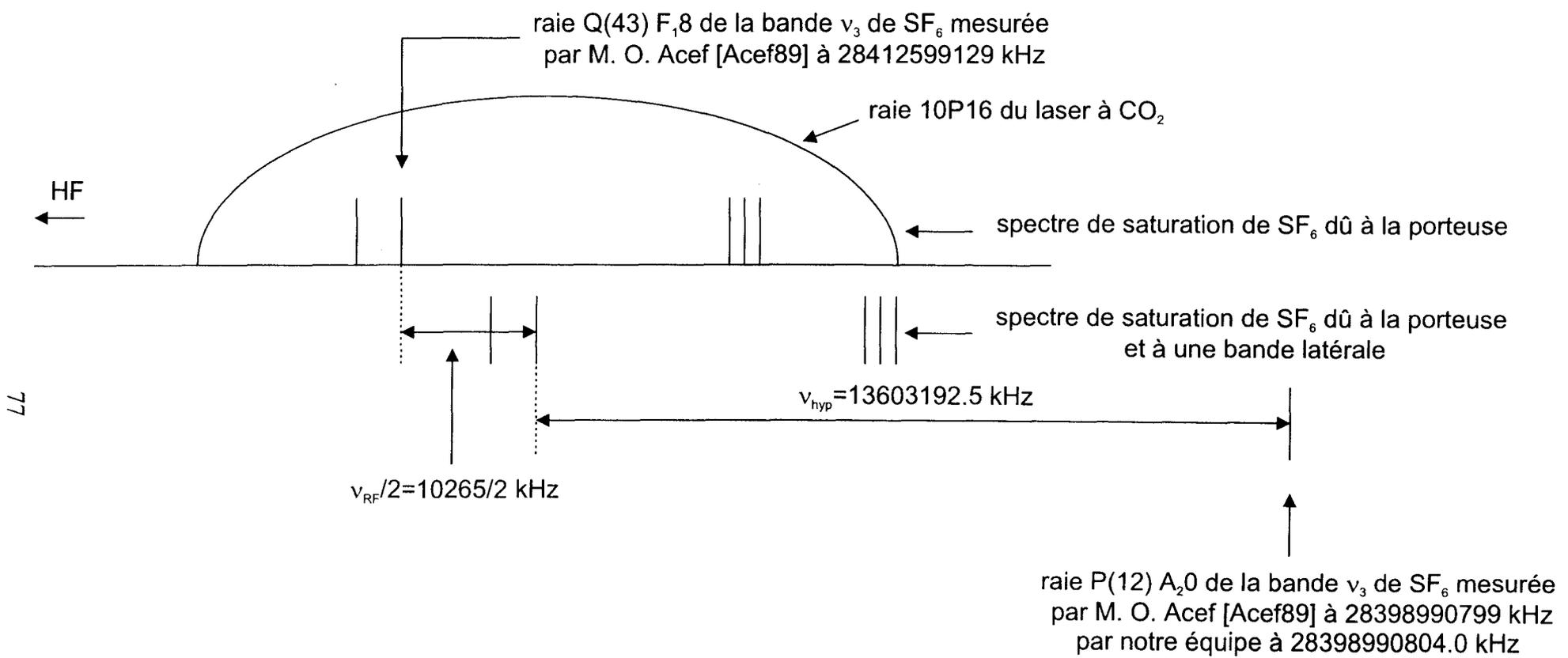


Figure II-16 : Ecarts de fréquence entre les mesures effectuées et leur moyenne pour six composantes quadripolaires du spectre de saturation de la transition  $sP(1,0)$  de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

L'écart-type de cette série de mesures est meilleur que le kHz, notre précision relative est donc très bonne ; cependant, les mesures ont été effectuées sans piloter le synthétiseur hyperfréquence par le 10 MHz de l'horloge de référence du laboratoire, et la valeur de fréquence obtenue présente une différence de 5 kHz avec la valeur mesurée par M. O. Acef [Acef89] qui est donnée à mieux que le kHz. Aussi, il sera nécessaire d'effectuer de plus amples vérifications de stabilité de notre source. Les dernières études spectroscopiques entreprises avec notre spectromètre montrent en effet qu'il peut maintenant être utilisé dans la détermination de valeurs de déplacement par pression des transitions (cf annexes). Ces expériences étant effectuées à basse pression (0-15 mTorr) nécessitent bien évidemment une 'parfaite' définition de la fréquence de la source utilisée.



77

Figure II-17 : Représentation schématique de la procédure de test de stabilité de l'asservissement du laser à CO<sub>2</sub> avec le nouveau dispositif de modulation indépendante de la voie 'référence'.

# **CHAPITRE III**

## **Résultats spectroscopiques**

## I. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre nos résultats qui ont donné lieu à publication ainsi que des résultats partiels mis en annexe. Ces résultats illustrent à la fois d'une très haute résolution et d'une très bonne précision de mesure de fréquence absolue de notre spectromètre subDoppler infrarouge à bandes latérales.

De plus, les modifications du dispositif expérimental ayant fait l'objet de ce travail ont sensiblement amélioré ces deux qualités par l'introduction, entre autre, d'une cellule d'absorption plus longue et d'une nouvelle technique d'asservissement du laser à CO<sub>2</sub> en modulant de façon indépendante la voie 'référence' (chapitre II).

Ainsi, nous présentons ici quatre études qui illustrent les performances de notre spectromètre.

Grâce à l'accordabilité en fréquence et à la grande précision de mesure de fréquence absolue de notre installation expérimentale, les mesures effectuées en spectroscopie de saturation des bandes  $2\nu_2$  et  $3\nu_2-\nu_2$  d'OCS ont permis de faire de cette molécule un standard de fréquence à  $10^{-6}$  cm<sup>-1</sup> dans la gamme de fréquence autour de 1000 cm<sup>-1</sup>.

Par ailleurs, la très haute résolution et la très bonne précision de mesure de fréquence absolue ont été mises à profit dans l'étude des dédoublements A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub> de la bande  $\nu_5$  de CDF<sub>3</sub> en spectroscopie de saturation, et dans l'étude d'une transition interdite de la bande  $\nu_2$  de NH<sub>3</sub> ainsi que dans l'étude des structures quadrupolaires de cette même bande à la fois en spectroscopie de saturation et de double résonance infrarouge infrarouge.

## II. Etude des bandes $2\nu_2$ et $3\nu_2-\nu_2$ d'OCS par spectroscopie de saturation

Outre son considérable intérêt atmosphérique, la molécule d'oxysulfure de carbone présente également un intérêt métrologique. Elle a fait l'objet de nombreuses études en infrarouge puisque ses fréquences de transition se situent dans le domaine d'émission des lasers à  $\text{CO}_2$ . Notamment, la bande  $2\nu_2$  a été étudiée par spectroscopie Stark ; cette technique permet, en effet, de s'affranchir de la non-accordabilité du laser à  $\text{CO}_2$ . Cependant, l'analyse des données de spectroscopie Stark nécessite l'introduction de paramètres moléculaires électriques, et en général la déduction des fréquences en champ nul à partir de ces données est considérée comme dangereuse.

Notre objectif était ici d'utiliser l'accord en fréquence de notre spectromètre pour confirmer les paramètres moléculaires non électriques obtenus à partir des données Stark. Pour cela, nous avons enregistré une série de résonances de saturation des bandes  $2\nu_2$  et  $3\nu_2-\nu_2$  d'OCS avec une très bonne précision.

Nos données ont été introduites dans une analyse vibrorotationnelle globale, incluant toutes les données disponibles sur cette molécule, effectuée par A. Fayt.

Outre la confirmation des centres de bande déduits des mesures Stark, ces données fournissent des standards de fréquence avec une précision de  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ .

Nous reproduisons ci-après l'article relatif à cette étude qui est paru au " Journal of Molecular Spectroscopy " [Fichoux98].

**Saturation Sideband CO<sub>2</sub> Laser Spectroscopy of the Overtone Band 2ν<sub>2</sub> and its Hot Band  
3ν<sub>2</sub>-ν<sub>2</sub> of Carbonyl Sulfide.**

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

\* Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249,  
Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA),  
Université des Sciences et Technologies de Lille,  
F59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France.

\*\* Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Université Catholique de Louvain,  
2, chemin du Cyclotron, B-1348 Louvain-La-Neuve, Belgium.

No. of Pages : 15

No. of Tables : 3

No. of Figures : 2

Proposed running head : CO<sub>2</sub> sideband spectrum of OCS

Proofs and correspondence should be sent to :

Hélène Fichoux

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne

Bâtiment P5

Université des Sciences et Technologies de Lille

F 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex ,France

Fax: (33) 03 20 43 40 84

E-mail : [fichoux@lsh.univ-lille1.fr](mailto:fichoux@lsh.univ-lille1.fr)

### ABSTRACT

The saturation spectra of the  $2\nu_2$  and the  $3\nu_2-\nu_2$  bands of Carbonyl Sulfide have been studied using a CO<sub>2</sub> laser sideband spectrometer. The frequency of twenty absorption lines has been determined with an accuracy of 20 kHz. These data have been included in a global rovibrational analysis including all the other data available on  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ . We list an improved set of standard frequencies at the  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  level.

## INTRODUCTION

There has been considerable atmospheric interest in carbonyl sulfide, which is the most abundant sulfur-containing gas in the earth's troposphere. Moreover, OCS is also of metrological interest relative to either electric dipole moment determination (1) and infrared CO laser frequency calibration (2-3). Its infrared and microwave spectra have been the subject of many investigations (4-8). The  $2\nu_2$  overtone band has been investigated by sub-Doppler spectroscopy with Stark tuning of the absorption (7). The sideband CO<sub>2</sub> laser radiation allows performing both high tunability and high resolution spectroscopy without any external field. It has led to the observation of numerous lines around  $1000\text{ cm}^{-1}$  with subdoppler resolution. In this paper, we present the measurements of 20 absorption lines of the overtone band  $2\nu_2$  and its hot band  $3\nu_2-\nu_2$ , with a resolution of 400 kHz and an accuracy of 20 kHz. Those data yield frequency standards of which the accuracy is  $10^{-6}\text{ cm}^{-1}$ .

## EXPERIMENTAL DESCRIPTION

The sub-Doppler sideband spectrometer has already been described elsewhere (9-11). The experimental setup is shown in Fig. 1. Briefly, the output beam of a flowing-gas freewave CO<sub>2</sub> laser is amplitude modulated at microwave frequencies by an electro-optic modulator (12). This modulation generates two sidebands tunable between 8 and 18 GHz above and below the laser frequency.

The absolute frequency calibration results from the locking of the laser frequency on saturation resonances of CO<sub>2</sub> whose frequencies are known to the kHz accuracy level (13). The CO<sub>2</sub> at low pressure (typically 40 μbar) is contained inside a 1-m-long cell heated at a temperature of 200°C. The CO<sub>2</sub> saturation resonances are hot band transitions justifying the heating of the cell in order to increase the population of the lower levels of the transition. Two waves propagating in opposite directions in the absorption cell lead to observe saturation resonances. The sample absorption cell is a 70-cm-long cell heated at a temperature of 60°C filled with OCS at low pressure (typically 13 μbar). This heating allows to increase the population of high energy levels in order to get a better sensitivity for these lines.

Although the sideband power was limited to about 300 μW, the observation of saturation spectra of rather weak bands has been possible, thanks to a careful reduction of noise of different origins, and by slightly focusing the beams in the cell. As an example, the band strength of the overtone band 2ν<sub>2</sub> is of the order of 13 cm<sup>-2</sup>atm<sup>-1</sup> (14), what is rather low for saturation spectroscopy with a widely tunable infrared source of moderate power.

## EXPERIMENTAL MEASUREMENTS

For each line, the recorded signal appears as the third derivative of the saturation resonance signal. Figure 2 shows a recording of the P(14) line of the hot band 3ν<sub>2</sub>-ν<sub>2</sub> of carbonyl sulfide. The absolute accuracy of the measurements is mainly limited by the reproducibility of the laser frequency locking on the CO<sub>2</sub> resonances. It has been estimated to be about 20 kHz. Twenty line frequencies have been measured using CO<sub>2</sub> 9P branch laser emissions. Seven lines of the overtone band 2ν<sub>2</sub> have been recorded up to J = 34, and thirteen lines of the hot band 3ν<sub>2</sub>-ν<sub>2</sub> up to J = 36. These results are listed in Table 1, where we indicate the OCS line assignment, the laser

line, the measured microwave frequency, the measured absolute sideband frequency, and the difference between the observed frequency and the calculated one in the global analysis.

## ANALYSIS

These measurements have been introduced in the global rovibrational analysis of  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  (4,15), where data from all kinds of techniques are simultaneously fitted. We use the microwave and the millimeter-wave data in the ground state and in the  $\nu_2$ ,  $2\nu_2$ , and  $3\nu_2$  states (6, 16-19). In the infrared domain, our data limited to  $J'=33$  for the cold band are completed by heterodyne measurements by Sattler *et al.* (20) (accuracy  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$ , up to  $J=86$ ), and by F.T. spectra of Horneman *et al.* (8) (accuracy  $10^{-5}$   $\text{cm}^{-1}$ , up to  $J=68$ ). In the same way, for the hot band, our data limited to  $J'=35$  are completed by heterodyne measurements by Sattler *et al.* (20) (accuracy  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$ , up to  $J=72$ ). Saturation Stark data (7) are also used in the global fit.

The fit is in statistical agreement with the whole set of data, and the deviations of our new measurements listed in Table 1 confirm our estimate of their uncertainty. We also confirm the reported accuracy in Ref. (8) and (20).

Using the improved parameters of the global analysis (which will be published soon), we have calculated the frequencies of the two bands as listed in Table 2. For  $J$  values up to about 40, those frequencies are secondary standards with an accuracy of  $10^{-6}$   $\text{cm}^{-1}$ . The effective parameters of OCS states involved in those bands are also reported in Table 3. They correspond to the expansion of energies into power series of  $J(J+1)$  up to the 8<sup>th</sup> order, and they can be used to generate the frequencies of Table 2.

The two band centers calculated in 1986 on the basis of the saturation Stark measurements (7) remain almost unchanged by the introduction of the new zero-field data (changes of  $-0.2$  and

$+2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  for the cold and the hot band respectively). Generally the deduction of zero-field frequencies from Stark measurements is considered to be dangerous, on account of the high correlation between electrical and zero-field parameters. In this case however, the number of Stark and double-resonance (21) data, and the simultaneous diagonalization of all off-diagonal terms, has allowed a good zero-field extrapolation.

#### ACKNOWLEDGMENTS

A part of this study has been supported by the European Community Research contract EC-CHRX-CT93-0157. The Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne is "Unité de Recherche Associée au CNRS". The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications (CERLA) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord / Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions.

## REFERENCES

1. L. S. MASUKIDI, J. G. LAHAYE AND A. FAYT, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 281-302 (1991).
2. T. GEORGE, M. H. WAPPELHORST, S. SAUPE, M. MÜRTZ, W. URBAN AND A.G. MAKI, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 419-428 (1994).
3. A. DAX, J. S. WELLS, L. HOLLBERG, A.G. MAKI AND W. URBAN, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 416-428 (1994).
4. A. FAYT, R. VANDENHAUTE, AND J. G. LAHAYE, *J. Mol. Spectrosc.* **119**, 233-266 (1986), and references therein.
5. J. G. LAHAYE, R. VANDENHAUTE, AND A. FAYT, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 48-83 (1987).
6. K. TANAKA, H. ITO, AND T. TANAKA, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 324-332 (1984).
7. A. FAYT, R. VANDENHAUTE, AND J. G. LAHAYE, *J. Mol. Spectrosc.* **119**, 267-279 (1986).
8. V. M. HORNEMAN, M. KOIVUSAARI, A-M. TOLONEN, S. ALANKO, R. ANTTILA, R. PASO, AND T. AHONEN, *J. Mol. Spectrosc.* **155**, 298-306 (1992).
9. P. PRACNA, K. SARKA, J. DEMAISON, J. COSLÉOU, F. HERLEMONT, M. KHELKHAL, H. FICHOUX, D. PAPOUSEK, M. PAPLEWSKI AND H. BÜRGER, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 93-105 (1997).
10. E. RUSINEK, H. FICHOUX, M. KHELKHAL, F. HERLEMONT, J. LEGRAND AND A. FAYT, submitted to *J. Mol. Spectrosc.*
11. E. RUSINEK, M. KHELKHAL, H. FICHOUX, J. LEGRAND AND F. HERLEMONT, *SPIE St Petersburg Russia*, **3090**, 42-50 (1996).
12. G. MAGERL, J.M. FRYE, W.A. KREINER, AND T. OKA, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 656-658 (1983).

13. A.G. MAKI, CHE-CHOUNG CHOU, K.M. EVENSON, AND L.R. ZINK, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 211-224 (1994).
14. R. H. KAGANN, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 192-198 (1982).
15. A. BELAFHAL, A. FAYT, AND G. GUELACHVILI, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 1-19 (1995).
16. A. G. MAKI, *J. Mol. Spectrosc.* **23**, 110-111 (1967).
17. N. W. LARSEN AND B. P. WINNEWISSER, *Z. Naturforsch.* **A29**, 1213-1215 (1974).
18. A. DUBRULLE, J. DEMAISON, J. BURIE, AND D. BOUCHER, *Z. Naturforsch.* **35A**, 471-474, (1980).
19. M.D. VANEK, D.A. JENNINGS, J.S. WELLS, AND A. G. MAKI, *J. Mol. Spectrosc.* **138**, 79-83 (1989).
20. J.P. SATTLER, T.L. WORSCHESKY, A. G. MAKI, AND W.J. LAFFERTY, *J. Mol. Spectrosc.* **90**, 460-466 (1981).
21. K. TANAKA, H. ITO, K. HARADA, AND T. TANAKA, *J. Chem. Phys.* **80**, 5893-5905 (1984).

## FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Scheme of the experimental setup for saturation spectroscopy with the tunable sideband CO<sub>2</sub> laser.

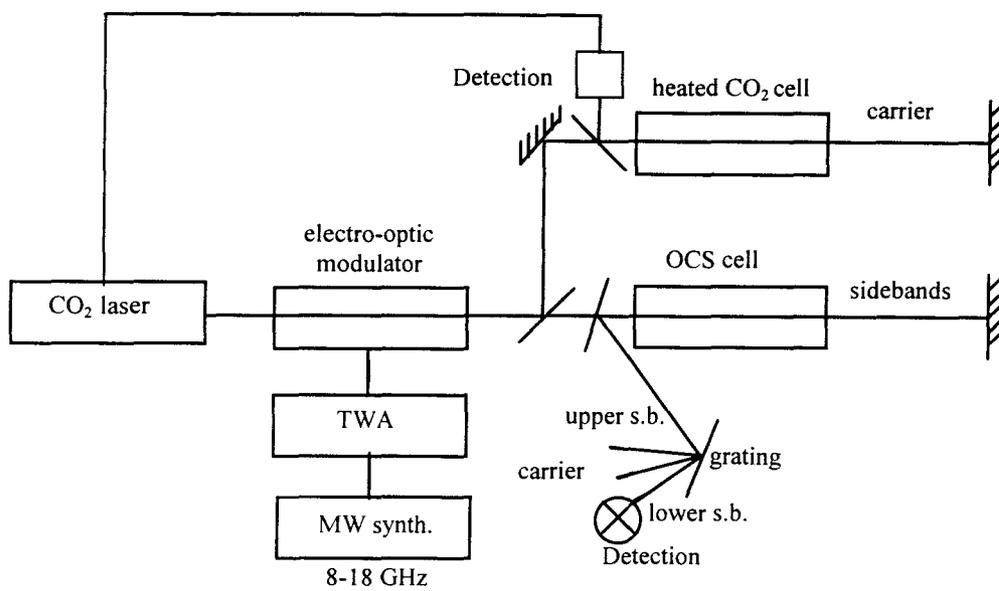
Fig. 2. Saturation spectrum of the P(14) line of the hot band  $3\nu_2-\nu_2$  of OCS.

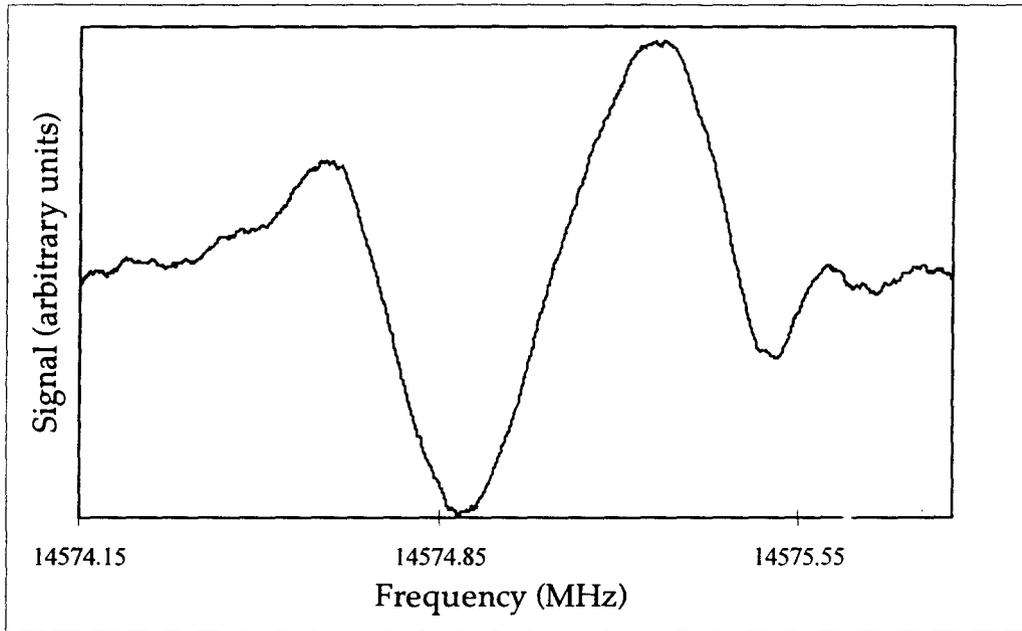
## TABLE CAPTIONS

Table 1. Observed saturation lines frequencies in the  $2\nu_2$  and  $3\nu_2-\nu_2$  bands of OCS.

Table 2. Standard frequencies in  $\text{cm}^{-1}$  of the  $2\nu_2$  and  $3\nu_2-\nu_2$  bands of OCS. Their uncertainty is  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . S is the intensity of the line in  $\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1}$ .

Table 3. Effective parameters of the  $2\nu_2$  and  $3\nu_2-\nu_2$  bands of OCS. They correspond to the expansion of energies into power series of  $J(J+1)$  up to the 8<sup>th</sup> order.





OCS Band	OCS Line	CO <sub>2</sub> Laser Line	Experimental Microwave frequency* (MHz)	Absolute Sideband frequency (MHz)	o-c (kHz)
02 <sup>0</sup> 0 - 00 <sup>0</sup> 0	P(4)	9P22	+12142.275	31341103.773	-43
	R(6)	9P16	-15719.526	31475717.861	-18
	P(11)	9P24	-15442.725	31257804.423	-14
	P(18)	9P28	+16860.457	31176368.620	+22
	P(26)	9P30	-15866.359	31085625.824	+29
	P(31)	9P32	-12516.572	31030201.493	+29
	P(34)	9P34	+14243.075	30997433.828	-11
03 <sup>1f</sup> 0 - 01 <sup>1f</sup> 0	P(5)	9P16	+14480.741	31505918.128	-13
	P(12)	9P18	-15272.594	31422787.581	0
	P(14)	9P20	+15491.870	31399392.272	-12
	P(19)	9P22	+12639.761	31341601.259	+15
	P(24)	9P24	+11565.339	31284812.487	+8
	P(29)	9P26	+12273.463	31229034.766	+8
	P(34)	9P28	+14769.766	31174277.929	+3
03 <sup>1e</sup> 0 - 01 <sup>1e</sup> 0	P(5)	9P16	+14424.038	31505861.425	-16
	P(12)	9P18	-15914.025	31422146.150	+14
	P(14)	9P20	+14575.082	31398475.484	+28
	P(21)	9P22	-12456.213	31316505.285	+21
	P(31)	9P26	-14952.455	31201808.848	+15
	P(36)	9P28	-13964.343	31145543.820	-10

\* the plus or minus sign indicates if the microwave frequency is to be added to, or subtracted from the laser frequency.

### Chapitre III : Résultats spectroscopiques

	$02^0_0 \leftarrow 00^0_0$	S	$03^1_0 \leftarrow 01^1_0$	$03^1_0 \leftarrow 01^1_0$	S		$02^0_0 \leftarrow 00^0_0$	S	$03^1_0 \leftarrow 01^1_0$	$03^1_0 \leftarrow 01^1_0$	S
R( 0)	1047.449012	0.012	0	0	0	P( 0)	0	0	0	0	0
R( 1)	1047.857219	0.024	1053.759510	1053.761563	0.003	P( 1)	1046.636338	0.012	0	0	0
R( 2)	1048.266672	0.036	1054.168430	1054.172111	0.005	P( 2)	1046.231873	0.024	1052.132872	1052.132424	0.003
R( 3)	1048.677371	0.048	1054.578252	1054.583963	0.007	P( 3)	1045.828658	0.036	1051.728478	1051.728409	0.005
R( 4)	1049.089314	0.06	1054.988976	1054.997117	0.009	P( 4)	1045.426694	0.048	1051.324992	1051.325703	0.007
R( 5)	1049.502503	0.071	1055.400600	1055.411574	0.011	P( 5)	1045.025982	0.059	1050.922417	1050.924308	0.009
R( 6)	1049.916936	0.082	1055.813125	1055.827332	0.013	P( 6)	1044.626525	0.07	1050.520752	1050.524225	0.011
R( 7)	1050.332613	0.093	1056.226549	1056.244391	0.015	P( 7)	1044.228324	0.081	1050.119999	1050.125456	0.013
R( 8)	1050.749536	0.103	1056.640872	1056.66275	0.016	P( 8)	1043.831382	0.091	1049.720161	1049.728003	0.014
R( 9)	1051.167704	0.112	1057.056093	1057.082409	0.018	P( 9)	1043.435699	0.1	1049.321237	1049.331866	0.016
R(10)	1051.587118	0.121	1057.472212	1057.503367	0.019	P(10)	1043.04128	0.109	1048.923231	1048.937047	0.017
R(11)	1052.007779	0.129	1057.889228	1057.925624	0.02	P(11)	1042.648126	0.117	1048.526143	1048.543548	0.019
R(12)	1052.429688	0.137	1058.307142	1058.34918	0.022	P(12)	1042.256239	0.125	1048.129975	1048.151371	0.02
R(13)	1052.852845	0.144	1058.725953	1058.774034	0.023	P(13)	1041.865624	0.132	1047.734728	1047.760517	0.021
R(14)	1053.277253	0.15	1059.145660	1059.200185	0.024	P(14)	1041.476282	0.138	1047.340406	1047.370988	0.022
R(15)	1053.702912	0.155	1059.566264	1059.627635	0.025	P(15)	1041.088217	0.144	1046.947009	1046.982786	0.023
R(16)	1054.129824	0.16	1059.987765	1060.056383	0.025	P(16)	1040.701432	0.149	1046.554539	1046.595913	0.024
R(17)	1054.557992	0.164	1060.410162	1060.486429	0.026	P(17)	1040.315932	0.153	1046.162999	1046.21037	0.024
R(18)	1054.987416	0.167	1060.833456	1060.917772	0.027	P(18)	1039.931718	0.156	1045.77239	1045.826161	0.025
R(19)	1055.418099	0.169	1061.257647	1061.350414	0.027	P(19)	1039.548797	0.158	1045.382715	1045.443286	0.025
R(20)	1055.850044	0.171	1061.682735	1061.784354	0.027	P(20)	1039.16717	0.16	1044.993976	1045.061749	0.025
R(21)	1056.283252	0.172	1062.108721	1062.219592	0.027	P(21)	1038.786844	0.161	1044.606174	1044.681551	0.026
R(22)	1056.717726	0.172	1062.535604	1062.656129	0.027	P(22)	1038.407821	0.162	1044.219314	1044.302695	0.026
R(23)	1057.15347	0.172	1062.963386	1063.093965	0.027	P(23)	1038.030107	0.162	1043.833396	1043.925183	0.026
R(24)	1057.590486	0.171	1063.392066	1063.5331	0.027	P(24)	1037.653706	0.161	1043.448423	1043.549017	0.026
R(25)	1058.028778	0.169	1063.821646	1063.973536	0.027	P(25)	1037.278623	0.159	1043.064399	1043.1742	0.025
R(26)	1058.468348	0.167	1064.252126	1064.415271	0.027	P(26)	1036.904864	0.157	1042.681325	1042.800734	0.025
R(27)	1058.909201	0.164	1064.683507	1064.858308	0.026	P(27)	1036.532433	0.155	1042.299204	1042.428623	0.025
R(28)	1059.351339	0.161	1065.115789	1065.302646	0.026	P(28)	1036.161337	0.152	1041.91804	1042.057868	0.024
R(29)	1059.794768	0.157	1065.548975	1065.748287	0.025	P(29)	1035.79158	0.149	1041.537835	1041.688472	0.024
R(30)	1060.23949	0.153	1065.983064	1066.19523	0.024	P(30)	1035.423168	0.145	1041.158591	1041.320439	0.023
R(31)	1060.685511	0.149	1066.418058	1066.643477	0.024	P(31)	1035.056108	0.141	1040.780313	1040.95377	0.022
R(32)	1061.132834	0.144	1066.853959	1067.093029	0.023	P(32)	1034.690405	0.136	1040.403004	1040.588469	0.022
R(33)	1061.581465	0.139	1067.290767	1067.543886	0.022	P(33)	1034.326066	0.132	1040.026665	1040.224538	0.021
R(34)	1062.031407	0.134	1067.728484	1067.996049	0.021	P(34)	1033.963097	0.127	1039.651302	1039.861981	0.02
R(35)	1062.482667	0.129	1068.167112	1068.44952	0.02	P(35)	1033.601506	0.122	1039.276917	1039.5008	0.019
R(36)	1062.935248	0.123	1068.606652	1068.904299	0.02	P(36)	1033.241298	0.117	1038.903515	1039.140999	0.019
R(37)	1063.389157	0.118	1069.047105	1069.360388	0.019	P(37)	1032.882482	0.111	1038.531098	1038.782581	0.018
R(38)	1063.844399	0.112	1069.488475	1069.817787	0.018	P(38)	1032.525063	0.106	1038.15967	1038.425548	0.017
R(39)	1064.30098	0.107	1069.930763	1070.276498	0.017	P(39)	1032.169051	0.101	1037.789235	1038.069905	0.016
R(40)	1064.758905	0.101	1070.373970	1070.736522	0.016	P(40)	1031.814451	0.096	1037.419798	1037.715653	0.015

State	$E_V$ (cm <sup>-1</sup> )	B (10 <sup>-5</sup> cm <sup>-1</sup> )	D (10 <sup>-8</sup> cm <sup>-1</sup> )	H (10 <sup>-15</sup> cm <sup>-1</sup> )	L (cm <sup>-1</sup> )	M (cm <sup>-1</sup> )	N (cm <sup>-1</sup> )	O (cm <sup>-1</sup> )	P (cm <sup>-1</sup> )
0 0 <sup>0</sup> 0	0	20285.67414	4.34108	-2.83	0.0000D+00	0.0000D+00	0.0000D+00	0.0000D+00	0.0000D+00
0 1 <sup>1f</sup> 0	520.4221179	20331.60212	4.41844	-2.38	0.0000D+00	0.0000D+00	0.0000D+00	0.0000D+00	0.0000D+00
0 1 <sup>1e</sup> 0	520.4221179	20310.38272	4.40406	-3.27	0.0000D+00	0.0000D+00	0.0000D+00	0.0000D+00	0.0000D+00
0 2 <sup>0</sup> 0	1047.042051	20348.04649	3.66249	92.19	-9.3818D-18	-3.9685D-22	1.8641D-26	1.6636D-30	-3.0061D-35
0 3 <sup>1f</sup> 0	1573.366498	20396.92345	4.15834	-27.41	-9.4857D-19	1.9113D-23	4.7120D-28	-1.8895D-32	-2.0415D-37
0 3 <sup>1e</sup> 0	1573.366498	20355.63834	4.15312	86.56	2.0352D-18	5.3960D-24	-1.9214D-27	-1.0086D-31	-2.5150D-36

### III. Etude haute-résolution de la bande $\nu_5$ de $\text{CDF}_3$

Nous présentons ici une étude de la bande de vibration  $\nu_5=1 \leftarrow 0$  de la molécule de  $\text{CDF}_3$ .

Cette molécule présente des dédoublements  $A_1-A_2$  des niveaux  $k\ell = +1$  et  $k\ell = -2$ .

Notre spectromètre subDoppler infrarouge à bandes latérales a permis à la fois de résoudre bon nombre de ces doublets et de fournir des fréquences absolues des transitions d'absorption avec une précision très élevée.

Nos données ont été combinées à des mesures infrarouges par transformée de Fourier et à des données rotationnelles. L'analyse de l'ensemble de ces données expérimentales a rendu possible la détermination des signes des termes de dédoublement, notamment grâce à la très grande précision de nos mesures bandes latérales. Par ailleurs, pour éliminer les corrélations entre certains paramètres, l'analyse des données a été effectuée en utilisant deux réductions de l'hamiltonien rotationnel effectif de l'état  $\nu_5=1$  (réduction de type Q ou D).

Une des constantes de dédoublement étant petite devant l'ordre de grandeur attendu, les deux réductions Q et D ne sont pas équivalentes. Ainsi, la réduction D a été abandonnée au profit de la réduction Q qui reproduit parfaitement les données expérimentales.

Nous reproduisons ci-après l'article traitant de cette étude qui est paru au "Journal of Molecular Spectroscopy".

## High-Resolution Study of the $\nu_5 = 1$ Level of $\text{CDF}_3$

P. Pracna,<sup>\*,1</sup> K. Sarka,<sup>\*,2</sup> J. Demaison,<sup>\*</sup> J. Cosléou,<sup>\*</sup> F. Herlemont,<sup>\*</sup> M. Khelkhal,<sup>\*</sup>  
H. Fichoux,<sup>\*</sup> D. Papoušek,<sup>†</sup> M. Paplewski,<sup>‡</sup> and H. Bürger<sup>‡</sup>

<sup>\*</sup>Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Université de Lille I, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France;  
<sup>†</sup>Zličinská 18, 160 00 Prague 6, Czech Republic; <sup>‡</sup>FB9-Anorganische Chemie, Universität-GH Wuppertal, D-42097 Wuppertal, Germany

Received December 11, 1996; in revised form March 12, 1997

The degenerate fundamental vibrational level  $\nu_5 = 1$  has been studied using FTIR and sub-Doppler  $\text{CO}_2$  laser-sideband spectroscopy, providing the most accurate vibration-rotation transition wavenumbers to this level measured so far, with resolved  $A_1$ - $A_2$  splittings of the  $kl = +1$  and  $kl = -2$  levels. Combined with rotational frequencies measured in the  $\nu_5 = 1$  level by millimeter- and submillimeter-wave spectroscopy, we performed a simultaneous fit reproducing all data with minor exceptions quantitatively. Unlike the recent study of the  $\nu_6 = 1$  level of  $\text{CDF}_3$  [H. Bürger *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 34–49 (1997).] the unitary equivalence of reduced Hamiltonians for an isolated degenerate fundamental level of a  $C_{3v}$  molecule was not confirmed for the level studied, making one of the reduced Hamiltonians more suitable for the representation of experimental data. © 1997 Academic Press

### I. INTRODUCTION

Much work has already been devoted to the rovibrational spectroscopy of  $\text{CDF}_3$ , and in particular to the  $\nu_5$  band corresponding to the asymmetric C–F stretching mode. The conventional infrared spectrum was measured by Fyke *et al.* (1). It was remeasured by Fourier transform infrared spectroscopy to an accuracy of  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  by Zhu and Steinfeld (2). The laser-Stark spectrum was analyzed by Ibish and Andresen (3). These authors also measured some lines by infrared-radiofrequency and two-photon spectroscopy. Later, the  $\nu_5$  band was remeasured with a still better accuracy by diode-laser-heterodyne spectroscopy (4). Radiofrequency transitions between the  $A_1$ - $A_2$  split levels have been measured by double resonance in a  $\text{CO}_2$  laser cavity (5). Two vibrationally induced rotational transitions in the  $\nu_5 = 1$  state have been observed by IR laser-microwave double resonance (6). The conventional rotational spectrum in the centimeter-wave range was measured by Costain (7).

Much of this interest is due to the fact that  $\text{CDF}_3$  has many optically pumped submillimeter-wave laser emissions (8). Tobin *et al.* reported many laser lines within the  $\nu_5 = 1$  state pumped by either a conventional laser (9) or a tunable  $\text{CO}_2$  waveguide laser (10). Most of these lines were subsequently remeasured via a heterodyne method to an accuracy of 0.5 MHz (11). The  $\text{CO}_2$  laser multiple-photon dissociation was also studied from the kinetics point of view (12). Because this dissociation is isotopically selective, it is nearly ideal for deuterium separation. This IR-multiphoton dissociation could

also be used to generate free radicals for etching semiconductor surfaces. Another interest lies in the fact that  $\text{CHF}_3$  is a suitable model for intramolecular vibrational energy distribution (8).

Finally, we recently reanalyzed the  $\nu_6 = 1$  state of  $\text{CDF}_3$  (13). We measured the rotational spectrum in the submillimeter-wave range and many direct  $l$ -type resonance transitions in the microwave range. In addition we measured the Fourier transform infrared spectrum. These data were fitted by using two unitary equivalent sets of parameters. A very good agreement was obtained for the relations between the fitted parameters and those predicted by theory as was already the case for the previously studied molecules:  $\text{CF}_3\text{CCH}$ ,  $\nu_{10} = 1$  (14);  $\text{D}_3\text{GeH}$  (15),  $\nu_5 = 1$ ;  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\nu_6 = 1$  (16); and  $\text{AsF}_3$ ,  $\nu_4 = 1$  (17). In the present work we check the validity of the approach of unitary equivalent sets of parameters for another vibrational level  $\nu_5 = 1$  of  $\text{CDF}_3$ .

In addition to the study of the  $\nu_6 = 1$  state, the ground state rotational spectrum of  $\text{CDF}_3$  has been recently measured up to 1.4 THz, providing us with accurate rotational and centrifugal distortion constants, including the sextic ones and the splitting constant  $h_3$  (18). The ground state axial rotational constant  $C_0$  has been determined by the avoided level crossing method (19) and the  $D_{K0}$  centrifugal distortion constant by laser-microwave double-resonance spectroscopy (6). Quite recently the harmonic force field was obtained by an MP2 calculation, while the cubic and quartic components have been evaluated at the SCF level. This force field was scaled to reproduce vibrational frequencies and quartic and sextic centrifugal distortion constants (20).

### II. THEORY

The degenerate fundamental level  $\nu_5 = 1$  of  $\text{CDF}_3$  lying at  $975 \text{ cm}^{-1}$  is sufficiently separated from other vibrational

<sup>1</sup> Permanent address: J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 182 23 Prague 8, Czech Republic.

<sup>2</sup> Permanent address: Department of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, 832 32 Bratislava, Slovak Republic.

levels. The closest level is  $v_6 = 2$  lying just above  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (20) with possible couplings to the  $v_5 = 1$  level estimated to occur only for high- $K$  values: the second-order Coriolis resonance for  $K > 50$  and Fermi resonance for  $K > 90$ . Therefore we have treated here the  $v_5 = 1$  level as an isolated degenerate fundamental level. The matrix elements of the effective rotational Hamiltonian which are diagonal in  $k$  and  $l$  are expressed as

$$\begin{aligned}
 E_{vr}^0(J, k) = & E_v + BJ(J+1) + (C-B)k^2 - D_J J^2(J+1)^2 \\
 & - D_{JK} J(J+1)k^2 - D_K k^4 + H_J J^3(J+1)^3 \\
 & + H_{JK} J^2(J+1)^2 k^2 + H_{KJ} J(J+1)k^4 + H_K k^6 \\
 & - 2(C\zeta)kl + \eta_J J(J+1)kl + \eta_K k^3 l \\
 & + \tau_{JJ} J^2(J+1)^2 kl + \tau_{JK} J(J+1)k^3 l \\
 & + \tau_{KK} k^5 l + \dots
 \end{aligned} \quad [1]$$

This expression with  $E_v$  and  $l$  set to zero is applied for the description of rotational levels in the vibrational ground state. In the excited degenerate vibrational level it is supplemented with matrix elements which are off-diagonal in the quantum numbers  $k$  and  $l$  and satisfy the general selection rule  $\Delta(k-l) = \pm 3n$ ,  $n = 0, 1, \dots$ . We have included the standard  $(\Delta l = 2, \Delta k = -1)$ ,  $(2, 2)$ ,  $(2, -4)$   $l$ -type and  $\Delta k = \pm 3$  and  $\pm 6$  interaction terms in our model, the latter also included in the vibrational ground state. Because of the high accuracy of the rotational and laser-sideband data we have added a new higher-order matrix element for the  $(2, 5)$   $l$ -type interaction. A summary of the matrix elements used with the structure of the  $A_1$  and  $A_2$  Hamiltonian blocks of the excited  $v_5 = 1$  level is given in Table 1.

It has been discussed recently in connection with the study of the  $v_6 = 1$  level of the same molecule (13) that the transformed basis set defined as

$$\begin{aligned}
 |A_{\pm}(J, Kl)\rangle = & 2^{-1/2} [e^{-i(\rho k - \delta l/2)} |1^{+1}; J, k\rangle \\
 & \pm (-1)^k e^{i(\rho k - \delta l/2)} |1^{-1}; J, -k\rangle]
 \end{aligned} \quad [2]$$

forms a basis of two irreducible representations which factorize the  $A_1 + A_2$  block into  $A_+$  and  $A_-$  blocks,  $A_+$  being of  $A_1$  and  $A_-$  of  $A_2$  symmetry for  $J$  even, and  $A_+$  being of  $A_2$  and  $A_-$  of  $A_1$  symmetry for  $J$  odd, independent of the  $(\rho k - \delta l/2)$  phase factors. In the present work these have been chosen so that the functions with  $Kl = 3n + 1$ , i.e.,  $+1, +4, \dots$ , correspond to the usual definition of the Wang-symmetrized basis set

$$\begin{aligned}
 |A_{\pm}(J, Kl = 3n + 1)\rangle \\
 = 2^{-1/2} [|1^{+1}; J, k\rangle \pm (-1)^k |1^{-1}; J, -k\rangle]
 \end{aligned} \quad [3]$$

while those with  $Kl = -(3n + 2)$ , i.e.,  $-2, -5, \dots$ , are taken with a negative sign

$$\begin{aligned}
 |A_{\pm}(J, Kl = -(3n + 2))\rangle \\
 = -2^{-1/2} [|1^{+1}; J, k\rangle \pm (-1)^k |1^{-1}; J, -k\rangle].
 \end{aligned} \quad [4]$$

Such choice of phase factors has the advantage that *only* the signs of off-diagonal matrix elements moved by the Wang transformation correlate with the "sign" of the  $A_+$  and  $A_-$  blocks, while the signs of all other off-diagonal matrix elements remain unchanged; i.e., they depend neither on the sign  $(+/-)$  nor on the parity (*even/odd*) of the  $k$  quantum number as, for instance, in the previous definition (see Table VII in Ref. (14)). This becomes quite convenient for writing the code for calculation of vibration-rotation energies.

The matrix elements moved by the Wang transformation are those that in the unfactorized  $A_1 + A_2$  block connected levels with different signs of  $k$ . Those matrix elements that originally connected levels with the same absolute values of  $k$  transform into diagonal contributions (one can say formally with  $\Delta K = 0$ ) producing splittings of  $kl = +1$  and  $kl = -2$  levels. Matrix elements connecting levels with different absolute values of  $k$  in the unfactorized  $A_1 + A_2$  block appear with  $\Delta K$  reduced by 2, 4,  $\dots$  in the factorized  $A_+$  and  $A_-$  blocks. This rearrangement under the Wang transformation is indicated by lines with arrows in Table 1. The transformation moves, for example, the transformed matrix element of the  $\Delta k = \pm 3$  interaction ( $D_{30}$  in the notation of Table 1) into the same position in the transformed matrix where we already have a matrix element of the  $(2, -1)$   $l$ -type interaction ( $Q_{12}$ ), having formally  $\Delta K = 1$ . A similar situation is observed also for the  $H_{60}$  and  $F_{52}$  matrix elements which have the  $\Delta K$  values reduced by 2 or 4 in the factorized  $A_+/A_-$  blocks.

It has been shown by Lobodenko *et al.* (21) that the contributions of the  $Q_{12}$  and  $D_{30}$  operators to energy levels of an isolated degenerate vibrational level  $v_i = 1$  of a  $C_{3v}$  molecule are completely correlated and that for fitting the parameters of the effective rotational Hamiltonian one must remove this correlation by constraining the parameters of one of these operators (including their higher-order terms) to zero. For an isolated degenerate vibrational level, where all the order-of-magnitude assumptions related to the applicability of the contact transformation method are satisfied, these reductions should be equivalent, which means that the fits should lead to identical reproduction of experimental data and to sets of parameters related by simple algebraic relations. This was confirmed by several recent studies (13-17) where also some higher-order contributions to the  $\eta_J$  and  $\eta_K$  constants missing in (21) were introduced. For the  $v_5 = 1$  level of  $CDF_3$  it was found, however, that these two reductions are not equivalent. This will be discussed in detail in Section IV.

TABLE 1

The Definition of Off-Diagonal Matrix Elements of the Effective Vibration–Rotation Hamiltonian in a  $\nu_5 = 1$  Degenerate Fundamental Level of a  $C_{3v}$  Symmetric Top Molecule and the Factorization of Its  $A_1 + A_2$  Block into  $A_+$  and  $A_-$  Blocks

...	$ 1^{+1}; J, -2\rangle$	$ 1^{+1}; J, +1\rangle$	$ 1^{+1}; J, +1\rangle$	$ 1^{-1}; J, -2\rangle$	$ 1^{+1}; J, +4\rangle$	$ 1^{-1}; J, -5\rangle$	$ 1^{+1}; J, +7\rangle$	...			
$ 1^{+1}; J, k\ell = -2\rangle$	$E_{vr}^0(J, -2)$	$Q_{12}(J, -2)$	$D_{30}(J, -2)$	$F_{42}(J, -2)$	$H_{60}(J, -2)$	0	0	...			
$ 1^{-1}; J, +1\rangle$		$E_{vr}^0(J, +1)$	$Q_{22}(J, -1)$	$D_{30}(J, -1)$	$F_{52}(J, -1)$	$H_{60}(J, -2)$	0	...			
$ 1^{+1}; J, +1\rangle$			$E_{vr}^0(J, +1)$	$Q_{12}(J, +1)$	$D_{30}(J, +1)$	$F_{42}(J, +1)$	$H_{60}(J, +1)$	...			
$ 1^{-1}; J, -2\rangle$				$E_{vr}^0(J, -2)$	$Q_{22}(J, +2)$	$D_{30}(J, +2)$	$F_{52}(J, +2)$	...			
$ 1^{+1}; J, +4\rangle$					$E_{vr}^0(J, +4)$	$Q_{12}(J, +4)$	$D_{30}(J, +4)$	...			
$ 1^{-1}; J, -5\rangle$						$E_{vr}^0(J, -5)$	$Q_{22}(J, +5)$	...			
$ 1^{+1}; J, +7\rangle$							$E_{vr}^0(J, +7)$	...			
Wang transformation			$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$				
			$A_{\pm}(J, +1)$	$A_{\pm}(J, -2)$	$A_{\pm}(J, +4)$	$A_{\pm}(J, -5)$	$A_{\pm}(J, +7)$				
$A_{\pm}(J, K\ell = +1)$		$E_{vr}^0(J, +1)$	$Q_{22}(J, -1)$	$Q_{12}(J, +1)$	$D_{30}(J, -1)$	$D_{30}(J, +1)$	$F_{52}(J, -1)$	$F_{42}(J, +1)$	$H_{60}(J, -1)$	$H_{60}(J, +1)$	...
$A_{\pm}(J, -2)$				$E_{vr}^0(J, -2)$	$F_{42}(J, -2)$	$Q_{22}(J, +2)$	$H_{60}(J, -2)$	$D_{30}(J, +2)$	$F_{52}(J, +2)$	...	
$A_{\pm}(J, +4)$					$E_{vr}^0(J, +4)$		$Q_{12}(J, +4)$	$D_{30}(J, +4)$	...		
$A_{\pm}(J, -5)$						$E_{vr}^0(J, -5)$	$Q_{22}(J, +5)$	...			
$A_{\pm}(J, +7)$							$E_{vr}^0(J, +7)$	...			

$$E_{vr}^0(J, k\ell) = \langle v_5^1; J, k | \mathbf{H}/hc | v_5^1; J, k \rangle, \text{ see Eq. [1]; } F_n^{\pm}(J, k) = \prod_{i=1}^n [J(J+1) - (k \pm i \mp 1)(k \pm i)]^{1/2}$$

$$Q_{12}(J, k) = \langle v_5 = 1^{\mp 1}; J, k \pm 1 | (\mathbf{H}_{22} + \mathbf{H}_{24})/hc | v_5 = 1^{\mp 1}; J, k \rangle = 2 \{ [q_{12} + q_{12}^J J(J+1)](2k \pm 1) + q_{12}^K [k^3 + (k \pm 1)^3] \} F_1^{\pm}(J, k)$$

$$Q_{22}(J, k) = \langle v_5 = 1^{\mp 1}; J, k \pm 2 | (\mathbf{H}_{22} + \mathbf{H}_{24})/hc | v_5 = 1^{\mp 1}; J, k \rangle = 2 \{ q_{22} + q_{22}^J J(J+1) + q_{22}^K [k^2 + (k \pm 2)^2] \} F_2^{\pm}(J, k)$$

$$F_{42}(J, k) = \langle v_5 = 1^{\mp 1}; J, k \pm 4 | (\mathbf{H}_{24} + \mathbf{H}_{26})/hc | v_5 = 1^{\mp 1}; J, k \rangle = 2 \{ f_{42} + f_{42}^J J(J+1) + f_{42}^K [k^2 + (k \pm 4)^2] \} F_4^{\pm}(J, k)$$

$$F_{52}(J, k) = \langle v_5 = 1^{\mp 1}; J, k \pm 5 | \mathbf{H}_{26}/hc | v_5 = 1^{\mp 1}; J, k \rangle = 2 f_{52} (2k \pm 5) F_5^{\pm}(J, k)$$

$$D_{30}(J, k) = \langle v_5 = 1^{\pm 1}; J, k \pm 3 | (\mathbf{H}_{23} + \mathbf{H}_{25})/hc | v_5 = 1^{\pm 1}; J, k \rangle = \ell_3 \{ d_3 + d_3^J J(J+1) + d_3^K [k^2 + (k \pm 3)^2] \} F_3^{\pm}(J, k)$$

$$H_{60}(J, k) = \langle v_5 = 1^{\pm 1}; J, k \pm 6 | \mathbf{H}_{06}/hc | v_5 = 1^{\pm 1}; J, k \rangle = h_3 F_6^{\pm}(J, k)$$

[Note. The  $\pm$  signs in boxes at matrix elements correlate with those of the  $A_{\pm}$  basis set functions.]

### III. EXPERIMENTAL DATA

In the present analysis we have combined newly measured rotational, sub-Doppler IR laser-sideband, and Fourier transform IR data described below with existing data from literature.

#### Rotational Spectrum

The rotational spectrum of the  $\nu_5 = 1$  state of CDF<sub>3</sub> was observed in Lille up to 455 GHz. Millimeter and submillimeter absorptions were detected using a He-cooled bolometer. Phase-locked sources were a Gunn diode (74–80 GHz) associated to a harmonic generator and Thomson-CSF backward-waves oscillators (340–475 GHz). The accuracy of the measurements is estimated to be better than 50 kHz.

#### FTIR Spectrum

The high-resolution FTIR spectrum of the  $\nu_5$  band was recorded in Wuppertal with a Bruker 120 HR interferome-

ter. The spectral range 850–1500  $\text{cm}^{-1}$  (in which we find besides the  $\nu_5$  fundamental two other fundamental bands  $\nu_2$  and  $\nu_4$ ) was studied using a Globar source, a KBr beamsplitter, and a MCT 800 detector. The pressure in the cooled ( $-45^\circ\text{C}$ ) cell was about 2.5 mbar. The resolution,  $2.5 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ , corresponds to a maximum optical path difference of 400 cm. Figure 1 shows details of the spectrum with the  $J$  assignments of the  ${}^pQ_3$  branch. The  $K = 3 A_1 - A_2$  splittings are resolved for  $J \geq 32$ . We were able to assign about 1500 transitions to levels up to  $kl = +36$  and  $-24$ . With the calibration done with residual water lines (22), the wavenumber accuracy is better than  $4 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ . Some of the lines observed in the FTIR spectrum were also measured with the sub-Doppler resolution which gives a further check of the quality of the calibration of FTIR measurements.

#### Sub-Doppler Infrared Spectrum

For  $J < 32$  all the  $A_1 - A_2$  splittings are not resolved in the FTIR spectrum (Fig. 2) and most of them were measured

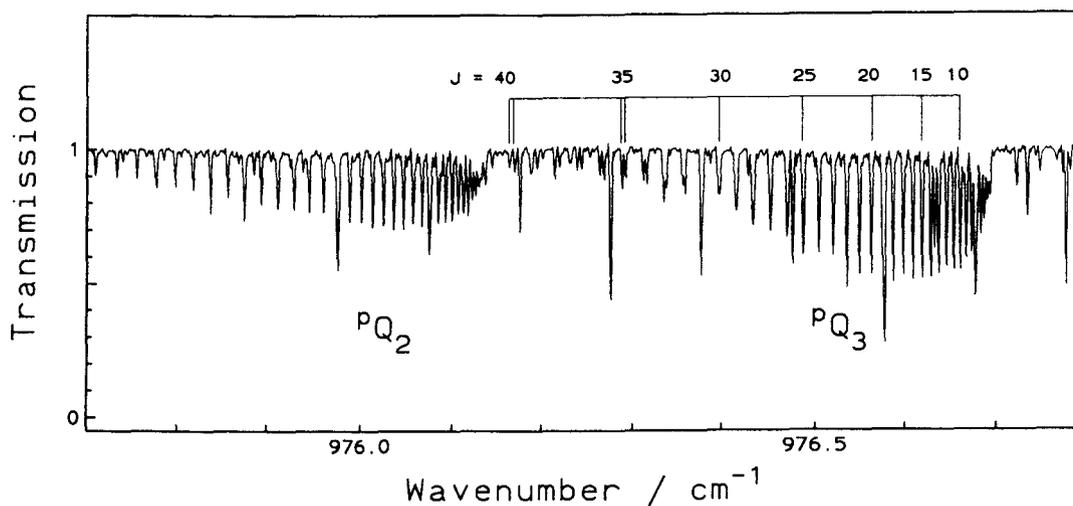


FIG. 1. The  $P_{Q_3}$  branch in the Fourier transform spectrum of the  $\nu_5$  band with the  $A_1-A_2$  doublets resolved for  $J \geq 32$ .

using a high-resolution sideband  $\text{CO}_2$  laser spectrometer in Lille. The experimental setup is shown in Fig. 3. It is based on a flowing-gas freewave laser which delivers 1 to 3 W of

power. The laser beam (frequency  $\nu_1$ ) is amplitude modulated by an electro-optic modulator made of a CdTe crystal set inside a microwave guide (23). The crystal is submitted

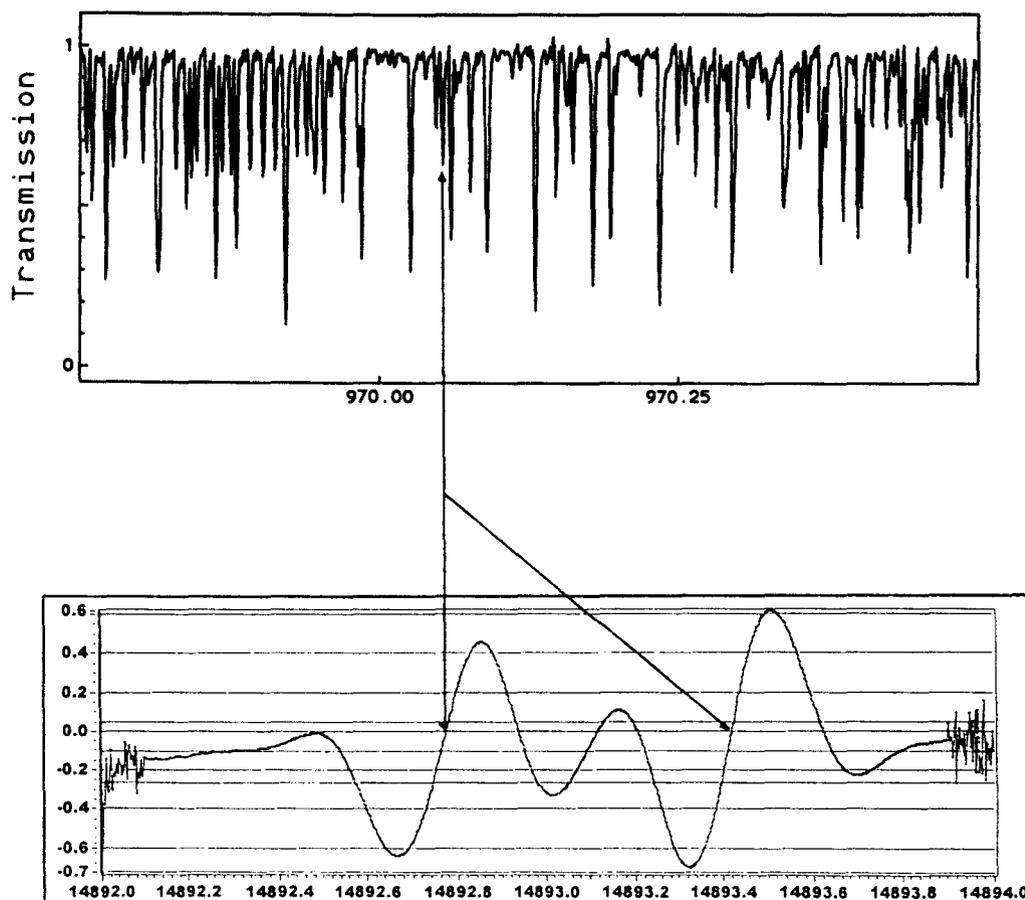


FIG. 2. (Upper trace) Part of the Fourier transform spectrum of the  $\nu_5$  band; (lower trace) saturation spectrum over a 2-MHz frequency scan showing the  $P(10, 3)$  doublet which is easily resolved.

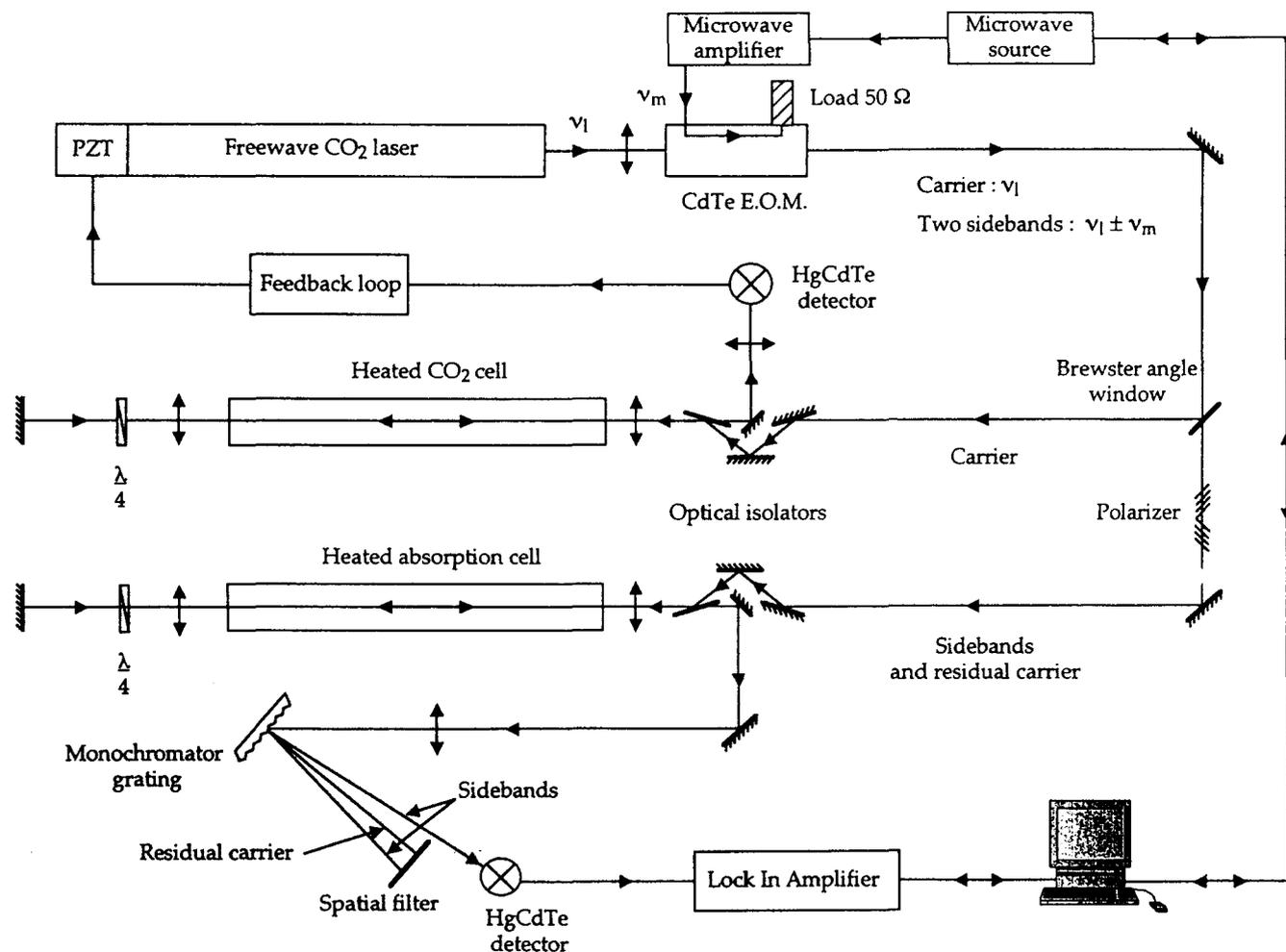


FIG. 3. Scheme of the optical experimental setup for saturation spectroscopy with the tunable sideband CO<sub>2</sub> laser.

to a microwave field delivered by a synthesizer and amplified to a 15-W power level. The microwave frequency  $\nu_m$  can be tuned between 8 and 18 GHz. Because of this amplitude modulation, two sidebands are generated at frequencies  $\nu_1 - \nu_m$  and  $\nu_1 + \nu_m$ . They have a typical power of the order of  $300 \mu\text{W}$ .

Using the orthogonality of the linear polarizations of the carrier and of the sidebands, the carrier is separated from the sidebands and directed toward a heated "reference cell" containing CO<sub>2</sub> at low pressure (about 30 mTorr). The laser frequency is locked on saturation resonances of CO<sub>2</sub> whose frequencies are known to the kilohertz accuracy level (24). This process allows for an absolute calibration of the spectrometer. The saturation resonances are CO<sub>2</sub> hot band transitions justifying the heating of the cell in order to increase the population of the lower levels of the observed transitions. The CO<sub>2</sub> reference cell characteristics are the following: length 1 m; beam diameter inside the cell 3 mm; saturation resonance width 200–300 kHz; temperature about 100°C.

The two sidebands and a residual part of the carrier are sent through the absorption cell containing CDF<sub>3</sub> at low

pressure (typically 5 mTorr) and reflected back with a 90° rotated linear polarization. The two waves propagating in opposite directions lead to the observation of saturation resonances with a homogeneous width of about 200 kHz. The absorption cell characteristics are as follows: length 70 cm; beam diameter inside the cell 2 mm; temperature 80°C. The cell is heated to increase the population of high- $J$  levels in order to get a better sensitivity for these lines. All splittings separated by more than 400 kHz have been resolved.

The beam is then sent onto a grating which leads to a spatial scattering of the waves according to their frequency and therefore allows the splitting of the residual carrier and of the sidebands.

The absorption signals are obtained by modulating the laser frequency and then by demodulating the signal coming from the detector at the third harmonic of the modulation frequency. In this way the third derivative of the absorption signals is observed. An important contrast is thus achieved. The large Doppler structures and the baseline modulations due to microwave standing waves along the optical path are almost completely eliminated. The spectra acquisition is

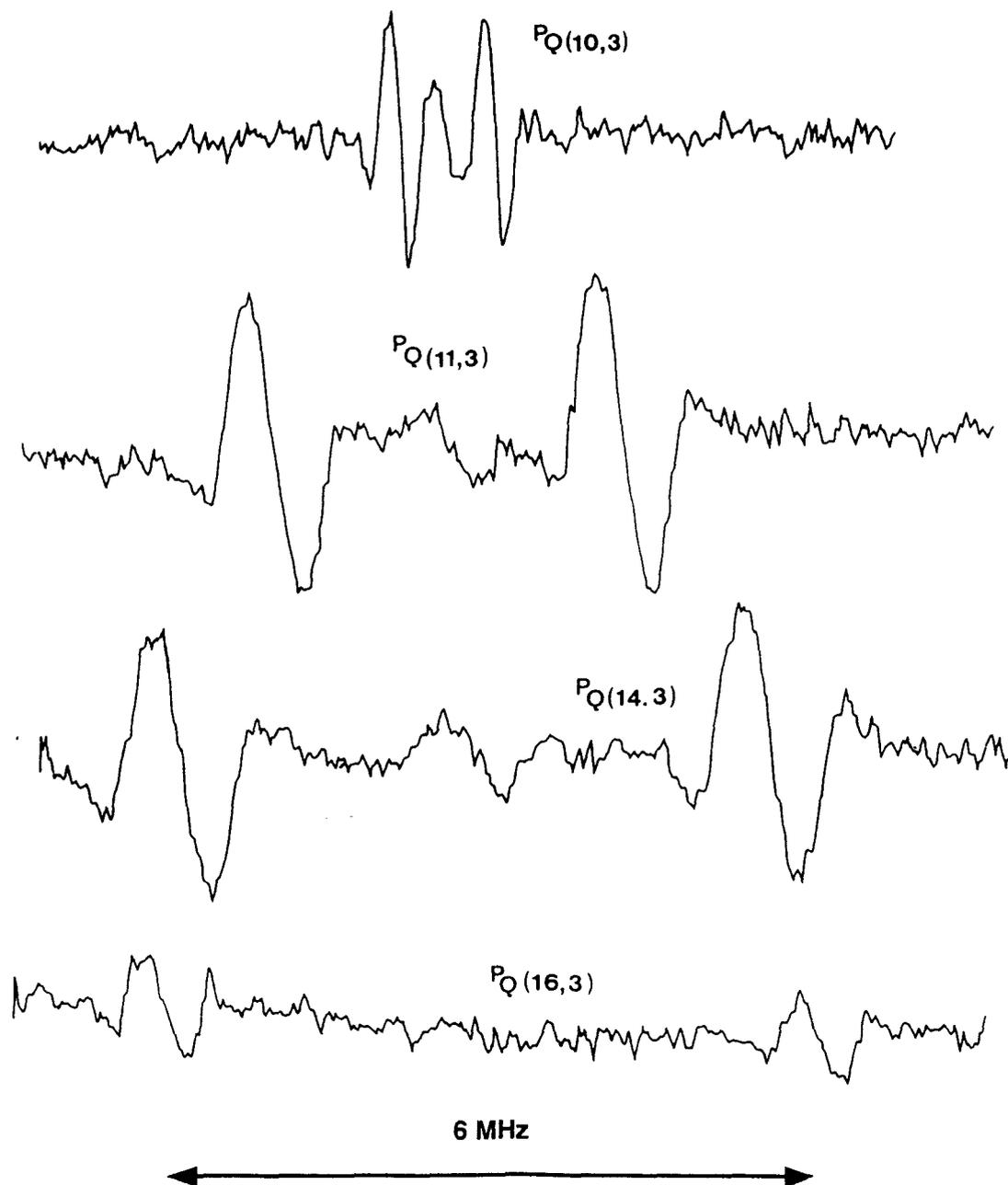


FIG. 4. Saturation spectrum of the  $P_Q(J, 3)$  doublets in the  $\nu_5$  band of  $CDF_3$ . The frequency scale illustrates the increase of the  $A_1-A_2$  splitting with  $J$ . The decrease of signal-to-noise ratio with increasing value of  $J$  can also be noticed.

done by a personal computer which also performs data processing and automatic determination of line frequencies. The absolute accuracy of the measurements estimated to be better than 50 kHz is given by the reproducibility of the laser frequency locking which was the main limiting factor at the time the measurements were done. It has been determined by recording  $SF_6$  saturation lines and comparing their frequencies with frequencies determined under independent experimental conditions to a few kilohertz accuracy (25).

Confident predictions of the saturation line frequencies

of  $CDF_3$  became available once a reasonable fit was obtained with the other sets of data so that the frequency scan around each line could have been restricted to a few tens of megahertz in most cases. Altogether 130 frequencies have been measured using  $CO_2$  10R branch laser emissions. Figure 4 shows recordings of the  $A_1-A_2$  splittings of the  $\nu_5$  band of  $CDF_3$  obtained with the 10R22 laser line. It emphasizes a decrease of the line intensities and an increase of the gap between the doublets whereas the value of  $J$  increases.

TABLE 2  
Summary of Experimental Data Used in the Analysis with Their Accuracy, Range of Rotational Levels, and Reproduction in the  $Q$  and  $D$  Reductions

Type of data	Reference	No. of data	Range of $J$	Range of $kl$	Experimental Accuracy (MHz)	St. deviation	St. deviation
			values	values		$Q$ Reduction	$D$ Reduction
Fourier transform	this work	1485	3 – 49	- 27 – + 37	12.0	6.8	23.6
SMMW	this work	160	7 – 22	- 27 – + 27	0.050	0.064	0.338
CO <sub>2</sub> laser sideband	this work	130	1 – 35	- 5 – + 4	0.050	0.048	0.426
diode laser heterodyne	4	460	3 – 49	- 51 – + 47	3.0	5.2	12.9
SMMW heterodyne	11	16	14 – 46	- 20 – + 35	0.5	0.52	5.5
direct $\ell$ -doubling, IR-RF DR	5	13	29 – 33, 44 – 51	- 2	0.030	0.011	0.256
IR laser-microwave DR	6	2	34, 43	+ 5, + 7	0.1	4.0	37.0

From other relevant data we have included into the analysis transition frequencies from four additional sources:

(i) 13 frequencies of  $A_1$ – $A_2$  transitions between the pairs of split  $kl = -2$  levels from the infrared-radiofrequency double-resonance experiment (5);

(ii) 16 high- $k$  rotational transitions from the heterodyne measurements of SMMW laser emissions (11);

(iii) 480 vibration–rotation frequencies from diode-laser-heterodyne measurements (4);

(iv) 2 frequencies of  $\Delta k = 1, \Delta l = -2$  transitions from the laser-microwave double-resonance experiment (6).

A summary of the data used in the analysis with their experimental accuracies is given in Table 2. The weights for the least-squares fitting were taken as the inverse of the squares of the estimated uncertainties.

Case A ( $f_{42} < 0, h_3 < 0$ )

Case B ( $f_{42} > 0, h_3 > 0$ )

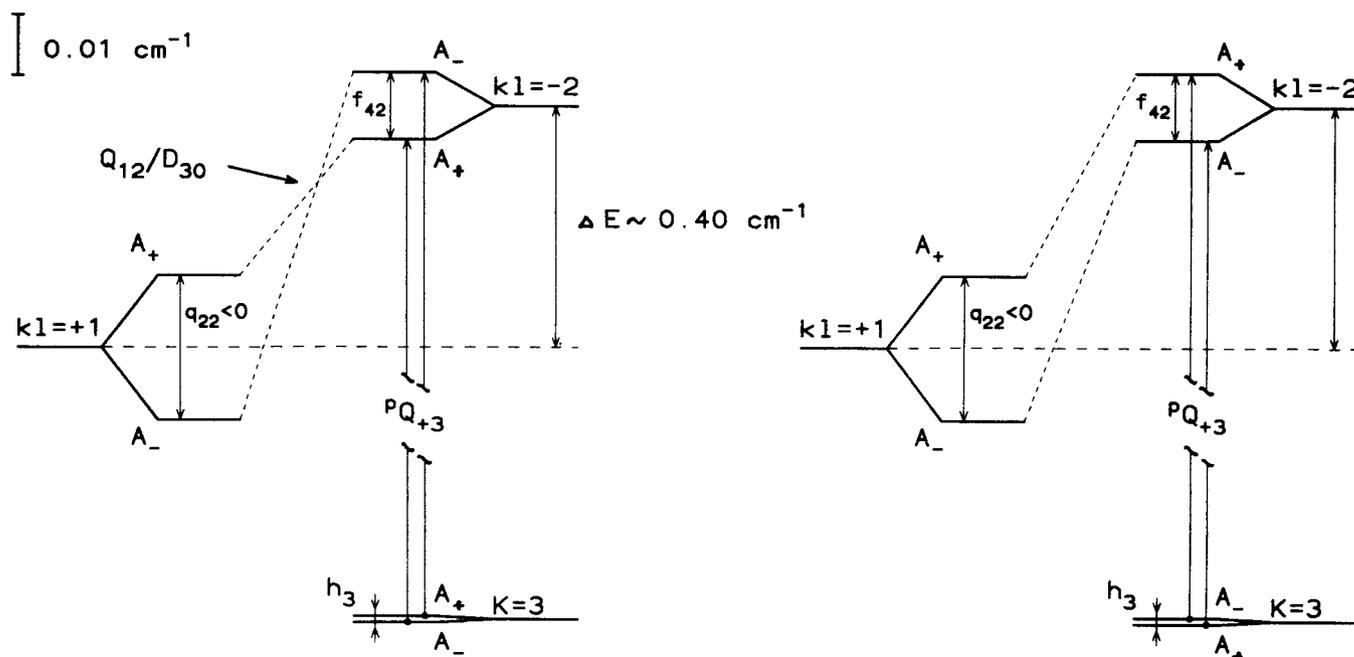


FIG. 5. Two possible relative "orientations" of the split pair of the  $kl = -2$  levels with respect to the  $kl = +1$  pair in the  $v_5 = 1$  vibrational state depending on the sign of the  $f_{42}$  splitting term. Only the  $kl = +1$  splitting is drawn to the scale indicated, while the  $kl = -2$  and  $k = \pm 3$  splittings are magnified by a factor of 10 and the separation of the center of  $kl = -2$  levels from the center of  $kl = +1$  levels is reduced by a factor of 10.

TABLE 3  
Comparison of Correlation Matrices in the  $Q$  and  $D$  Reductions

	$E$	$B$	$C$	$D_J$	$D_{JK}$	$D_K$	$H_J$	$H_{JK}$	$H_{KJ}$	$H_K$	$C\zeta$	$\eta_J$	$\eta_K$	$\epsilon_{JK}$	$\epsilon_{KK}$	$q_{12}$	$q'_{12}$	$q_{22}$	$q'_{22}$	$f_{a_1}$	$f'_{a_1}$	$f_{s_1}$	
$E$	1																						
$B$	-0.239	1																					
$C$	-0.179	-0.645	1																				
$D_J$	-0.863	0.275	-0.085	1																			
$D_{JK}$	0.091	0.145	-0.010	-0.331	1																		
$D_K$	-0.182	-0.082	0.597	-0.033	-0.277	1																	
$H_J$	-0.543	0.092	0.015	<b>0.958</b>	-0.383	-0.019	1																
$H_{JK}$	0.222	0.131	-0.231	-0.404	0.626	-0.274	-0.512	1															
$H_{KJ}$	-0.149	-0.171	0.306	0.209	-0.243	0.244	0.322	-0.861	1														
$H_K$	0.015	0.166	-0.008	-0.155	0.035	<b>0.369</b>	-0.254	0.583	-0.775	1													
$C\zeta$	-0.036	0.124	0.137	-0.064	0.179	0.282	-0.070	-0.025	0.201	-0.023	1												
$\eta_J$	-0.088	<b>0.980</b>	-0.653	0.089	0.203	-0.073	-0.079	0.200	-0.205	0.195	0.148	1											
$\eta_K$	0.087	<b>-0.980</b>	0.659	-0.093	-0.195	0.093	0.076	-0.197	0.211	-0.185	-0.125	<b>-0.999</b>	1										
$\epsilon_{JK}$	0.084	<b>-0.988</b>	0.616	-0.077	-0.255	0.049	0.076	-0.194	0.138	-0.138	-0.228	<b>-0.981</b>	<b>0.976</b>	1									
$\epsilon_{KK}$	-0.079	<b>0.947</b>	-0.634	0.090	0.227	-0.145	-0.061	0.180	-0.149	0.062	0.149	<b>0.967</b>	<b>-0.972</b>	<b>-0.976</b>	1								
$q_{12}$	-0.090	<b>0.981</b>	-0.653	0.093	0.200	-0.073	-0.076	0.200	-0.209	0.199	0.139	<b>1.000</b>	<b>-0.999</b>	<b>-0.979</b>	<b>0.967</b>	1							
$q'_{12}$	0.101	<b>-0.978</b>	0.638	-0.112	-0.178	0.062	0.054	-0.200	0.229	-0.222	-0.102	<b>-0.993</b>	<b>0.994</b>	<b>0.972</b>	<b>-0.964</b>	<b>-0.996</b>	1						
$q_{22}$	-0.047	-0.222	0.228	-0.074	-0.016	0.104	-0.082	0.049	-0.034	0.061	0.023	-0.220	0.222	0.206	-0.207	-0.220	0.205	1					
$q'_{22}$	0.033	0.051	-0.137	0.070	-0.010	-0.131	0.127	-0.154	0.142	-0.169	-0.035	0.042	-0.042	-0.021	0.023	0.042	-0.021	-0.705	1				
$f_{a_1}$	0.084	-0.971	0.656	-0.100	-0.192	0.083	0.063	-0.185	0.198	-0.185	-0.126	<b>-0.989</b>	<b>0.988</b>	<b>0.967</b>	<b>-0.966</b>	<b>-0.989</b>	<b>0.984</b>	0.305	-0.117	1			
$f'_{a_1}$	0.087	-0.823	0.502	-0.033	-0.192	0.001	0.142	-0.252	0.241	-0.245	-0.164	-0.840	0.845	0.840	-0.825	-0.846	0.845	-0.149	0.460	0.779	1		
$f_{s_1}$	0.081	-0.589	0.321	-0.023	-0.119	-0.044	0.123	-0.213	0.219	-0.233	-0.099	-0.605	0.605	0.607	-0.600	-0.606	0.623	-0.301	0.625	0.596	0.753	1	

	$E$	$B$	$C$	$D_J$	$D_{JK}$	$D_K$	$H_J$	$H_{JK}$	$H_{KJ}$	$H_K$	$C\zeta$	$\eta_J$	$\eta_K$	$\epsilon_{JK}$	$\epsilon_{KK}$	$q_{12}$	$q'_{12}$	$f_{a_1}$	$f_{s_1}$	$d$	$d_J$	
$E$	1																					
$B$	-0.787	1																				
$C$	-0.322	-0.009	1																			
$D_J$	-0.665	<b>0.956</b>	-0.012	1																		
$D_{JK}$	0.103	-0.267	0.178	-0.346	1																	
$D_K$	-0.205	-0.028	0.738	0.002	-0.239	1																
$H_J$	-0.556	0.863	-0.040	<b>0.962</b>	-0.347	-0.013	1															
$H_{JK}$	0.221	-0.303	-0.113	-0.379	0.579	-0.232	-0.472	1														
$H_{KJ}$	-0.181	0.153	0.232	0.200	-0.193	0.242	0.308	-0.866	1													
$H_K$	0.018	-0.121	0.170	-0.144	0.010	0.386	-0.246	0.609	-0.766	1												
$C\zeta$	-0.068	-0.020	0.377	-0.009	0.100	0.346	0.022	-0.077	0.209	-0.004	1											
$\eta_J$	0.047	-0.131	0.202	-0.090	0.123	0.186	0.000	-0.029	0.183	-0.092	0.702	1										
$\eta_K$	-0.058	-0.005	0.195	-0.013	0.163	0.416	-0.015	0.039	0.129	0.230	0.281	0.085	1									
$\epsilon_{JK}$	-0.006	0.074	-0.188	0.053	-0.305	-0.157	-0.026	0.028	-0.361	0.279	-0.456	-0.591	-0.404	1								
$\epsilon_{KK}$	0.048	-0.038	-0.031	-0.018	0.116	-0.294	0.044	-0.069	0.197	-0.513	0.103	0.338	-0.545	-0.497	1							
$q_{12}$	-0.027	-0.062	0.053	-0.079	0.062	0.036	-0.069	-0.002	0.050	-0.029	0.110	0.162	0.028	-0.104	0.049	1						
$q'_{12}$	-0.043	0.118	-0.021	0.127	-0.083	-0.010	0.091	0.020	-0.091	0.082	-0.117	-0.280	-0.016	0.173	-0.104	-0.720	1					
$f_{a_1}$	0.089	-0.085	-0.143	-0.125	0.101	-0.156	-0.033	-0.155	0.210	-0.252	0.010	-0.033	0.029	-0.052	0.032	0.068	-0.139	1				
$f_{s_1}$	0.027	-0.059	-0.006	-0.102	0.016	0.029	-0.185	-0.009	0.050	-0.018	0.117	0.258	0.052	-0.007	-0.076	0.036	-0.063	-0.150	1			
$d$	-0.114	0.098	0.200	0.159	-0.128	0.214	0.053	0.201	-0.268	0.327	-0.007	0.060	-0.042	0.041	-0.018	0.025	0.055	-0.640	0.115	1		
$d_J$	0.058	-0.007	-0.161	-0.043	0.060	-0.176	0.038	-0.139	0.150	-0.206	-0.073	-0.243	0.015	0.053	-0.021	-0.325	0.417	0.284	-0.338	-0.811	1	

[Note. Bold characters denote high values of correlation coefficients.]

IV. ANALYSIS AND DISCUSSION

In the analysis of the experimental data we dealt with the following issues:

- (i) determination of the signs of the  $q_{22}$ ,  $f_{a_2}$ , and  $h_3$  constants;
- (ii) equivalence of the two reductions of the effective rotational Hamiltonian for an isolated degenerate fundamental level proposed by Lobodenko *et al.* (21).

The determination of the sign of the  $q_{22}$  parameter was straightforward since we had all three branches of the  ${}^1X_0$  transitions ( $X = P, Q, R$ ) resolved in the sub-Doppler laser-sideband spectrum. A direct determination of the sign of  $f_{a_2}$  would be possible only from perturbation-allowed  ${}^2X_0$  transitions, again if transitions in the  $Q$  and at least one of the  $P$  or  $R$  branches were available. Although the  $Q_{12}$  or  $D_{30}$  interactions are quite important in the present study, they do not produce mixing of wavefunctions of the  $kl = +1$  and  $kl$

$= -2$  levels strong enough to enable an experimental detection of such perturbation-allowed transitions.

If the splittings of the  $kl = -2$  levels were not influenced significantly by the interaction with the  $kl = +1$  levels we would be able to determine only the absolute value of the  $f_{a_2}$  constant and the relative sign of the  $h_3$  splitting constant in the ground state as was done in Ref. (5). Fortunately, thanks to the high accuracy of the sub-Doppler data we found the  ${}^1X_3$  transition frequencies to the  $A_1/A_2$  split  $kl = -2$  levels to be sensitive to the interplay of the contributions of the diagonal  $F_{42}$  term and the off-diagonal  $Q_{12}/D_{30}$  coupling terms.

From the two possible relative orientations of interacting pairs of levels the more asymmetric one (denoted Case A in Fig. 5) gave about five times smaller residuals in the reproduction of the frequencies of transition pertaining to the  $kl = -2$  levels, independent of the applied reduction. This gave a *negative* value of the  $f_{a_2}$  constant and hence a negative value of  $h_3$ .

The second issue of the present study was the assessment of the two reductions of the effective rotational Hamiltonian

TABLE 4  
Parameters of the Effective Hamiltonian (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of the  $\nu_5 = 1$   
Level of CDF<sub>3</sub> in the  $Q$  and  $D$  Reductions

	<i>D</i> Reduction	<i>Q</i> Reduction	Ground State
<i>E</i>	975.431 651 02 (147) <sup>c</sup>	975.431 646 59 (37)	
<i>B</i>	0.330 629 619 1 (669)	0.330 619 245 3 (33)	0.330 933 112
<i>C</i>	0.189 207 417 8 (1772)	0.189 229 086 6 (347)	0.189 237 9
<i>D<sub>J</sub></i> · 10 <sup>7</sup>	3.227 554 49 (0.000 28)	3.229 334 022 (0.000 07)	3.198 057 75
<i>D<sub>JK</sub></i> · 10 <sup>7</sup>	-4.819 571 48 (0.001 30)	-4.852 089 009 (0.000 28)	-4.890 694 63
<i>D<sub>K</sub></i> · 10 <sup>7</sup>	1.327 385 53 (0.003 20)	1.400 313 251 (0.000 81)	1.434
<i>H<sub>J</sub></i> · 10 <sup>12</sup>	0.350 504 (0.016)	0.463 291 (0.004 1)	0.465 243
<i>H<sub>JK</sub></i> · 10 <sup>12</sup>	-2.834 459 (0.15)	-2.156 540 (0.034)	-1.986 868
<i>H<sub>KJ</sub></i> · 10 <sup>12</sup>	3.046 794 (0.35)	0.705 944 (0.083)	2.623 133
<i>H<sub>K</sub></i> · 10 <sup>12</sup>	-1.428 803 (0.29)	1.448 464 (0.070)	0.0
<i>Cζ</i>	0.138 846 400 (255)	0.138 842 003 (59)	
<i>η<sub>J</sub></i> · 10 <sup>5</sup>	2.253 833 647 (0.013)	0.172 593 792 (0.000 25)	
<i>η<sub>K</sub></i> · 10 <sup>5</sup>	-2.291 325 590 (0.013)	-0.206 460 176 (0.001 50)	
<i>τ<sub>JK</sub></i> · 10 <sup>9</sup>	-1.783 691 03 (0.024)	0.221 534 575 (0.010)	
<i>τ<sub>KK</sub></i> · 10 <sup>9</sup>	1.781 681 89 (0.025)	-0.261 921 088 (0.015)	
<i>q<sub>12</sub></i> · 10 <sup>4</sup>	5.958 661 (0.018)	0. <sup>a</sup>	
<i>q<sub>12</sub><sup>J</sup></i> · 10 <sup>8</sup>	-2.644 042 (0.022)	0. <sup>a</sup>	
<i>q<sub>22</sub></i> · 10 <sup>5</sup>	-1.875 195 (831)	-1.883 757 (206)	
<i>q<sub>22</sub><sup>J</sup></i> · 10 <sup>9</sup>	-1.149 88 (2227)	0.848 35 (59)	
<i>f<sub>42</sub></i> · 10 <sup>9</sup>	-2.100 540 (8381)	-0.690 721 (69)	
<i>f<sub>42</sub><sup>J</sup></i> · 10 <sup>13</sup>	-2.875 6 (380)	0. <sup>a</sup>	
<i>f<sub>52</sub></i> · 10 <sup>11</sup>	-2.605 5 (263)	0.786 43 (484)	
<i>d<sub>t</sub></i> · 10 <sup>7</sup>	0. <sup>a</sup>	4.040 089 (0.004 5)	
<i>d<sub>t</sub><sup>J</sup></i> · 10 <sup>12</sup>	0. <sup>a</sup>	2.601 1 (0.18)	
<i>h<sub>J</sub></i> · 10 <sup>14</sup>	-7.496 2 <sup>b</sup>	-7.496 2 <sup>b</sup>	-7.4962
<i>h<sub>3</sub><sup>J</sup></i> · 10 <sup>19</sup>	4.77 <sup>b</sup>	4.77 <sup>b</sup>	4.77

<sup>a</sup> Constrained values. <sup>b</sup> Constrained to the ground state values. <sup>c</sup> Standard deviations are presented either in units of the least significant digit for the weakly correlated parameters or in units of the parameters themselves for more correlated ones. Extensive sets of decimal places are retained in order to preserve a confident reproduction of the data.

for an isolated degenerate fundamental level of a  $C_{3v}$  symmetric top molecule. We found that for the  $\nu_5 = 1$  level of CDF<sub>3</sub> the  $Q$  reduction (constraining the constants of the  $Q_{12}$  operator to zero and fitting those of the  $D_{30}$  operator) was a better representation of the data than the  $D$  reduction. The explanation follows from the relations defining these reductions

$$\tilde{q}_{12} = q_{12} + \frac{1}{2} F_t s_1, \quad [5]$$

$$\tilde{d}_t = d_t + 2q_{22}s_1, \quad [6]$$

$$\tilde{\eta}_J = \eta_J + 8q_{12}s_1 + 2F_t(s_1)^2, \quad [7]$$

$$\tilde{\eta}_K = \eta_K - 8q_{12}s_1 - 2F_t(s_1)^2, \quad [8]$$

where  $F_t = 2C\zeta + C_t - B_t$  and  $s_1$  is the "free" parameter of the contact transformation. The parameters with tildes represent the values of transformed parameters whose values are determined in a least-squares fit, while those without tildes are the "true" values of molecular parameters which together with  $F_t$  and  $q_{22}$  do not depend on the applied reduc-

tion. The  $Q$  reduction is equivalent to constraining  $\tilde{q}_{12}^Q \equiv 0$  in the fit which defines the value of the transformation parameter to

$$s_1^Q = -\frac{2q_{12}}{F_t}. \quad [9]$$

Substituting this value of  $s_1^Q$  into Eqs. [6]–[8] gives the transformed values of  $\tilde{d}_t^Q$ ,  $\tilde{\eta}_J^Q$ , and  $\tilde{\eta}_K^Q$ , which are the constants fitted in the  $Q$  reduction. In the  $D$  reduction, on the other hand, the  $\tilde{d}_t^D \equiv 0$  constraint is applied which leads to a different value of the transformation parameter

$$s_1^D = -\frac{d_t}{2q_{22}}. \quad [10]$$

Substituting the value of  $s_1^Q$  into Eq. [6] gives the transformed value of  $\tilde{d}_t^Q$  as a function of the true parameters,

TABLE 5  
 Reproduction of the Sub-Doppler Laser-Sideband Transition Frequencies (in MHz)  
 Measured in the Present Work and Fitted Using the  $Q$  Reduction

Branch	J	K <sup>(a)</sup>	Obs. <sup>(b)</sup>	Obs-calc <sup>(c)</sup>	Unc <sup>(c)</sup>	Branch	J	K <sup>(a)</sup>	Obs. <sup>(b)</sup>	Obs-calc <sup>(c)</sup>	Unc <sup>(c)</sup>
rR	1	0	29269776.415	8	50	pP	9	1	29067721.643	23	50
rR	3	0	29309343.719	4	50	pP	5	2	29164385.756	70	50
rP	6	0	29110849.758	18	50	pP	9	2	29084544.771	37	50
rR	5	0	29348841.496	10	50	pP	12	2	29024484.710	14	50
rP	8	0	29070962.705	-2	50	pP	4	3	29201148.991	110	50
rR	7	0	29388267.723	-4	50	pP	4	-3	29201148.991	100	50
rP	14	0	28950955.415	-14	50	pP	8	3	29121373.716	-97	250 <sup>(d)</sup>
rR	14	0	29525666.073	-35	50	pP	8	-3	29121374.298	233	250 <sup>(d)</sup>
rQ	14	0	29227940.225	-25	50	pP	10	-3	29081381.630	32	50
rQ	13	0	29228233.964	-25	50	pP	12	3	29041320.061	22	50
rQ	12	0	29228506.656	-23	50	pP	15	3	28981104.646	1	50
rQ	11	0	29228758.327	-8	50	pP	15	-3	28981108.313	-7	50
rQ	10	0	29228988.955	-18	50	pQ	3	3	29280516.595	101	100 <sup>(d)</sup>
rQ	9	0	29229198.592	-12	50	pQ	3	-3	29280516.595	111	100 <sup>(d)</sup>
rQ	8	0	29229387.234	-7	50	pQ	4	3	29280439.848	61	100 <sup>(d)</sup>
rQ	7	0	29229554.883	-11	50	pQ	4	-3	29280439.848	91	100 <sup>(d)</sup>
rQ	6	0	29229701.578	6	50	pQ	5	3	29280343.935	39	100 <sup>(d)</sup>
rQ	4	0	29229932.063	33	50	pQ	5	-3	29280343.935	109	100 <sup>(d)</sup>
rR	2	1	29272762.467	-25	50	pQ	6	3	29280228.803	-14	150 <sup>(d)</sup>
rR	4	1	29312276.450	-21	50	pQ	6	-3	29280228.803	125	150 <sup>(d)</sup>
rR	8	1	29391065.708	-31	50	pQ	7	3	29280094.499	-45	250 <sup>(d)</sup>
rR	15	1	29528138.166	-53	50	pQ	7	-3	29280094.499	205	250 <sup>(d)</sup>
rQ	25	1	29207271.805	88	50	pQ	8	3	29279941.114	43	50
rQ	24	1	29207743.121	71	50	pQ	8	-3	29279940.708	53	50
rQ	31	1	29204030.337	33	50	pQ	9	3	29279768.404	12	50
rQ	26	2	29190070.548	141	50	pQ	9	-3	29279767.759	20	50
rQ	25	2	29190555.912	122	50	pQ	10	3	29279576.492	-6	50
rQ	24	2	29191022.046	116	50	pQ	10	-3	29279575.537	18	50
rQ	23	2	29191468.995	101	50	pQ	11	3	29279365.401	20	50
rQ	22	2	29191896.849	101	50	pQ	11	-3	29279363.978	8	50
rQ	21	2	29192305.614	62	50	pQ	12	3	29279135.017	-16	50
rQ	20	2	29192695.421	54	50	pQ	12	-3	29279133.047	-14	50
rQ	19	2	29193066.294	45	50	pQ	13	3	29278885.397	-48	50
rQ	18	2	29193418.284	31	50	pQ	13	-3	29278882.721	-38	50
rR	16	2	29530883.321	-57	50	pQ	14	3	29278616.582	-25	50
rQ	17	2	29193751.444	14	50	pQ	14	-3	29278612.986	-46	50
rQ	16	2	29194065.839	11	50	pQ	15	3	29278328.457	-52	50
rQ	15	2	29194361.487	-6	50	pQ	15	-3	29278323.805	-39	50
rQ	13	2	29194896.771	-27	50	pQ	23	3	29275329.151	-50	50
rR	9	2	29393945.521	-67	50	pQ	23	-3	29275304.918	-49	50
rQ	9	2	29195744.289	-52	50	pQ	24	3	29274867.292	-45	50
rR	7	2	29354629.176	-72	50	pQ	24	-3	29274838.772	-40	50
rR	6	3	29318186.610	-123	50	pQ	25	3	29274386.098	-29	50
rR	8	3	29357546.877	-116	50	pQ	25	-3	29274352.742	-42	50
rR	13	3	29455586.270	-62	50	pQ	26	3	29273885.550	-15	50
rR	15	3	29494652.049	-23	50	pQ	26	-3	29273846.817	-27	50
pQ	26	1	29240313.247	-6	50	pQ	27	3	29273365.645	-4	50
pQ	25	1	29240806.513	13	50	pQ	27	-3	29273320.932	-22	50
pQ	24	1	29241280.595	1	50	pQ	28	3	29272826.377	1	50
pQ	23	1	29241735.523	-28	50	pQ	28	-3	29272775.071	-8	50
pQ	22	1	29242171.365	-20	50	pQ	29	3	29272267.768	21	50
pQ	21	1	29242588.079	-31	50	pQ	29	-3	29272209.185	0	50
pQ	20	1	29242985.703	-41	50	pQ	30	3	29271689.781	19	50
pQ	19	1	29243364.264	-39	50	pQ	30	-3	29271623.268	25	50
pQ	18	1	29243723.782	-21	50	pQ	31	3	29271092.453	26	50
pQ	17	1	29244064.232	-30	50	pQ	31	-3	29271017.234	5	50
pQ	16	1	29244385.665	-31	50	pQ	32	3	29270475.784	38	50
pQ	15	1	29244688.095	-27	50	pQ	32	-3	29270391.137	17	50
pQ	14	1	29244971.530	-26	50	pQ	33	3	29269839.731	3	50
pQ	13	1	29245235.992	-23	50	pQ	33	-3	29269744.898	-5	50
pQ	12	1	29245481.493	-20	50	pQ	34	-3	29269078.533	-34	50
pQ	11	1	29245708.061	-4	50	pQ	35	6	29318763.169	-102	50
pQ	10	1	29245915.693	7	50	pQ	34	6	29319467.052	-17	50
pP	11	1	29027701.651	9	50						

<sup>(a)</sup> negative values of K denote transitions from the A<sub>1</sub> level ; <sup>(b)</sup> in MHz ; <sup>(c)</sup> in kHz ; <sup>(d)</sup> unresolved doublets

TABLE 6  
 Reproduction of the Millimeter-Wave and Submillimeter-Wave Transition Frequencies (in MHz)  
 Measured in the Present Work and Fitted Using the  $Q$  Reduction

J	K <sup>(a)</sup>	$\ell$	Obs. <sup>(b)</sup>	Obs-calc <sup>(c)</sup>	J	K <sup>(a)</sup>	$\ell$	Obs. <sup>(b)</sup>	Obs-calc <sup>(c)</sup>	J	K <sup>(a)</sup>	$\ell$	Obs. <sup>(b)</sup>	Obs-calc <sup>(c)</sup>
7	-1	-1	158550.708	-8	19	3	1	396169.848	-79	21	15	-1	435812.017	101
7	1	-1	158567.021	-47	19	7	-1	396172.981	-54	21	12	1	435823.029	-43
7	5	-1	158569.315	21	19	4	1	396176.211	-62	21	16	-1	435829.314	125
7	2	1	158570.156	20	19	8	-1	396179.554	-49	21	17	-1	435847.818	106
7	6	-1	158571.002	-10	19	5	1	396183.625	-53	21	14	1	435861.051	-53
7	3	1	158572.194	25	19	9	-1	396187.300	-20	21	18	-1	435867.577	94
7	4	1	158574.665	22	19	6	1	396192.168	-45	21	15	1	435882.026	-42
7	5	1	158577.583	5	19	10	-1	396196.183	-2	21	19	-1	435888.585	84
7	6	1	158580.982	3	19	7	1	396201.857	-40	21	16	1	435904.291	-44
7	7	1	158584.873	24	19	1	1	396204.997	-74	21	20	-1	435910.736	-28
7	1	1	158586.635	-16	19	11	-1	396206.208	12	21	17	1	435927.834	-71
11	-1	-1	237789.075	-24	19	8	1	396212.725	-16	21	21	-1	435934.323	53
11	5	-1	237816.808	11	19	12	-1	396217.373	22	21	18	1	435952.734	-48
11	2	1	237817.906	8	19	9	1	396224.738	-13	21	19	1	435978.880	-87
11	6	-1	237819.353	-16	19	13	-1	396229.712	63	21	20	1	436006.413	-50
11	3	1	237821.039	21	19	10	1	396237.927	-3	21	21	1	436035.224	-48
11	7	-1	237822.634	0	19	14	-1	396243.184	95	22	-1	-1	455421.419	-71
11	4	1	237824.777	25	19	11	1	396252.269	-14	22	2	-1	455465.211	-112
11	8	-1	237826.605	14	19	15	-1	396257.760	93	22	3	-1	455467.105	-73
11	5	1	237829.190	25	19	12	1	396267.795	-16	22	-2	1	455469.299	3
11	9	-1	237831.254	15	19	16	-1	396273.491	107	22	0	-1	455470.502	-24
11	6	1	237834.258	-14	19	13	1	396284.514	-4	22	5	-1	455473.147	-70
11	6	1	237834.305	33	19	17	-1	396290.331	93	22	3	1	455480.393	-128
11	10	-1	237836.591	15	19	14	1	396302.403	-2	22	7	-1	455484.252	-75
11	7	1	237840.089	12	19	18	-1	396308.333	106	22	4	1	455487.794	-98
11	1	1	237842.562	-46	19	15	1	396321.459	-15	22	8	-1	455491.807	-58
11	8	1	237846.599	14	19	19	-1	396327.440	90	22	5	1	455496.340	-93
11	9	1	237853.812	17	19	16	1	396341.714	-14	22	9	-1	455500.700	-25
11	10	1	237861.738	26	19	17	1	396363.144	-25	22	6	1	455506.191	-71
17	-1	-1	356558.854	-23	19	19	1	396409.624	6	22	10	-1	455510.893	-10
17	5	-1	356599.841	-56	21	-1	-1	435658.555	-109	22	7	1	455517.372	-32
17	2	1	356600.967	-47	21	2	-1	435700.713	-52	22	1	1	455520.273	-88
17	6	-1	356603.722	-18	21	3	-1	435702.627	88	22	11	-1	455522.400	3
17	3	1	356605.871	-62	21	5	-1	435708.208	-72	22	8	1	455529.805	-69
17	7	-1	356608.590	-31	21	5	-1	435708.249	-31	22	12	-1	455535.237	30
17	4	1	356611.577	-34	21	2	1	435708.960	-120	22	13	-1	455549.389	60
17	8	-1	356614.531	-8	21	3	1	435715.287	-63	22	10	1	455558.801	-27
17	7	1	356634.649	-3	21	7	-1	435718.857	-57	22	14	-1	455564.854	92
17	10	1	356667.099	11	21	4	1	435722.298	-78	22	11	1	455575.277	-45
17	14	-1	356671.800	71	21	8	-1	435726.070	-59	22	15	-1	455581.652	148
17	13	1	356709.042	7	21	5	1	435730.466	-72	22	12	1	455593.105	-61
17	17	-1	356714.264	66	21	9	-1	435734.651	43	22	16	-1	455599.546	-8
17	16	1	356760.572	20	21	6	1	435739.868	-67	22	13	1	455612.318	-45
18	-1	-1	376340.495	-141	21	10	-1	435744.342	-7	22	17	-1	455619.022	112
18	1	1	376423.644	-12	21	7	1	435750.527	-63	22	14	1	455632.850	-66
18	11	-1	376424.546	-3	21	1	1	435753.549	-108	22	18	-1	455639.669	99
19	-1	-1	396117.933	-74	21	11	-1	435755.404	54	22	15	1	455654.760	-66
19	2	-1	396156.545	-61	21	8	1	435762.467	-51	22	19	-1	455661.601	68
19	3	-1	396158.189	4	21	12	-1	435767.650	41	22	18	1	455728.648	-82
19	-2	1	396159.132	-99	21	9	1	435775.669	-57	22	22	-1	455735.075	-149
19	5	-1	396163.289	-66	21	13	-1	435781.191	67	22	21	1	455814.863	-78
19	2	1	396164.261	-88	21	10	1	435790.187	-31	22	22	1	455846.378	-45
19	6	-1	396167.597	-21	21	14	-1	435795.980	87					

<sup>(a)</sup> negative values of K denote transitions from the A<sub>-</sub> level; <sup>(b)</sup> in MHz; <sup>(c)</sup> in kHz

while substituting  $s_1^D$  into Eq. [5] gives the transformed value of  $\tilde{q}_{12}^D$

$$\tilde{q}_{12}^D = q_{12} + \frac{F_t}{4q_{22}} d_t, \quad [11]$$

$$\tilde{d}_t^D = d_t - \frac{4q_{22}}{F_t} q_{12}. \quad [12]$$

In the  $v_5 = 1$  level of CDF<sub>3</sub> the  $q_{22}$  parameter is by accident quite small, approximately 14 times smaller than in the previous study of the  $v_6 = 1$  level of the same molecule, where both reductions were found to be equivalent. Here the smallness of  $q_{22}$  results in a very small value of  $4q_{22}/F_t \approx -5 \times 10^{-4}$ . This means that while the contribution of  $q_{12}$  to the transformed  $\tilde{d}_t^D$  parameter remains small, the value of the transformed  $\tilde{q}_{12}^D$  parameter becomes effective due to the contribution of  $d_t$ , amplified by a factor  $F_t/4q_{22} \approx 2000$  in Eq. [11]. This has a similar effect on the  $\tilde{\eta}_J^D$  and  $\tilde{\eta}_K^D$  constants in the  $D$  reduction where the  $s_1$ -dependent contributions are by an order of magnitude larger than their true values, making the  $\tilde{\eta}^D$  constants opposite in sign and almost equal in absolute value (cf. Eqs. [7] and [8]). This introduces their strong correlation in which also the  $\tilde{q}_{12}^D$  and  $\tilde{f}_{42}^D$  parameters and their higher-order terms are involved. Despite this correlation, the fit in the  $D$  reduction did converge, but the residuals were about 10 times larger than those in the  $Q$  reduction as can be seen in Table 2. Therefore the  $D$  reduction has been abandoned.

In the  $Q$  reduction we obtained an excellent fit within the experimental accuracy of all types of data, with only some exceptions for the high- $K$ ,  $l = -1$  transitions in the submillimeter-wave and diode-laser-heterodyne data, and the two  $\Delta k = 1$ ,  $\Delta l = -2$  transitions from the laser-microwave double-resonance experiment (6). The correlations, from which the  $\tilde{\eta}_J$ ,  $\tilde{\eta}_K$ ,  $\tilde{q}_{12}$ , and  $\tilde{f}_{42}$  constants suffered in the  $D$  reduction, were removed as seen from Table 3. In this fit we constrained the  $\tilde{f}_{42}^D$  constant to zero because its inclusion had no significant influence and was only marginally determined. As for the  $h_3$  constant in the upper level, we constrained it to the ground state value because its difference in the  $v_5 = 1$  level was only marginal and much smaller than its actual standard error when released to vary in the fit. The final sets of parameters corresponding to both reductions are compared in Table 4. Although the standard deviations of some parameters are large due to their correlations, we do not cut off the least significant digits in order to preserve the accuracy of calculation of rotational and rovibrational transition frequencies. We also included in Table 4 the values of the ground state constants which were slightly refined since the last published version (18). Tables 5 and 6 summarize the reproduction of the sub-Doppler laser-sideband and submillimeter-wave transition frequencies in the more suitable  $Q$  reduction. For transitions between the  $A_1$ - $A_2$  split

levels we adopt the convention that those with the negative sign of the  $K$  rotational quantum number denote transitions from the  $A_-$  state.

## V. CONCLUSION

The present fit of data pertaining to the  $v_5 = 1$  level of CDF<sub>3</sub> is quantitative. The laser-sideband data together with the  $A_1$ - $A_2$  transitions contribute to the resolution of the signs of the  $A_1$ - $A_2$  splitting terms and the determination of parameters of the competing interactions. The unique reproduction of FTIR wavenumbers provides a check over the entire region that no important interaction terms were neglected.

The accidental smallness of the  $q_{22}$   $l$ -type term in the  $v_5 = 1$  level explains the correlation problems occurring in the  $D$  reduction, making the  $Q$  reduction more suitable for the reproduction of experimental data. This resembles the situation experienced in asymmetric top molecules which are accidentally close to the symmetric top limit, e.g., the  $^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{ClCH}$  currently studied in Lille (26). For such molecules the parameter of the contact transformation  $s_{111} = -4T_{004}/(B_x - B_y)$  becomes large (27). This results in bad convergence of the corresponding Watson Hamiltonian expansion in the  $A$  reduction together with strong correlations between parameters, and the  $S$  reduction is the only one suitable.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work is part of the program of the European Community Human Capital and Mobility Network SCAMP (Contract CHRXCT 930157 and its supplementary agreement ERBCIPDCT 940614) and Project 303/96/0946 of the Grant Agency of the Czech Republic. P.P. is grateful to the University of Lille I for financial support (PAST 8054), and K.S. is grateful for financial support from the French Ministry of Education. The authors also thank Dr. H. Harder for helpful discussions and a critical reading of the manuscript.

## REFERENCES

1. N. J. Fyke, P. Lockett, J. K. Thompson, and P. M. Wilt, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 87-101 (1975).
2. Zhu Qingshi and J. I. Steinfeld, *J. Mol. Spectrosc.* **89**, 405-412 (1981).
3. E. Ibish and U. Andresen, *Z. Naturforsch. A* **35**, 1020-1029 (1980).
4. R. P. Leavitt, J. P. Sattler, and T. L. Worchesky, *J. Mol. Spectrosc.* **106**, 260-279 (1984).
5. J. Sakai, A. Mito, and M. Katayama, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 600-603 (1985).
6. K. Harada, K. Tanaka, and T. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **120**, 276-279 (1985).
7. C. C. Costain, *J. Mol. Spectrosc.* **9**, 317-336 (1962).
8. H.-R. Dübal, M. Lewerenz, and M. Quack, *J. Chem. Phys.* **85**, 34-39 (1986).
9. M. S. Tobin and R. D. Felock, *Opt. Lett.* **5**, 430-432 (1980).
10. M. S. Tobin, J. P. Sattler, and T. W. Daley, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18**, 79-86 (1982).
11. M. S. Tobin, R. P. Leavitt, and T. W. Daley, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 212-220 (1983).
12. I. P. Herman and J. B. Marling, *Chem. Phys. Lett.* **64**, 75-80 (1979).
13. H. Bürger, J. Cosléou, J. Demaison, C. Gerke, H. Harder, H. Mäder,

- M. Paplewski, D. Papoušek, K. Sarka, and J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 34–49 (1997).
14. H. Harder, C. Gerke, H. Mäder, J. Cosléou, R. Bocquet, J. Demaison, D. Papoušek, and K. Sarka, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 24–41 (1994).
15. D. Papoušek, Yen-Chu Hsu, H. Bürger, and K. Sarka, *J. Mol. Spectrosc.* **169**, 243–252 (1995).
16. H. Harder, H. Dreizler, and D. Papoušek, *Mol. Phys.* **86**, 107–124 (1995).
17. H. Bürger, J. Demaison, P. Drean, C. Gerke, L. Halonen, H. Harder, H. Mäder, J. Radtke, and H. Ruland, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 85–99 (1996).
18. R. Bocquet, D. Boucher, W. D. Chen, D. Papoušek, G. Włodarczak, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 291–299 (1994).
19. W. L. Meerts and I. Ozier, *J. Chem. Phys.* **75**, 596–603 (1981).
20. G. Klatt, A. Willetts, N. C. Handy, R. Tarroni, and P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 64–74 (1996).
21. E. I. Lobodenko, O. N. Sulakshina, V. I. Perevalov, and V. G. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 159–170 (1987).
22. G. Guelachvili and K. Narahari Rao, "Handbook of Infrared Standards," Academic Press, San Diego, 1986.
23. G. Magerl, J. M. Frye, W. A. Kreiner, and T. Oka, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 656–658 (1983).
24. A. G. Maki, Che-Choung Chou, K. M. Evenson, and L. R. Zink, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 211–224 (1994).
25. M. O. Acef, Thesis, Orsay, France, 1989.
26. J. M. Colmont, private communication.
27. J. K. G. Watson, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. Durig, Ed.), Vol. 6, pp. 1–89, Elsevier, Amsterdam, 1977.

#### **IV. Etude subDoppler des transitions autorisée et interdite ( $\Delta k = -3$ ) Q(3,3) de la bande $\nu_2$ de $\text{NH}_3$**

Nous présentons dans cette partie une étude des transitions interdite  $ss^{-3}Q(3,3)$  et autorisée  $sQ(3,3)$  de la bande  $\nu_2$  de la molécule d'ammoniac.

L'observation de transitions suivant des règles de sélection  $\Delta k \neq 0$  fournit d'importantes informations sur la détermination de la constante de rotation  $C$ , de la géométrie de la molécule et des énergies absolues des niveaux rotationnels.

Dans cette étude, la spectroscopie de saturation et la spectroscopie de double résonance infrarouge infrarouge ont été utilisées pour mesurer les fréquences des structures quadrupolaires hyperfines des deux importantes transitions de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  que sont les transitions interdite  $ss^{-3}Q(3,3)$  et autorisée  $sQ(3,3)$ .

Une analyse simultanée de toutes ces données, effectuée par Š. Urban, a permis d'obtenir un jeu amélioré de paramètres effectifs du quadrupole nucléaire et du terme d'interaction spin-rotation pour le niveau vibrationnel excité  $\nu_2$  ainsi que des fréquences des transitions de rotation-vibration 'déperturbées' des effets hyperfins.

Nous reproduisons ci-après l'article concernant cette étude qui est accepté au " Journal of Molecular Spectroscopy ".

**DOUBLE RESONANCE SUB-DOPPLER STUDY OF THE ALLOWED AND  
 $\Delta K = -3$  FORBIDDEN Q(3,3) TRANSITIONS TO THE  $\nu_2$  VIBRATIONAL  
STATE OF  $^{14}\text{NH}_3$**

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

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules,

Unité Mixte de Recherche CNRS / Université de Lille,

Centre d'Etudes et de Recherche Lasers et Applications,

Université des Sciences et Technologies de Lille,

59655 Villeneuve d'Ascq, France

and

Š. Urban

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,

Dolejšková 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic and Department of Analytical Chemistry,

Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic

Running head: **Double Resonance Sub-Doppler Study of Ammonia**

---

Proofs should be sent to:

Štepan URBAN

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry

Dolejšková 3,

182 23 Praha 8

Czech Republic

Phone: (+ 420 2) 6605 3635, Fax : (+420 2) 858 2307

E-mail : urban@jh-inst.cas.cz

Number of pages: 24

Number of tables: 3

Number of figures: 4 (5 sheets)

## ABSTRACT

The IR-IR sub-Doppler double resonance and standard saturation sideband spectroscopy have been used to measure the allowed and  $\Delta k = -3$  forbidden transitions to the  $\nu_2$  vibrational level of  $^{14}\text{NH}_3$ . The IR-IR double resonance technique has made possible to observe quadrupole hyperfine structures which correspond to the sums as well as differences of the  $^{-3}\text{Q}(3,3)$  and  $\text{Q}(3,3)$  hyperfine components. The «sum» and «difference» double resonance frequencies have been measured with accuracy better than 30 kHz and 5 kHz, respectively. In addition to this, the hyperfine structure of the allowed  $\text{Q}(3,3)$  transition has been independently measured using the «standard» saturation sideband spectroscopy with accuracy better than 15 kHz. A simultaneous analysis of all measured data provides an improved set of effective nuclear quadrupole and spin-rotation parameters for the excited  $\nu_2$  vibrational state and frequencies of the «pure» rotation-vibration transitions deperturbed from the hyperfine effects at the experimental sample pressure about 3 mTorr, including a very precise zero pressure value of the «forbidden» spacing between the energies of the  $\nu_2 |s, J=3, K=3\rangle$  and  $|s, J=3, K=0\rangle$  «pure» rotational levels of 2 883.679 5 (19) MHz [0.096 189 194 (63)  $\text{cm}^{-1}$ ].

## INTRODUCTION

Ammonia, since 1934, when its inversional spectrum opened microwave region (1,2), occupies a prominent position in high resolution spectroscopy. Then, in 1954, due to the population inversion of its inversion-rotation energy levels, ammonia was the active constituent of the first MASER (3,4). Ammonia was also the first polyatomic molecule observed in the interstellar space (5) and is a well known gas constituent in the atmospheres of the giant planets Jupiter and Saturn (6). Ammonia has played an important role in the introducing of many new experimental laser techniques in spectroscopy, for example MW-IR double resonance (7-9), laser Stark (9,10), two photon spectroscopy (10), or laser sideband spectroscopy (11).

The vibration-rotation transitions to the lowest fundamental vibrational level of  $^{14}\text{NH}_3$  have been the subject of numerous studies (7-19). Some of them provide a detailed analysis of the  $\nu_2$  band (12-15), other works are focused to one or several transitions which are studied by a special experimental technique sometimes even with resolved hyperfine structures using a sub-Doppler resolution (11,16-19). The advent of the sideband  $\text{CO}_2$  laser radiation has significantly extended the spectral regions suitable for saturation spectroscopy and thus has made possible to observe numerous lines with a sub-Doppler resolution (11,19-21) and, on the other hand, this technique provides the highest frequency accuracy in the infrared spectroscopy with widely tunable sources.

In this study, the  $\text{CO}_2$  laser IR-IR sub-Doppler double resonance and standard saturation sideband spectroscopy have been used to measure frequencies of the hyperfine quadrupole structures of two important transitions in the  $\nu_2$  band of ammonia, the forbidden  $^{-3}\text{Q}(3,3)$  and allowed  $\text{Q}(3,3)$ . Because of a very close coincidence of the mutually interacting rotational levels ( $|a, J=3, k=\pm 3\rangle$  and  $|s, J=3, k=0\rangle$ , see Fig. 1) in the  $\nu_2$  vibrational state, the  $\Delta k = 0$  standard selection rule for the optical rovibrational transitions in symmetric top molecules breaks down and a «forbidden»  $^{-3}\text{Q}(3,3)$  transition with the  $\Delta k = -3$  selection rule becomes intense. The frequencies of these forbidden and allowed transitions are very close ( $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) and their energy difference corresponds to the difference between energies of the interacting levels (see Fig. 1).

Because the lower vibration-rotation level of both the transitions is common and the upper state levels are coinciding, there are appropriate conditions for the IR-IR double resonance experiment.

The double resonance experiment has been carried out to obtain precise data on the quadrupole structures of the  $|a, J=3, k=\pm 3\rangle$  and  $|s, J=3, k=0\rangle$  rotational levels in the  $\nu_2$  vibrational state. These quadrupole structures were analyzed in terms of parameters of an effective quadrupole Hamiltonian and pure rovibrational energy spacings are derived with extremely high accuracy. The  $\Delta(k-l) \neq 0$  energy spacing determined in this study, not obtainable from the standard selection rule transitions, provides very important information for determination of the  $C$  rotational constant, molecular geometry and absolute energies of the rovibrational levels.

## EXPERIMENT

Two sideband experimental techniques have been exploited in this study. The first one, the «standard» saturation laser sideband spectroscopy technique has been used to measure the hyperfine quadrupole structure of the allowed Q(3,3) rovibrational  $\nu_2$  transition. Description of the principle and experimental set-up of this technique can be found in previous papers (for example, see Refs. [11,21](#)). In this particular case, the tunable sideband radiation has been generated by a CO<sub>2</sub> laser and a microwave source which is tunable in the 8-18 GHz region. The laser frequency (29 011 133.005 3 MHz) has been locked on the saturation resonance of the 10R08 transition of the  $\nu_1$ - $\nu_3$  band of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> with absolute accuracy about 10 kHz.

The second experimental technique used in this study is the CO<sub>2</sub> laser IR-IR sub-Doppler double resonance sideband spectroscopy (see Fig. 2). Previous IR-IR double resonance experiments have been carried out using a single microwave modulator ([22,23](#)). In this double modulation technique, the microwave radiation was frequency modulated with a radiofrequency. In our experiment, two independently tunable sideband radiations have been created using only one CO<sub>2</sub> laser radiation source but two electrooptic modulators excited by two different microwave frequency synthesizers. The two radiations are sent through the absorption cell containing NH<sub>3</sub> and reflected back

with a 90° rotated linear polarization thanks to a quarter wave plate (QWP). This change of polarization allows us to deflect the radiation, after passing twice through the absorption cell, by an optical isolator onto the detector. The first sideband radiation has been tuned close to the frequency of the expected forbidden transition frequency, inside its Doppler width. It selects a molecular velocity class (**11,21**). The frequency of the second sideband radiation was swept through the Doppler region of the allowed transition which is sharing a common rotation vibration lower level (  $|s, J=3, K=3\rangle$  ) with the forbidden transition (see Fig.1). A sub-Doppler signal is observed when both sideband frequencies are resonant with the same velocity class.

To understand the IR-IR double resonance experiment one should keep in mind that the beam entering a sample cell contains five different frequencies (see Fig. 2) and, in principle, any two of them can be involved in the double resonance. The first frequency is the carrier frequency of the laser,  $\nu_L$ . The second and third ones are the plus ( $\nu_{PS1}$ ) and minus ( $\nu_{MS1}$ ) sideband frequencies created with the photon  $\nu_{M1}$  from the first microwave source,  $\nu_{MS1} = \nu_L - \nu_{M1}$  and  $\nu_{PS1} = \nu_L + \nu_{M1}$ . The last two types of photons  $\nu_{MS2} = \nu_L - \nu_{M2}$  and  $\nu_{PS2} = \nu_L + \nu_{M2}$  are created with the second microwave source  $\nu_{M2}$ . In our special case, the first microwave source is tuned so that the frequency of the first «minus sideband»,  $\nu_{MS1}$ , coincides with the frequency region of the  ${}^3Q(3,3)$  forbidden transition and the second microwave source is swept so that the second «minus sideband» frequency  $\nu_{MS2}$  is tuned over the Doppler region of the allowed  $sQ(3,3)$  transition. Due to our specific selection of the sideband frequencies ( $\nu_{MS1}$  and  $\nu_{MS2}$ , see above) and owing to the optical arrangement in which the two sideband radiations can be found co- and counter-propagating in the absorption cell, **two types** of sub-Doppler double resonances can be observed for each three-level system involved (these three levels are the common lower state in the vibrational ground state  $|s, J=3, K=3, F\rangle\rangle$  and two levels in the  $\nu_2$  vibrational state  $|a, J=3, K=3, F_1'\rangle$  and  $|s, J=3, K=0, F_2'\rangle$ , where the differences  $F_1' - F$  and  $F_2' - F$  satisfy the selection rule  $\Delta F = 0$  or  $\pm 1$ , see Fig. 3). The first type of the resonance signal corresponds to the case of a double absorption of the sideband frequencies where their sum is equal to the **sum** of two transition frequencies (see Figure 3, these resonances are labeled by  $\Sigma$ ). The second resonance type is obtained

when the difference of both sideband frequencies is equal to the **difference** of the two transitions frequencies (see Figure 3, these resonances are labeled by  $\Delta$ ).

In our experimental setup a single CO<sub>2</sub> laser is used. Its frequency is locked on the CO<sub>2</sub> saturation resonances whose frequencies are determined at the kHz accuracy level (24). The relative accuracy which is determined by the accuracy of the microwave tuning over the 8-18 GHz region, is close to 1 kHz. The sideband frequencies are determined with accuracy of about 10 kHz that is our estimated reproducibility of the CO<sub>2</sub> laser frequency. Details of the experimental setup are described elsewhere (25). Ammonia was filled in the absorption cell with its optical pathlength of 140 cm under the sample pressure of about 3 mTorr.

The spectral resolution around 100 kHz (HWHM) is close to the limit due to the transit time of molecules through the sideband beams in the absorbing cell. As it can be seen from Figure 4, this resolution allows clearly to resolve only the electric quadrupole structure, however, no hyperfine splittings generated by the proton were observed. For both the **difference** and **sum** spectra, three main components which correspond to the double resonance of only  $\Delta F = \Delta J = 0$  transitions in a particular three-level system were observed (see Fig. 4). These resonances are expected to have the highest intensities (see the calculated relative intensities in Table 1). Weaker components corresponding to one  $\Delta F = \Delta J = 0$  transition and one  $\Delta F \neq \Delta J$  transition in the three-level systems were also observed (see Fig. 4 and Table 1). The weakest resonances formed by both transitions with  $\Delta F \neq \Delta J$  were not observed (compare Fig. 4 and Table 1).

From the previous text it is obvious that a simultaneous analysis of both types of the double resonances can provide full information on the hyperfine structures of the  $s^-$  <sup>3</sup>Q(3,3) and sQ(3,3) transitions and corresponding rotational levels. In this study, we combine the double resonance frequencies with the standard saturation data measured using a single sideband technique (see Figure 4) which have been used to measure the sQ(3,3) allowed transition. Direct saturation measurements of the forbidden transition were also attempted, however, the signal noise ratio was not sufficient for high quality saturation spectra and the results of these measurements are not referred in this paper. Simultaneous analysis of the sum, difference, and saturation spectra has made possible a

multiple check of assignments of the hyperfine components and, moreover, increase of accuracy of the derived results.

It should be noted that the absolute uncertainty of the **sum** double resonance spectrum is about two times higher than the uncertainty of the standard sideband saturation spectroscopy because of accumulation of the laser frequency uncertainty. On the other hand, the absolute laser frequency error vanishes in the case of the **difference** double resonance data where the experimental uncertainty is determined by less significant effects such as accuracy of the microwave tuning (1kHz), power shifts, and data processing errors.

### HAMILTONIAN

From a detailed inspection of all the observed data it follows that the observed hyperfine structures of the spectra correspond to the nitrogen quadrupole interaction components (compare Figs. 1-4) and that there are no features (splittings or shoulders) indicating additional hyperfine splittings which could be caused by the spin-spin or H-spin-rotation interactions. Therefore, only the basic quadrupole and nitrogen spin rotation interactions can be studied with our data set. The corresponding effective Hamiltonian involving these interactions can be written as (26-28):

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = Q^{**} [2I_N(2I_N-1)(2J-1)2J]^1 \times \{ 3(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{J})^2 + 1.5(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{J}) - I_N^2 J^2 \} + R(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{J}) \quad (1)$$

where the general coupling parameters  $Q^{**}$  and  $R$  with the corresponding operators are related to the nitrogen quadrupole and nitrogen spin-rotation interactions, respectively. The operators provide both the diagonal and off-diagonal matrix elements in the basis of the symmetric top rotational wave functions (26, 28). In addition to the operator (1), we have also introduced higher order terms of the quadrupole operators to absorb significant rotation-vibration interactions:

$$Q^{**} = Q^* \{ 1 + \eta_J J^2 + \eta_K J_z^2 \} \quad (2)$$

where  $\eta_J$  and  $\eta_K$  are effective centrifugal distortion parameters. By this manner, we can use previously measured hyperfine data on the excited  $v_2$  vibrational state (see Refs. [29-31](#)) and extrapolate the  $v_2$  quadrupole interaction parameters to the  $J=0$  rotational-less state using a simultaneous analysis of all available data.

The nitrogen quadrupole coupling parameter ( $Q^*$ ) is usually expressed in terms of a product of the nuclear quadrupole moment ( $eQ$ ) and averaged value of the molecular electric field gradient in the space fixed axis system. The last quantity is a tensor having constant components in the molecular fixed coordinate system and therefore their averaged values in the space fixed coordinate system can be determined by direction cosines matrix elements. For instance, for the most significant diagonal matrix element we can find ([26](#)):

$$\langle J,K,F,I | Q^* | J,K,F,I \rangle = eQ q_J = eQ q \{3K^2/[J(J+1)] - 1\} J(2J+3)^{-1}, \quad (3)$$

where  $q$  is a molecular fixed tensor component ( $q_{zz}$ ) of the field gradient. Similarly, the nitrogen spin-rotation coupling term  $R$ , that represents magnetic interactions between the magnetic nitrogen spin and orbital momenta, has been evaluated. Because of the ammonia axial molecular symmetry, two of the three interaction coefficients are equal ( $C_x = C_y = C_N$ ) and the diagonal matrix element of this spin-rotation coupling term can be expressed in the following form ([26,27](#)):

$$\langle J,K,F,I | R | J,K,F,I \rangle = [C_N J(J+1) + (C_K - C_N) K^2] [J(J+1)]^{-2} \quad (4)$$

where  $C_K = C_z$  is the remaining  $z$ -component of the magnetic spin-rotation coupling. Therefore, the effective hyperfine operator used in the present analysis (see also Ref. [29](#)) provides the following diagonal matrix element:

$$\langle J,K,F,I_N | H_{\text{eff}} | J,K,F,I_N \rangle = \{ e q Q + e q Q \eta_J J(J+1) + e q Q \eta_K K^2 \} \left\{ \frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right\}$$

$$\left\{ \frac{3}{4} C(C+1) - J(J+1) I_N(I_N+1) \right\} [2I_N(2I_N-1)(2J-1)(2J+3)] J^l .$$

$$+ \{ C_N + (C_K - C_N) K^2 [J(J+1)]^l \} \frac{C}{2}, \quad (5)$$

where  $eqQ\eta_J$  and  $eqQ\eta_K$  are parameters of the quadrupole centrifugal distortion terms and  $C$  is the so called Casimir function (26,27):

$$C = F(F+1) - J(J+1) - I_N(I_N+1). \quad (6)$$

Other matrix elements of the quadrupole operator, which are off-diagonal in the symmetric top basis ( $\Delta J=0, \pm 1, \pm 2$ , and  $\Delta k=0, \pm 1, \pm 2$ , see Ref. 28), have contributions which are negligible in respect to the accuracy and extent of our data. The only exception can be the off-diagonal matrix element with the selection rule  $\Delta J=0$  and  $\Delta k \pm 2$ :

$$\langle J, k, F, I_N | \mathbf{H}_{\text{eff}} | J, k \pm 2, F, I_N \rangle = \{ e q_{02} Q \} \{ (J \pm k + 2)(J \pm k + 1)(J \mp k)(J \mp k - 1) \}$$

$$\left\{ \frac{3}{4} C(C+1) - J(J+1) I_N(I_N+1) \right\} [2I_N(2I_N-1)J(J+1)(2J-1)(2J+3)] J^l \quad (7)$$

which contributes «diagonally» in the special case of  $K=1$ . Because of symmetry of the rotational wavefunctions, these contributions should have alternating signs depending on the inversional state and parity of  $J$  [  $(-1)^{J+V}$ , where  $V = 0$  or  $1$  for the symmetric or antisymmetric inversional state, respectively]. It should be noted that the molecular field gradient parameter  $q_{02}$  in Eq. (7) is a linear combination of the tensor components  $q_{02} = (q_{zz} - q_{yy})/2 - iq_{xy}$  and it is obviously different from that  $(q)$  in Eqs. (3) and (5).

The form of the effective Hamiltonian [Eq. (1)] corresponds to the wave functions using the  $|J, K, F_l, I_N\rangle$  quantum number set where the corresponding operator  $F_l$  represents the vector sum of the  $\mathbf{J}$  and  $\mathbf{I}_N$  angular momenta, and  $I_N$  is the nitrogen spin quantum number (for  $^{14}\text{N}$ ,  $I_N = 1$ ). It should be stressed that the effective Hamiltonian (1) ignores all effects of the hydrogen spin  $I_H$  because the observed

hyperfine spectra have no qualitative features related to these hydrogen spin couplings. However, the hydrogen spin orbital and spin-spin couplings raise additional unresolved fine structures that affect the peak positions of the resulting envelope. The possible shifts of the peak maxima cause a significant increase of the experimental uncertainties in respect to the theoretical model. Therefore to estimate the unresolved structures, to improve the peak position determination and to correct the frequency uncertainties, the hydrogen spin - rotation as well as the H-N spin - spin splittings were calculated using *ab initio* coupling parameters published by Oddershede et al ([29](#)). The calculated hydrogen spin hyperfine structures and relative intensities (see Appendix) were then used to correct the unresolved experimental data. Envelopes of the unresolved hyperfine components were simulated by a numerical superposition of all possible fine transitions as well as cross-over peaks. In this simulation procedure, simple Lorentz profiles with linewidths (FWHM) 80 kHz were used. Details of theory and all the matrix elements necessary for the calculation of the hydrogen spin splittings are given in Ref. [30](#). Expressions used in the intensity calculations are given in Appendix. These calculations have made possible to calculate small correction factors to the frequencies of the experimental peak maxima (see Table 1) to correct the influence of the proton hf structures that are neglected in our model. The calculated corrections are only raw estimates whose uncertainties depend not only on inaccuracy of the *ab initio* parameters but also on reliability of the simulation procedure. It should be noted that all convolution effects due to the signal modulation were neglected and that the Lorentz line shapes function with the linewidth (FWHM) 80 kHz is a zero order approximation. The inaccuracy of the simulation procedure was evaluated by means of uncertainties of the individual correction factors that were involved in the experimental uncertainties of the corrected frequencies (see Table 1).

Respecting the H-spin couplings requires an extended basis of the hyperfine wave functions  $|J, K, F_I, I_N F, I\rangle$  (see Refs. [26](#), [27](#) and [30](#)) where  $I$  is a quantum number of the angular momentum of three hydrogen nuclei ( $I=I_1+I_2+I_3$ ; it means that  $I = 0.5$  or  $1.5$  for the quantum states with  $k=3n\pm 1$  or  $k=3n$ , respectively) and  $F$  is a quantum number of the total angular momentum ( $\mathbf{F}=\mathbf{J} + \mathbf{I}_N + \mathbf{I}$ ).

## ANALYSIS OF SPECTRA AND RESULTS

Table 1 gives an overview of the experimental frequencies  $\nu(\text{exp.})$  which have been derived from our observations as well as the experimental frequencies corrected for the hydrogen spin effects  $\nu(\text{exp.})_{\text{unpert}}$ . The experimental uncertainties, which are quoted with  $\nu(\text{exp.})$  have been estimated by comparing results of several independent measurements. They involve reproducibility of the CO<sub>2</sub> laser frequencies, possible contributions of the CO<sub>2</sub> pressure shift, uncertainty of our microwave frequencies, power shifts and data processing inaccuracies. Effects of the unresolved hydrogen spin splittings are not involved. The experimental uncertainties quoted with  $\nu(\text{exp.})_{\text{unpert}}$  take into account additional contributions which have their origin in inaccuracy of the peak maxima simulation. It involves uncertainty of the *ab initio* hydrogen spin-orbital and hydrogen spin-spin parameters (25% error of the theoretical estimations was assumed), the simulation procedure (a quality of the line shape function), and problems of determination of the maximum of the simulated peaks. Ammonia pressure shifts and uncertainty of the absolute laser frequency are not included in both experimental uncertainties. It is because the ammonia pressure shifts as well as the laser frequency error of all the hyperfine components belonging to a common rotation vibration states are assumed to be equal in our approximation. Therefore we believe that they have no influence on the hyperfine parameters determinable from the analysis.

The first two parts of Table 1 present frequencies of the hyperfine transitions and so called cross-over peaks which correspond to the sQ(3,3) allowed transition measured by the standard saturation sideband technique. The third and fourth parts of Table 1 list the «difference» and «sum» experimental frequencies, respectively, which were measured using the sub-Doppler double resonance spectroscopy.

With exception for the «pure» (single photon) hyperfine components of the sQ(3,3) allowed transition, all the other experimental data represent a combination of energy differences involving three energy levels and, as a consequence of this fact, there are certain notation difficulties. Let us introduce for a single photon hyperfine transition the following notation:

$$p^z YX(J, F, K) = p^{\Delta K} \Delta F \Delta J (J, F, K), \quad (8)$$

where  $p$  denotes the inversional parity (s or a), the substitutions P, Q, and R instead Y and X are used for -1, 0, and 1, respectively, and  $n$  and  $q$  stand instead of  $z$  for -3 and 0. In this paper, however, the lower state is always represented by a symmetric (in respect to the molecular inversion) component of the ground vibrational state with  $J=3$  and  $K=3$  and the upper vibrational state is either  $av_2$  or  $sv_2$  for the  $\Delta K=0$  or -3 transitions, respectively, with the same  $J$  value as in the ground state. Therefore, the basic notation is simplified in the following manner:

$$^z Y(F) = {}^{\Delta K} \Delta F (F), \quad (9)$$

where  $X = Q$  is omitted. This notation is directly usable for components of the sQ(3,3) transition measured by the standard sideband technique. The cross over peaks are represented by the following combination of two single photon transitions:

$$[^z Y_1(F_1) + {}^z Y_2(F_2)] / 2, \quad (10)$$

where either the lower or upper quantum numbers are identical. Analogous notation is used also for the «sum» resonance (see Table 1):

$$^z Y_1(F_1) + {}^z Y_2(F_2) \quad (11)$$

as well as for the «difference» transitions:

$$^z Y_1(F_1) - {}^z Y_2(F_2) \quad (12)$$

that both are measured by the sub-Doppler double resonance technique. From Fig. 3, it is obvious that the frequency of the difference resonance does not depend on the energy of the common lower level and on their quantum numbers. Therefore, the notation for

the difference double resonance can be simplified by using the  $\nu_2$  upper state quantum numbers  $K'$  and  $F'$  only:

$$(K_1', F_1') - (K_2', F_2') \quad (13)$$

where  $K_1'$ ,  $F_1'$  and  $K_2'$ ,  $F_2'$  correspond to the  $|a, J=3, K=3\rangle$  and  $|s, J=3, K=0\rangle$  roinversional states, respectively. Natural consequence of the independence of the resonance frequency on the common lower level is a multiplicity of the different resonances with the same frequency.

A computer program for a simultaneous analysis of all the types of resonances has been developed. The program solves the least squares problem for all the parameters of the effective hyperfine Hamiltonians (see Eq. 5) for the excited  $\nu_2$  as well as the ground vibrational states. Besides the hyperfine Hamiltonian parameters, an additional parameter was introduced for each set of the hyperfine resonances. Physically, the additional parameters are «pure» differences of the rovibrational energies that are free from all effects of the hyperfine interactions. It follows from our basic approximation in which the hyperfine effects are completely separated from the rovibrational Hamiltonian. The calculated hyperfine parameters are reported in Table 2 and the «pure» rovibrational energy differences (and some of their linear combinations) are given in Table 3.

The frequencies of the resonances of all the types evaluated using the calculated Hamiltonian parameters are listed in the fourth column of Table 1. The differences between the «experimental unperturbed» and calculated frequencies are given in the fifth column. Finally, approximate relative intensities of resonances calculated using expressions described in Appendix are in the sixth column of Table 1.

## CONCLUSIONS

At first, the results listed in Table 1 should be shortly discussed. From a comparison of the calculated and experimental frequencies, it is obvious that our simple effective Hamiltonian describes data within experimental uncertainties. All the minor

discrepancies can be explained by overlapping of experimental lines. The calculated relative intensities (see Appendix) describe quite well all qualitative features in the experimental spectra.

The parameters of the quadrupole and nitrogen spin-orbital couplings for both  $\nu_2$  symmetric and antisymmetric inversional states are listed in Table 2. It should be noted that these parameters have been obtained by a simultaneous analysis with four hot rotational inversional transitions measured by the sub-Doppler spectroscopy in the submillimeter region (31) and by this manner, the quadrupole coupling parameter for the rotational less ( $J=K=0$ ) states have been determined. A comparison with the results of Ref. (31) shows a very good agreement for all the parameters of the  $s$ -inversional state. The nuclear quadrupole coupling constant  $eqQ$  in the  $s\nu_2$  vibrational state is also in very good agreement with value -4.4540 MHz from an SCF electric field gradient calculation performed by Fowler and Špirko (32) as well as the magnetic parameter  $sC_N$  agrees very well with the calculated *ab initio* value (6.23 kHz in Ref. 29). However, a comparison of the  $a\nu_2$  hyperfine parameters with those from the previous study (31) reveals small but significant differences. The corresponding  $eqQ$  parameter differs from the former value ten times more than the quoted error interval (compare with -4.139 (42) MHz in 31), however, the new value is more close to the calculated SCF value -4.2915 MHz of Ref. 32. The effective centrifugal distortion parameters, in comparison to previous study, have even changed their sign. These facts show that for a correct extrapolation of the quadrupole coupling parameters to the rotational-less ( $J=K=0$ ) states, an additional extension of the  $\nu_2$  experimental data file is required. The lack of data and small magnitude parameter values did not make possible to determine the second magnetic parameter  $C_K$  (the difference  $C_K - C_N$  is predicted to be smaller than 0.5 kHz, see Ref. 29) as well as the higher order quadrupole coupling parameter  $eq_{02}Q$  which could be determined only from data with  $K=1$  (see Eq. 7).

The hyperfine structure of the rotational level  $J=K=3$  of the  $s$ -vibrational ground state has been treated in two different ways. At first, we used constrained parameters  $s(eqQ)_{3,3} = 4.095\,788\,(30)$  MHz and  $C_N = 6.715\,(3)$  MHz taken from Hougen's analysis of the hyperfine structure of the pure inversional ground state transition  $J=K=3$  based on extremely precise maser beam data (see Ref. 27), where the  $s(eqQ)_{3,3}$  corresponds to

the  $J=K=3$  value of the expression  $\{ e q Q + e q Q \eta_J J(J+1) + e q Q \eta_K K^2 \}$  from Eq. 5. Secondly, we fitted both these parameters and obtained the following values  $s(eqQ)_{3,3} = 4.091\ 0$  (95) MHz and  $sC_N = 6.96$  (95) MHz. This second approach has provided a slightly smaller standard deviation of the fit (for about 7%). The hyperfine parameters of the excited  $\nu_2$  state presented in Table 2 correspond to the fitted ground state parameters.

In addition to the parameters of the hyperfine effective Hamiltonians, the analysis of our IR-IR double resonance and saturation sideband spectroscopy data provides frequencies of the differences between the «pure» rotation-vibration energy levels which are deperturbed from the hyperfine effects. The frequencies obtained from our analysis (see Table 3) represent the most precise rotation vibration data and they may be very useful for detailed studies of rotation vibration energies in the highest orders of approximation. A special attention should be paid to the obtained energy level spacings with  $\Delta k = 3$  which provide extremely important information in the case of symmetric top molecules. These so called «forbidden» energy level differences with  $\Delta(k-/) \neq 0$ , which are inaccessible from experimental data obeying the standard selection rules, are necessary to set the absolute energies of the rotation vibration levels as well as to determine the rotational constant **C** (or **A**) and other purely **K** dependent centrifugal distortion constants in the symmetric top molecules. The IR-IR double resonance experiment, which has been used in this study, has provided this  $\Delta(k-1) \neq 3$  spacing particularly with very high accuracy, since in this case the experimental uncertainty does not depend on the laser accuracy (see Table 3 and Fig. 1).

All the «deperturbed» frequencies listed in Table 3 are derived for the given ammonia sample pressure about 3 mTorr. From the point of view of the standard high resolution spectroscopy, such pressure is very low, however, the **b** parameters<sup>1</sup> of the pressure shifts measured for transitions involving the  $\nu_2$  rotational levels fluctuate irregularly in the interval  $\pm (0.1 - 4)$  kHz (mTorr)<sup>-1</sup> (see Ref. **33-35**). From these data, it can be easily estimated that possible pressure lineshifts can significantly exceed the uncertainty intervals determined from our analysis. This is the reason why two sets of uncertainties are reported in Table 3. The first set has been obtained by a least squares analysis and the corresponding relative uncertainties involve only accidental errors and

inaccuracies of the correction factor calculations (see above). The second uncertainty set includes the possible pressure shift as well as laser frequency error (10 kHz) and is related to zero pressure approximation. It is obvious that precise measurements of the pressure shifts of these transitions in future could improve absolute accuracy of these frequencies.

A special attention should be paid to the pressure lineshift of the «forbidden» frequency that correspond to the spacing between the energies of the  $\nu_2$   $|a, J=3, K=3\rangle$  and  $|s, J=3, K=0\rangle$  states. Neglecting recently discussed nonadditivity of the pressure lineshifts (34), we can estimate its value from the following lineshift parameters<sup>1</sup> which were measured in the submillimeter region (33,34) for the  $\nu_2$  rotation inversion transitions  $|s, J=3, K=0\rangle \leftarrow |a, J=2, K=0\rangle$  and  $|a, J=3, K=3\rangle \leftarrow |a, J=2, K=0\rangle$ :

$$b_{|s, J=3, K=0\rangle - |a, J=2, K=0\rangle} = 3.73 \text{ (5) kHz/mTorr and}$$

$$b_{|a, J=3, K=3\rangle - |a, J=2, K=0\rangle} = 3.93 \text{ (15) kHz/mTorr.}$$

The lineshift parameter related to the frequency of the  $|a, J=3, K=3\rangle$  and  $|s, J=3, K=0\rangle$  energy spacing can be estimated by the subtraction of the corresponding  $b$  values:

$$b_{|a, J=3, K=3\rangle - |s, J=3, K=0\rangle} = 0.20 \text{ (20) kHz/mTorr}$$

Using this pressure shift parameter the « $\Delta K=3$ » frequency has been extrapolated to the zero pressure (see row F in Table 3).

The present study is intended as a part of a joint effort of several laboratories to significantly improve, at the sub-Doppler level, our knowledge of the ground and  $\nu_2$  vibrational state energies of  $^{14}\text{NH}_3$

## APPENDIX

If we assume that the Doppler linewidth is much larger than the linewidths of the saturation dips and IR-IR double resonances, relative intensities of the individual hyperfine components are proportional to the fourth powers of the corresponding transition moments (11). More in detail, the relative intensity of the standard saturation

---

<sup>1</sup> The pressure lineshift parameter  $b$  is defined by equation:  $\nu_p = \nu_0 + b p$  where  $p$  is pressure and  $\nu_p$  and  $\nu_0$  are frequencies at the pressure  $p$  and at the zero pressure.

dips, which correspond to the transitions between the rovibrational states  $\psi_1$  and  $\psi_2$ , can be written as

$$I_{\text{sat}} \approx |\langle \psi_1 | \mu_{12} | \psi_2 \rangle|^4 \quad \text{A1}$$

while the intensity of the cross-over peaks, which correspond to a three state system ( $\psi_1$ ,  $\psi_2$ , and  $\psi_3$ ), is proportional to the biquadratic product term  $|\langle \psi_1 | \mu_{12} | \psi_2 \rangle|^2 |\langle \psi_2 | \mu_{23} | \psi_3 \rangle|^2$  where  $\psi_2$  corresponds to the common state in the cross-over peak scheme. The relative intensities of the sum double resonances can be expressed by a quite analogous biquadratic product where the  $\psi_2$  state corresponds again to the common level:

$$I_{\text{cross-over}} \approx I_{\text{sum}} \approx |\langle \psi_1 | \mu_{12} | \psi_2 \rangle|^2 |\langle \psi_2 | \mu_{23} | \psi_3 \rangle|^2 \quad \text{A2}$$

In the case of the difference double resonances, we have to consider simultaneously all the resonances providing the same difference (see Fig 3) and therefore the relative intensity is proportional to the following sum:

$$I_{\text{diff}} \approx \sum_j |\langle \psi_1 | \mu_{1j} | \psi_j \rangle|^2 |\langle \psi_j | \mu_{j3} | \psi_3 \rangle|^2 \quad \text{A3}$$

where we sum over all the possible common states  $\psi_j$  allowed by the selection rules.

The square of the individual transition moments  $|\langle \psi_m | \mu_{mn} | \psi_n \rangle|^2$ , where subscripts  $\mathbf{m}$  and  $\mathbf{n}$  denote upper and lower sets of quantum numbers fixing the state, can be expressed in terms of irreducible tensor method as a product of the rovibrational matrix element and matrix elements depending only on angular momenta operators, rotational wavefunction symmetries in corresponding molecular symmetry group, and on the coupling scheme. In the case of the ammonia hyperfine transitions (including H-spin interactions), it holds that

$$|\langle \psi_m | \mu_{mn} | \psi_n \rangle|^2 \approx \sum_q \{ |\langle v', J', k' | \mu_q^{(0)} | v'', J'', k'' \rangle|^2 \times \\ \sum_{M', M''} |\langle J', k', F', F_I', I_N', I', M', M_F' | \mathbf{D}_q^{(0)} | J'', k'', F'', F_I'', I_N'', I'', M'', M_F'' \rangle|^2 \} \quad \text{A4}$$

where the summation runs over all space degenerated states and components of the irreducible tensor of the transition (dipole) moment. Since all the transitions measured in this work are controlled only by the  $\mu_0^{(0)} = \mu^z$  component, the matrix element square can be written as

$$|\langle \Psi_m | \mu_{mn} | \Psi_n \rangle|^2 \approx |\mu^z_{(v'', J'', k'', \Delta v, \Delta J, \Delta k)}|^2 \times |\langle J', k', F', F_1', I_N', I', \mathbf{D} | J'', k'', F'', F_1'', I_N'', I'' \rangle|^2 \quad \text{A5}$$

where the matrix elements of the formal operator  $\mathbf{D}$  can be readily formulated using **6-j** and **3-j** symbols (see Refs. **28**, **30**, and **36**):

$$|\langle J', k', F', F_1', I_N', I', \mathbf{D} | J'', k'', F'', F_1'', I_N'', I'' \rangle|^2 = (2J'+1)(2J''+1) (2F'+1)(2F''+1) (2F_1'+1)(2F_1''+1) \times \left| \begin{array}{cc} \left\{ \begin{array}{ccc} J'' & F_1'' & I_N'' \\ & F_1' & J' & 1 \end{array} \right\} & \left\{ \begin{array}{ccc} F_1'' & F'' & I'' \\ & F' & F_1' & 1 \end{array} \right\} & \left( \begin{array}{ccc} J'' & 1 & J' \\ -k'' & \Delta k & k' \end{array} \right) \end{array} \right|^2. \quad \text{A6}$$

Since the quantum numbers  $v'$ ,  $v''$ ,  $J'$ ,  $J''$ ,  $k'$ , and  $k''$  for all the individual hyperfine components of a given rovibrational transition are the same, the matrix element A5 can be rewritten in the simple form:

$$|\langle \Psi_m | \mu_{mn} | \Psi_n \rangle|^2 \approx (2F'+1)(2F''+1)(2F_1'+1)(2F_1''+1) \left| \begin{array}{cc} \left\{ \begin{array}{ccc} J'' & F_1'' & I_N'' \\ & F_1' & J' & 1 \end{array} \right\} & \left\{ \begin{array}{ccc} F_1'' & F'' & I'' \\ & F' & F_1' & 1 \end{array} \right\} \end{array} \right|^2. \quad \text{A7}$$

Substituting the square of the matrix element A7 in Eqs. A1-A3 we obtain finally the required expressions for the relative intensities of the saturation resonances. The relative intensities of the transitions with the unresolved H-spin structure were calculated using

$$|\langle \Psi_m | \mu_{mn} | \Psi_n \rangle|^2 \approx (2F'+1)(2F''+1) \left| \begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{ccc} J'' & F'' & I_N'' \\ & F' & J' & 1 \end{array} \right\} \end{array} \right|^2 \quad \text{A8}$$

instead of the matrix element  $A_7$ .

#### ACKNOWLEDGMENTS

The »Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules» is »Unité de Recherche Mixte Associée au CNRS». The »Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications» is supported by the »Ministère chargé de la Recherche», the »Région Nord-Pas de Calais» and the »Fonds Européen de Développement Economique des Régions». This work is supported by the granted project No. 303/96/0946 of the Grant Agency of the Czech Republic. We also thank Ing. N. Šilková for her technical assistance during the course of this work and Dr. V. Špirko for his reading of the manuscript.

#### REFERENCES

1. C.E. Cleeton and N.H. Williams, *Phys. Rev.* **45**, 234- 237 (1934).
2. B. Bleaney , in «*Amazing Light*», (Y.Chiao editor), pp. 79-86, Springer, New York, 1996.
3. J.P. Gordon, H.J. Zeiger, and C.H. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 282-284L (1954).
4. J.P. Gordon, H.J. Zeiger, and C.H. Townes, *Phys. Rev.* **99**, 59-66 (1955).
5. A.C. Cheung, D.M. Rank, C.H. Townes, D.D. Thornton, and J.Welch, *Phys. Rev. Letters* **21**, 1701 - 1705 (1968).
6. A. L. Betz , in «*Amazing Light*», (Y.Chiao editor), pp. 73-78, Springer, New York, 1996.
7. S.M. Freund and T. Oka, *Phys. Rev.* **A13**, 2178-2190 (1976).
8. H. Jones, *Appl. Phys.* **15**, 261-264 (1978) ; J. Lemaire, J. Houriez, F. Herlemont and J. Thibault, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 373-376 (1973).

9. D. Laughton, S.M. Freund, and T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 263-270 (1976).
10. W.K. Bischel, P.J. Kelly, and C.K. Rhodes, *Phys. Rev.* **A13**, 1829-1841 (1976).
11. G. Magerl, W. Schupita, J. M. Frye, W. A. Kreiner, and T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 72-83 (1984).
12. Š. Urban, V. Špirko, D. Papoušek, R.S. McDowell, N.G. Nereson, S.P. Belov, L.I. Gerhstein, A.V. Maslovskij, A.F. Krupnov, J. Curtis, and K.N. Rao, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 455-495 (1980).
13. Š. Urban, D. Papoušek, J. Kauppinen, Koichi Yamada, and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 1-15 (1983)
14. Š. Urban, Romola D'Cunha, K.N. Rao, and D. Papoušek, *Canad. J. Phys.* **62**, 1775-1791 (1984).
15. R.L. Poynter and J. S. Margolis, *Mol. Phys.* **51**, 393-412 (1984).
16. W.H. Weber, *J. Opt. Soc. Am.* **B2**, 829-836 (1985).
17. M. Ouhayoun, C. J. Bordé and J. Bordé, *Mol. Phys.* **33**, 597-600 (1977).
18. M. Ouhayoun and C. Bordé, *C. R. Acad. Sc. Paris B* **274**, 411-414 (1972).
19. Yit-Tsong Chen, J. M. Frye and T. Oka, *J. Opt. Soc. Am.* **B3**, 935-939 (1986).
20. O. Pfister, F. Guernet, G. Charton, Ch. Chardonnet, F. Herlemont, and J. Legrand, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 1521-1525 (1993).
21. P. Pracna, K. Sarka, J. Demaison, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, H. Fichoux, D. Papoušek, M. Paplewski and H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 93-105 (1997).
22. W. Höhe, A. Ainetschian, W. A. Kreiner and M. Loëte, *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 316-323 (1992).

23. A. Behrendt, L. Jörissen, W. A. Kreiner and M. Löte, *J. Mol. Spectrosc.* **155**, 326-332 (1992).
24. A.G. Maki, Che-Chung Chou, K.M. Evenson, L.R. Zink and J. Tsong Shy, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 211-224 (1994).
25. M. Khelkhal, E. Rusinek, J. Legrand, F. Herlemont and G. Pierre, *J. Chem. Phys.* **107**, 5694-5701 (1997).
26. G.R. Gunther-Mohr, C. H. Townes, and J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **94**, 1191-1203 (1954).
27. J.T. Hougen, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4207-4217 (1972).
28. H. P. Benz, A. Bauder, and Hs. H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 156-164 (1966).
29. J. Oddershede, I. Paidarová, and V. Špirko, *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 342-354 (1992).
30. S.G. Kukolich, *Phys. Rev.* **156**, 83-92 (1967).
31. S.P. Belov, Š. Urban, and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 109-116 (1998).
32. P. Fowler and V. Špirko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 1991-1994 (1990).
33. S.P. Belov, A.F. Krupnov, A.A. Melnikov, *Izv. VUZov, Radiofiz.*, **25**, 718-20 (1981), in Russian.
34. S.P. Belov, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 264-282 (1982).
35. A.F. Krupnov, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 124-126 (1996).
36. A.R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1960.

## Figure Captions

Figure 1:  $\text{NH}_3$  global energy scheme with details on the quadrupolar structure of the  $ss^{-3}\text{Q}(3,3)$  forbidden and the  $s\text{Q}(3,3)$  allowed transitions; quadrupolar splittings given in MHz.

Figure 2: Scheme of the optical experimental setup for the infrared-infrared double resonance spectroscopy with a tunable sideband  $\text{CO}_2$  laser.

Figure 3: Quadrupole structure of the three rovibrational levels of  $^{14}\text{NH}_3$  involved in the saturation and infrared-infrared double resonances. Transitions labeled  $\Delta$ ,  $\Sigma$  and  $S$  correspond to the observation of the difference, sum and saturation signals (see text).

Figure 4: Sub-Doppler signals showing the quadrupole structure of the resonances observed with the 10R08  $\text{CO}_2$  laser line. Parts a and c of the figure show the infrared-infrared double resonance signals of the three-level system formed by the  $ss^{-3}\text{Q}(3,3)$  forbidden and the  $s\text{Q}(3,3)$  allowed transitions. Parts a and c represent respectively the difference signals (transitions labeled  $\Delta$ ) and the sum signals (transitions labeled  $\Sigma$ ) (see text). Part b shows the saturation spectrum of the  $s\text{Q}(3,3)$  allowed transition using a single radiation. Parts a and b, c are respectively recorded with the second and third derivative detection.

### Table Captions

Table 1 : **Sub-Doppler CO<sub>2</sub> Laser Sideband Frequencies of the Saturation, Difference, and Sum Transitions.**

Table 2 : **Effective Hyperfine Coupling Parameters of Ammonia in the Excited  $\nu_2$  Vibrational State<sup>a</sup>**

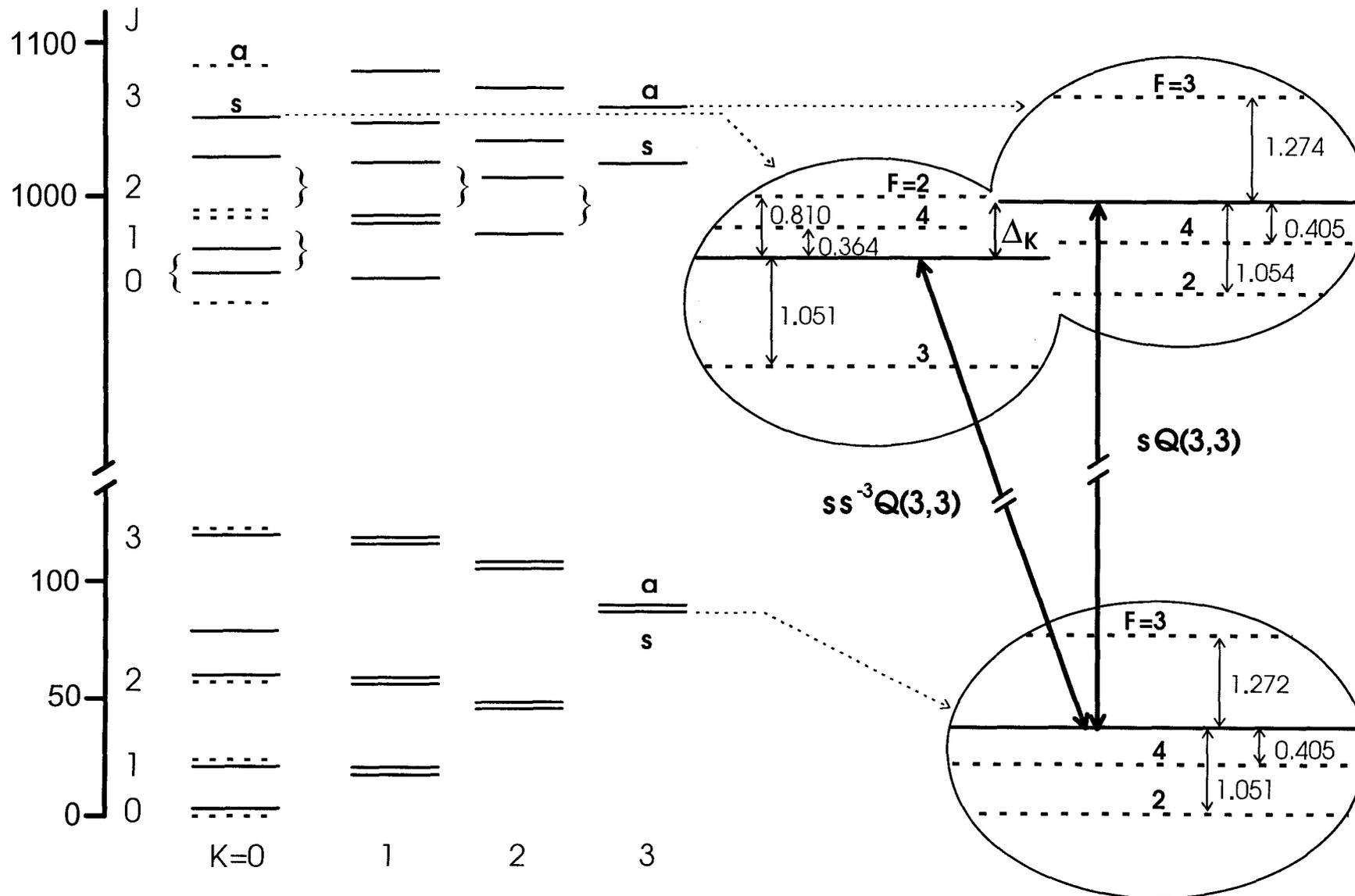
Table 3 : **Calculated «Pure» Vibration-Rotation-Inversion Frequencies of <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> (deperturbed from the hyperfine interaction effects<sup>a</sup>)**

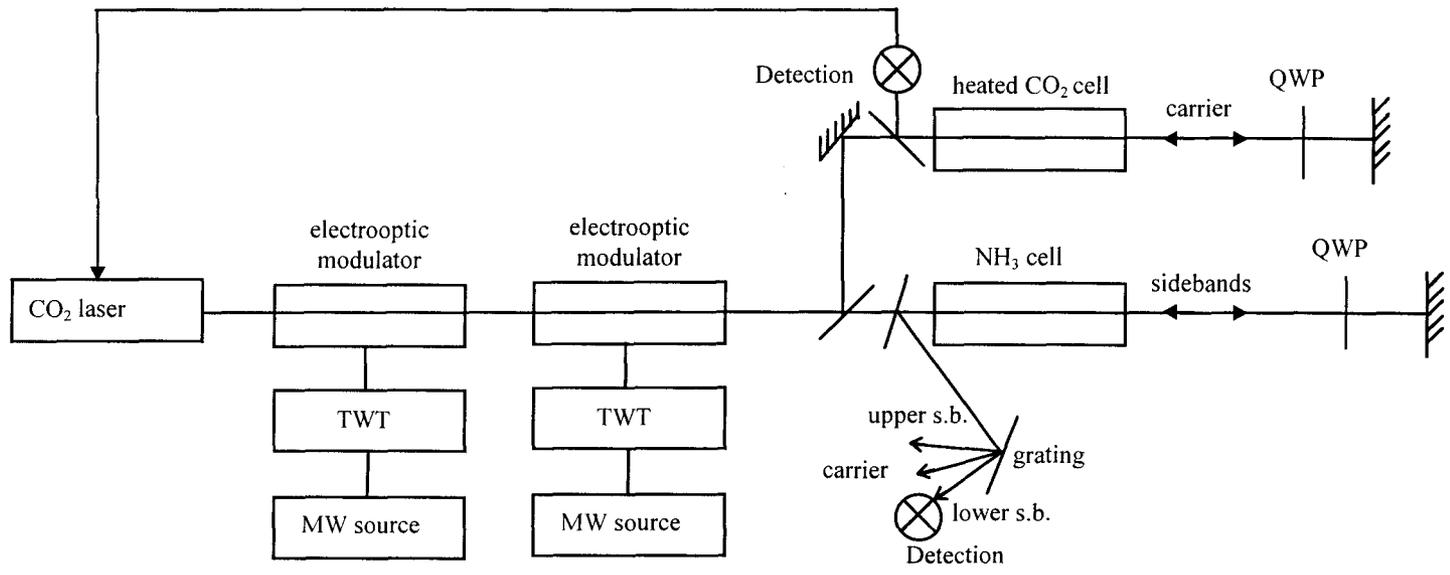
## LIST OF SYMBOLS

$\nu, \Sigma, \Delta$	Greek letters	
$\leftarrow$	Arrow	
$\eta_J, \eta_K, \Psi_m, \mu_{mn}, \Psi_n, \nu_0, \nu_2,$	Greek letters - with a subscript	
$H_{\text{eff}}$	H with a subscript	
$eqQ, eqQ^*, Q^*$		
$I_N, J_z^2, C_x, C_z, J^2, F, \dots$	operators	
$sC_N^{1/2}, aC_N^{1/2}, C_K^0, C_n^0$	letters with a superscript with a power	
$J, K, F, I, J, K, F, I$	quantum numbers	
$\left\{ \begin{matrix} J'' & F_1'' & I_N \\ F_1' & J & 1 \end{matrix} \right\} \quad \left( \begin{matrix} J'' & 1 & J \\ -k'' & \Delta k & k' \end{matrix} \right)$	Special 6-j and 3-j symbols	

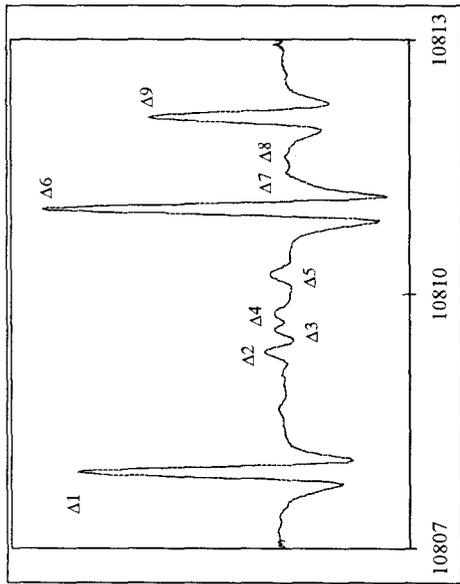
Vibration-Rotation Levels (cm<sup>-1</sup>)

Quadrupole Splittings (MHz)

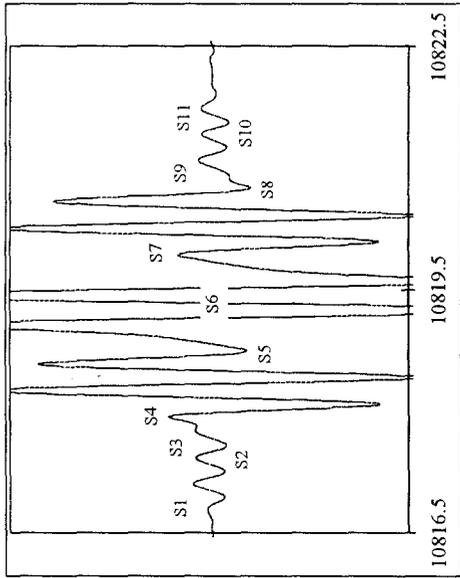




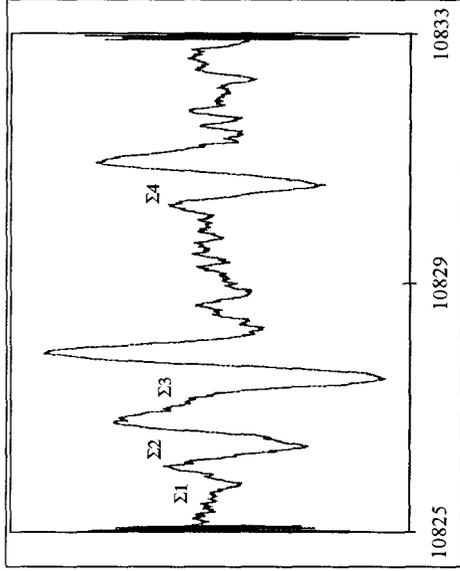




(a)



(b)



(c)



Assignment <sup>a</sup>		$\nu(\text{exp.})^b$	$\nu(\text{exp.})_{\text{unpert.}}^c$	$\nu(\text{calc.})_{\text{unpert.}}$	$\Delta\nu$	Relative
$\Delta^k\Delta F_1(F_1'')$	$S_n$	[MHz]	[MHz]	[MHz]	[MHz]	intensity
<sup>q</sup> R(2)	S <sub>1</sub>	29000316.007(015)	29000316.016(025)	29000315.995	0.021	0.7
<sup>q</sup> P(4)	S <sub>3</sub>	29000315.284(***) <sup>d</sup>	29000315.282(***) <sup>d</sup>	29000315.350	-0.067	0.7
<sup>q</sup> Q(3)	S <sub>6</sub>	29000313.668(005)	29000313.669(020)	29000313.673	-0.004	79.7
<sup>q</sup> Q(4)	S <sub>6</sub>	29000313.668(005)	29000313.669(010)	29000313.669	0.000	164.0
<sup>q</sup> Q(2)	S <sub>6</sub>	29000313.668(005)	29000313.668(020)	29000313.666	0.002	45.5
<sup>q</sup> R(3)	S <sub>9</sub>	29000312.049(***) <sup>d</sup>	29000312.058(***) <sup>d</sup>	29000311.992	0.066	0.7
<sup>q</sup> P(3)	S <sub>11</sub>	29000311.337(015)	29000311.328(020)	29000311.344	-0.016	0.7
$[\text{}^q\text{X}(F_1'')+\text{}^q\text{X}(F_1'')]/2$	$S_n$					
$[\text{}^q\text{R}(2)+\text{}^q\text{P}(4)]/2$	S <sub>2</sub>	29000315.665(010)	29000315.669(015)	29000315.672	-0.003	0.7
$[\text{}^q\text{Q}(2)+\text{}^q\text{R}(2)]/2$	S <sub>4</sub>	29000314.852(030)	29000314.856(045)	29000314.830	0.026	5.7
$[\text{}^q\text{R}(2)+\text{}^q\text{Q}(3)]/2$	S <sub>4</sub>	29000314.852(030)	29000314.857(045)	29000314.834	0.023	7.5
$[\text{}^q\text{P}(4)+\text{}^q\text{Q}(3)]/2$	S <sub>5</sub>	29000314.485(030)	29000314.485(045)	29000314.511	-0.026	7.6
$[\text{}^q\text{Q}(4)+\text{}^q\text{P}(4)]/2$	S <sub>5</sub>	29000314.485(030)	29000314.484(040)	29000314.509	-0.025	10.9
$[\text{}^q\text{R}(3)+\text{}^q\text{Q}(3)]/2$	S <sub>7</sub>	29000312.851(030)	29000312.856(040)	29000312.833	0.024	7.6
$[\text{}^q\text{Q}(4)+\text{}^q\text{R}(3)]/2$	S <sub>7</sub>	29000312.851(030)	29000312.855(040)	29000312.831	0.025	10.9
$[\text{}^q\text{Q}(2)+\text{}^q\text{P}(3)]/2$	S <sub>8</sub>	29000312.484(030)	29000312.479(045)	29000312.505	-0.026	5.7
$[\text{}^q\text{P}(3)+\text{}^q\text{Q}(3)]/2$	S <sub>8</sub>	29000312.484(030)	29000312.480(040)	29000312.508	-0.028	7.5
$[\text{}^q\text{P}(3)+\text{}^q\text{R}(3)]/2$	S <sub>10</sub>	29000311.678(010)	29000311.677(020)	29000311.668	0.009	0.7

$(k', F_1') - (k, F_1)$	$\Delta_n$					
(3,3)-(0,3)	$\Delta_1$	2886.006(003)	2886.003(005)	2886.003	0.000	82.6
(3,4)-(0,4)	$\Delta_6$	2882.906(003)	2882.909(005)	2882.909	0.000	166.2
(3,2)-(0,2)	$\Delta_9$	2881.815(003)	2881.814(005)	2881.815	-0.001	46.2
(3,4)-(0,3)	$\Delta_3$	2884.330(007)	2884.323(012)	2884.323	0.000	20.0
(3,2)-(0,3)	$\Delta_5$	2883.678(007)	2883.684(012)	2883.674	0.010	13.2
(3,3)-(0,2)	$\Delta_4$	2884.131(007)	2884.125(020)	2884.144	-0.019	13.2
(3,3)-(0,4)	$\Delta_2$	2884.597(007)	2884.602(020)	2884.590	0.012	20.7
(3,2)-(0,4)	$\Delta_8$	2882.290(030)	2882.301(045)	2882.261	0.040	6.5
(3,4)-(0,2)	$\Delta_7$	2882.471(030)	2882.458(045)	2882.463	-0.005	6.5
$\Delta^k X(F_1') + \Delta^k X(F_1)$	$\Sigma_n$					
${}^nQ(2) + {}^qQ(2)$	$\Sigma_2$	57997745.484(020)	57997745.482(025)	57997745.496	-0.014	45.5
${}^nQ(4) + {}^qQ(4)$	$\Sigma_3$	57997744.410(020)	57997744.414(025)	57997744.408	0.006	164.0
${}^nQ(3) + {}^qQ(3)$	$\Sigma_4$	57997741.331(020)	57997741.330(025)	57997741.321	0.008	79.7
${}^nQ(4) + {}^qP(4)$	$\Sigma_1$	57997746.184(***) <sup>d</sup>	57997746.182(***) <sup>d</sup>	57997746.088	0.093	10.9

<sup>a</sup> The transition assignment notations of the saturation transitions, cross-over peaks, difference and sum IR-IR double resonance, are discussed in the text. The notation in the second column corresponds to the assignments of the individual dips in Figures 3 and 4.

<sup>b</sup> Experimental frequencies of the peak maxima measured. Estimated uncertainties in parentheses are in the units of the last reported digits.

<sup>c</sup> Experimental frequencies are corrected by estimated effects of the unresolved proton hyperfine structures (see text). These effects were involved to estimated uncertainties.

<sup>d</sup> Low quality data. Experimental frequencies were not used in calculation.

<b>Parameter</b>	<b><math>\mathbf{sv}_2</math></b>	<b><math>\mathbf{\alpha v}_2</math></b>
<b><math>eQq</math></b>	<b>- 4.495 4 (31)</b>	<b>- 4.440 (22)</b>
<b><math>eqQ\eta_J</math></b>	<b>0.027 03 (58)</b>	<b>-0.024 2(35)</b>
<b><math>eqQ\eta_K</math></b>	<b>- 0.228 3 (98)</b>	<b>- 0.029 5 (12)</b>
<b><math>C_N</math></b>	<b>0.005 82 (54)</b>	<b>0.007 17 (64)</b>

---

<sup>a</sup> *Parameters are given in MHz. Uncertainties in parentheses are in the units of the last reported digits*

Type of frequency	assignment <sup>b</sup>	$\nu_{\text{calc}}$ [MHz]	$\sigma_{\text{R}}^{\text{c}}$	$\sigma_{\text{A}}^{\text{d}}$	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma_{\text{R}}^{\text{c}}$	$\sigma_{\text{A}}^{\text{d}}$	
A	allowed transition	$ a,3,3,1\rangle \leftarrow  s,3,3,0\rangle$	29 000 313.669 6	(26)	(246)	967.346 338 966	(87) <sup>f</sup>	(821)
B	difference resonance	$ a,3,3,1\rangle -  s,3,0,1\rangle$	2 883.680 1	(14)	(23)	0.096 189 215	(46) <sup>f</sup>	(76) <sup>f</sup>
C	IR-IR sum resonance	'A' + 'D'	57 997 743.638 0	(71)	(511)	1 934.596 488 02	(24)	(170)
D	forbidden transition	$ s,3,0,1\rangle \leftarrow  s,3,3,0\rangle$	28 997 429.989 5	(42)	(262)	967.250 149 75	(14)	(87)
E	forbidden transition	$ s,3,0,1\rangle \leftarrow  s,3,3,0\rangle$	28 997 429.968 4	(97)	(317)	967.250 149 06	(32)	(106)
F	Case 'B', extr. to $p=0$ <sup>e</sup>	$ a,3,3,1\rangle -  s,3,0,1\rangle$	2 883.679 5	(14)	(19)	0.096 189 194	(47) <sup>f</sup>	(63) <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Pure vibration-rotation-inversion frequencies derived from the hyperfine interaction data (see Table I).

<sup>b</sup> The assignments are expressed with the corresponding vibration-rotation states using the ket notation  $|p,J,k,v_2\rangle$  where  $p$  denotes the inversional symmetry. The assignment of the sum resonance should be understood as the sum of the corresponding assignments.

<sup>c</sup> The uncertainty  $\sigma_{\text{R}}$  is derived from the experimental relative accuracy of the individual hyperfine components and involves our estimate of accidental errors. It means that in this value, possible systematic errors such as sample pressure shifts, power shifts etc. are not taken into account. Uncertainties in parentheses are in the units of the last reported digits.

<sup>d</sup> The uncertainty  $\sigma_{\text{A}}$  involves our estimate of systematic errors. Uncertainties in parentheses are in the units of the last reported digits.

<sup>e</sup> The pure rotation-inversion frequency and wavenumber corrected to the zero-pressure, see text.

<sup>f</sup> It should be noted that these uncertainties are about one order of magnitude better than the uncertainties in other rows.

**CONCLUSION**  
**ET**  
**PERSPECTIVES**

Dans ce travail de thèse, nous avons, à la fois, exploité notre spectromètre infrarouge subDoppler à bandes latérales, qui possède une grande agilité en fréquence, tout en continuant à l'améliorer sur le plan de la résolution et de la précision de mesure absolue de fréquence.

Les modifications que nous avons apportées au spectromètre ont été effectuées dans un premier temps dans le but d'atteindre la largeur limitée par le temps de transit des molécules au travers du faisceau.

Nous avons remanié le dispositif d'absorption permettant ainsi de diminuer à la fois l'élargissement par temps de transit et par pression des résonances de saturation et d'accroître le contraste des signaux non linéaires. Une source d'élargissement non négligeable était la modulation du faisceau laser nécessaire à l'asservissement de cette source infrarouge et à la détection des signaux d'absorption. Nous avons donc choisi de moduler de façon indépendante le faisceau infrarouge de la voie servant à l'asservissement du laser sur une résonance de saturation du  $\text{CO}_2$ . La modulation servant à la détection des signaux d'absorption pouvait alors être diminuée sans affecter la stabilité de notre source.

Ainsi, la largeur correspondant au temps de transit a pu être atteinte, de même que la précision de mesure a été augmentée à la suite de ces améliorations du dispositif expérimental.

Les études spectroscopiques qui sont présentées dans ce mémoire illustrent les performances du spectromètre dans les mesures de fréquence de transitions rovibrationnelles, et plus particulièrement sa résolution et sa précision de mesure absolue de fréquence.

Les modifications apportées aux spectromètres ont été mises en place au fur et à mesure de ce travail ; les études présentées n'ont donc pas été toutes réalisées dans les mêmes conditions expérimentales. Par ailleurs, l'amélioration des qualités des spectres s'accompagne souvent d'une augmentation du temps d'acquisition des données et du temps de réglage du spectromètre. Des choix et compromis restent donc encore à effectuer en ce qui concerne l'augmentation de résolution et de qualité de pointé, et le rendement dans les conditions standard d'exploitation du spectromètre.

Les bandes  $2\nu_2$  et  $3\nu_2-\nu_2$  de la molécule d'OCS ont été étudiées en spectroscopie de saturation, les mesures de fréquence des résonances de saturation obtenues ont fait de cette molécule, de par leur précision, un standard de fréquence à  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  dans la région de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

L'étude de la bande  $\nu_5$  de la molécule de  $\text{CDF}_3$  en spectroscopie de saturation a mis à profit à la fois la résolution et la précision de mesure de notre spectromètre. Nos mesures de fréquence ont permis entre autre la détermination des signes des constantes des dédoublements  $A_1-A_2$  de cette bande de vibration.

Deux transitions importantes de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  que sont les transitions autorisée et faiblement autorisée  $\Delta k=-3$  Q(3,3) ont été étudiées à la fois par spectroscopie de saturation et de double résonance infrarouge infrarouge. L'analyse des données expérimentales a permis de fournir un jeu amélioré de paramètres effectifs du quadripole nucléaire et de l'interaction spin-rotation de l'état excité  $\nu_2$  ainsi que les fréquences des transitions de vibration-rotation 'déperturbées' des effets hyperfins.

L'étude des structures quadripolaires de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ , présentée en annexe, a constitué un test des améliorations apportées au dispositif expérimental du point de vue de la résolution et de la précision de mesure. Par ailleurs, l'analyse de ces données devrait améliorer la connaissance de l'état excité  $\nu_2=1$ .

Enfin, les mesures de fréquences de transitions de la bande  $\nu_{12}$  de  $\text{N}_2\text{H}_4$ , présentées en annexe, ont démontré la possibilité d'étudier des structures de molécules présentant des bandes d'absorption très faible grâce à notre spectromètre.

Actuellement, le dispositif expérimental subit des perfectionnements de façon à étendre sa gamme d'accord en fréquence grâce à l'introduction de lasers isotopiques. D'autre part, le nouveau dispositif d'asservissement du laser à  $\text{CO}_2$  par la modulation indépendante de la voie 'référence' doit, à terme, inclure la mise en place d'un résonateur Fabry-Pérot. Ce dernier permettra de disposer d'un contraste d'absorption nettement plus important, et ainsi l'asservissement en fréquence du laser à  $\text{CO}_2$  pourra s'effectuer sur une résonance de saturation du  $\text{CO}_2$ .

Par ailleurs, nous avons montré qu'une nouvelle thématique pouvait être abordée à l'aide du dispositif expérimental ; il s'agit de l'étude de relaxations moléculaires. Notamment,

une première étude de décalage de fréquence par pression des niveaux de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  a été entreprise (voir annexes). Un deuxième aspect est l'étude des largeurs de raie qui est maintenant possible grâce au programme d'intégration des spectres. On pourra ainsi compléter la modélisation des spectres atmosphériques en donnant de nouvelles informations sur la relaxation moléculaire.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

- [Acef89] M. O. Acef,  
*Thèse de Doctorat*, Université de Paris-Sud (1989)
- [Avrillier78] S. Avrillier,  
*Thèse de Doctorat*, Université de Paris XIII (1978)
- [Azizi93] M. Azizi,  
*Thèse de Docteur ès Sciences Physiques*, Université Mohammed Premier  
Faculté des Sciences d'Oudja (Maroc) (1993)
- [Baldacchini82] G. Baldacchini, S. Marchetti, V. Montelatici, G. Buffa and O. Tarrini,  
*J. Chem. Phys.* **76**, 5271-5277 (1982)
- [Barger69] R. L. Barger and J. L. Hall,  
*Phys. Rev. Lett.* **22**, 4-8 (1969)
- [Behrendt92] A. Behrendt, L. Jörissen, W. A. Kreiner and M. Löte,  
*J. Mol. Spectrosc.* **155**, 326-332 (1992)
- [Bennett62] W. R. Bennett, Jr,  
*Phys. Rev.* **126**, 580-593 (1962)
- [Bernard97] V. Bernard, C. Daussy, G. Nogues, L. Constantin, P. E. Durand,  
A. Amy-Klein, A. Van Lerberghe and Ch. Chardonnet,  
*IEEE J. Quantum Electron.* **33**, 1282 (1997)
- [Bordé76] Ch. J. Bordé, J. L. Hall, C. V. Kunasz and D. G. Hummer,  
*Phys. Rev.* **A14**, 236-263 (1976)
- [Buffa89] G. Buffa and O. Tarrini,  
*Appl. Optics* **28**, 1800-1805 (1989)

- [Chardonnet89] Ch. Chardonnet,  
*Thèse de Doctorat d'Etat*, Paris XIII (1989)
- [Chardonnet92] Ch. Chardonnet, R. J. Butcher, W. Höhe and G. Charton,  
*Optics Comm.* **87**, 223-227 (1992)
- [Chardonnet94] Ch. Chardonnet, F. Guernet, G. Charton and Ch. J. Bordé,  
*Appl. Phys.* **B59**, 333-343 (1994)
- [Chebotayev76] V. P. Chebotayev,  
“High Resolution Laser Spectroscopy”, 201-251, Ed. K. Shimoda,  
Springer Verlag, Berlin (1976)
- [Chevalier89a] J. M. Chevalier,  
*Thèse de Doctorat*, Université de Lille I (1989)
- [Chevalier89b] J. M. Chevalier, J. Legrand, P. Glorieux, G. Wlodarczak and J. Demaison,  
*J. Chem. Phys.* **90**, 6833-6839 (1989)
- [Cho89] Han-G. Cho and R. H. Schwendeman,  
*J. Mol. Spectrosc.* **133**, 383-405 (1989)
- [Chu94] Z. Chu, L. Chen and P. K. Cheo,  
*J. Quant. Radiat. Transfer* **51**, 591-602 (1994)
- [Clairon80] A. Clairon, A. Van Lerberghe, C. Salomon, M. Ouhayoun and C. J. Bordé,  
*Optics Comm.* **35**, 368-372 (1980)
- [Clairon85] A. Clairon, B. Dahmani, A. Filimon and J. Rutman,  
*IEEE Trans. Instrum. Meas.* **IM-34**, 265-268 (1985)

- [Clairon86] A. Clairon,  
*L'onde électrique* **66**, 61-71 (1986)
- [Corcoran70] V. J. Corcoran, J. M. Cupp, J. J. Gallagher and W. T. Smith,  
*Appl. Phys. Lett.* **16**, 316-318 (1970)
- [Corcoran73] V. J. Corcoran, J. M. Martin and W. T. Smith,  
*Appl. Phys. Lett.* **22**, 517-519 (1973)
- [Depanne88] J. C. Depannemaecker and J. Lemaire,  
*J. Mol. Spectrosc.* **128**, 350-359 (1988)
- [Fabian96] M. Fabian, R. Schieder, Koichi M. T. Yamada and G. Winnewisser,  
*J. Mol. Spectrosc.* **177**, 294-301 (1996)
- [Fichoux98] H. Fichoux, E. Rusinek, M. Khelkhal, J. Legrand, F. Herlemont and  
A. Fayt,  
*J. Mol. Spectrosc.* **189**, 249-253 (1998)
- [Freed70] C. Freed and A. Javan,  
*Appl. Phys. Lett.* **17**, 53-56 (1970)
- [Gérard98] O. Gérard,  
Rapport de projet de DESS Ingénierie Laser, Université de Lille I (1998)
- [Grove97] T. T. Grove, M. S. Shahriar, P. R. Hemmer, Prem Kumar, V. S.  
Suddarshanam and M. Cronin-Golomb,  
*Optics Lett.* **22**, 769-771 (1997)
- [Gusev75] V. M. Gusev, O. N. Kompanets, A. R. Kukudzhanov, V. S. Letokhov and  
E. L. Mikhailov,  
*Sov. J. Quant. Electron.* **4**, 1370-1375 (1975)

- [Hall68] J. L. Hall,  
*IEEE J. Quantum Electron.* **QE-4**, 638-641 (1968)
- [Hall76a] J. L. Hall, C. J. Bordé and K. Uehara,  
*Phys. Rev. Lett.* **37**, 1339-1342 (1976)
- [Hall76b] J. L. Hall and C. J. Bordé,  
*Appl. Phys. Lett.* **29**, 788-790 (1976)
- [Häring95] U. Häring, W. A. Kreiner, G. Magerl and W. Schupita,  
*Can. J. Phys.* **73**, 452-457 (1995)
- [Höhe92] W. Höhe, A. Ainetschian, W. A. Kreiner and M. Loëte,  
*J. Mol. Spectrosc.* **153**, 316-323 (1992)
- [Hollas87] J. M. Hollas,  
“Modern Spectroscopy”, John Wiley and Sons Ltd (1987)
- [Hsu88] Shin-Chu Hsu, R. H. Schwendeman and G. Magerl,  
*IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 2294-2301 (1988)
- [Jörissen89] L. Jörissen, H. Prinz, W. A. Kreiner, Ch. Wenger, G. Pierre, G. Magerl and  
W. Schupita,  
*J. Can. Phys.* **67**, 532-542 (1989)
- [Kagann82] R. H. Kagann,  
*J. Mol. Spectrosc.* **94**, 192-198 (1982)
- [Khelkhal97] M. Khelkhal, E. Rusinek, J. Legrand, F. Herlemont and G. Pierre,  
*J. Chem. Phys.* **107**, 5694-5701 (1997)

- [Kim80] K. Kim, R. S. Mc Dowell and W. T. King,  
*J. Chem. Phys.* **73**, 36-41 (1980)
- [Lamb64] W. E. Lamb, Jr,  
*Phys. Rev.* **A134**, 1429-1450 (1964)
- [Legrand89] J. Legrand, B. Delacressonniere, J. M. Chevalier and P. Glorieux,  
*J. Opt. Soc. Am.* **B6**, 283-286 (1989)
- [Letokhov76] V. S. Letokhov,  
"High Resolution Laser Spectroscopy", Ed. K. Shimoda,  
Springer Verlag, Berlin, 1976
- [Logyda98] W. Logyda, M. Krêglewski and J. Makarewicz,  
à paraître
- [McDowell78] R. S. McDowell, L. J. Radziemski, H. Flicker, H. W. Galbraith,  
R. C. Kennedy, N. G. Nereson, B. J. Krohn, J. P. Aldridge, J. D. King and  
K. Fox,  
*J. Chem. Phys.* **69**, 1513-1521 (1978)
- [Magerl77] G. Magerl, E. Bonek and W. A. Kreiner,  
*Chem. Phys. Lett.* **52**, 473-476 (1977)
- [Magerl82] G. Magerl, W. Schupita and E. Bonek,  
*IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18**, 1214-1219 (1982)
- [Magerl84] G. Magerl, W. Schupita, J. M. Frye, W. A. Kreiner and T. Oka,  
*J. Mol. Spectrosc.* **107**, 72-83 (1984)

- [Maki94] A. G. Maki, Che-Chung Chou, K. M. Evenson, L. R. Zink and Jow-Tsong Shy  
*J. Mol. Spectrosc.* **167**, 211-224 (1994)
- [Manneville90] F. Manneville, J. Esquieu  
"Systèmes bouclés linéaires, de communication et de filtrage"  
Ed. Dunod (1990)
- [Meyer95] B. Meyer, S. Saupe, M. H. Wappelhorst, T. George, F. Kühnemann, M. Schneider, M. Havenith, W. Urban and J. Legrand,  
*Appl. Phys.* **B61**, 169-173 (1995)
- [Nakazawa80] Masataka Nakazawa, Jun-ichi Nakamura and Toshimitsu Musha,  
*IEEE J. Quantum Electron.* **QE-16**, 854-859 (1980)
- [Pfister93] O. Pfister, F. Guenet, G. Charton, Ch. Chardonnet, F. Herlemont and J. Legrand,  
*J. Opt. Soc. Am.* **B10**, 1521-1525 (1993)
- [Raynaud94] F. Raynaud, B. Lemoine and F. Rohart,  
*J. Mol. Spectrosc.* **168**, 584-592 (1994)
- [Rusinek97] E. Rusinek,  
*Thèse de Doctorat*, Université de Lille I (1997)
- [Salomon79] Ch. Salomon,  
*Thèse de troisième cycle*, Université de Paris XIII (1979)
- [Schupita89] W. Schupita, A. Ullrich and G. Magerl,  
*IEEE J. Quantum Electron.* **QE-25**, 2154-2160 (1989)

- [Shimoda76] K. Shimoda,  
‘‘High Resolution Laser Spectroscopy’’, Ed. K. Shimoda,  
Springer Verlag, Berlin (1976)
- [Shin91] Uhyon Shin, Quan Song and R. H. Schwendeman,  
*J. Chem. Phys.* **95**, 3964-3974 (1991)
- [Singh97] S. Singh, C.M. Bowden and J. Rai,  
*Optics Commun.* **135**, 93-97 (1997)
- [Song91] Quan Song and R. H. Schwendeman,  
*J. Mol. Spectrosc.* **149**, 356-374 (1991)
- [Stenholm69] S. Stenholm and W. E. Lamb Jr,  
*Phys. Rev.* **181**, 618-635 (1969)
- [Takami76] Michio Takami,  
*Japan. J. Appl. Phys.* **15**, 1063-1071 (1976)
- [Tolonen90] A.-M. Tolonen, V.-M. Horneman and S. Alanko,  
*J. Mol. Spectrosc.* **144**, 18-26 (1990)
- [Urban83] S. Urban, D. Papousek, J. Kauppinen, Koichi Yamada and G.  
Winnewisser,  
*J. Mol. Spectrosc.* **101**, 1-15 (1983)
- [Vanek91] M. D. Vanek, J. S. Wells and A. G. Maki,  
*J. Mol. Spectrosc.* **147**, 398-405 (1991)
- [Varanasi92] P. Varanasi, A. Gopalan and J. F. Brannon Jr,  
*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 141-145 (1992)

- [Vitanov97] N. V. Vitanov and S. Stenholm  
*Optics Commun.* **135**, 394-405 (1997)
- [Witteman86] W. J. Witteman,  
“The CO<sub>2</sub> laser”, Springer Verlag (1986)
- [Xia97] Hui Xia, S. J. Sharpe, A. J. Merriam and S. E. Harris  
*Phys. Rev. A* **56**, 3362-3365 (1997)
- [Yariv91] A. Yariv,  
“Optical Electronics”, fourth edition, Saunders College Publishing (1991)

# **ANNEXES**

## Structures quadripolaires de la bande $\nu_2$ de $\text{NH}_3$

Nous présentons ici des mesures de fréquence de structures quadripolaires de transitions de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

Le tableau AI-1 donne les mesures effectuées dans les conditions expérimentales suivantes :

- Asservissement du laser à  $\text{CO}_2$  'classique' (dispositif antérieur à la nouvelle voie 'référence' (chapitre II)).
- Cellule d'absorption courte.
- Pression de  $\text{NH}_3$  de l'ordre de 5 mTorr.

Ce tableau contient également quelques mesures de la bande  $2\nu_2-\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

Notons que compte tenu du décalage par pression des transitions de  $\text{NH}_3$  qui peut être parfois élevé (jusqu'à 5 MHz/Torr), l'incertitude sur les mesures de fréquence ne tient pas compte d'un terme de correction à apporter pour extrapoler les fréquences à pression nulle.

Certaines fréquences du tableau AI-1 ont été remesurées dans des conditions expérimentales différentes :

- Asservissement du laser à  $\text{CO}_2$  à l'aide du dispositif de la nouvelle voie 'référence'.
- Cellule d'absorption longue.
- Pression de  $\text{NH}_3$  de l'ordre de 1 mTorr.

Compte tenu de ces nouvelles conditions, l'enregistrement des spectres est effectué avec une meilleure résolution et une meilleure précision de mesure.

Le tableau AI-2 regroupe les mesures de fréquence des structures quadripolaires des transitions  $sP(1,0)$  et  $aR(0,0)$  de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  en spectroscopie de saturation.

Le tableau AI-3 donne les écarts de fréquence entre les niveaux d'énergie des états participant aux transitions  $sP(1,0)$ ,  $aR(0,0)$ ,  $sR(3,1)$  et  $sQ(3,3)$  de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$  déduits de mesures de double résonance infrarouge infrarouge.

Ces mesures de double résonance sont effectuées en envoyant dans la cellule d'absorption un faisceau de pompe et un faisceau de sonde de fréquences voisines de la transition considérée.

Ainsi, les fréquences des signaux 'Différence' observés (voir chapitre I), dus à l'interaction de ces deux rayonnements, nous donnent directement accès aux différences de fréquence entre les niveaux d'énergie de la structure quadripolaire. Il suffit pour cela de soustraire aux fréquences des résonances obtenues la fréquence de l'onde de pompe utilisée lors de l'enregistrement.

A titre d'exemple, la figure AI-1 représente le schéma des niveaux d'énergie (structure quadripolaire) de la transition aR(0,0) de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ , ainsi que le spectre observé en spectroscopie de double résonance infrarouge infrarouge.

L'analyse de l'ensemble de ces données qui est réalisée par Š. Urban est actuellement en cours. Signalons que cette étude s'inscrit dans l'effort conjoint de plusieurs laboratoires visant à améliorer sensiblement, au niveau subDoppler, la connaissance des états fondamental, et excité  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	intensité	mt dipol. (Debye)	Energie bas ( $\text{cm}^{-1}$ )	vu	vl	Ju	Ku	Jl	Kl	raie laser	fréq. laser (MHz)	fréq. calculée (MHz)	fréq. observée (MHz)	incertitude (MHz)	NB
928.5578	1.37E-20	3.14E-02	853.91	2	5	10	8	10	8	-10P36	27851242.060	-13779.534	-13778.541	0.015	
929.4160	5.52E-24	3.41E-02	2559.20	7	10	15	14	15	14	+10P36	27851242.060	11948.655			
929.5330	9.05E-23	5.22E-03	1616.70	7	10	8	3	8	3	+10P36	27851242.060	15456.227			
931.3332	2.02E-19	3.81E-02	45.59	2	5	2	2	2	2	+10P34	27910720.793	9946.132			
931.3800	1.07E-23	7.49E-04	1488.60	7	10	7	1	7	1	+10P34	27910720.793	11349.160			
932.4620	4.52E-23	2.99E-03	1476.90	7	10	7	2	7	2	-10P32	27969449.760	-14942.263			
932.6357	6.44E-20	2.13E-02	358.28	2	5	6	4	6	4	-10P32	27969449.760	-9734.868			
933.4670	3.30E-23	2.67E-02	2097.90	7	10	12	10	12	10	+10P32	27969449.760	15186.880			
933.5059	5.28E-23	2.10E-02	1996.00	2	5	15	10	15	10	+10P32	27969449.760	16353.072			
933.5082	1.26E-21	2.17E-02	1305.60	2	5	12	8	12	8	+10P32	27969449.760	16422.025	16421.359	0.015	
933.5270	2.27E-22	1.67E-02	1690.70	7	10	9	6	9	6	+10P32	27969449.760	16985.634			
934.3030	2.24E-22	6.71E-03	1457.40	7	10	7	3	7	3	-10P30	28027431.871	-17732.582			
934.3796	6.39E-20	1.20E-02	383.98	2	5	6	3	6	3	-10P30	28027431.871	-15436.172	-15435.92	0.02	
934.4050	1.31E-23	3.36E-02	2365.70	7	10	14	13	14	13	-10P30	28027431.871	-14674.699			
934.4860	2.55E-21	1.98E-02	1124.60	2	5	11	7	11	7	-10P30	28027431.871	-12246.381	-12245.722	0.01	
934.5475	3.49E-24	1.91E-02	2560.60	2	5	17	11	17	11	-10P30	28027431.871	-10402.657			
935.2211	9.44E-21	1.76E-02	955.65	2	5	10	6	10	6	+10P30	28027431.871	9791.363			
935.2300	1.71E-22	1.45E-02	1554.40	7	10	8	5	8	5	+10P30	28027431.871	10058.178			
935.4350	1.30E-22	2.56E-02	1933.20	7	10	11	9	11	9	+10P30	28027431.871	16203.924			
936.3048	3.08E-21	1.33E-03	413.24	2	5	6	1	6	1	-10P28	28084669.799	-14958.056	-14957.895	0.02	*
937.1005	6.16E-23	1.69E-02	2062.80	2	5	15	9	15	9	+10P28	28084669.799	8896.430			
937.1670	2.24E-23	3.91E-02	2443.80	7	10	15	15	15	15	+10P28	28084669.799	10890.050			
937.2683	2.99E-21	1.45E-02	1171.20	2	5	11	6	11	6	+10P28	28084669.799	13926.948	13923.601	0.01	
938.0955	2.03E-24	1.58E-02	2633.30	2	5	17	10	17	10	-10P26	28141165.977	-17770.398			
938.2710	1.99E-22	2.28E-02	1639.80	7	10	9	7	9	7	-10P26	28141165.977	-12509.041			
939.1920	1.27E-23	1.47E-02	2371.80	2	5	16	9	16	9	+10P26	28141165.977	15101.845			
939.1981	4.28E-21	5.43E-03	856.66	2	5	9	3	9	3	+10P26	28141165.977	15284.718	15283.868	0.01	*
939.2564	8.68E-22	1.21E-02	1405.60	2	5	12	6	12	6	+10P26	28141165.977	17032.508	17032.305	0.02	
939.2636	5.51E-22	7.61E-04	708.75	2	5	8	1	8	1	+10P26	28141165.977	17248.359			
939.2690	1.41E-23	5.89E-02	2436.70	11	6	13	4	12	4	+10P26	28141165.977	17410.247			
940.0719	1.83E-23	1.33E-02	2122.10	2	5	15	8	15	8	-10P24	28196922.607	-14276.047			
940.8361	2.06E-22	6.00E-04	885.37	2	5	9	1	9	1	+10P24	28196922.607	8634.092			
940.8663	1.48E-21	4.40E-03	1052.50	2	5	10	3	10	3	+10P24	28196922.607	9539.466			
941.0460	2.40E-24	1.28E-02	2698.40	2	5	17	9	17	9	+10P24	28196922.607	14926.736			
941.1477	2.32E-22	1.02E-02	1658.40	2	5	13	6	13	6	+10P24	28196922.607	17975.625			

941.2377	4.71E-22	6.43E-03	1242.50	2	5	11	4	11	4	0	0.000	0.000			
941.8509	3.01E-22	1.95E-03	1070.40	2	5	10	2	10	2	-10P22	28251941.663	-15962.025	-15963.545	0.02	
941.8509	3.01E-22	1.95E-03	1070.40	2	5	10	2	10	2	-10P22	28251941.663	-15962.025	-15962.935	0.08	
941.8509	3.01E-22	1.95E-03	1070.40	2	5	10	2	10	2	-10P22	28251941.663	-15962.025	-15964.185	0.03	
941.8934	3.76E-24	1.15E-02	2430.40	2	5	16	8	16	8	-10P22	28251941.663	-14687.907			
942.6680	2.59E-23	3.90E-02	2258.10	7	10	14	14	14	14	+10P22	28251941.663	8534.017			
942.7900	1.09E-21	1.25E-02	1197.50	7	10	5	3	5	3	+10P22	28251941.663	12191.485	12193.005	0.01	
942.9095	5.67E-23	8.64E-03	1929.60	2	5	14	6	14	6	+10P22	28251941.663	15774.005			
942.9381	1.37E-22	5.35E-03	1476.20	2	5	12	4	12	4	+10P22	28251941.663	16631.412			
944.5159	1.28E-23	7.43E-03	2218.90	2	5	15	6	15	6	+10P20	28306224.889	9649.439			
944.5471	3.67E-23	4.51E-03	1728.30	2	5	13	4	13	4	+10P20	28306224.889	10584.792			
944.6340	5.38E-22	2.84E-02	1459.70	7	10	8	7	8	7	+10P20	28306224.889	13189.988			
944.6627	1.64E-23	6.01E-03	1967.70	2	5	14	5	14	5	+10P20	28306224.889	14050.392			
945.4170	9.77E-22	2.49E-02	1254.30	7	10	6	5	6	5	-10P18	28359773.809	-16885.183	-16857.059	0.015	*
945.4170	9.77E-22	2.49E-02	1254.30	7	10	6	5	6	5	-10P18	28359773.809	-16885.183	-16856.32	0.06	*
945.4170	9.77E-22	2.49E-02	1254.30	7	10	6	5	6	5	-10P18	28359773.809	-16885.183	-16857.762	0.06	*
945.4170	9.77E-22	2.49E-02	1254.30	7	10	6	5	6	5	-10P18	28359773.809	-16885.183	-16878.185	0.01	*
945.4170	9.77E-22	2.49E-02	1254.30	7	10	6	5	6	5	-10P18	28359773.809	-16885.183	-16877.503	0.09	*
945.4714	6.64E-24	3.34E-04	1528.70	2	5	12	1	12	1	-10P18	28359773.809	-15254.312			
945.5281	4.26E-25	7.64E-03	2807.10	2	5	17	7	17	7	-10P18	28359773.809	-13554.489			
946.3680	2.20E-21	1.88E-02	1097.20	7	10	4	3	4	3	+10P18	28359773.809	11625.080	11571.544	0.01	*
946.4280	5.59E-23	3.87E-02	2084.70	7	10	13	13	13	13	+10P18	28359773.809	13423.835			
946.4464	7.49E-24	1.12E-03	1770.00	2	5	13	2	13	2	+10P18	28359773.809	13975.453			
947.1440	9.79E-25	9.94E-02	2949.00	11	6	16	10	15	10	-10P16	28412589.725	-17926.941			
947.1952	5.07E-25	5.61E-03	2850.80	2	5	17	6	17	6	-10P16	28412589.725	-16392.003			
947.3864	2.04E-24	3.29E-03	2287.30	2	5	15	4	15	4	-10P16	28412589.725	-10659.971			
947.4209	7.67E-25	4.45E-03	2563.30	2	5	16	5	16	5	-10P16	28412589.725	-9625.688			
948.1129	4.40E-25	2.40E-04	2050.30	2	5	14	1	14	1	+10P16	28412589.725	11119.951			
948.2320	1.40E-19	3.81E-02	19.89	2	9	0	0	1	0	+10P16	28412589.725	14690.479	14690.735	0.01	
948.2320	1.40E-19	3.81E-02	19.89	2	9	0	0	1	0	+10P16	28412589.725	14690.479	14691.32	0.02	non résolue
948.2320	1.40E-19	3.81E-02	19.89	2	9	0	0	1	0	+10P16	28412589.725	14690.479	14691.653	0.01	
948.2320	1.40E-19	3.81E-02	19.89	2	9	0	0	1	0	+10P16	28412589.725	14690.479	14692.262	0.01	
948.2320	1.40E-19	3.81E-02	19.89	2	9	0	0	1	0	+10P16	28412589.725	14690.479	14692.879	0.01	
948.2868	1.69E-22	4.75E-02	1953.00	2	9	17	17	17	17	+10P16	28412589.725	16333.342	16284.218	0.02	*
948.2868	1.69E-22	4.75E-02	1953.00	2	9	17	17	17	17	+10P16	28412589.725	16333.342	16283.414	0.02	*
948.9195	8.22E-23	3.66E-02	2190.00	2	9	17	15	17	15	-10P14	28464673.718	-16782.784			
948.9961	4.18E-25	8.21E-04	2328.10	2	5	15	2	15	2	-10P14	28464673.718	-14486.373			

949.2772	4.24E-25	1.60E-03	2617.30	2	5	16	3	16	3	-10P14	28464673.718	-6059.207			
949.9200	2.09E-21	3.48E-02	1133.70	7	10	5	5	5	5	+10P14	28464673.718	13211.452	13200.432	0.01	
950.0596	8.71E-26	7.10E-04	2634.00	2	5	16	2	16	2	+10P14	28464673.718	17396.555			
950.6381	2.07E-26	1.77E-04	2644.10	2	5	16	1	16	1	-10P12	28516026.657	-16613.391			
950.6626	8.17E-26	1.39E-03	2940.80	2	5	17	3	17	3	-10P12	28516026.657	-15878.899			
951.6715	1.27E-23	2.30E-02	2479.80	2	9	17	12	17	12	+10P12	28516026.657	14367.162			
951.7762	1.55E-19	1.15E-01	0.79	2	5	1	0	0	0	+10P12	28516026.657	17505.989	17506.178	0.03	
951.7762	1.55E-19	1.15E-01	0.79	2	5	1	0	0	0	+10P12	28516026.657	17505.989	17506.841	0.03	
951.7762	1.55E-19	1.15E-01	0.79	2	5	1	0	0	0	+10P12	28516026.657	17505.989	17507.504	0.03	
951.7762	1.55E-19	1.15E-01	0.79	2	5	1	0	0	0	+10P12	28516026.657	17505.989	17507.864	0.04	
951.7762	1.55E-19	1.15E-01	0.79	2	5	1	0	0	0	+10P12	28516026.657	17505.989	17508.51	0.04	
951.7762	1.55E-19	1.15E-01	0.79	2	5	1	0	0	0	+10P12	28516026.657	17505.989	17509.452	0.03	
952.4312	2.28E-21	4.86E-02	1540.60	2	9	15	15	15	15	-10P10	28566649.193	-13480.141	-13486.055	0.02	
													12398.716	0.03	*
955.0557	1.53E-21	3.54E-02	1544.60	2	9	14	12	14	12	+10P8	28616541.766	15307.817	15307.756	0.01	
965.6520	6.72E-20	2.14E-02	357.58	2	9	6	4	6	4	-10R6	28967457.066	-17938.400	-17938.446	0.07	
965.7913	6.63E-20	1.20E-02	383.32	2	9	6	3	6	3	-10R6	28967457.066	-13762.291	-13763.16	0.02	
965.8991	1.35E-20	5.33E-03	401.65	2	9	6	2	6	2	-10R6	28967457.066	-10530.529			
965.9676	3.19E-21	1.33E-03	412.62	2	9	6	1	6	1	-10R6	28967457.066	-8476.950			
966.5323	6.79E-21	1.87E-03	293.97	2	9	5	1	5	1	+10R6	28967457.066	8452.330			
966.8147	2.86E-19	4.55E-02	139.36	2	9	4	4	4	4	+10R6	28967457.066	16918.469	16918.925	0.025	
966.8147	2.86E-19	4.55E-02	139.36	2	9	4	4	4	4	+10R6	28967457.066	16918.469	16917.628	0.05	
966.8147	2.86E-19	4.55E-02	139.36	2	9	4	4	4	4	+10R6	28967457.066	16918.469	16917.975	0.05	
966.8147	2.86E-19	4.55E-02	139.36	2	9	4	4	4	4	+10R6	28967457.066	16918.469	16919.911	0.05	
966.8147	2.86E-19	4.55E-02	139.36	2	9	4	4	4	4	+10R6	28967457.066	16918.469	16920.229	0.05	
967.3462	5.45E-19	4.29E-02	85.86	2	9	3	3	3	3	-10R8	29011133.005	-10823.502			
967.4068	1.10E-19	1.90E-02	104.42	2	9	3	2	3	2	-10R8	29011133.005	-9006.760			
967.9977	1.09E-19	2.85E-02	16.17	2	9	1	1	1	1	+10R8	29011133.005	8707.977			
980.3810	8.73E-24	6.20E-02	2713.60	11	6	14	3	13	3	-10R28	29407038.249	-15955.273			
981.5570	3.54E-24	5.45E-02	2887.80	11	6	15	6	14	6	-10R30	29442483.317	-16144.747			
988.1940	8.78E-22	2.09E-02	948.16	7	10	2	1	1	1	+10R40	29608108.136	17202.688	17429.041	0.06	* non résolue
988.1940	8.78E-22	2.09E-02	948.16	7	10	2	1	1	1	+10R40	29608108.136	17202.688	17430.315	0.02	*
988.1940	8.78E-22	2.09E-02	948.16	7	10	2	1	1	1	+10R40	29608108.136	17202.688	17431.714	0.04	*
1046.4000	1.96E-19	1.42E-02	85.86	2	9	4	3	3	3	-9P20	31383900.403	-14379.070	-14376.841	0.06	
1046.4000	1.96E-19	1.42E-02	85.86	2	9	4	3	3	3	-9P20	31383900.403	-14379.070	-14377.383	0.06	

1046.4000	1.96E-19	1.42E-02	85.86	2	9	4	3	3	3	-9P20	31383900.403	-14379.070	-14378.542	0.03
1046.4000	1.96E-19	1.42E-02	85.86	2	9	4	3	3	3	-9P20	31383900.403	-14379.070	-14379.978	0.06
1046.4000	1.96E-19	1.42E-02	85.86	2	9	4	3	3	3	-9P20	31383900.403	-14379.070	-14379.481	0.06
1046.4000	1.96E-19	1.42E-02	85.86	2	9	4	3	3	3	-9P20	31383900.403	-14379.070	-14375.29	0.06
1046.4000	1.54E-19	2.45E-02	104.42	2	9	4	2	3	2	-9P20	31383900.403	-13977.348	-13977.191	0.04
1046.4000	1.54E-19	2.45E-02	104.42	2	9	4	2	3	2	-9P20	31383900.403	-13977.348	-13977.832	0.04
1046.4000	1.54E-19	2.45E-02	104.42	2	9	4	2	3	2	-9P20	31383900.403	-13977.348	-13975.892	0.03
1046.4000	1.54E-19	2.45E-02	104.42	2	9	4	2	3	2	-9P20	31383900.403	-13977.348	-13976.662	0.03
1046.4000	1.54E-19	2.45E-02	104.42	2	9	4	2	3	2	-9P20	31383900.403	-13977.348	-13979.746	0.06
1046.4000	1.54E-19	2.45E-02	104.42	2	9	4	2	3	2	-9P20	31383900.403	-13977.348	-13979.25	0.06
1046.4000	6.21E-22	8.35E-03	1069.20	7	10	5	4	4	4	-9P20	31383900.403	-13827.452		
1046.4000	1.82E-19	3.05E-02	115.54	2	9	4	1	3	1	-9P20	31383900.403	-13599.610	-13600.76	0.03
1046.4000	1.82E-19	3.05E-02	115.54	2	9	4	1	3	1	-9P20	31383900.403	-13599.610	-13602.426	0.06
1046.4000	3.81E-19	6.51E-02	119.24	2	9	4	0	3	0	-9P20	31383900.403	-13452.712	-13452.907	0.015
1046.4000	3.81E-19	6.51E-02	119.24	2	9	4	0	3	0	-9P20	31383900.403	-13452.712	-13452.04	0.03
1054.3000	1.14E-19	2.73E-02	283.62	2	5	6	2	5	2	+9P12	31595831.752	9869.077		
1055.1000	1.88E-21	4.55E-02	1233.10	7	10	6	0	5	0	-9P10	31646843.384	-14392.075	-14171.487	0.025 *
1055.1000	1.88E-21	4.55E-02	1233.10	7	10	6	0	5	0	-9P10	31646843.384	-14392.075	-14170.491	0.06 *
1055.1000	1.88E-21	4.55E-02	1233.10	7	10	6	0	5	0	-9P10	31646843.384	-14392.075	-14172.655	0.03 *
1055.1000	1.88E-21	4.55E-02	1233.10	7	10	6	0	5	0	-9P10	31646843.384	-14392.075	-14172.975	0.06 *

Tableau AI-1 : Fréquences de structures quadripolaires de transitions de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

Dans la colonne NB, l'étoile signifie que l'identification de la transition est incertaine.

$\nu_u=2$ ,  $\nu_l=5$  signifie que la transition suit la règle de sélection  $\nu_2=1s \leftarrow \nu_2=0a$  ;  $\nu_u=2$ ,  $\nu_l=9$ ,  $\nu_2=1a \leftarrow \nu_2=0s$  et  $\nu_u=7$ ,  $\nu_l=10$ ,  $\nu_2=2s \leftarrow \nu_2=1a$ .

identification	$F' \leftarrow F''$	fréquence absolue (MHz)	Incertitude (MHz)
sP(1,0)	1←0	28427279.544	0.007
	(1←0,1←2)	28427280.455	0.005
	(1←0,1←1)	28427281.076	0.008
	1←2	28427281.361	0.005
	(1←2,1←1)	28427281.985	0.008
	1←1	28427282.608	0.006
aR(0,0)	1←1	28533532.782	0.002
	(2←1,1←1)	28533533.453	0.010
	2←1	28533534.129	0.012
	(0←1,1←1)	28533534.444	0.007
	(2←1,0←1)	28533535.118	0.011
	0←1	28533536.106	0.008

Tableau AI-2 : Fréquences des structures quadripolaires des transitions sP(1,0) et aR(0,0) de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

Transition	Niveaux impliqués	Différence de fréquence entre niveaux (MHz)	Incertitude (MHz)
sP(1,0)	F=2, $v_2=0s$ F=1, $v_2=0s$	1.241	0.001
	F=0, $v_2=0s$ F=2, $v_2=0s$	1.816	0.001
aR(0,0)	F=1, $v_2=1s$ F=2, $v_2=1s$	1.343	0.001
	F=0, $v_2=1s$ F=2, $v_2=1s$	1.976	0.001
sR(3,1)	F=3, $v_2=0s$ F=4, $v_2=0s$	1.043	0.003
	F=4, $v_2=1a$ F=5, $v_2=1a$	1.265	0.002
	F=2, $v_2=0s$ F=3, $v_2=0s$	1.363	0.003
	F=3, $v_2=1a$ F=4, $v_2=1a$	1.533	0.001
sQ(3,3)	F=3, $v_2=0s$ F=4, $v_2=0s$	1.678	0.001
	F=3, $v_2=0s$ F=2, $v_2=0s$	2.335	0.004

Tableau AI-3 : Ecart de fréquence entre les niveaux d'énergie intervenant dans certaines transitions de la bande  $v_2$  de  $\text{NH}_3$  obtenus directement par double résonance infrarouge sans effet Doppler.

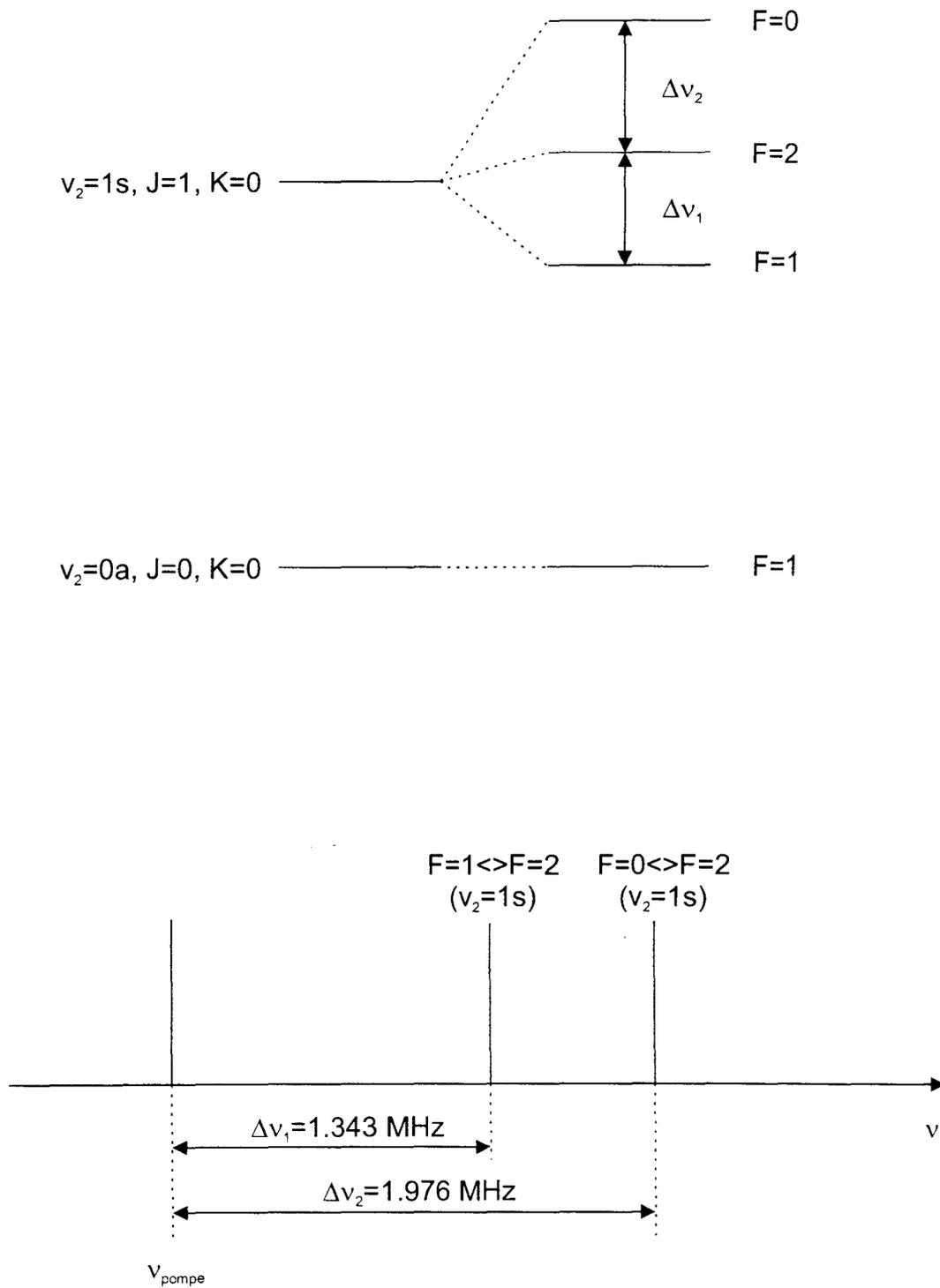


Figure AI-1 : Schéma des niveaux d'énergie et spectre de double résonance infrarouge infrarouge de la transition aR(0,0) de la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

## **Mesures de décalages de fréquence induits par pression sur des composantes ‘hyperfines’ individuelles de la transition sP(1,0) de la bande $\nu_2$ de $\text{NH}_3$**

Nous avons regroupé dans cette annexe des résultats préliminaires concernant la possibilité de mesurer des décalages de fréquence induits par pression sur les composantes hyperfines d'une transition de la bande  $\nu_2$  de l'ammoniac.

Ces études prospectives étaient destinées à nous indiquer si notre installation expérimentale était à même de fournir des résultats publiables dans le domaine des décalages de fréquence induits par pression. Si la faisabilité de ces études est maintenant clairement établie, les premières mesures que nous avons effectuées font apparaître la nécessité d'adapter le dispositif expérimental, notamment en remaniant la cellule d'absorption et le système de mesure de pression. En effet, au cours de ces expériences, la pression d'ammoniac dans la cellule d'absorption n'était pas parfaitement stable à cause du dégazage de cette cellule contenant des parties en cuivre. Par ailleurs, la mesure de pression doit être recalibrée afin de garantir la validité de nos mesures. Enfin, il s'avère nécessaire d'achever la mise en place du nouveau dispositif d'asservissement de la fréquence du laser (chapitre II).

Bien que ces résultats ne soient qu'indicatifs et nécessitent d'être confirmés, ils sont cependant assez originaux et illustrent à notre avis assez bien les nouvelles perspectives résultant des améliorations que nous avons apportées au spectromètre.

## Pressure-Induced Shifts on Hyperfine Components in the $\nu_2$ Band of $\text{NH}_3$

F. Herlemont, H. Fichoux, M. Khelkhal, J. Legrand and F. Rohart

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

Unité Mixte de Recherche C.N.R.S. / Université de Lille I

CERLA, Centre de Recherche en Lasers et Applications

Université des Sciences et Technologies de Lille

F-59650 Villeneuve d'Ascq, France

### Abstract

We report on the observation of pressure-induced shifts on isolated hyperfine components of a transition of the  $\nu_2$  band of  $\text{NH}_3$ . A tunable  $\text{CO}_2$  laser sideband spectrometer allows to monitor the evolution of the frequencies of saturation resonances as a function of sample pressure. The method of study of pressure-induced shifts results from substantial improvements in the design of the spectrometer and should open the way to a new kind of investigations of the relaxation for individual hyperfine components. It may also give an insight in the influence of the hyperfine interaction as regards to the molecular relaxation.

Ammonia is certainly the molecule which is most often called for, every time a new spectroscopic method is raised or has to be evaluated. To restrain to a few cases in close relation with the subject of this paper, we may cite the first observation of subdoppler saturation spectra using  $\text{CO}_2$  lasers (1), or using microwave modulation sidebands of  $\text{CO}_2$  laser emissions (2), or Doppler-free Two-Photon transitions where collisional narrowing due to Ne buffer gas was demonstrated (3).

Relaxation of a molecular gas is, in most cases, studied (in the frequency domain) by observing the width, position or shape of an absorption transition. It has first been analyzed in the microwave region by measuring the width or shape of rotational absorption transitions (4,5). Later, the performances or capacities of infrared spectrometers open the way to the extension of this kind of studies in the infrared. In this field, most works are done now, either with Fourier Transform spectrometers ( see ref. 6 for a recent illustration of the possibilities of Fourier Transform spectrometers in lineshape studies ), with tunable diode lasers (7-9) or sidebands created on the CO<sub>2</sub> laser emission (11). The shape, width or shift of rovibrational lines can be analyzed versus the absorbing gas pressure for pure gas or for mixing with buffer gases. Owing to the prevailing Doppler limit for the resolution, these studies are done in a pressure range giving effects larger than this Doppler broadening. In particular, almost no possibility appears for the direct determination of the influence of structures that results from perturbation terms smaller than this Doppler width. Furthermore, these lifts of degeneracy may lead to interference terms when these components are blended by the pressure broadening coefficients. These terms would affect the whole unresolved line. A simple description of the effect of the molecular collisions on molecular spectra requires only two parameters : the pressure broadening coefficient and the pressure induced frequency shift. They are usually experimentally determined with typical accuracy in the range 1-10 % and for pressure varying from about 1 to 15 Torr. Their measurements come out from experimental procedures that still require careful control of the experimental device so that cross-check experiments are often required to ascertain the results.

We show here that it is possible to investigate the shift of individual components of an absorption line using a subdoppler tunable sideband spectrometer. The sideband radiation is known to be able to perform saturation spectroscopy at pressures 1-20 mTorr. Accurate analysis of these high resolution spectra need now to take into account the pressure-induced shifts due to the relaxation of the gas. In the present report, we will be concerned with the pressure-induced shift which is the parameter more easily reachable with our sideband spectrometer since it has been developed for line position measurements. The actual experimental device provides a very precise line frequency determination while observing the gas under high resolution conditions. As an illustration of the method, we report here the measurements of pressure induced shifts on individual hyperfine components on a rovibrational line belonging to the  $\nu_2$  band of NH<sub>3</sub>. Besides the insight in the relaxation processes, the determination of pressure-induced shifts is now required because line frequency

measurements are becoming highly accurate so that the most recent works call for extrapolated zero pressure line frequencies (12,13).

### Experimental set-up

The experimental set-up is shown in figure 1. It is an infrared subDoppler sideband spectrometer based on electro-optic modulation in the microwave range of the radiation emitted by a CO<sub>2</sub> laser. Two optical channels can be distinguished, one devoted to the frequency locking of the laser, and the other for the observation of the NH<sub>3</sub> spectrum. In order to achieve simultaneously a good frequency stability and a high resolution of the saturation spectrum of NH<sub>3</sub>, different frequency modulations are introduced in each of these two channels. In the first one, an electrooptic modulator excited with a 30 MHz signal carrying the modulation has been introduced, this provides two additional sidebands whose frequencies are shifted by the modulation frequency. This first channel contains also the reference absorption cell filled with SF<sub>6</sub>; the saturation resonances of SF<sub>6</sub> are observed using one photon from the laser frequency and one photon from the 30 MHz shifted sideband. SF<sub>6</sub> has been chosen since it possesses strong absorptions in coincidence with the 10P16 laser line used for the observation of the sP(1,0) transition of <sup>14</sup>NH<sub>3</sub>. These SF<sub>6</sub> dips are used as frequency discriminators to lock the frequency of the laser using a proportional-integral servo-loop. It provides both an improvement of the spectral purity of the laser for short term fluctuation and an accurate definition of its frequency since the frequencies of the SF<sub>6</sub> transitions used for locking have been already accurately measured (14). In the second channel, the sideband radiation used as the source for spectroscopy is delivered by an electrooptic modulator excited with a microwave field in the range 8-18 GHz. This sideband radiation is frequency modulated via the microwave source, it crosses the NH<sub>3</sub> absorption cell back and forth, to select a longitudinal velocity class as commonly achieved in saturation spectroscopy. After an optical selection which rejects the residual carrier and the second useless sideband, the beam is detected by an HgCdTe photodetector. Another electrooptic modulator, independent from the previous one, has also been implemented to provide a second independently tuned sideband radiation in this same channel, so that infrared-infrared double resonance can be achieved with two sideband radiations both created from the CO<sub>2</sub> laser radiation. Other details of the experimental set-up can be found elsewhere (15-17).

Two kinds of experimental investigations have been made. In a first attempt, a classical saturation spectroscopy has been realized in order to monitor the hyperfine structure of the rovibrational line using a single sideband radiation, in a second step, we have extended it to subDoppler Infrared-Infrared double resonance. A first radiation with a fixed frequency is applied in resonance with the infrared transition. It is in resonance with molecules that have a well defined molecular velocity component along the propagation direction of the beam. A second radiation is used to monitor the absorption profile in presence of the pumping radiation. A subdoppler signal is observed when both waves interact with the same molecular velocity class (18).

The pressure in the cell was measured using a Datametrix capacitance manometer. The 30 cm long stainless steel cell is closed with AntiReflection coated ZnSe windows. This short length cell ensures limited values of the optical length for the higher pressures of  $\text{NH}_3$ . For each pressure setting, time was allowed to reach an equilibrium with outgassing (or ingassing) from the walls, so that an approximately stable pressure was achieved.

### Experimental Results

The level disposition is represented in figure 2 (part a ). The transition is made from the  $J=1, K=0$  level to the  $J=0, K=0$  level. Because of the coupling of the spin 1 of the Nitrogen nucleus to the electric field gradient and to the rotation angular momentum, this lower level is splitted into three components. Other structures that are due to the spin of protons are not resolved here and will therefore not be taken into account. The expected subdoppler spectrum is represented in part b. It includes saturation resonances (straight lines) and crossover resonances ( dotted lines).

Figure 3 shows a spectrum of the  $sP(1,0)$  transition recorded with the 10P16 laser line for two values of pressure. The quadrupolar structure is clearly resolved ; the line is splitted into three main components corresponding to the values of  $F=0, 1$  and  $2$ . Additional signals are also observed that result from three level system formed by two particular components among the three. These additional resonances are usual in saturation spectroscopy (2) and are called cross-over resonances ; they appear in the middle of two main components. This figure shows the positive frequency shift of the six components between the spectra recorded with a 1 mTorr pressure and a 12 mTorr pressure but also the broadening of the lines with the pressure.

An absolute frequency calibration of the spectrometer is provided by the laser frequency locking on SF<sub>6</sub> resonances, so that the frequency of each hyperfine component can be determined. We have therefore been able to observe the evolution of these frequencies versus the pressure. The frequency determination can be done in two independent ways, either using an internally developed software that computes the derivative of the 3<sup>rd</sup> harmonic signal and then by processing to a determination of the maximum signal frequency using an algorithm procedure, or using a fit with a «a priori chosen» lineshape where the width, amplitude and central frequencies are free parameters for each component. Both procedures have been tested, they gave similar values. The microwave frequencies of each component are plotted in figure 4. The extrapolated zero pressure frequencies and the pressure dependence are determined by a least squares fit procedure. In figure 5, the pressure-induced frequency shifts have been determined for several series of independent measurements with different experimental conditions to evaluate the accuracy of the results and locate the origin of eventual discrepancies.

In a second kind of experimental investigations, double resonance was performed. A first radiation was applied, which could be tuned inside the Doppler width of the transition. A second radiation was swept through the Doppler profile. Detection of this radiation reveals a subdoppler signal when the difference of frequency of this two radiations is equal to the difference of energy between two hyperfine levels that are connected by dipolar selection rules to a common level by these two radiations (18). This corresponds to the situation where a same molecular velocity class is in resonance with both radiations. A typical record is shown on figure 6. The central part of the record, due to the beat of the two sideband radiations when they are tuned to the same frequency, has been withdrawn. On each side of this beat, two strong lines are observed symmetrically, each of them corresponds to a difference of energy between the hyperfine levels. The frequencies of these signals are plotted versus the absorbing ammonia pressure in figure 7. It should be noticed that, as the two sideband radiations are created with the same CO<sub>2</sub> laser carrier radiation, the IR-IR double resonance signals are not dependent on the laser frequency, but only on the difference of frequencies of the two microwave synthesizers that excite the electrooptic modulators. In this experiment, a change in the laser frequency leads to a change of the selected molecular velocity class, so that we have also been able to monitor the energy spacing inside the hyperfine structure as a function of the molecular velocity classes ; in a first attempt, this has been done for a fixed pressure of 3 mTorr. The corresponding data are collected in figure 8 where we have plotted the

frequency of the double resonance signal ( $\nu_{\text{probe}} - \nu_{\text{pump}}$ ) versus the detuning between the pump and the center of the Doppler absorption line. This detuning is normalized to the Doppler halfwidth. In all the experiments reported here, it has been taken care of applying a low saturation to the gas to avoid the occurrence of dynamic Stark effect which leads to a widening of the lines, but also, for ammonia which has a second order Stark effect for low electric fields, to a general shift of the line which is power dependent. Typically, we estimate that the Rabi frequency was kept below one tenth of the pressure broadening.

### Discussion on the experimental results

The plot of hyperfine component frequencies versus the pressure shown in fig 4 indicates a clear linear pressure dependence for each component.

Several previous publications have been reported on the pressure induced frequency shifts of ammonia, specially on the  $\nu_2$  band (7-11). In particular, the line investigated here is known to display a large frequency shift. Previous reports concern an average shift for the envelope of the components. It is of the order of 3.7 MHz / Torr for 10-100 Torrs pressure values (7).

Only very few papers can be found on the shifts of individual hyperfine components (19-22). Although numerous experimental investigations have been performed on relaxation of gases, very few concern the taking into account of hyperfine structure as a parameter for the relaxation. Observation of hyperfine component dependent collisional width has been reported by G. Buffa (20) ; analysis can be made using the formalism that describes the collisional width when hyperfine perturbation is present . Concerning the pressure-induced shift on individual components, to our knowledge, the only report was made by J. Haeckel and H. Mäder (22) on  $\text{CH}_3\text{CN}$  using a photon echo method (22). In this paper, a successful observation of pressure induced shift was achieved for each individual component of the  $J=1$ ,  $K=0$  rotational transition which shows identical pressure shifts for its components. This behavior was explained recently (21) on the bases of the terms contributing to the shift which are proportional to the  $K$  value of the observed transition. For this  $K=0$  line, no differential shift was therefore expected between the components. The observations are therefore in good agreement with the theoretical predictions which predict no differential shift (21) and extend the confirmation of the expected behavior to rovibrational transitions in the infrared. Further

improvements in the control of our ammonia pressure in the cell should lead to a reduction of the dispersion of pressure-induced frequency shifts measures.

### CONCLUSION

We have reported the determination of pressure-induced shifts on individual hyperfine components in the  $\nu_2$  band of ammonia. The present results illustrate the ability of the tunable sideband spectrometer to analyze the pressure-induced shifts on individual hyperfine components. It indicates also that the frequency measurements should take into account the pressure effects and that we are able to derived data extrapolated for a zero pressure. The measurements performed on a particular  $K=0$  line reveals a general shift of the whole electric quadrupole structure. The highly accurate investigation provided by the IR-IR double resonance method provides an experimental confirmation that no differential shifts should occur for this line and this is in good agreement with theoretical predictions.

Other investigations are planned, either towards broadening studies of hyperfine components, or pressure-induced shifts of other  $K$  value transitions of ammonia, or other gases showing wide hyperfine structures reachable with the tunable sideband spectrometer.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications ( CERLA ) is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord / Pas de Calais and the Fonds Européen Economique des Régions.

## FIGURE CAPTIONS

Fig.1. Schematic of the experimental set-up for saturation and IR-IR double resonance spectroscopy

Fig.2. Level disposition and quadripolar structure of the  $sP(1,0)$  rovibrational line of the  $\nu_2$  band of  $\text{NH}_3$ .

Fig.3. Saturation spectrum of the  $sP(1,0)$  transition of the  $\nu_2$  band of  $\text{NH}_3$  observed with the 10P16 laser emission line showing the three hyperfine components  $F=0$ ,  $F=1$  and  $F=2$  and additional lines that are crossover resonances recorded for two different pressures  $p = 1$  mTorr and  $p = 12$  mTorr

Fig.4. Plot of the absolute line frequency of the six individual components of the  $sP(1,0)$  rovibrational line versus the pressure.

Fig.5. Collection of the pressure-induced shifts of the six individual components of the  $sP(1,0)$  rovibrational line yielded with different experimental conditions showing the level of accuracy of this preliminary study.

Fig.6. Infrared-Infrared Double resonance spectrum of the  $sP(1,0)$  transition. The fixed frequency radiation is obtained with  $\nu_{\text{mw}}=14686.5$  MHz. The second radiation is tuned as given by the horizontal axis. The central part of the record was given by the beat of the two sidebands, it has been withdrawn for sake of clarity.

Fig.7. Data derived from the IR-IR double resonance experiment showing the energy spacings of the hyperfine levels of the  $J=1$ ,  $K=0$  of the  $sP(1,0)$  transition versus the pressure.

Fig. 8. Energy spacings of the  $J=1$ ,  $K=0$  lower level of the  $sP(1,0)$  for a fixed pressure (3 mTorr) versus the detuning of the pumping radiation frequency normalized to the half Doppler width.

## REFERENCES

- 1- M. Ouhayoun, C. J. Bordé and J. Bordé, *Mol. Phys.* **33**, 597-600 (1977).
- 2- G. Magerl, W. Schupita, J.M. Frye, W. A. Kreiner and T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 72-83 (1984)
- 3- W. K. Bischel, P. J. Kelly and C. K. Rhodes, *Phys. Rev. A* **13**, 1829-1841 (1976)
- 4- A. Ben-Reuven, *Phys. Rev.* **145**, 7- (1966).
- 5- A. Di Giacomo and O. Tarrini, *Il nuovo cimento*, **68 B**, 165-173 (1970).
- 6- A. Henry, D. Hortmans, M. Margottin-Maclou and A. Valentin, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **56**, 647-671 (1996), A. I. Nadezhdinskii and P. M. Omarova, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 27-37 (1995).
- 7- G. Baldacchini, S. Marchetti, V. Montelatici, G. Buffa and O. Tarrini, *J. Chem. Phys.* **76**, 5271-5277 (1982).
- 8- G. Baldacchini, A. Bizzarri, L. Nencini, G. Buffa and O. Tarrini, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **42**, 423-428 (1989).
- 9- F. Raynaud, B. Lemoine and F. Rohart, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 584-592 (1994)
- 10- M. Fabian, R. Schieder, K. M. T. Yamada and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **177**, 294-301 (1996)
- 11- Z. Chu, Li Chen and P.K. Cheo, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **51**, 591-602 (1994).
- 12- S. P. Belov, S. Urban and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **189**, 1-7 (1998).
- 13- H. Fichoux, M. Khelkhal, E. Rusinek, J. Legrand, F. Herlemont and S. Urban, to be published in *J. Mol. Spectrosc.*
- 14- M. Khelkhal, E. Rusinek, J. Legrand, F. Herlemont and G. Pierre, *J. Chem. Phys.* **107**, 5694-5701 (1997)
- 15- E. Rusinek, M. Khelkhal, H. Fichoux, J. Legrand and F. Herlemont, *High'Rus 1997*, St Petersburg, *Proc.S.P.I.E.* Vol. **3090**, 42-50 (1997).
- 16- P. Pracna, K. Sarka, J. Demaison, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkhal, H. Fichoux, D. Papousek, M. Paplewski and H. Buerger, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 93-105 (1997).
- 17- F. Herlemont, M. Khelkhal, J. Legrand and G. Pierre, to be published in *Opt. Letters*.
- 18- G. Buffa, A. Di Lieto, P. Minguzzi, O. Tarrini and M. Tonelli, *Phys. Rev.* **37**, 3790-3794 (1988).

- 19- S. Green, J. Chem. Phys. **88**, 7331-7336 (1988).
- 20- S. Belli, G. Buffa and O. Tarrini, Phys. Rev. **55**, 183-190 (1997).
- 21- J. Haekel and H. Mäder, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **41**, 9-15 (1989).
- 22- G. Buffa, M. Martinelli, O. Tarrini and C. Umeton, J. Phys. B **12**, 743-753 (1979).

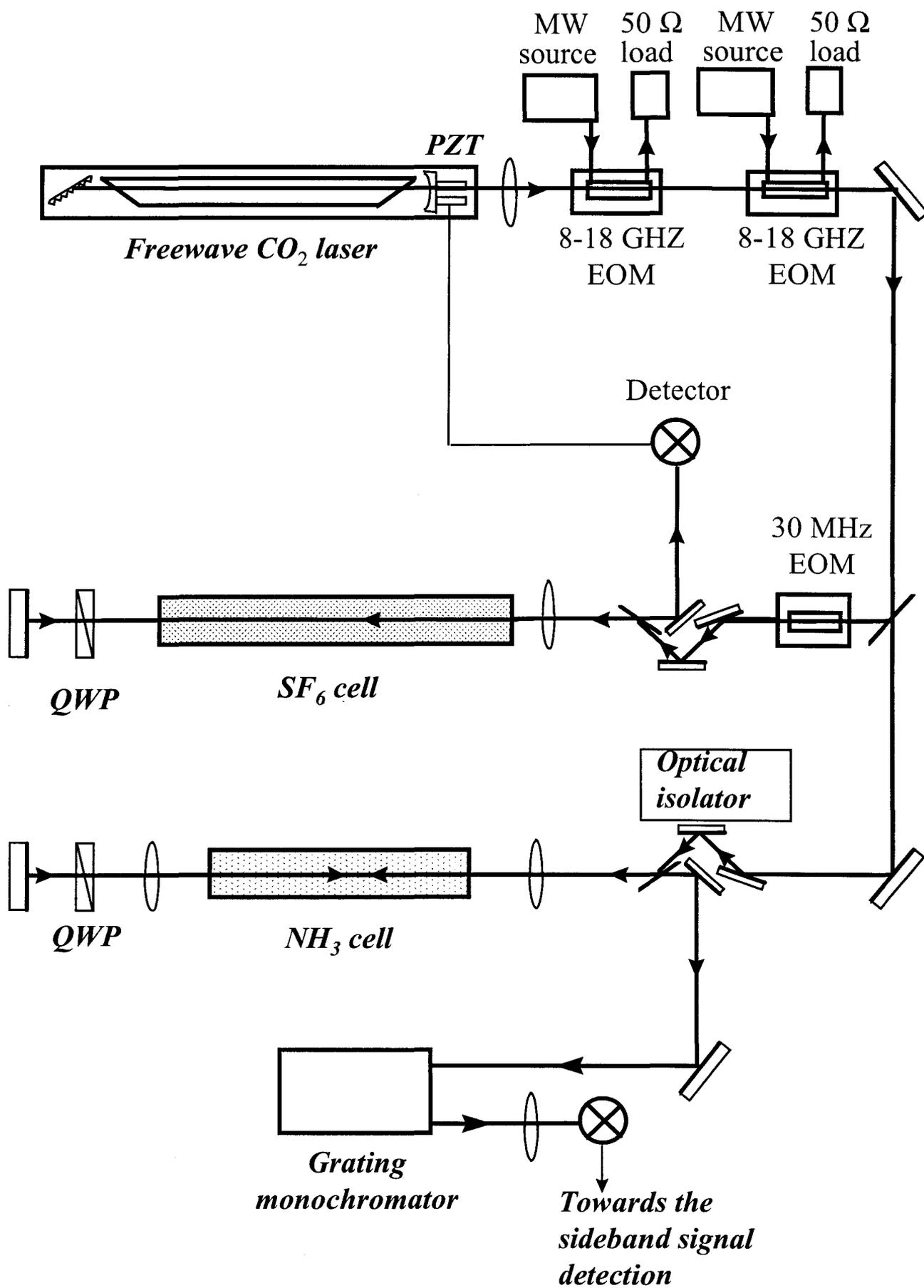


Figure 1

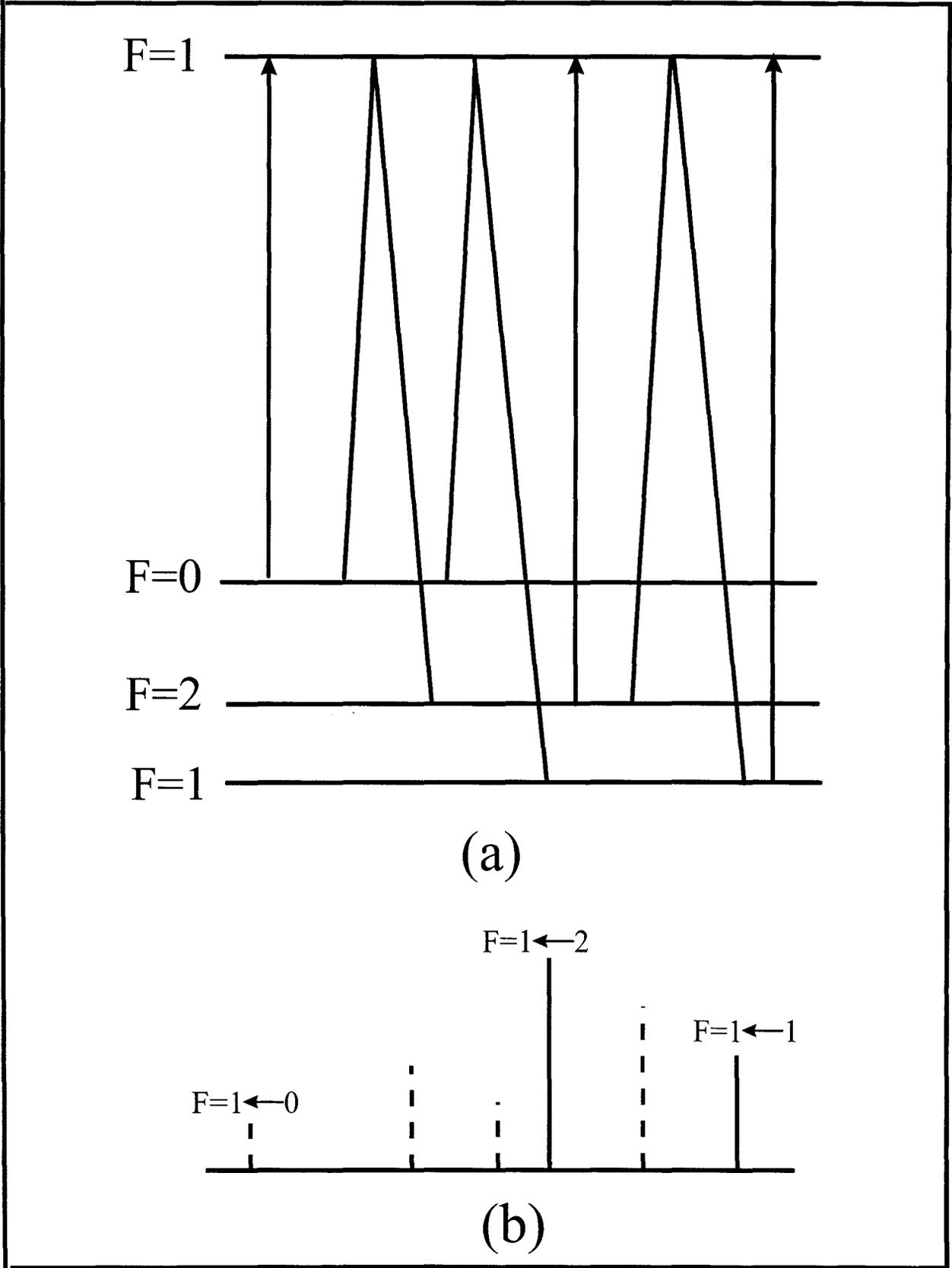


Figure 2

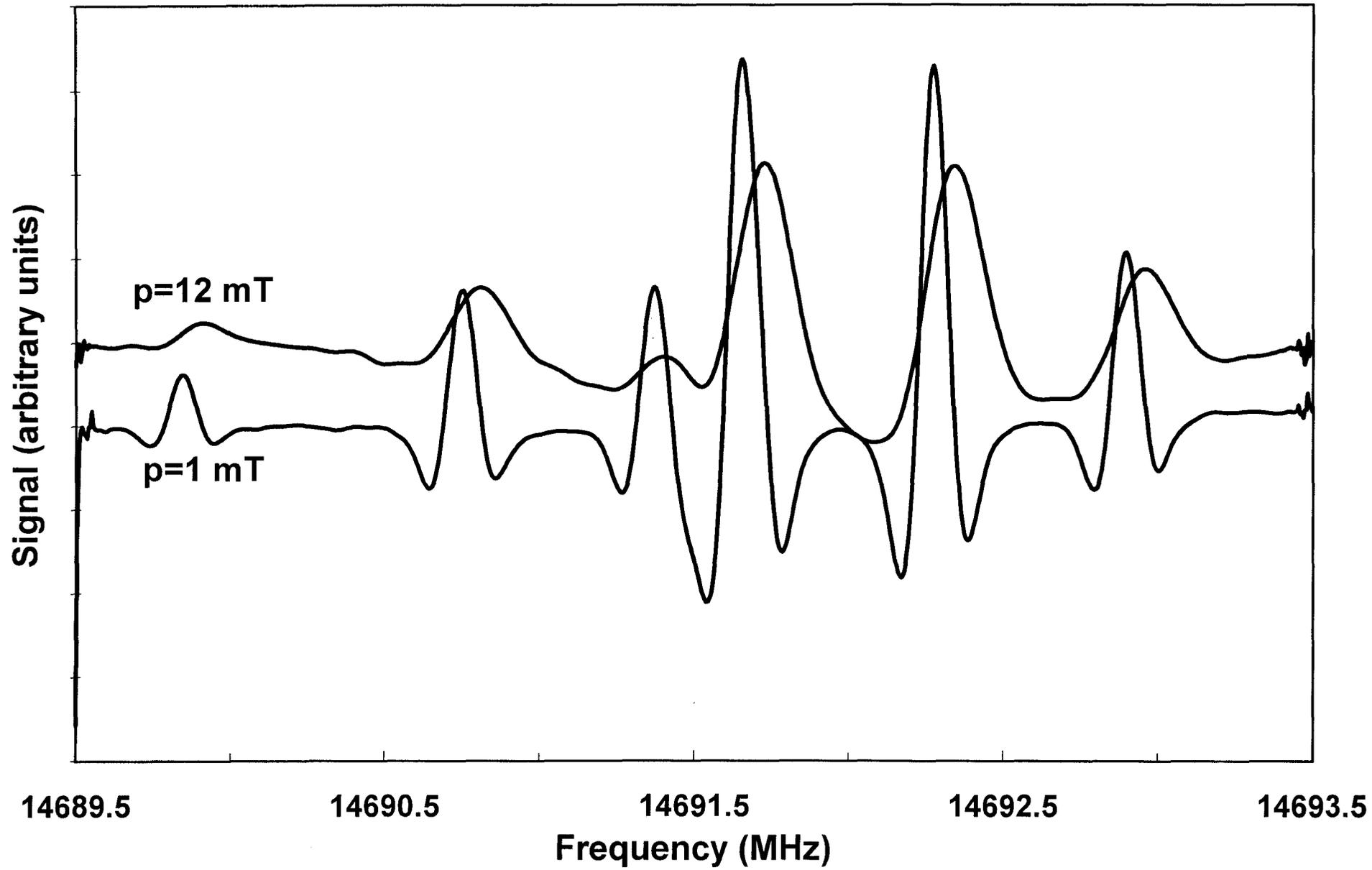


Figure 3

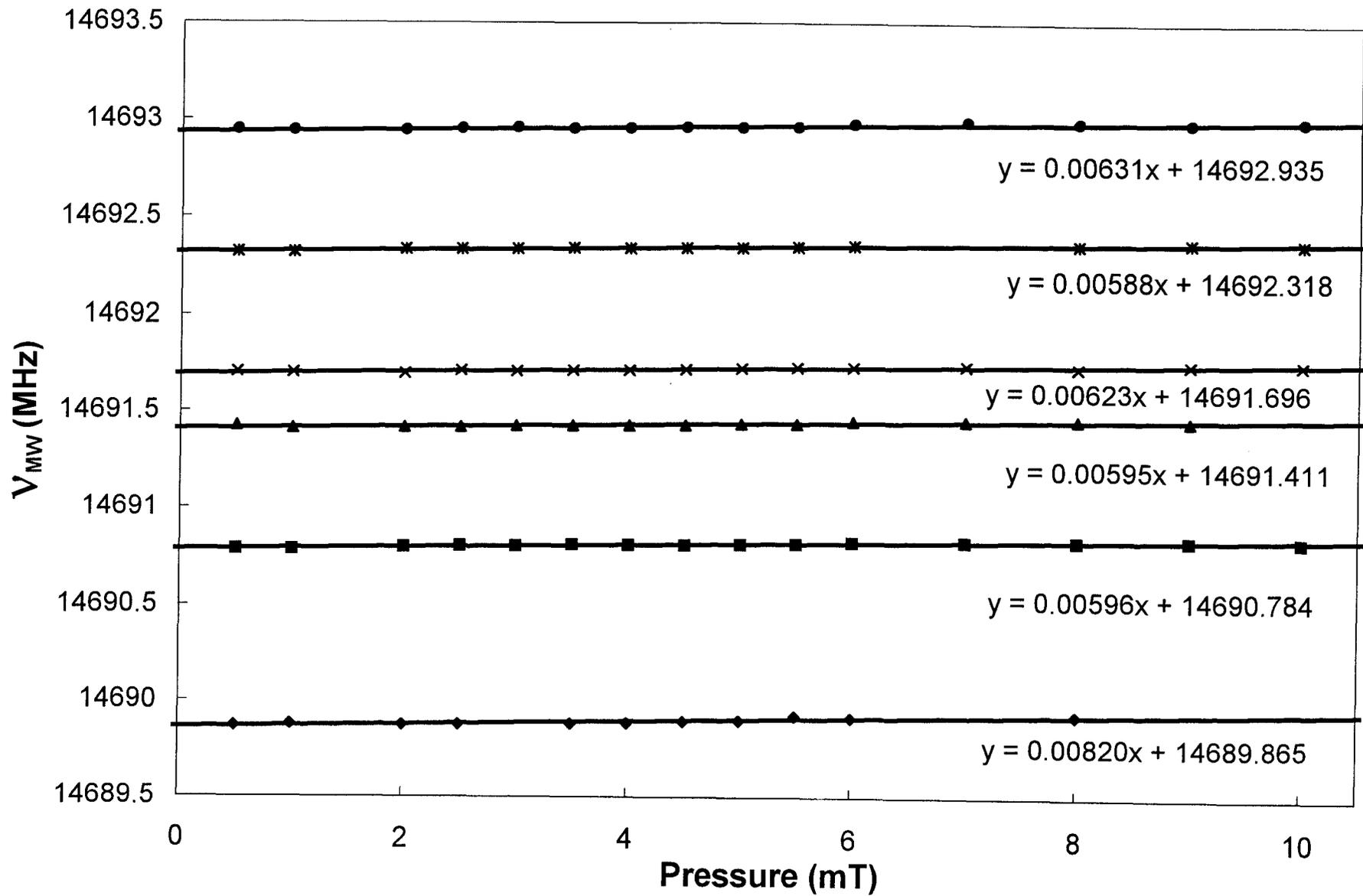


Figure 4

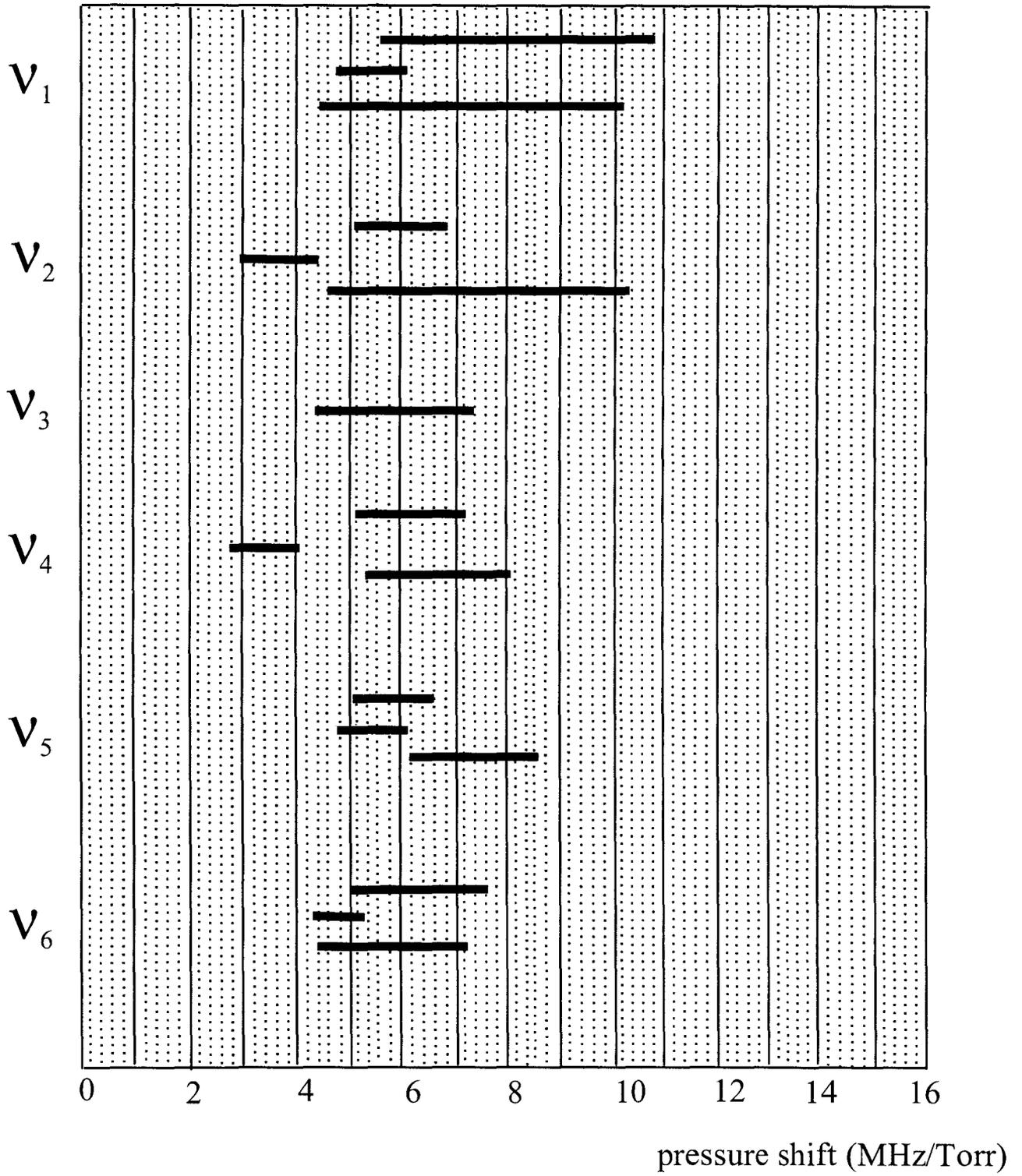


Figure 5

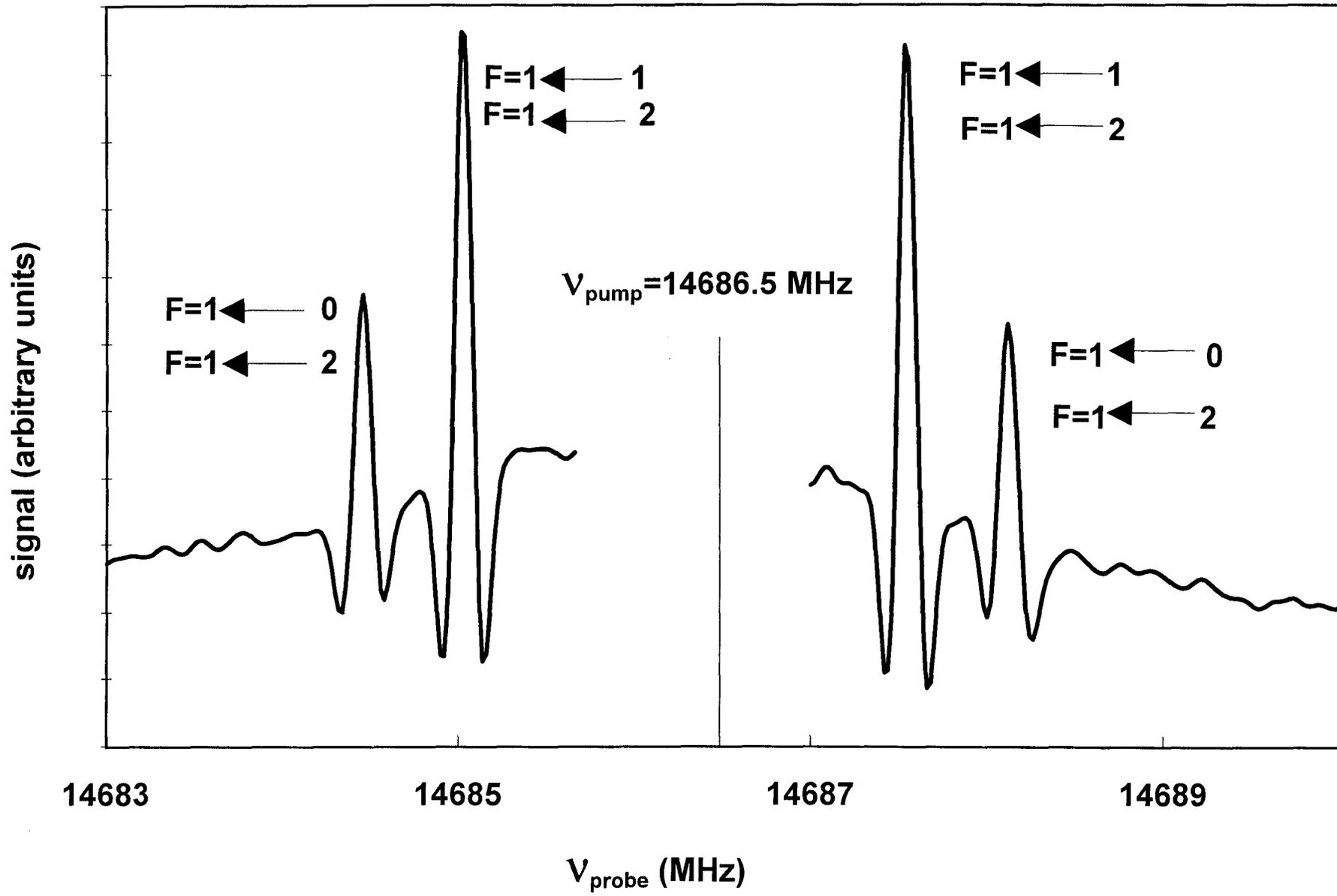


Figure 6

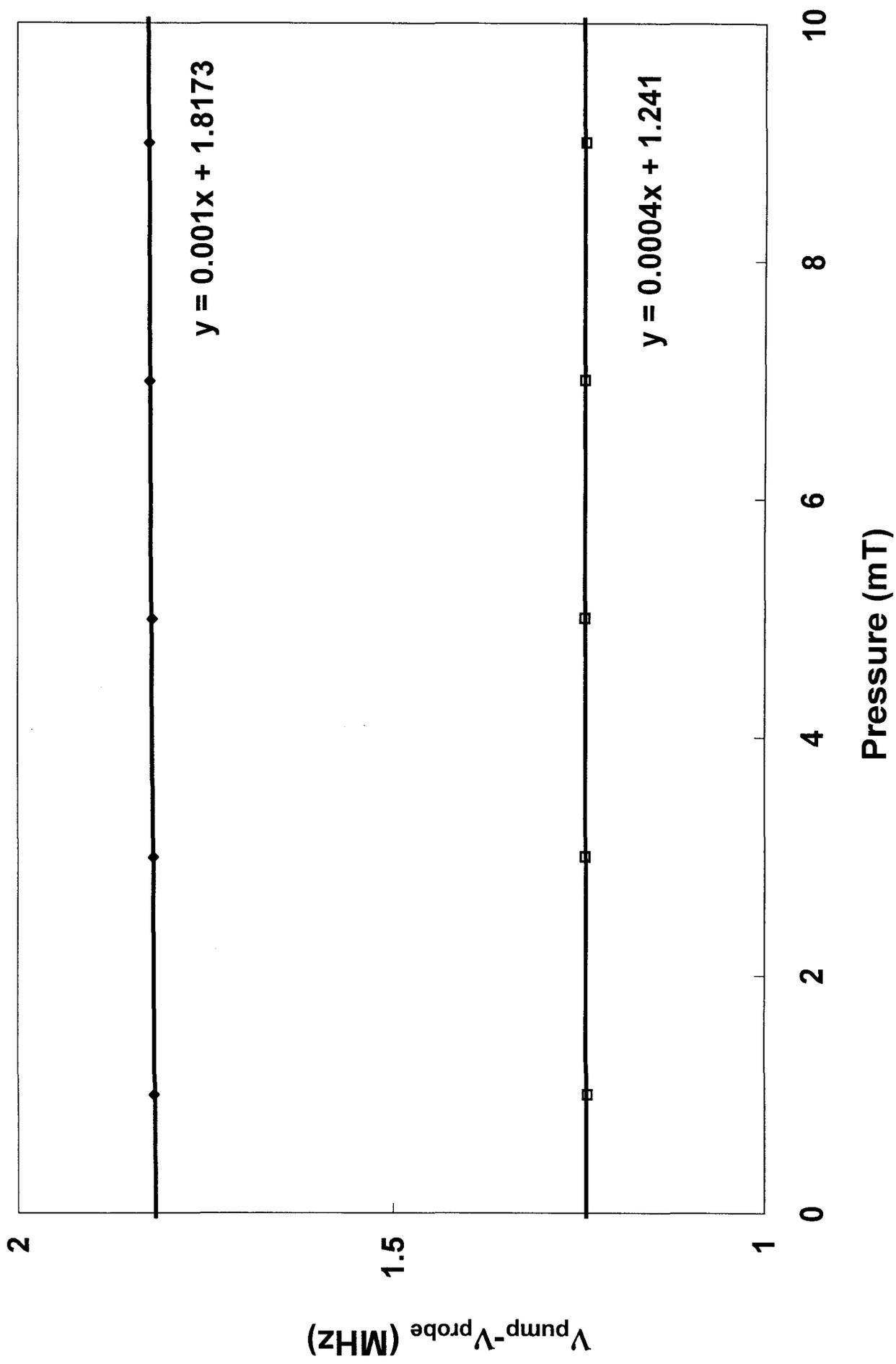


Figure 7

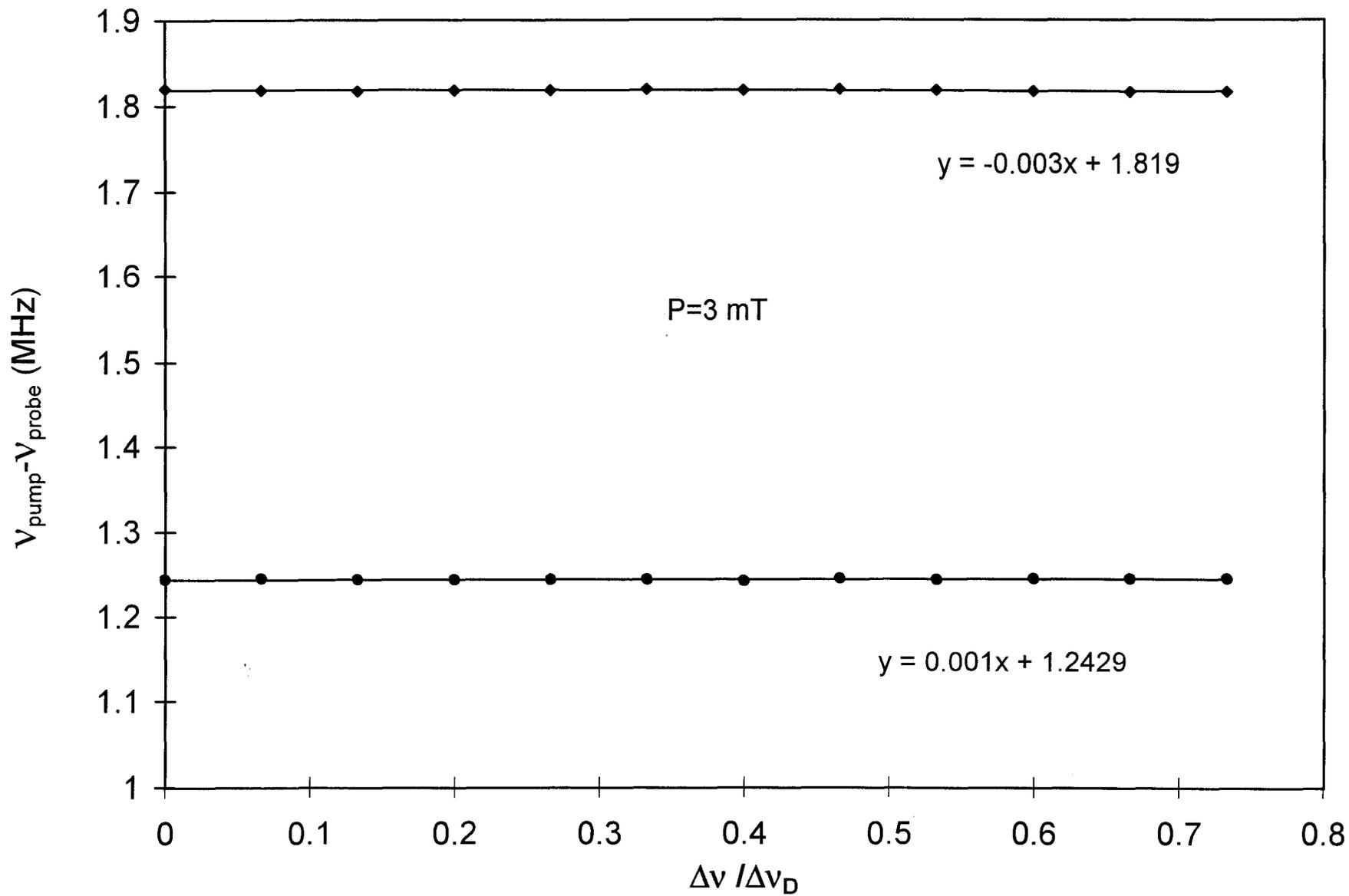


Figure 8

## Etude de la bande $\nu_{12}$ de $N_2H_4$

Nous présentons ici une série de mesures de fréquence (tableau AIII-1) de la bande  $\nu_{12}$  de la molécule d'hydrazine par spectroscopie de saturation.

Cette molécule possède une dynamique interne très complexe due à la présence de trois mouvements de large amplitude : deux inversions et une rotation interne. Chacun de ces mouvements résultant en un franchissement de barrière de potentiel,  $N_2H_4$  possède huit configurations d'équilibre équivalentes. Tous ces mouvements induisent la présence de nombreuses structures dans le spectre de rotation-vibration de l'hydrazine.

Les inversions des deux groupes amine donnent lieu à deux bandes de vibration, symétrique ( $\nu_6$ ) et antisymétrique ( $\nu_{12}$ ) ; le centre de bande de cette dernière se situant vers  $937\text{ cm}^{-1}$ .

Par ailleurs, chaque niveau rotationnel comporte six sous-niveaux pour  $K = 0$  et douze sous-niveaux pour  $K > 0$  (quatre niveaux A, quatre niveaux B, et quatre niveaux dégénérés E). Cette multitude de sous-niveaux provient à la fois des inversions, de la torsion et du dédoublement de type K [Logyda98].

L'étude de l'hydrazine a nécessité de prendre certaines précautions ; en effet, en plus d'être cancérigène et très toxique, ce gaz est anhydre et donne en se décomposant de l'ammoniac. Ainsi, le produit était refroidi à l'azote liquide, et un léger réchauffement permettait de ne laisser s'évaporer dans la cellule d'absorption que l'hydrazine.

De plus, le coefficient d'absorption linéaire de  $N_2H_4$  est assez faible ( $\approx 10^{-2}\text{ cm}^{-1}\text{Torr}^{-1}$ ), la cellule d'absorption a donc été remplacée lors de cette étude par un résonateur Pérot-Fabry (voir chapitre II) à l'intérieur duquel la pression d'hydrazine était de l'ordre de 5 mTorr.

L'analyse de ces données, effectuée par I. Gulaczyk et M. Krêglewski, est actuellement en cours ; elle s'avère assez complexe de par la nécessité de prendre en compte de nombreux termes d'interaction.

identification et nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	raie laser	fréq. laser (MHz)	fréq. mw calculée (MHz)	intensité relative	fréq. mw observée (MHz)	fréq. absolue observée (MHz)	incertitude (MHz)	o-c (MHz)	NB
9 4 E U 8 4 E U 952.2822	-10P10	28566649.193	-17947.049	616	-17941.202	28548707.991	0.015	5.847	
12 4 B1G 11 4 A1U 950.6247	-10P12	28516026.657	-17015.113	810	-17033.879	28498992.778	0.005	-18.767	
5 1 A1U- 4 0 B1G+ 948.986	-10P14	28464673.718	-14789.164	636	-14790.456	28449883.262	0.010	-1.292	
					-14790.761	28449882.957	0.015	-1.597	
6 3 B1G 5 3 A1U 947.1677	-10P16	28412589.725	-17216.433	714	-17210.497	28395379.228	0.010	5.935	
					-17210.895	28395378.830	0.005	5.537	
					-17211.322	28395378.403	0.005	5.110	
					-16415.128	28396174.597	0.010	? *	
6 3 A1U 5 3 B1G 947.1968	-10P16	28412589.725	-16344.036	830	-16297.134	28396292.591	0.025	46.902 *	
					-16297.556	28396292.169	0.010	46.480 *	
					-16297.973	28396291.752	0.020	46.063 *	
9 3 E L 8 3 E L 945.4449	-10P18	28359773.809	-16048.762	695	-16051.866	28343721.943	0.025	-3.104	
8 2 A1U 7 2 B1G 943.6052	-10P20	28306224.889	-17652.660	823	-17646.702	28288578.187	0.015	5.958	
					-17650.666	28288574.223	0.005	1.994	
7 2 A1U 6 2 B1G 941.9863	-10P22	28251941.663	-11902.835	885	-11898.699	28240042.964	0.010	4.136	
					-11900.803	28240040.860	0.020	2.032	
6 1 E L 5 1 E L 940.1943	-10P24	28196922.607	-10606.588	684	-10603.2	28186319.407	0.030	3.388	non résolue
					-10604.147	28186318.460	0.030	2.441	non résolue
0 0 A2U+ 1 1 B2G- 938.375126	-10P26	28141165.977	-9378.428	319					
10 1 E L 9 2 E U 934.4263	-10P30	28027431.871	-14036.141	588					
6 0 A2U+ 7 0 B2G- 932.453	-10P32	27969449.760	-15212.076	966	-15219.615	27954230.145	0.030	-7.539	

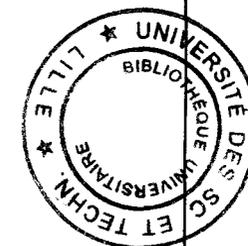
identification et nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	raie laser	fréq. laser (MHz)	fréq. mw calculée (MHz)	intensité relative	fréq. mw observée (MHz)	fréq. absolue observée (MHz)	incertitude (MHz)	o-c (MHz)	NB
6 2 B1G 5 2 A1U 953.421	+10P10	28566649.193	16193.317	990	16199.589	28582848.782	0.015	6.272	
					16201.062	28582850.255	0.015	7.745	
9 1 A1U 8 1 B1G 951.655	+10P12	28516026.657	13872.505	872	13838.239	28529864.896	0.015	-34.265	
12 1 E L 11 1 E L 949.8575	+10P14	28464673.718	11337.749	753	11335.677	28476009.395	0.005	-2.072	
					11338.474	28476012.192	0.007	0.725	
10 1 E U 9 2 E L 948.0157	+10P16	28412589.725	8205.968	290					
11 1 E L 10 1 E L 948.2462	+10P16	28412589.725	15116.184	781	15122.029	28427711.754	0.005	5.845	
					15124.481	28427714.206	0.010	8.297	
3 1 B1G+ 2 0 A1U- 946.3119	+10P18	28359773.809	9943.244	451					
7 5 E L 6 5 E L 942.9788	+10P22	28251941.663	17851.567	315					
6 4 B1G 5 4 A1U 940.9247	+10P24	28196922.607	11290.254	799	11287.45	28208210.057	0.020	-2.803	
13 1 E L 12 2 E U 939.263	+10P26	28141165.977	17230.371	377					
3 0 A1U- 4 0 B1G+ 937.270939	+10P28	28084669.799	14006.063	680	14024.716	28098694.515	0.025	18.653	

identification et nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	raie laser	fréq. Laser	fréq. mw calculée	intensité relative	fréq. Mw observée	fréq. absolue observée	incertitude	o-c	NB
		(MHz)	(MHz)		(MHz)	(MHz)	(MHz)	(MHz)	
5 3 A1U 4 2 B1G 965.7669	-10R6	28967457.07	-14493.7849	643	-14487.611	28952969.46	0.03	6.1739	non résolue
					-14488.333	28952968.73	0.03	5.4519	non résolue
16 1 B2G- 15 0 A2U+ 967.1554	-10R8	29011133.01	-16543.5419	605	-16537.616	28994595.39	0.02	5.9259	
19 5 A1U 18 5 B1G 968.5688	-10R10	29054072.7	-17110.5715	682	-17107.398	29036965.3	0.025	3.1735	
16 6 B1G 15 6 A1U 970.216166	-10R12	29096274.39	-9925.4739	581					
9 3 B1G 8 2 A1U 971.6138	-10R14	29137736.11	-9487.1801	715					
22 3 A1U 21 3 B1G 972.7979	-10R16	29178455.68	-14708.3183	797	-14673.381	29163782.3	0.01	34.9373	
23 3 B1G 22 3 A1U 974.3429	-10R18	29218430.69	-8365.3928	661					
20 2 B1G 19 2 A1U 975.5694	-10R20	29257658.53	-10823.6895	783	-10808.882	29246849.65	0.015	14.8075	
13 2 B1G+ 12 1 A1U- 976.7298	-10R22	29296136.37	-14513.6147	600					
21 6 B1G 20 6 A1U 978.045214	-10R24	29333861.16	-12803.2845	422	-12791.93	29321069.23	0.03	11.3545	
26 3 A1U 25 3 B1G 979.1593	-10R26	29370829.62	-16372.2872	530	-16353.374	29354476.25	0.02	18.9132	
5 4 A1U 4 3 B1G 980.3196	-10R28	29407038.25	-17795.9982	718					
24 2 B1G 23 2 A1U 981.8194	-10R30	29442483.32	-8278.193	649					
24 6 B1G 23 6 A1U 982.712478	-10R32	29477160.86	-16181.9295	364					
29 3 B1G 28 3 A1U 983.8656	-10R34	29511066.67	-15518.0167	547					
11 5 E L 10 4 E L 984.99	-10R36	29544196.32	-14939.0014	544	-14932.013	29529264.31	0.015	6.9884	

identification et nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	raie laser	fréq. Laser (MHz)	fréq. mw calculée (MHz)	intensité relative	fréq. mw observée (MHz)	fréq. absolue observée (MHz)	incertitude (MHz)	o-c (MHz)	NB
15 4 A1U 14 4 B1G 968.0774	+10R8	29011133.01	11097.3227	830	11100.094	29022233.1	0.015	2.7713	
16 4 A1U 15 4 B1G 969.6534	+10R10	29054072.7	15404.9185	794	15410.902	29069483.6	0.01	5.9835	
17 2 B1G 16 2 A1U 970.8575	+10R12	29096274.39	9301.2357	897					
18 2 B1G 17 2 A1U 972.4304	+10R14	29137736.11	14993.872	893	15007.47	29152743.58	0.025	13.598	
10 3 A1U 9 2 B1G 973.7813	+10R16	29178455.68	14773.2721	668	14775.929	29193231.61	0.015	2.6569	
10 4 B1G 9 3 A1U 974.9881	+10R18	29218430.69	10977.2166	486					
12 3 B1G 11 2 A1U 976.4159	+10R20	29257658.53	14553.7421	636	14565.681	29272224.21	0.025	11.9389	
21 4 A1U 20 4 B1G 977.4996	+10R22	29296136.37	8564.4088	681					
22 4 A1U 21 4 B1G 979.0617	+10R24	29333861.16	17670.1992	661	17679.979	29351541.14	0.015	9.7798	
23 2 B1G 22 2 A1U 980.2603	+10R26	29370829.62	16634.8624	711	16618.896	29387448.52	0.02	-15.9664	
10 4 E L 9 3 E U 981.4534	+10R28	29407038.25	16194.4707	624					
11 4 E U 10 3 E L 983.6044	+10R32	29477160.86	10557.2194	632					
26 1 E U 25 1 E U 984.7958	+10R34	29511066.67	12368.6778	693	12367.699	29523434.37	0.045	-0.9788	
					12369.199	29523435.87	0.045	0.5212	
26 6 B1G 25 6 A1U 985.810304	+10R36	29544196.32	9653.0938	302					
7 6 A1U 6 5 B1G 987.026224	+10R38	29576545.12	13756.66	768	13756.565	29590301.69	0.03	-0.095	
8 5 B1G 7 4 A1U 987.1033	+10R38	29576545.12	16067.3403	773	16069.3	29590301.69	0.01	1.9597	

Tableau AIII-1 : Fréquences de transitions de la bande  $\nu_{12}$  de  $N_2H_4$  observées par spectroscopie de saturation.

Dans la colonne NB, l'étoile signifie que l'identification de la transition est incertaine.



## **RESUME :**

Des données spectroscopiques précises sont nécessaires pour modéliser les spectres des molécules constituant les atmosphères planétaires. La qualité de modélisation est très dépendante des propriétés des outils qui servent à observer les spectres moléculaires et à effectuer leur analyse, et c'est sur elle que repose entièrement l'identification de composants atmosphériques terrestres ou extraterrestres et leur répartition.

Le récent développement d'un spectromètre infrarouge à très haute résolution au laboratoire autorise un test extrêmement sévère à la fois pour recueillir des données spectroscopiques très précises et pour juger de la validité des modèles moléculaires qui servent à leur analyse.

Dans un premier temps, nous avons exploité les propriétés de ce spectromètre pour étudier les bandes  $2\nu_2$  et  $3\nu_2-\nu_2$  d'OCS, les dédoublements  $A_1-A_2$  de la bande  $\nu_5$  de  $CF_3$ , une transition interdite ( $\Delta k=-3$ ) et les structures quadripolaires de la bande  $\nu_2$  de  $NH_3$ , et la bande  $\nu_{12}$  de  $N_2H_4$ , en spectroscopie de saturation et par double résonance infrarouge infrarouge libre d'effet Doppler.

Nous avons ensuite proposé et réalisé des modifications visant à accroître encore les précisions de pointé et la résolution de notre spectromètre. A titre d'illustration, nous montrons qu'il est maintenant possible d'étendre notre champ d'investigation à l'étude de phénomènes de relaxation moléculaire à faible pression par une étude de décalages de fréquence induits par pression sur la molécule de  $NH_3$ .

## **MOTS CLEFS :**

Spectroscopie de saturation

Spectroscopie de double résonance infrarouge infrarouge

Résolution

Mesure absolue de fréquence

Oxysulfure de carbone

Fluoroforme deutéré

Ammoniac

Hydrazine