

N° d'ordre:2589

50376-
1999 -
185

THESE DE DOCTORAT

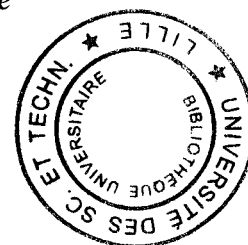
présentée à

l'Université des Sciences et Technologies de Lille
Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

Spécialité : Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique

par

Mohammed IBRAHIMI



Etude expérimentale de la relaxation collisionnelle de raies infrarouges de C_2H_2 , HCN et NH_3 : Démonstration de la mise en défaut du principe de combinaison de Rydberg-Ritz

soutenue le **14 Septembre 1999** devant la Commission d'Examen :

M^r **F. Herlemont**

M^r **H. Mäder**

M^r **A. Valentin**

M^{me} **N. Ben Sari-Zizi**

M^r **F. Rohart**

M^r **B. Lemoine**

Professeur à l'Université de Lille I

Professeur à l'Université de Kiel (Allemagne)

Directeur de Recherches CNRS à l'Université de Paris VI

Professeur à l'Université de Rabat (Maroc)

Professeur à l'Université de Lille I

Chargé de Recherches CNRS à l'Université de Lille I

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de Thèse

Directeur de Thèse

A mes parents

A ma femme

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, associé au CNRS et dirigé par Monsieur **Pierre Glorieux**. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Au terme de ce travail j'aimerais remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué à son aboutissement.

Tout d'abord je remercie Monsieur **François Herlemont** qui m'a fait l'honneur de juger ce travail et de présider le jury. Il m'est très agréable de pouvoir témoigner ma gratitude aux rapporteurs de ce mémoire : Monsieur **Heinrich Mäder** (Kiel, Allemagne) pour son suivi constant de ce travail depuis l'origine, et Monsieur **Alain Valentin** pour son intérêt et ses précieuses remarques concernant ce mémoire. Je suis très reconnaissant à Madame **Najat Ben Sari-Zizi** (Rabat, Maroc) de m'avoir initié à la spectroscopie moléculaire et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Au niveau de la coopération scientifique, je tiens à remercier Monsieur **Andrei Krupnov** (Nizhnii Novgorod, Russie) qui a été à l'origine d'une partie de ce travail, ainsi que Messieurs **Giovanni Buffa** et **Ottavio Tarrini** (Pisa, Italie) qui m'ont transmis gracieusement les résultats de leurs calculs théoriques.

Au cours de ce travail, j'ai eu la chance d'être dirigé par Monsieur **François Rohart**, que je remercie pour sa confiance, sa disponibilité et son aide inestimable et par **Bernard Lemoine** que je remercie pour son amitié, ses encouragements et son soutien. Travailler avec eux fut un réel plaisir. Je leur dois toute mon expérience acquise sur les plans théorique et expérimental, expérience qu'ils m'ont transmise tout le long de mon séjour au laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur **Georges Wlodarczack** pour ses conseils et Messieurs **Jean-Marc Lapauw**, **Daniel Hennequin**, **Bernard Ségard**, **Jaouad Zemmouri** et **Maxime Pélerin** pour leur aide technique concernant la présentation orale.

Je n'oublierai pas d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Bruno Macke** et à Madame **Claire Demuynck** qui ont facilité mon arrivée et mon intégration au laboratoire.

Je remercie également Mesdames **Agnès Bauer** et **Thérèse Huet** ainsi que Messieurs **Jean-Luc Destombes**, **Marcel Bogey**, **Hervé Bolvin**, **Adam Walters**, **Jean-Marcel Colmont**, **Jean Cosléou**, **Mohamed Bouazaoui**, **Michel Cordonnier**, **Stéphane Randoux**, **Majid Taki** et **Eric Louvergneaux** pour la bonne humeur qu'ils ont fait régner au sein du laboratoire.

Je remercie tout particulièrement mes amis et camarades qui m'ont accompagné tout le long de ce parcours, **Mélynda Hassouna**, **Abdessamad Babay**, **Jean-François D'Eu**, **Fabrice Raynaud**, **Sébastien Tranchart**, **Jean-Yves Gadat**, **Jérôme Plumecoq**, **Michaël Lecoutre**, **Christian Focsa**, **Jean Ringot**, **Laurent Margulès**, **Alexis Debut**, **Samir Kassi**, **David Collet**, **Mohamed Benatsou**, **Géraud Bouwmans** et **Pierre Suret**.

Enfin je remercie Madame **Danielle Orghert** et tout le personnel du secrétariat, des ateliers d'électronique, de mécanique et d'imprimerie pour leur aimable participation à différentes étapes à ce travail.

A la fin de cette longue liste de remerciements, il serait ingrat d'oublier **mes parents**, sans leur aide ce projet n'aura jamais pu voir le jour, et **ma femme** pour son soutien et sa patience.

Sommaire

Introduction.....1

CHAPITRE I :

Spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence : Caractérisation de la stabilisation.....5

I - 1 - Principe général du spectromètre.....9

1 - 1 - Dispositif optique dans le cas de mesure des déplacements de fréquence.....9

1 - 2 - Dispositif optique dans le cas de mesure des élargissements de raie.....11

I - 2 - Description du spectromètre.....12

2 - 1 - Le laser :.....12

1 - 1 - Diode laser.....

1 - 2 - Principe de fonctionnement.....

1 - 3 - Systèmes de refroidissement et de contrôle de la température.....

1 - 4 - Caractéristiques des diodes utilisées.....

2 - 2 - Autres composantes optiques17

2 - 1 – Monochromateur.....

2 - 2 - Pérot-Fabry de calibration en fréquence.....

2 - 3 - Pérot-Fabry de stabilisation du laser.....

2 - 4 - Système de détection.....

2 - 3 - Cellules d'absorption et système de pompage.....23

2 - 4 - Modulation et acquisition des signaux.....25

4 - 1 - Modulation.....

a - Cas des déplacements de fréquence de raie.....

b - Cas des élargissements de raie.....

4 - 2 - Acquisition et traitement des données.....

4 - 3 - Mise en œuvre.....

I - 3 - Stabilisation en fréquence de la diode laser.....	30
3 - 1 - Principales causes des instabilités de fréquence et solutions proposées.....	30
3 - 2 - Principe de stabilisation.....	31
2 - 1 - Boucle d'asservissement.....	
2 - 2 - Caractérisation de la stabilisation.....	
2 - 3 - Détermination de paramètres de la boucle de stabilisation.....	
3 - 3 - Etude théorique de la réponse transitoire de la boucle de stabilisation.....	35
3 - 1 - Equation de la boucle.....	
3 - 2 - Réponse transitoire de la boucle d'asservissement fermée.....	
3 - 3 - Réponse transitoire de la boucle d'asservissement ouverte.....	
3 - 4 - Etude expérimentale de la boucle d'asservissement du laser	43
4 - 1 - Caractérisation de la boucle d'asservissement.....	
4 - 2 - Obtention de bonnes conditions de stabilisation.....	

CHAPITRE II :

Profils de raie et déplacements de fréquence induits par pression...49

II - 1 - Profils de raie d'absorption.....	52
1 - 1 - Loi d'absorption moléculaire du rayonnement.....	52
1 - 2 - Profils homogènes.....	53
1 - 3 - Profil Doppler.....	55
1 - 4 - Profil de Voigt.....	56
1 - 5 - Profils rétrécis et asymétriques.....	57
5 - 1 - Rétrécissement de Dicke.....	
5 - 2 - Dépendance en vitesse de la relaxation.....	
II - 2 - Simulations numériques.....	62
2 - 1 - Analyse des asymétries des raies.....	62
1 - 1 - Position du problème.....	
1 - 2 - Discussion des asymétries déjà observées.....	
1 - 2 - Résultats numériques.....	
2 - 2 - Analyse de l'influence d'une raie voisine.....	68

CHAPITRE III :

Déplacements de fréquence de raies : Application à HCN et C₂H₂ 71

III – 1 – Comparaison des différents spectromètres.....	74
a – Spectromètre à transformée de Fourier	
b – Spectromètre à source laser	
c – Spectromètre en régime transitoire cohérent	
d – Technique de mesure adoptée	
III – 2 – Principe de notre technique de mesure.....	77
III – 3 – Mise en œuvre.....	80
3 – 1 – Calibration de la raie de référence.....	80
3 – 2 – Mesure de déplacements de fréquence.....	83
3 – 3 – Discussion sur la précision de la mesure.....	83
3 – 4 – Cas d'un gaz pur.....	86
III – 4 – Application à l'étude de la bande ν_2 de HCN.....	88
4 – 1 – Choix des molécules.....	88
4 – 2 – Présentation des résultats.....	88
4 – 3 – Calculs réalisés.....	89
III – 5 – Application à l'étude de la bande ν_5 de C₂H₂	95
5 – 1 – Choix des molécules perturbatrices.....	95
5 – 2 – Mesures réalisées.....	95
5 – 3 – Calculs réalisés.....	98
3 - 1 - Principe de calcul.....	
3 - 2- Discussion des résultats.....	

CHAPITRE IV :

Principe de combinaison de Rydberg-Ritz en présence de relaxation.....103

IV – 1 – Spectroscopie de l’ammoniac : bilan des travaux antérieurs106

1 – 1 – Le phénomène d’inversion.....106

1 – 2 – Conséquence spectrale de l’inversion.....106

1 – 3 – Etude de la relaxation.....110

3 - 1 - Etudes d’élargissement de raies.....

3 - 2 - Etudes des déplacements de fréquence.....

IV – 2 – Déplacements de fréquence de raies : résultats expérimentaux...113

IV – 3 – Mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz : cas des déplacements de fréquence.....116

3 – 1 – Observations expérimentales.....116

3 – 2 – Tests statistiques.....122

2 - 1 - Premier type d’analyse.....

2 - 2 - Deuxième type d’analyse.....

2 - 3 – Conclusion.....

IV – 4 – Analyse du principe de Rydberg-Ritz.....127

4 – 1 – Le principe de Rydberg-Ritz : modèle naïf.....127

1 - 1 - Cas de deux niveaux d’énergie.....

1 - 2 - Application au cas d’un ensemble de niveaux d’énergie.....

4 – 2 – La théorie de collision d’Anderson.....131

4 – 3 – Le principe de Rydberg-Ritz : un modèle simple mais réaliste.....135

3 - 1 – Généralités.....

3 - 2 - Mise au point d’un modèle simple mais réaliste.....

3 - 3- Discussion de ce modèle.....

IV – 5 - Mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz : cas des élargissements de raie.....142

5 – 1 – Résultats expérimentaux.....142

5 – 2 - Analyse du principe de Rydberg-Ritz.....147

5 – 3 – Discussion.....149

5 – 4 - Application de notre modèle150

Conclusion et perspectives.....152

Bibliographie.....157

Annexe I : Déplacement des fréquences de raie de la bande ν_5 de C_2H_2 (*J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 59, 195 [1998])167

Annexe II : Déplacement de fréquences des raies de la bande ν_5 de NH_3 : Test expérimental du principe de Rydberg-Ritz (*J. Mol. Spectrosc.* 193, 277 [1999])177

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la spectroscopie infrarouge ; il met l'accent sur l'étude de la relaxation collisionnelle des raies et plus particulièrement sur les phénomènes de déplacement de fréquence et d'élargissement des raies d'absorption.

Dans une première partie, nous décrivons le spectromètre à diode laser utilisé. Une attention particulière est accordée au dispositif de stabilisation de la fréquence d'émission du laser ; nous montrons l'intérêt d'une étude de la réponse transitoire de la boucle d'asservissement pour obtenir de bonnes conditions de mesure.

Les bonnes qualités du spectromètre ont été testées en mesurant les déplacements de fréquence des raies dans les bandes ν_2 de HCN et ν_5 de C_2H_2 ; une interprétation théorique des observations est proposée dans le cadre de l'approximation d'impact.

La dernière partie constitue, à notre connaissance, la première démonstration expérimentale des prédictions de Fano (Phys. Rev. 131, 259, 1963) : le principe de Rydberg-Ritz ne s'applique pas en présence de relaxation collisionnelle. Ce résultat est obtenu à l'aide d'une analyse statistique détaillée et convainquante des mesures de déplacement de fréquence des raies de NH_3 . Un modèle, basé sur l'approximation d'impact, permet d'illustrer de façon simple cet effet et d'envisager sa mise en évidence à l'aide de mesures d'élargissement de raie.

Abstract

This work is devoted to collisional relaxation studies in infrared spectroscopy, with a close attention to pressure induced frequency line shifts and line broadenings.

The diode laser spectrometer used is described in the first section. A particular study is devoted to the laser frequency stabilisation setup. We show that an analysis of the feed-back loop response in transient regime allows to define good operating conditions of the laser.

The spectrometer has been successfully used for the experimental determination of frequency line shifts in the ν_2 band of HCN and in the ν_5 band of C_2H_2 . A theoretical interpretation of observations is given in the frame of the impact collision theory.

The last section is, to our knowledge, the first experimental demonstration of Fano's predictions (Phys. Rev. 131, 259, 1963): the Rydberg-Ritz principle cannot be extended to collisionally perturbed systems. This result is obtained from a meaningful statistical analysis of pressure induced frequency line shifts of NH_3 . A rough model, derived from the impact collision approximation, gives a simple illustration of this feature, and allows to consider its experimental evidence from line broadening measurements.

Introduction

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la spectroscopie moléculaire à haute résolution, et spécialement de l'étude de la relaxation collisionnelle des raies moléculaires.

Dans le premier chapitre, nous allons décrire notre spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence. Des études de la boucle de stabilisation à l'aide de la théorie des asservissements linéaires et du spectre du laser avaient été faites dans notre laboratoire. Mais par contre nous n'arrivions pas à estimer les paramètres de la boucle d'asservissement. Nous allons présenter dans ce chapitre une méthode, basée sur l'étude en régime transitoire de la boucle d'asservissement, et permettant l'estimation rapide de ses paramètres

Notre technique de mesure est basée, dans le cas de l'étude des déplacements de fréquence de raies, sur la stabilisation de la fréquence de la diode sur le sommet de la raie étudiée. Une limite d'utilisation de cette méthode est le cas où la raie peut être asymétrique. En effet dans ce cas le sommet de la raie peut ne plus correspondre à son centre de gravité. Nous avons effectué dans le deuxième chapitre des simulations numériques en considérant comme cause d'asymétrie de la raie, la dépendance en vitesse des taux de relaxation collisionnelle. Cette étude permet de prévoir l'éventuel effet de l'asymétrie de la raie sur la mesure de son déplacement en fréquence induit par pression.

Le troisième chapitre est divisé en deux parties :

- i- L'étude des déplacements de fréquence de la bande ν_5 de C_2H_2 . Elle a été faite en collaboration avec A. Babay au cours de ma première année de thèse. Ce travail a permis de me familiariser avec les techniques de mesures infrarouges, alors que mon sujet de D.E.A. se situait dans le cadre de la spectroscopie micro-onde.
- ii- L'étude expérimentale de l'influence de l'asymétrie de la raie sur les mesures de déplacements de fréquence. Ce travail devait se conclure par la proposition d'un modèle

théorique. Nous avons choisi comme modèle pour cette étude HCN perturbé par CH_3Br et avons effectué des mesures préliminaires de déplacements de fréquence.

L'intérêt scientifique de l'étude de la non-additivité des déplacements de fréquence, initiée par le Pr. Krupnov (Russie) lors de son séjour au laboratoire, nous a incité à écourter l'étude de HCN. A la suite de cette nouvelle étude, les résultats que nous présentons dans le quatrième chapitre sont la première démonstration de la mise en défaut du principe de combinaison de Rydberg-Ritz dans le cas des déplacements de fréquence de NH_3 pris comme exemple. Ce résultat original, est appuyé par une étude statistique bien détaillée. Nous présentons également un modèle simple mais réaliste qui illustre cette mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz. Cette étude a été étendue au cas des élargissements de raie, pour lesquels on s'attend à la même mise en défaut du principe de Rydberg Ritz.

CHAPITRE I

Spectromètre à diode laser stabilisée en fréquence : Caractérisation de la stabilisation

Si les spectromètres à transformée de Fourier offrent la possibilité de balayer de grands intervalles spectraux, ceux à diode-laser avec leur très grande résolution (10^{-3} cm^{-1}) et leur facilité de mise en œuvre restent l'outil idéal pour l'étude des profils de raie dans des intervalles spectraux plus restreints. C'est dans cette optique que notre laboratoire s'est équipé d'un spectromètre à diode-laser et qui a fait ses preuves dans le domaine de l'étude des profils de raie : [Lemaire 1995, Babay 1997 et Raynaud 1997].

Dans ce travail, le spectromètre à diode-laser sera utilisé pour deux applications principales :

- Mesure des déplacements de fréquence de raie induits par pression
- Mesure des élargissements de raie induits par pression

Ce premier chapitre sera partagé en trois parties :

- Nous allons exposer en premier lieu les 2 dispositions possibles du spectromètre selon le type de mesure envisagée.
- En deuxième partie nous allons décrire en détail les différents éléments de notre spectromètre.
- Et en dernier lieu nous allons décrire le principe de la stabilisation en fréquence, principe sur lequel est basée la technique de mesure, en portant plus d'intérêt à la caractérisation des paramètres de la boucle de stabilisation.

I - 1 - Principe général du spectromètre :

Le spectromètre construit au laboratoire est équipé de diodes laser dans la gamme spectrale 7 - 14 μm qui possèdent une bonne commodité d'utilisation et une grande accordabilité en fréquence. Par contre elles présentent une émission spectrale multimode qui impose l'utilisation d'un monochromateur et la stabilité en fréquence est insuffisante si on se contente de fixer leur température et leur courant de fonctionnement, ce qui implique la nécessité de les stabiliser. Pour cette raison à la sortie du monochromateur le rayonnement laser est divisé en 3 faisceaux distincts dépendant de la nature des mesures envisagées.

Deux montages principaux sont utilisés.

- Pour la mesure des déplacements de fréquence induits par pression
- Pour la mesure des élargissements de raie induits par pression.

Ces deux montages seront détaillés dans les paragraphes suivants.

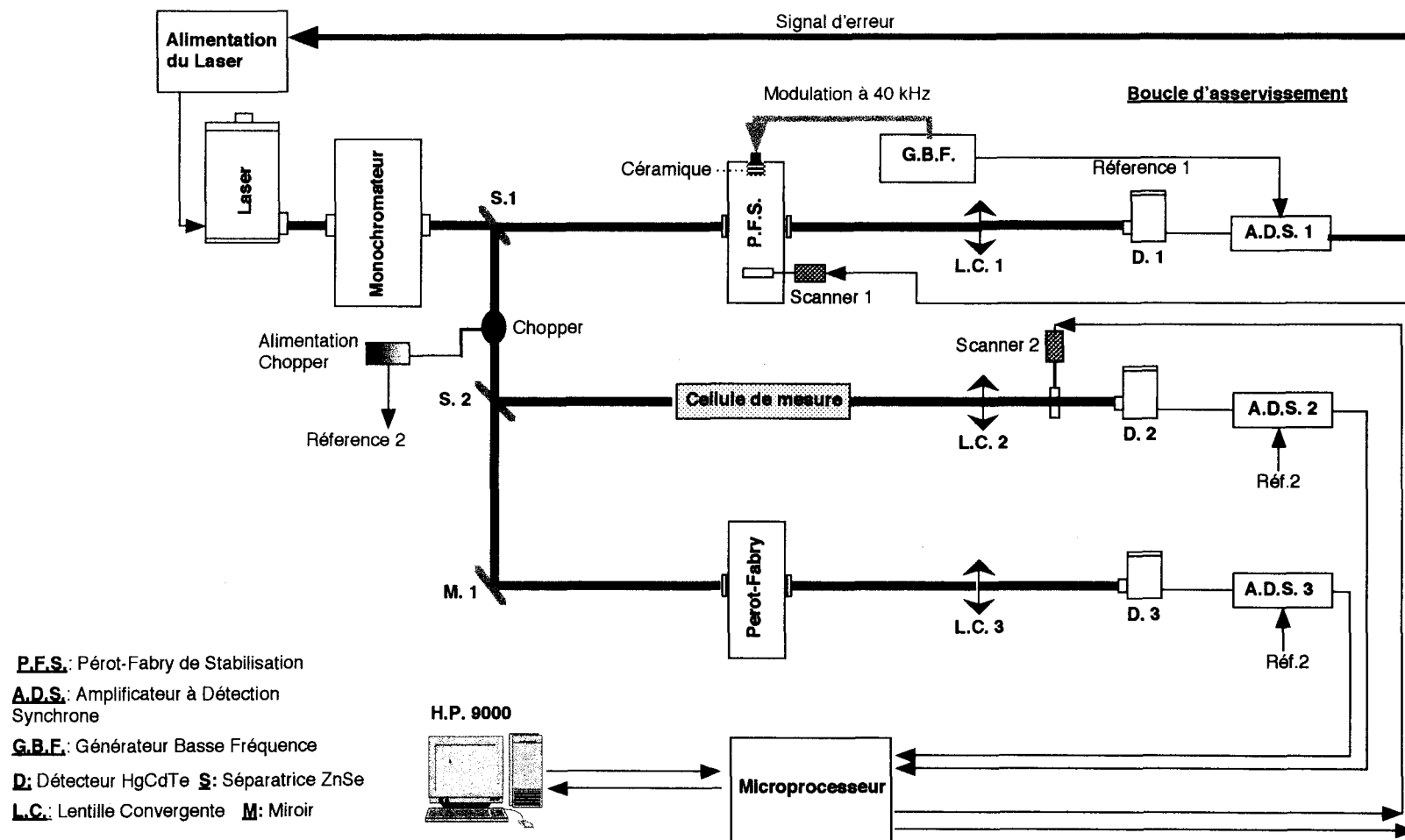
1 - 1 - Dispositif optique dans le cas de mesure des déplacements de fréquence de raie

Le principe de la mesure est de stabiliser la fréquence du laser sur le sommet de la raie étudiée. Les modifications de pression du gaz vont donc entraîner un déplacement de fréquence de la raie, donc un changement de la fréquence d'émission du laser qu'il suffit de mesurer à l'aide d'un discriminateur de fréquence.

Le dispositif expérimental est détaillé sur la figure (I-1) Après le passage par le monochromateur le faisceau laser est partagé par une séparatrice ZnSe (S_1) :

- La partie transmise traverse le gaz étudié contenu dans une cellule permettant le changement de pression du gaz. La technique de mesure nécessite la modulation de la fréquence de la source laser, le signal démodulé (signal d'erreur) est injecté dans une boucle d'asservissement de la fréquence du laser. L'émission laser étant stabilisée sur le sommet de la raie étudiée, tout changement de pression du gaz induit un déplacement de fréquence de la raie et entraîne celui de la fréquence d'émission du laser.
- La partie réfléchiée par S_1 est dirigée vers une deuxième séparatrice (S_2) qui à son tour scinde le faisceau en deux parties :

Figure I-2 : Disposition du spectromètre dans le cas de mesure des élargissements de raies.



- Une partie réfléchie qui traverse une cellule contenant le gaz étudié à pression fixe qui sert de discriminateur de fréquence, ce qui permet de mesurer la dérive en fréquence induite par pression sur la raie observée dans l'autre cellule.
- Une partie transmise traverse un étalon Pérot-Fabry qui permet par une expérience séparée la calibration en fréquence de la raie de référence (discriminateur).

1 - 2 - Dispositif optique dans le cas de mesure des élargissements de raie induits par pression

Le principe de la mesure est de stabiliser la fréquence du laser sur un mode de résonance de la cavité Pérot-Fabry et de balayer la fréquence du laser en modifiant la longueur optique de la cavité.

Le dispositif du spectromètre est détaillé sur la figure (I-2).

i) Dans ce cas de mesure, la boucle d'asservissement est activée en modulant la longueur du trajet optique dans la cavité Pérot-Fabry à couplage interne (PFci) [Babay 1997] par une céramique piezo-électrique (voir Chap. I, § 3-3). Le signal démodulé sert de signal d'erreur pour fixer la fréquence du laser sur le sommet d'un mode de résonance de l'étalon.

ii) La partie réfléchie par la séparatrice S_1 est scindée en deux autres parties, l'une est envoyée à travers une cellule de mesure où se trouve le gaz étudié et permettant le changement de pression du gaz. L'autre partie est envoyée à travers un étalon Pérot-Fabry pour la calibration. Une fois le laser stabilisé, on peut enregistrer la raie en balayant la fréquence d'émission du laser par rotation de la lame placée à l'intérieur de la cavité P.F., qui modifie la longueur optique de la cavité.

Dans les deux cas de mesure les faisceaux issus des 3 voies sont focalisés sur des détecteurs HgCdTe, puis amplifiés, ensuite démodulés par des amplificateurs à détection synchrone. Un microprocesseur couplé à un ordinateur H.P. 9000 assure l'acquisition des signaux.

I - 2 - Description du Spectromètre

Afin de bien décrire notre spectromètre, on présentera en premier lieu le laser utilisé et ses caractéristiques, puis nous décrirons tout ce qui touche à la partie optique du spectromètre sans oublier de présenter les cellules de gaz et le système de pompage utilisé. En dernier lieu nous présenterons la partie traitement de signal.

2 - 1 - Le laser

1 - 1 - Diode laser

La diode laser est un système à semi-conducteurs, conçu et utilisé de façon à exploiter l'effet laser. Cet effet a été démontré et observé en 1962 [Hall et al. 1962, Holnyak et al. 1962 Natan 1962, Redike 1987, Dupuis 1987]. Les premiers travaux ont utilisé de l'arséniure de gallium (GaAs) et de phosphore (GaAsP) plongé dans un bain d'azote liquide, la fréquence du rayonnement obtenu était de 0,9 μm . Actuellement l'utilisation de l'effet laser est élargie à plusieurs domaines de longueur d'onde : diodes laser de télécommunications ($750 < \lambda < 1550 \text{ nm}$), diodes laser de lecture et d'enregistrement ($\lambda < 700 \text{ nm}$ et $750 < \lambda < 950 \text{ nm}$ avec une puissance $P < 10 \text{ mW}$) et diodes lasers pour imprimantes ($\lambda < 700 \text{ nm}$ et $750 < \lambda < 950 \text{ nm}$ avec $P > 10 \text{ mW}$).

Si on se restreint au domaine infrarouge que nous avons envisagé dans ce travail, l'utilisation de composés ternaires à base de sels de plomb ($\text{Pb}_{1-x} \text{Sn}_x \text{Te}$), ($\text{Pb}_{1-x} \text{Sn}_x \text{Se}$) a permis d'obtenir un rayonnement dans la gamme comprise entre 9,4 et 13,7 μm pour des températures de fonctionnement inférieure à 100 K [Butler et al. 1966]. Le développement technique a permis le balayage continu de la fréquence des diodes, en faisant varier leur courant de polarisation [Hinckley 1970] et [Hinkley et Freed 1969]. Ceci a permis l'application des diodes laser à l'étude, en haute résolution, de spectres infrarouges. Actuellement ce type de diode laser couvre la gamme spectrale de 3 à 30 μm . Et depuis les années 80 une autre génération de diodes à base de composés quaternaire ($\text{Pb}_{1-x} \text{Eu}_x \text{Se}_y \text{Te}_y$)* sont utilisables dans un cryostat à azote liquide et fonctionnent à

* Les paramètres de composition x et y permettent de faire varier indépendamment et de façon continue les propriétés du matériau, en particulier son gap et son paramètre cristallin qui caractérise la dimension dans la maille élémentaire du réseau cristallin.

des températures allant jusqu'à 147 K [Partin 1983] et [Partin et Thrush 1984] pour une gamme spectrale comprise entre 3 et 13 μm .

Notre laboratoire est équipé de diodes de type ternaire et quaternaire dont l'émission spectrale permet l'étude des raies de longueur d'onde comprise entre 7 et 14 μm . Par ailleurs la diode reste un sujet de recherche très actif. Les travaux en cours continuent d'étendre le domaine des performances accessibles, puissance, longueur d'onde, cohérence... . Des difficultés majeures surviennent lorsque l'on cherche à réunir plusieurs caractéristiques extrêmes comme par exemple une grande longueur d'onde et une température de fonctionnement relativement élevée.

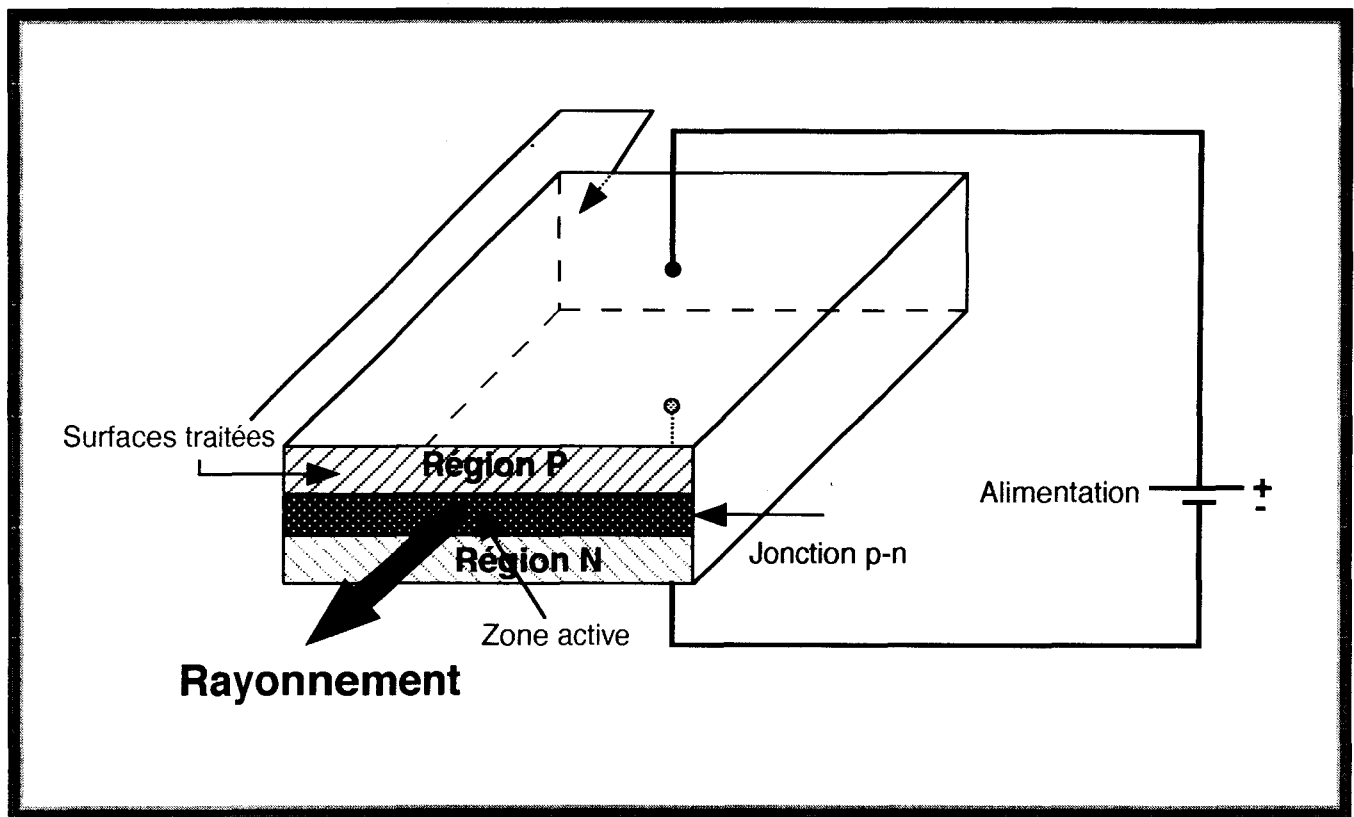
1 - 2 - Principe de fonctionnement

La diode laser est réalisée à partir d'une jonction p-n entre deux semi-conducteurs. Pour que le rayonnement émis ait les caractéristiques d'un rayonnement laser, il faut renforcer le processus d'émission stimulée et placer le milieu amplificateur (la diode) au sein d'une cavité résonante.

La première condition est réalisée en appliquant un courant de polarisation dans le sens passant de la jonction, grâce au dopage important du semi-conducteur et à la grande densité de courant de polarisation, l'inversion de population permet de disposer d'un gain très élevé.

La deuxième condition est obtenue en clivant la diode le long de deux plans cristallins, parallèles entre eux, et perpendiculaires au plan de la jonction. Ces deux faces de la diode vont jouer le rôle de miroirs, la réflexion du rayonnement à l'intérieur de cette cavité étant assurée par l'indice élevé de réfraction des matériaux utilisés dans la construction des diodes laser (figure I - 3).

Figure I-3 : Représentation schématique d'une diode.



Pour les applications en spectroscopie, la fréquence d'émission de la diode doit être accordée sur une large gamme. Cette fréquence d'émission dépend essentiellement de cinq paramètres mais deux seulement permettent le contrôle facile de la fréquence.

- i) La composition du matériau utilisé pour la jonction p-n (Chap. I, § 2-1-1) : par exemple dans le cas de composés de type $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, la fréquence centrale d'émission varie linéairement avec le facteur x , ce paramètre est fixé par le constructeur [Smith et Sorokin 1966].
- ii) Le champ magnétique dans lequel est placée la diode [Butler et Calawa 1966].
- iii) La pression à laquelle est soumise la diode [Besson et al. 1965]

Ces deux paramètres ne sont pas commodes d'utilisation. Les deux paramètres facilement contrôlables sont :

- iv) La température de fonctionnement de la diode
- v) Le courant de polarisation traversant la jonction P-N.

La température permet un contrôle grossier de la fréquence d'émission tandis que l'accord fin est réalisé à l'aide du courant de polarisation. Ce dernier paramètre a une valeur seuil à partir de

laquelle l'émission laser est possible. Ce courant de seuil augmente fortement avec la température de la diode, il est donc nécessaire de maintenir les diodes à très basses températures.

1 - 3 - Systèmes de refroidissement et de contrôle de la température

Deux systèmes de refroidissement sont utilisés dans notre laboratoire. Ils jouent un rôle important, car ils permettent un premier réglage grossier de la fréquence.

a- Cryogénérateur à Hélium :

Ce système est constitué d'un compresseur à hélium et d'une tête froide comprenant un piston de refroidissement et un doigt froid sur lequel sont placées les diodes. L'inconvénient de ce système de refroidissement est la génération de vibrations qui font varier la pression à laquelle est soumise la diode. Ces vibrations à basse fréquence (quelques Hz) provoquent de fortes excursions en fréquence de l'émission laser pouvant atteindre dans les cas extrêmes 10^{-2} cm^{-1} .

Malgré certaines précautions d'utilisation de ce système [Jennings et Hellman 1977], du bruit mécanique subsiste toujours provoquant des instabilités de fréquence atteignant couramment 10^{-3} cm^{-1} . On va montrer à la fin de chapitre que ces instabilités peuvent être réduites grâce à un système de stabilisation en fréquence des diodes.

b- Cryostat à Azote liquide:

Ce système de refroidissement est rendu possible grâce à la fabrication de nouvelles diodes utilisables dans la gamme de température proche de celle de l'azote liquide (comprise entre 80 K et 140 K). Dans ce nouveau dispositif la diode est maintenue en froid à l'aide d'un cryostat à azote liquide dont l'utilisation est plus simple que celle d'un cryogénérateur à Hélium. De plus les instabilités mécaniques de fréquences dues au piston n'existent plus. Néanmoins, la couverture spectrale de ce type de diode allant de 800 à 3100 cm^{-1} n'est pas encore comparable à celle des spectromètres utilisant des diodes refroidies à l'hélium, notamment vers les grandes longueurs d'onde.

c- Contrôle de la température

Avec les deux dispositifs de refroidissement on utilise le même système du contrôle de la température de la diode : ce contrôle de température permet un premier réglage de la fréquence d'émission. Dans ce but une électronique adéquate pilote le courant passant dans une résistance de chauffage située près de la diode et permettant de réchauffer celle-ci à la température choisie, supérieure à la température minimale fixée par les performances du système de refroidissement. La stabilité en température garantie pour le constructeur est de l'ordre de 1 mK/heure. Le facteur de conversion fréquence / Température. étant de l'ordre de 0,25 à 1 cm^{-1}/K , la dérive reste inférieure à $10^{-3} \text{cm}^{-1}/\text{heure}$.

Une fois la température stabilisée, une variation du courant de polarisation, quantité facilement contrôlable, permet une variation déterminée de la fréquence émise. Le courant peut varier entre 0 et 2 A, il permet de balayer la fréquence sur la largeur des modes d'émission, ceux-ci ont une largeur spectrale comprise entre une fraction de cm^{-1} et quelques cm^{-1} . Le facteur de conversion fréquence / courant dépend fortement de la diode et varie typiquement de 6.10^{-4} à $30.10^{-1} \text{cm}^{-1}/\text{mA}$. Par ailleurs, il est possible d'appliquer au courant d'injection de la diode une modulation dont la fréquence peut atteindre 50 kHz [Hinkley et Freed 1969]. Toutefois, il faut remarquer qu'avec ces deux dispositifs, les largeurs d'émission peuvent être assez larges : par exemple, des études réalisées sur des diodes refroidies à l'aide d'un cryogénérateur annoncent des largeurs d'émission variant de 2.10^{-5} à 2.10^{-2}cm^{-1} . [Reid et Mc Kellar 1978, Takami 1979, Worchesky et al. 1980, Steinberg 1979, Lundqvist et al. 1982].

Il sera donc nécessaire d'ajouter à notre spectromètre un dispositif de stabilisation de la fréquence d'émission (voir Chap. I, § 3).

1 - 4 Caractéristiques des diodes utilisées :

Les performances et les caractéristiques des diodes qu'on a utilisées sont regroupées dans le tableau suivant :

	Diodes à cryogénérateur	Diodes à cryostat
Couverture spectrale ⁽¹⁾ (cm⁻¹)	700 - 1400	860 - 1300
Température de fonctionnement (K)	10 à 80	80 à 120
Facteur de conversion fréq./température. (cm⁻¹/K)	0,25 à 1	0,25 à 1
Facteur de conversion fréq./courant. ⁽²⁾ (10⁻³ cm⁻¹/mA)	0,6 à 17	0,6 à 30
Intervalle spectral couvert par une diode (cm⁻¹)	50 à 200	25 à 150
Fluctuation de température du laser (K)	< 10 ⁻³	< 10 ⁻³
Puissance du laser ⁽³⁾ (μW)	1 à 10	1 à 10
Constructeur	Laser Photonics Mütek	Laser Photonics Mütek

L'émission de la diode étant multimode, la puissance totale du laser est de l'ordre de 1 mW. La puissance affichée dans le tableau est celle obtenue après le monochromateur qui permet de sélectionner le mode utile.

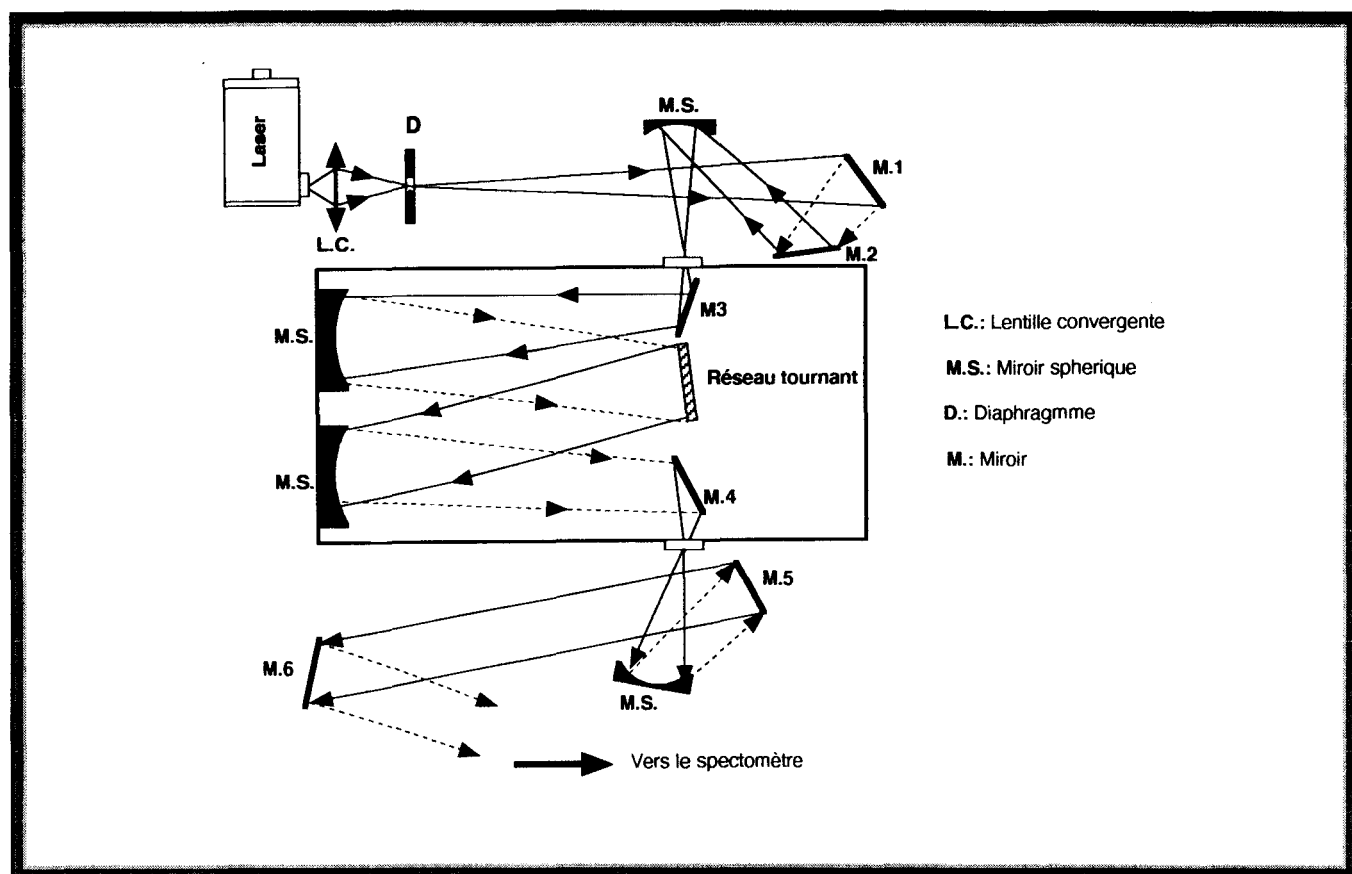
2 - 2 - Autres composants optiques

2 - 1- Monochromateur :

Le monochromateur utilisé est de type Czerny-Turner. Il est constitué de deux miroirs concaves de distance focale 650 mm et d'un réseau de 75 traits par mm, et de surface utile 102x102 mm² pour une longueur d'onde de miroitement de 12 μm (fig. I - 4). Les différents modes d'émission étant répartis spacialement grâce au réseau, il est possible par rotation de celui-ci de sélectionner un des modes du laser. La résolution de ce monochromateur est de 0,2 cm⁻¹ et il permet de balayer la fenêtre fréquentielle 600 à 1320 cm⁻¹. Une fois le mode désiré sélectionné, le faisceau laser est partagé en plusieurs faisceaux dont le rôle sera détaillé dans les paragraphes suivants.

(1): diodes disponibles au laboratoire
(2):très variable d'une diode à l'autre
(3): en régime monomode

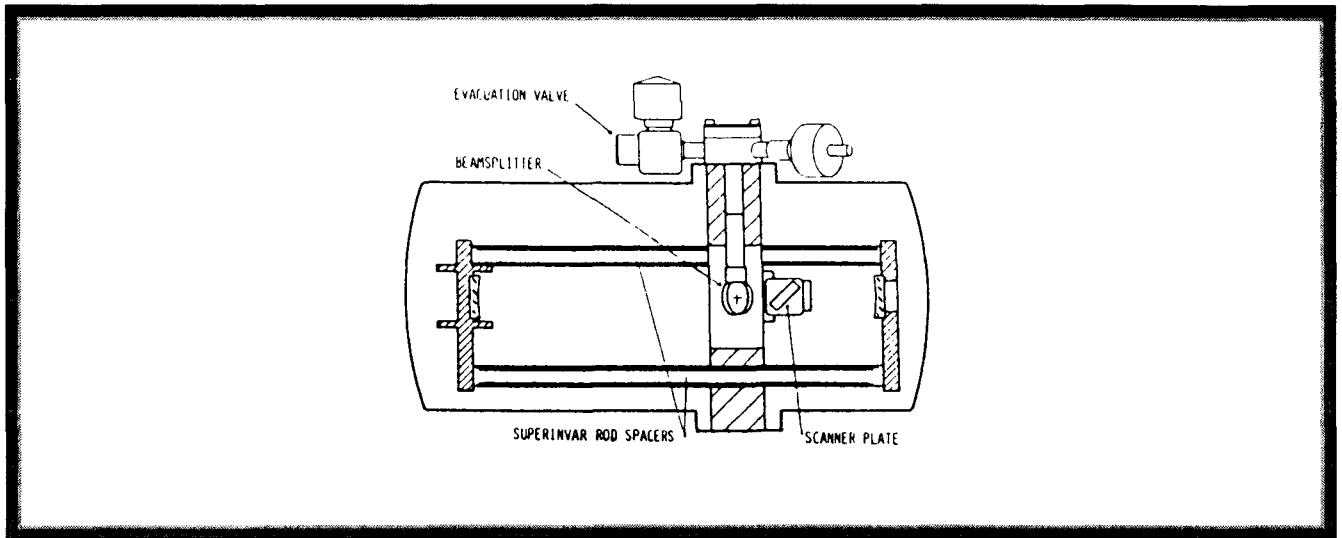
Figure I-4 : Schéma du monochromateur et du dispositif de couplage avec le rayonnement laser.



2 - 2 - Pérot Fabry de calibration en fréquence.

Le spectre des molécules étudiées dans notre laboratoire est connu avec précision. La calibration en fréquence des spectres consiste à enregistrer en même temps, le spectre étudié et le spectre des franges issues d'un étalon dont on connaît l'intervalle spectral libre. Dans notre cas on a opté pour un étalon Pérot-Fabry à couplage interne (PFci) [Reddy et al. 1979 et Jennings 1984]. Celui utilisé dans notre montage a été construit au laboratoire pour des raisons de coût [Babay 1997] selon le modèle de Reich [Reich et al. 1986]. (figure I - 5).

Figure I-5 : Cavité Pérot-Fabry commercialisée par Spectra Physics (d'après Nicolas et al. 1989).



Il est constitué par deux miroirs sphériques dorés de même rayon de courbure, montés sur des supports maintenus par des barres d'Invar. Le couplage du faisceau et de la cavité est assuré par une séparatrice en bromure de potassium (KBr) de 4 mm d'épaisseur. Elle est placée entre les deux miroirs à 45° de l'axe de la cavité P.F. Les fenêtres d'entrée et de sortie de la cavité sont également en KBr, un matériau hygroscopique qu'il est nécessaire de chauffer en permanence pour éviter la condensation de la vapeur d'eau. Malgré cet inconvénient le KBr est transparent pour la gamme de fréquence allant de 3 à 20 μm ce qui permet de couvrir la plage d'émission des diodes utilisées (7 - 14 μm). De plus le KBr présente un coefficient de transmission de 0,9 ; Reich et al. [1986] ont montré que cette valeur correspond à un optimum pour la finesse et le contraste des franges. L'ensemble des éléments est enfermé dans une enceinte cylindrique étanche sous atmosphère d'azote à une pression de 1 bar.

Les interférences sont créées par le passage multiple du faisceau laser dans la cavité, et le spectre de transmission obtenu est un "peigne" de franges, qui sont caractérisées par : leur finesse, leur contraste et leur interfrange. La finesse est le rapport de l'écart en fréquence entre deux franges consécutives (interfrange) sur la pleine largeur à mi-hauteur d'une frange. Le contraste dans le cas d'une cavité P-F est le rapport de l'intensité maximale sur l'intensité minimale de transmission. Dans notre cas, l'intervalle spectral libre est de 300 MHz, la largeur des franges est d'environ 30 MHz, ce qui donne une finesse de 10 tout à fait suffisante pour nos applications. Cette finesse peut être dégradée si la largeur spectrale d'émission du laser est trop importante.

Les miroirs sont fixés sur des barres d'Invar dont le faible coefficient de dilatation ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 0 et 100°C) permet d'atteindre une grande stabilité en fréquence des pics de transmission. Cette

stabilité ne dépend que de la longueur "l" de la cavité dont les variations sont liées à celles de la fréquence de résonance ν_r et celle de l'interfrange $\Delta\nu$ par :

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{\delta \nu_r}{\nu_r} = \frac{\delta (\Delta\nu)}{\Delta\nu} \tag{I-1}$$

Pour une variation de température de 1°C, une longueur d'onde de 10 μm et un interfrange de 300 MHz, les dérives respectives de la fréquence et de l'interfrange sont de 30MHz et 300 Hz pour une heure d'enregistrement. La durée des enregistrements ne dépassant pas 5 minutes, la dérive reste donc inférieure à 3 MHz pour la fréquence de la cavité.

Les caractéristiques du Pérot-Fabry sont rassemblées dans le tableau suivant :

Longueur de la cavité	25 cm
Rayon des miroirs sphériques	25 cm
Coefficient de réflexion des miroirs	0,99
Matériau utilisé pour les fenêtres et la séparatrice	KBr
Longueur d'onde de transparence de la cavité	3 - 20 μm
Coefficient de transmission de la cavité	0,9
Interfrange	≈ 300 MHz
Finesse	6 à 10
Dérive de la fréquence de résonance	< 30MHz / heure
Dérive de la valeur de l'interfrange	< 300 Hz / heure

Les avantages de l'utilisation d'une cavité Pérot-Fabry sont sa large bande passante, sa grande finesse et surtout sa grande stabilité de l'interfrange ce qui est très satisfaisant pour la calibration en fréquence.

2 - 3 - Pérot-Fabry de stabilisation du laser :

Ce dispositif est utilisé dans le cas des mesures des élargissements de raie induits par pression. Il est constitué par une cavité P-F de même type que celle utilisée pour la calibration en fréquence avec les deux modifications suivantes (fig. I - 6) :

i) Une céramique piézo-électrique est utilisée pour maintenir un des deux miroirs de la cavité P-F. En la faisant vibrer, on obtient une modulation de la longueur de la cavité optique ce qui a pour effet de modifier les fréquences de résonance de l'interféromètre (les franges). Ce dispositif de modulation permet de stabiliser le laser sur le sommet d'une des franges de la cavité P-F, tout en préservant la qualité spectrale du laser ce qui n'est pas le cas lors d'une modulation en fréquence du laser.

La céramique utilisée comporte 4 éléments en série (rondelles) fixées au dos de l'un des miroirs du P-F, les caractéristiques de l'ensemble (constituant la céramique) sont regroupées dans le tableau suivant :

Masse (comparable à celle du miroir)	9 g
Diamètre	20 mm
Épaisseur totale	20 mm
Tension maximale (constructeur)	-200 à +2000 volts
Déplacement maximal en service (pour 150 volts)	0,75 μ m
Fréquence de résonance à vide	55 kHz
Fréquence de modulation (avec le miroir)	40 kHz

Le dispositif d'alimentation de la céramique est constitué d'un générateur de fonction délivrant une tension sinusoïdale de fréquence 40 kHz, d'un amplificateur et d'un transformateur basse fréquence de type toroïdal permettant d'atteindre une amplitude maximale de 150 volts et correspondant à une elongation de la céramique de 0,7 μ m

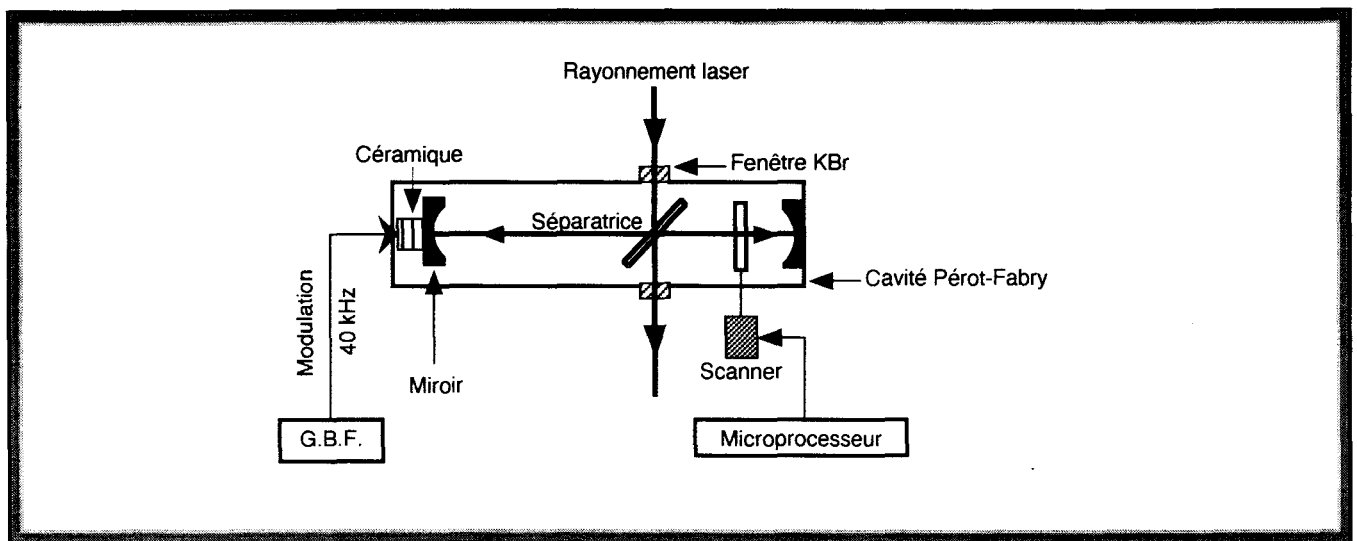
ii) - Le balayage en fréquence du laser, une fois réalisée la stabilisation en fréquence, est obtenu par une modification lente de la longueur optique de l'interféromètre. Dans ce but, une deuxième lame en KBr est montée sur un scanner placé à l'intérieur de la cavité, son inclinaison est commandée par une rampe de courant délivrée par le microprocesseur couplé au micro-ordinateur. Cette lame est placée à l'angle de Brewster par rapport au trajet optique de la cavité, et le scanner utilisé permet d'obtenir des déflections angulaires maximum de la lame de 12° de part et d'autre de la position d'équilibre. La longueur du trajet optique *d* dans la lame en fonction de l'angle d'incidence θ du laser est obtenue à partir de simples considérations d'optique géométrique. On trouve :

$$d = \frac{e}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{n^2}}} \quad (\text{I-2})$$

Dans le cas d'une lame de KBr d'épaisseur $e = 4 \text{ mm}$ et d'indice $n = 1,5$ une rotation de 12° entraîne une variation de la longueur du trajet optique d'environ $0,08 \text{ mm}$ correspondant à un déplacement de la fréquence d'une frange de $0,35 \text{ cm}^{-1}$ au voisinage de $10 \text{ }\mu\text{m}$. Il est ainsi possible d'effectuer des balayages quasi linéaires de la fréquence pouvant atteindre $0,7 \text{ cm}^{-1}$ (70 franges).

Ce même scanner subit avec les variations de température une dérive de zéro de $\pm 30 \text{ }\mu\text{rad} / ^\circ\text{C}$. A une longueur d'onde de $10 \text{ }\mu\text{m}$, ceci correspond à une dérive d'environ $1,5 \text{ MHz}/^\circ\text{C}$: comparée à la largeur d'émission d'une diode standard stabilisée qui est de l'ordre de $5 \text{ à } 15 \text{ MHz}$ ou à la largeur Doppler d'une raie de l'ordre de 30 MHz , cette variation reste faible.

Figure I-6 : Pérot-Fabry de stabilisation.



2 - 4 - Système de détection

Avant d'être détecté, le faisceau laser est focalisé sur un détecteur HgCdTe en utilisant une lentille en ZnSe. Afin de pouvoir détecter toute la gamme spectrale d'émission des diodes disponibles ($700 \text{ à } 1400 \text{ cm}^{-1}$), le laboratoire est équipé de deux types de détecteurs.

- Les détecteurs photoconducteurs dont la valeur de la résistance diminue avec l'éclairement reçu. Il est nécessaire de polariser le composant à l'aide d'un courant d'intensité adaptée à chaque détecteur (supérieur à 10 mA) afin de détecter les variations de résistance. Ce type de détecteur est utilisé entre 700 et 1000 cm^{-1} .
 - Les détecteurs photovoltaïques dont la bande d'énergie de la photodiode varie lorsqu'elle est éclairée. Ce type de détecteur a un seuil situé vers 850 cm^{-1} et est utilisé entre 850 et 1400 cm^{-1} .
- Ces deux types de détecteur ont des sensibilités maximales comparables, le facteur qui prime dans le choix du détecteur à utiliser est sa réponse spectrale. Remarquons cependant que la linéarité des détecteurs photovoltaïques est très supérieure à celle des photoconducteurs en les associant à un pré-ampli imposant une polarisation nulle. Après chaque détecteur on associe une chaîne d'amplification afin d'optimiser le rapport signal sur bruit des enregistrements. Les caractéristiques des détecteurs utilisés sont regroupées dans le tableau suivant :

Caractéristique	Détecteur photoconducteur	Détecteur photovoltaïque
Bande de détection	700 - 1000 cm^{-1}	850 - 1400 cm^{-1}
Surface sensible	250 μm^2	500 μm de diamètre
Angle de vue	60°	60°
Température de fonctionnement	azote liquide	azote liquide
Matériau utilisé	HgCdTe	HgCdTe
Déectivité spécifique : D^*	$>20.10^9 (\text{cm Hz}^{1/2}/\text{W})$	$>15.10^9 (\text{cm Hz}^{1/2}/\text{W})$

2 - 3 - Cellules d’absorption et système de pompage

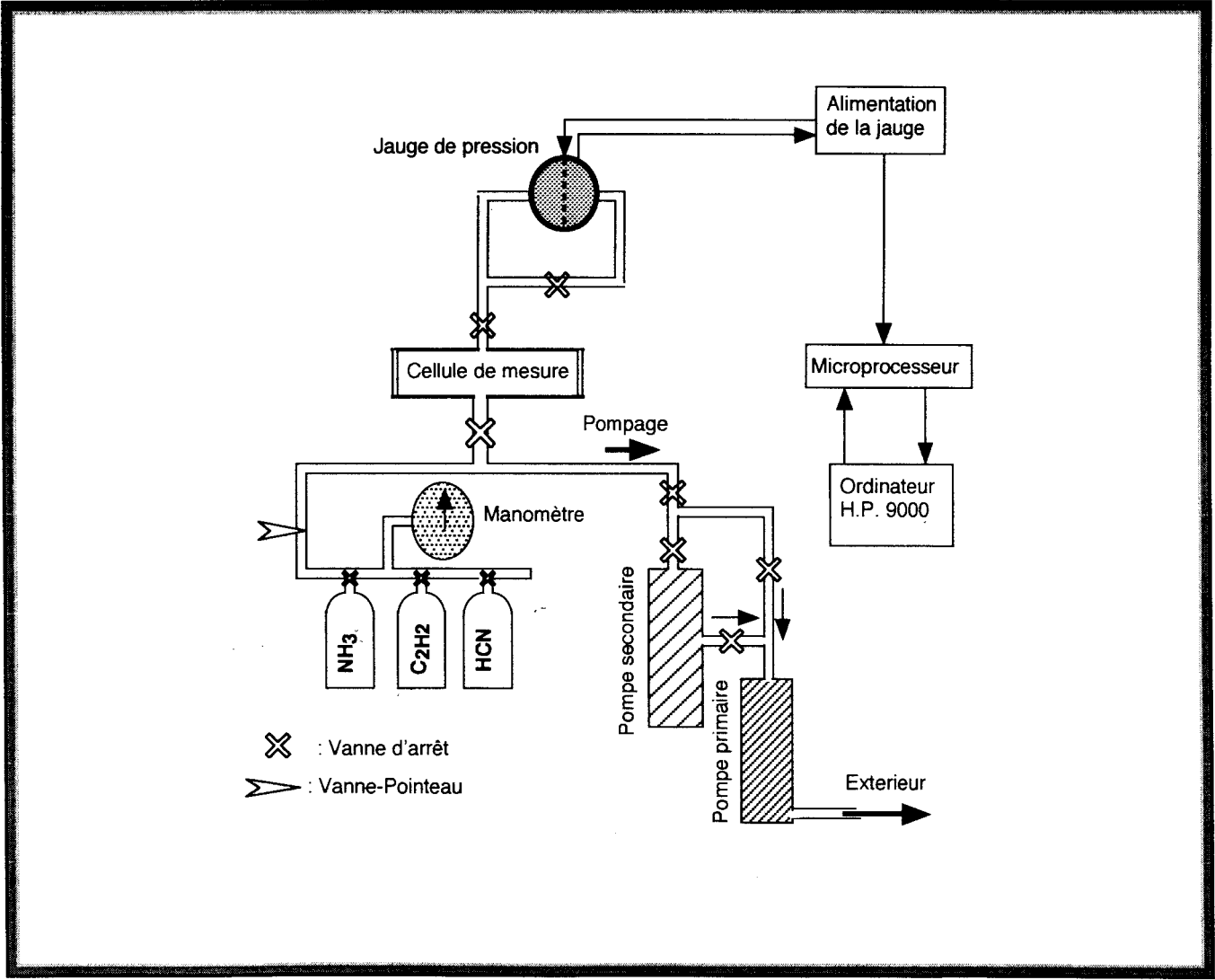
- Les cellules utilisées diffèrent selon les types de mesures envisagées. Afin d'éviter les interférences, les fenêtres des cellules, en ZnSe, sont légèrement inclinées.
- i) La cellule de référence (Figure I-1) est en verre et de 22 cm de longueur, remplie par l'échantillon à pression fixe, de telle façon que l'intensité de la raie d'absorption soit au maximum de l'ordre de 40 %. La raie détectée va jouer le rôle de référence absolue ou de discriminateur de fréquence.
 - ii) La cellule de mesure (Figures I-1 et I-2) dépend du gaz étudié et de l'intensité de la raie étudiée. Dans le cas de HCN et de C_2H_2 on a utilisé des cellules en cuivre de longueur 4,40 cm ou 50 cm.

Dans le cas de NH_3 on a par contre été obligé d'utiliser de l'acier inoxydable à cause de l'agressivité de l'ammoniac, les longueurs des cellules utilisées étaient de 4 cm ou 1 cm.

Le système de pompage comprend une pompe à diffusion d'huile "Edwards 63-135" de débit 135l/s couplée à une pompe à palette "Alcatel Cit 2010" de débit 15 m³/heure.

La mesure de pression est faite par une jauge de pression différentielle de type 'MKS - Baraton' fonctionnant entre 0 et 100 Torr. La référence du vide est inférieure à 10⁻⁵ torr. La précision annoncée par le constructeur sur la mesure est meilleure que 1%. L'alimentation de la jauge de pression possède un affichage digital et une sortie analogique qui est couplée avec le microprocesseur contrôlant l'expérience. (Figure I-7).

Figure I-7 : Dispositif de pompage et de mesure de pression.



2 - 4 - Modulation et acquisition des signaux

4 - 1 - Modulation

La technique de modulation est très utilisée en spectroscopie infrarouge. Elle permet :

- i) Une réduction du bruit par la transposition en haute fréquence des signaux d'absorption.
- ii) La démodulation du signal, en dehors de toute nécessité liée à l'amélioration du rapport signal/bruit, elle permet de présenter le signal sous une forme plus intéressante (forme vraie, dérivée première...).
- iii) L'obtention d'un signal d'erreur ou de discrimination en utilisant une modulation appropriée (modulation de la fréquence du laser...).

a- Cas des déplacements de fréquence de raie :

Dans ce cas on applique une légère modulation au courant d'injection de la diode. La modulation de fréquence résultante, à 15 kHz permet d'obtenir un signal d'erreur qui va servir à stabiliser la fréquence du laser sur la fréquence du sommet de la raie étudiée. Elle va aussi permettre, par une manipulation séparée, d'obtenir un étalonnage du discriminateur de fréquence en enregistrant le signal des franges et le signal de la raie de référence (Figure I-1).

b- Cas des élargissements de raie :

Dans ce cas de mesure on utilise deux modulations :

- i- Une modulation du trajet optique du P.F. (Chap. I, § 2-2-3) qui permet d'obtenir un signal d'erreur qui va servir à stabiliser la fréquence du laser sur celle du sommet d'un mode de résonance de la cavité.
- ii- Une modulation de l'intensité laser, grâce à un modulateur électromécanique ("Chopper" Scitec 300 CDPSI) qui module la raie de mesure et les franges de calibration à une fréquence de 1 kHz : on obtient des signaux proportionnels à l'intensité transmise à travers le gaz, ce qui permet des mesures absolues d'intensité [Lemaire 1995].

4 - 2 - Acquisition et traitement de données :

Afin d'adjoindre au spectromètre un système de contrôle et d'acquisition des données permettant l'enregistrement et le stockage des mesures, une interface analogique-numérique a été utilisée. Elle est gérée par un système à microprocesseur et commandée par un ordinateur (H.P. 9000).

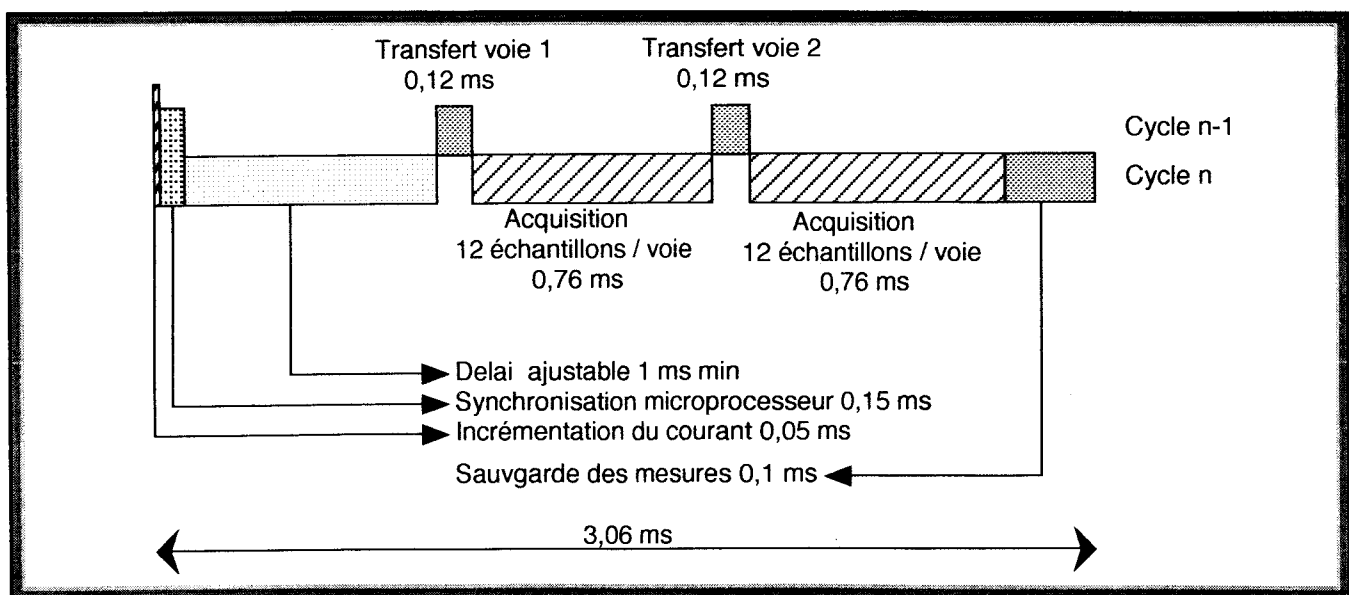
Le microprocesseur couplé à l'ordinateur peut réaliser les fonctions suivantes :

i) L'acquisition des signaux :

La séquence d'acquisition du microprocesseur s'effectue de la façon suivante :

Le microprocesseur a 3 voies et chaque voie comporte son propre convertisseur analogique numérique sur 8 bits. Pour nos mesures, on n'utilise que 2 voies à la fois. Une mesure consiste en la somme de 12 échantillons sur des mots de 16 bits en $760 \mu\text{s}$ sur les 2 voies, la vitesse maximale est de 1000 mesures/seconde. Comme le temps de lecture de l'ordinateur (1 ms) est plus grand que la durée du transfert (120 μs), une organisation temporelle des opérations est utilisée afin de limiter l'attente du microprocesseur. Elle consiste à combiner les opérations relatives à l'acquisition et à la sauvegarde des mesures de cycle avec le transfert des mesures du cycle qui le précède, comme le montre la figure (I-8).

Figure I-8 : Séquence temporelle d'un cycle d'acquisition du microprocesseur.



ii) Le pilotage en fréquence du laser :

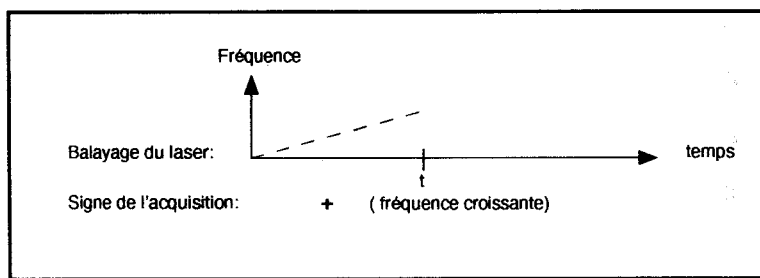
Le microprocesseur possède une voie de sortie délivrant un signal analogique en triangle. Quand le laser n'est pas stabilisé, cette sortie analogique en triangle pilote la fréquence du laser directement par l'intermédiaire de son alimentation ; l'acquisition des signaux se fait alors pas à pas. Lorsque le laser est stabilisé, le pilotage de la fréquence est réalisé par l'intermédiaire du scanner qui contrôle la longueur optique du P.F. de stabilisation ; l'acquisition des signaux dans ce cas est faite au vol.

iii) Les modes de balayage :

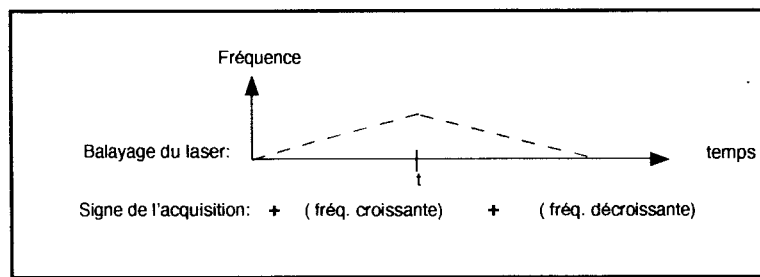
Dans les deux cas de mesure on n'utilise que 2 voies d'entrée du microprocesseur, une pour le signal d'absorption moléculaire, l'autre pour le signal de calibration en fréquence issu du P.F. de calibration.

Figure I-9 : Différents modes de balayage.

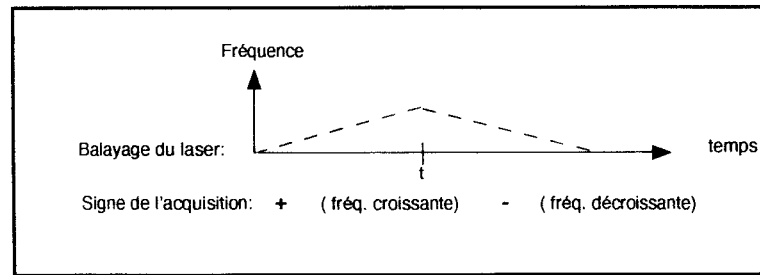
Acquisition Simple



Acquisition "Aller-retour"



Acquisition alternée



Plusieurs modes de balayages peuvent être utilisés (figure I-9). La séquence de mesure la plus courante consiste à faire un balayage aller-retour en triangle de l'intervalle de fréquence étudié. Pour l'élimination du fond continu (voir Chap. I, § 2-4-2), une sortie du microprocesseur permet de commander le scanner 2 (figure I-2) : dans ce cas on utilise un balayage alterné ce qui permet de soustraire au signal qui a traversé la cellule la contribution du rayonnement ambiant.

Malgré le choix optimum des constantes de temps de la chaîne d'amplification, on remarque en général un écart entre l'enregistrement fait en fréquence croissante et celui fait en fréquence décroissante. Ce problème est dû à des raisons multiples telles que : la non-linéarité, les effets d'hystérésis, l'inertie thermique du doigt froid du laser et l'inertie mécanique du scanner. Afin de corriger ces défauts une technique de linéarisation est utilisée [Petitprez 1991]. Cette technique consiste à mesurer l'écart en fréquence entre les deux balayages (aller et retour) en chaque sommet du spectre des franges dont l'interfrange est connu avec précision. Ensuite, un ajustement des abscisses des sommets des franges est réalisé à l'aide d'un polynôme d'ordre 3 en utilisant une méthode de moindres carrés : ceci permet de recalculer par interpolation l'ensemble du spectre avec un pas en fréquence constant.

4 - 3 - Mise en œuvre

Dans le cas des mesures des largeurs de raie, la séquence de mesure se déroule en trois étapes :

- Une mesure de l'intensité transmise I_t à travers la cellule pour différentes pressions du gaz étudié
- Deux mesures de l'intensité transmise à travers la cellule vide I_0 , avant et après la séquence de mesure avec la cellule contenant le gaz. Ceci permet de vérifier la stabilité de la transmission au cours de la série de mesure.

Tous les enregistrements se font avec deux balayages aller-retour. Au cours du premier balayage la lame du scanner Sn_2 (figure I-2) ne dévie pas le faisceau. Par contre au cours du deuxième balayage la lame du même scanner Sn_2 est inclinée d'un angle de l'ordre de 10° de telle manière que le faisceau n'est plus focalisé sur le détecteur. La différence des signaux issus des deux balayages permet donc d'éliminer la contribution du rayonnement ambiant au signal détecté. Le problème de la variation éventuelle en fréquence de la ligne de base est pris en compte en faisant le rapport I_t / I_0 de l'intensité transmise avec et sans gaz.

Pour chaque mesure de l'intensité transmise à pression fixe, on calcule la largeur γ de la raie, le tracé de la courbe $\gamma = f(P)$ nous permet de déduire le coefficient d'élargissement de la raie induit par pression.

Dans le chapitre III, nous détaillerons la séquence de mesure des déplacements de fréquence. Et nous décrirons comment le microprocesseur a été utilisé pour mettre au point une technique originale qui permettra de mesurer directement les déplacements induits par pression en fonction de la pression du gaz.

I - 3 - Stabilisation de fréquence de la diode laser

Dans les études spectroscopiques à haute résolution une bonne qualité de l'émission laser ainsi qu'une bonne reproductibilité des balayages sont nécessaires. Les diodes laser utilisées dans ce travail ont une stabilité insuffisante à laquelle il a donc été nécessaire de remédier.

3 - 1 - Principales causes des instabilités de fréquence et solutions proposées

♦ Les trois causes qui dégradent l'émission laser sont principalement :

- Le retour sur la diode par réflexion d'une partie du rayonnement émis, ce qui entraîne des fluctuations de puissance [Avetisov et al. 1993].
- Les perturbations de l'électronique de l'asservissement de la température de la diode, par l'environnement électromagnétique du laboratoire, ce qui entraîne des dérives pouvant atteindre 10 à 30 MHz par heure [Steinberg 1979] Ces perturbations affectent surtout les enregistrements lors de longues acquisitions.
- Les chocs du piston du système de refroidissement des diodes. Ces chocs répétés à très basse fréquence (fréquence du piston de 3 Hz) entraînent des excursions de fréquence de la diode [Mélandrone et al. 1985]. Ainsi la demi-largeur instantanée à mi-hauteur de l'émission, mesurée de l'ordre de 54 kHz [Hinkley et Freed 1969] peut atteindre quelques dizaines de MHz. Donc de manière générale, on peut dire que ces phénomènes élargissent les signaux lors des acquisitions de spectres.

♦ Pour faire face à ce problème plusieurs solutions ont été proposées :

- Afin d'éliminer les réflexions du rayonnement sur la diode, la fenêtre de sortie de la tête froide a été inclinée. De plus un réglage optimum de l'optique du spectromètre s'impose.
- La durée de nos enregistrements étant inférieure à 5 mn, les perturbations dues à l'électronique de l'asservissement de la température de la diode n'affectent pas nos acquisitions.
- Restent alors les instabilités dues aux chocs du piston ; face à ce problème différentes solutions ont été proposées :

Une technique d'enregistrement développée par Sams et Fried [1987] permet de contourner le problème en détectant les chocs du piston par un microphone et en ne procédant à l'enregistrement que pendant la phase silencieuse (40 ms) de chaque cycle (300 ms). Plus tard une amélioration de l'isolation mécanique du système de refroidissement a été apportée : elle consiste à fixer le support

de la diode directement sur le banc optique [Anslem et al. 1993] ; pour éviter le transfert des vibrations, deux ressorts couplés par une masse assurent le contact thermique.

D'autre part, l'utilisation des diodes refroidies dans un cryostat à azote liquide (I-2-1-3-C) permet d'éliminer le bruit basse fréquence du piston [Werle et al. 1989]. C'est le dispositif utilisé dans notre travail concernant NH_3 .

Ces améliorations liées au système de refroidissement sont couplées à une autre solution afin d'améliorer la qualité des enregistrements. Cette solution est la stabilisation en fréquence de l'émission de la diode. Elle consiste à comparer la fréquence de l'émission de la diode avec celle d'une référence. La différence entre les deux fréquences est convertie en signal électrique appelé signal d'erreur qui est injecté dans l'alimentation laser.

Deux types de cavités optiques ont été utilisés afin de verrouiller la fréquence de la diode sur un de leur mode de résonance

i) Un interféromètre de Michelson associé à une modulation de la différence de marche a été utilisé par Valentin et al. [1987].

ii) Plusieurs auteurs [Colombe et Pine 1979, Wieman et Gilbert 1982, Reich et al. 1986 et Nicolas et Mantz 1989] ont utilisé une cavité Pérot-Fabry, le signal d'erreur étant obtenu également à l'aide d'une modulation de fréquence du laser. Schuman et Mantz [1993] et simultanément dans notre laboratoire, Raynaud [1992] et Lemaire[1993] ont modifié la technique en préférant moduler la longueur optique de la cavité.

Cette méthode de stabilisation a été élargie à une stabilisation sur le sommet d'une raie moléculaire [Raynaud et al. 1994].

3 – 2 Principe de la stabilisation :

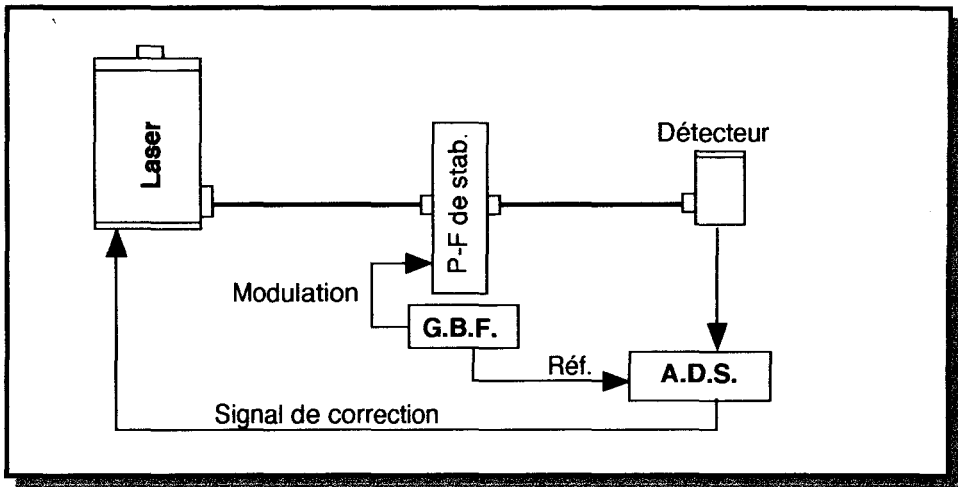
2 - 1- Boucle d'asservissement

La boucle d'asservissement permet de stabiliser la fréquence d'émission du laser sur le sommet d'un pic de transmission de la cavité Pérot-Fabry (P.F.) grâce à une méthode dite de blocage en dérivée première. La même méthode de stabilisation peut être utilisée en utilisant cette fois le sommet d'une raie d'absorption et en modulant la fréquence de l'émission laser afin d'obtenir le

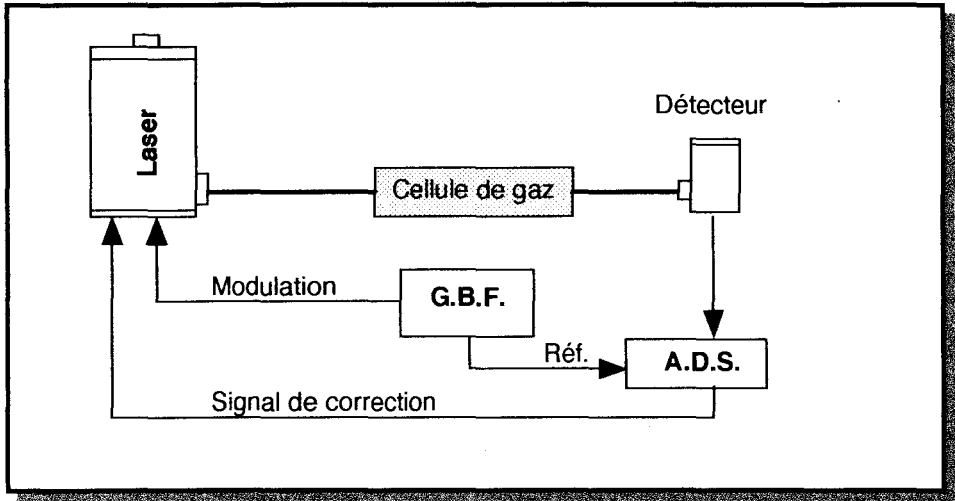
signal de correction. Cette méthode qui sera détaillée lors de l'étude des déplacements de fréquence induits par pression, repose en fait sur le même principe. (figure -10).

Figure I-10 : Dispositifs de la boucle de stabilisation.

a- Sur le sommet d'un pic de transmission du P-F



b- Sur le sommet d'une raie d'absorption



En effet, Ikegami et al. [1995] ont montré qu’au voisinage du sommet d’un mode de résonance du P.F., la dérivée de la fonction de transmission $T(\nu)$ par rapport à la fréquence ν s’écrit au voisinage du pic de transmission de fréquence ν_m :

$$\frac{dT(\nu)}{d\nu} = - \frac{8(\nu - \nu_m)}{(\Delta\nu' / F)} \cdot T_{\max} \quad (I-3)$$

où $T_{\max}$ est le maximum de transmission, $\Delta\nu'$ est l’intervalle spectral libre, F est la finesse des modes de résonance du P.F. ; $\Delta\nu = \frac{\Delta\nu'}{F}$ est en fait la largeur du mode de résonance.

$\frac{dT}{d\nu}$ est une fonction linéaire de l’écart en fréquence $(\nu - \nu_m)$ sur un domaine de largeur sensiblement égal à $\Delta\nu$; elle est nulle quand ν est égal à ν_m . Donc le signal fourni par la cavité résonante est bien adapté pour être utilisé comme signal de correction dans la boucle d’asservissement de la fréquence du laser.

En pratique lorsque la fréquence ν_o de la diode présente un écart $(\nu_o - \nu_m)$ par rapport à celle du mode de résonance, l’amplificateur à détection synchrone fournit une tension ΔV proportionnelle au déplacement de la fréquence. Cette tension appelée tension d’erreur est alors convertie en courant qui est injecté dans le module d’alimentation de la diode afin de réduire l’écart en fréquence $(\nu_o - \nu_m)$ et donc bloquer la fréquence du laser à celle du mode de résonance.

2 - 2 - Caractérisation de la stabilisation

Pour les diodes refroidies grâce au système à cryogénérateur des expériences de caractérisation de la stabilité, réalisées dans notre laboratoire [Lemaire et al. 1993], et ont montré que le bruit basse fréquence, typiquement inférieur à 400 Hz est largement corrigé grâce à cette méthode de stabilisation en fréquence du laser (Figure I – 11).

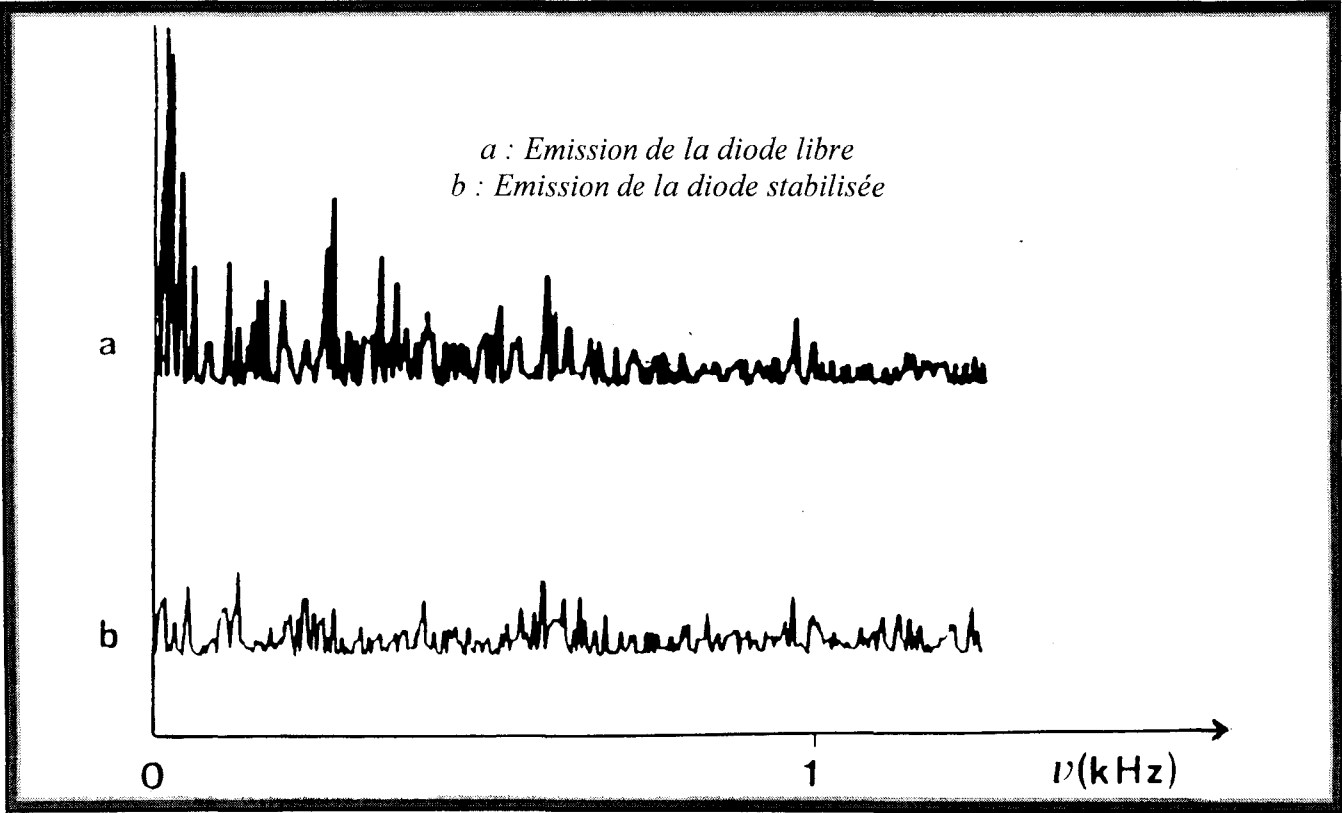
Par ailleurs, grâce à une technique de battement hétérodyne la largeur spectrale de l’émission d’une diode stabilisée a été mesurée, elle vaut 12 MHz, alors que les dérives de fréquence du laser non stabilisé ont été estimées à plus 30 MHz pour une durée de 20 secondes (durée d’enregistrement de l’analyseur de spectre). Il faut signaler ici que ces valeurs varient d’une diode à l’autre et d’un mode à l’autre.

Dans le cas des diodes refroidies à l'azote liquide le bruit du piston n'affecte plus l'émission laser. Les résultats obtenus avec ce type de diode sont bien meilleurs et nous n'avons pas jugé nécessaire de caractériser leur pureté spectrale. Cette caractérisation est réalisée en utilisant un battement hétérodyne entre la diode et un laser CO₂, elle demande beaucoup de temps et nécessite une attention particulière aux réglages optiques (risque d'endommager les détecteurs).

2 - 3 - Détermination des paramètres de la boucle de stabilisation

Deux paramètres importants caractérisent la boucle de stabilisation ce sont: le gain de boucle ouverte G et sa constante de temps τ . Lemaire et al. [1993] ont déjà étudié la boucle de stabilisation à l'aide de la théorie des asservissements linéaires. Babay [1997] a étudié le spectre résultant de la stabilisation. Mais la difficulté était d'estimer les paramètres de cette boucle. Pour répondre à ce problème, une estimation de ces paramètres, obtenue de façon rapide et fiable, s'est révélée nécessaire pour nos expériences de mesure des déplacements de fréquence de raie induits par pression : nous avons donc développé une méthode basée sur l'étude du régime transitoire de la boucle d'asservissement.

Figure I-11 : Transformée de Fourier du bruit observée en discriminant sur le flanc d'une raie



3 – 3 – Etude de la réponse transitoire de la boucle d'asservissement :

3 - 1 - Equation de la boucle :

On se place dans le cas de la stabilisation sur le pic de resonance du pérot-Fabry dont la longueur optique est modulée (figure I-6).

En l'absence de perturbation, la fréquence du laser serait ν_0 . Sa fréquence réelle $\nu(t)$ dépend en réalité:

- de ses fluctuations naturelles de fréquence, notées $x(t)$ et dont la valeur temporelle moyenne est nulle ($\langle x(t) \rangle = 0$).
- du signal de correction dû à la boucle de stabilisation; soit $c(t)$ la modification de fréquence due à la correction.

Il vient donc :

$$\nu(t) = \nu_0 + x(t) + c(t) \quad (I-4)$$

Le signal de correction $c(t)$ maintient le laser à la fréquence de consigne ν_{so} qui est celle du pic de résonance de la cavité de référence (Pérot-Fabry). En fait la fréquence réelle de ce pic de résonance est :

$$\nu'_{so}(t) = \nu_{so} + m_0 \cos(\omega_0 t) \quad (I-5)$$

si on tient compte de la modulation de la longueur optique de la cavité à la pulsation ω_0 , m_0 est l'amplitude de modulation de la fréquence de résonance du P-F. On en déduit que l'écart $y(t)$ entre la fréquence du laser $\nu(t)$ et la fréquence de consigne ν_{so} s'écrit :

$$y(t) = \nu(t) - \nu_{so} = \nu_0 - \nu_{so} + x(t) + c(t) \quad (I-6)$$

On peut remarquer que dans le cas où la modulation nécessaire à l'obtention du signal d'erreur est appliquée à la fréquence du laser, on obtient la même expression de $y(t)$ à condition d'y inclure l'effet de la modulation de fréquence du laser.

Si on fait l'approximation que la courbe de transmission du Pérot-Fabry a la forme d'une Lorentzienne, le signal transmis à travers la cavité sera :

$$I(t) = \frac{I_o}{1 + \left(\frac{\nu(t) - \nu_{so}}{\Delta \nu} \right)^2} \quad (\text{I-7})$$

à condition que les fluctuations de fréquence de $\nu(t)$ aient un rythme lent et une amplitude faible à l'échelle de $\Delta \nu$, $\Delta \nu$ étant la demi largeur à mi-hauteur du mode de la cavité. I_o est la puissance maximale transmise. Le signal de démodulation à la fréquence ω_o s'écrit :

$$d(t) = \frac{m_o I_o}{(\Delta \nu)^2} \left[\nu_o - \nu_{so} + x(t) + c(t) \right] \cos \varphi \quad (\text{I-8})$$

où φ est la phase de la détection synchrone qu'il faut choisir nulle pour avoir un signal maximum. En introduisant le facteur de conversion tension/courant α de l'alimentation laser, le gain g de la détection synchrone et sa réponse impulsionnelle normalisée $h(t)$, donc telle que $\int_0^\infty h(t) dt = 1$, on peut écrire le signal de correction sous forme d'un produit de convolution :

$$c(t) = g \alpha h(t) \otimes d(t) \quad (\text{I-9})$$

et donc :

$$y(t) = \nu_o - \nu_{so} + x(t) - G h(t) \otimes y(t) \quad (\text{I-10})$$

où $G = g \alpha \frac{m_o I_o}{(\Delta \nu)^2}$ est le gain de la boucle ouverte.

- L'équation (I-10), très difficile à résoudre dans le cas général, est typique d'un système à contre réaction. Elle s'interprète de façon simple si la détection synchrone et l'alimentation laser ont toutes les deux une bande passante infinie, c'est à dire une réponse très rapide à l'échelle de temps des fluctuations de fréquence $x(t)$. Dans ces conditions la réponse impulsionnelle se réduit à une impulsion de Dirac $\{h(t) \approx \delta(t)\}$ et l'équation (I-10) devient :

$$y(t) = \frac{\nu_o - \nu_{so} + x(t)}{1 + G} \quad (\text{I-11})$$

L'écart $y(t) = v(t) - v_{so}$ entre la fréquence instantanée $v(t)$ et celle v_{so} de la consigne est réduit d'un facteur de l'ordre du gain de boucle ouverte G par rapport à ce qu'on observerait en l'absence de boucle d'asservissement; les fluctuations de fréquence $x(t)$ sont également réduites du même facteur. Puisque G est fini, il faudra donc que le signal d'erreur $c(t)$ soit nul (ou très faible) pour éviter un écart résiduel systématique. Notons qu'il devrait être possible de réduire cet écart en plaçant un filtre intégrateur à la sortie de la détection synchrone.

On peut tenir compte facilement des bandes passantes réelles de la détection synchrone v_1 et de l'alimentation laser v_2 . Si on les modélise par des systèmes du premier ordre de bande passante respective v_1 et v_2 , on peut montrer par une technique de transformation de Laplace, que la solution de l'équation restera stable si :

$$4 G v_1 < v_2 \quad (I-12)$$

c'est à dire que la boucle d'asservissement n'entrera pas en oscillation si la bande passante v_2 de l'alimentation laser est suffisante compte tenu du réglage du gain de boucle G et de la constante de temps $\tau_1 = \frac{1}{2\pi v_1}$ de la détection synchrone.

Ce modèle très simple permet de comprendre les comportements limites du système d'asservissement mais le point important d'une expérience reste la possibilité de s'assurer que les conditions optimales d'asservissement sont atteintes : une telle vérification ne peut raisonnablement se faire que de façon expérimentale, d'autant que le gain de boucle G est une quantité dont l'évaluation est très difficile, puisqu'elle dépend de la puissance laser, de la largeur du mode de la cavité de référence, des performances du détecteur infrarouge ou de la diode laser, ...

Pour contourner ces difficultés et pouvoir cependant vérifier le bon réglage de la boucle d'asservissement, nous avons mis au point un protocole expérimental basé sur l'observation du régime transitoire de la boucle.

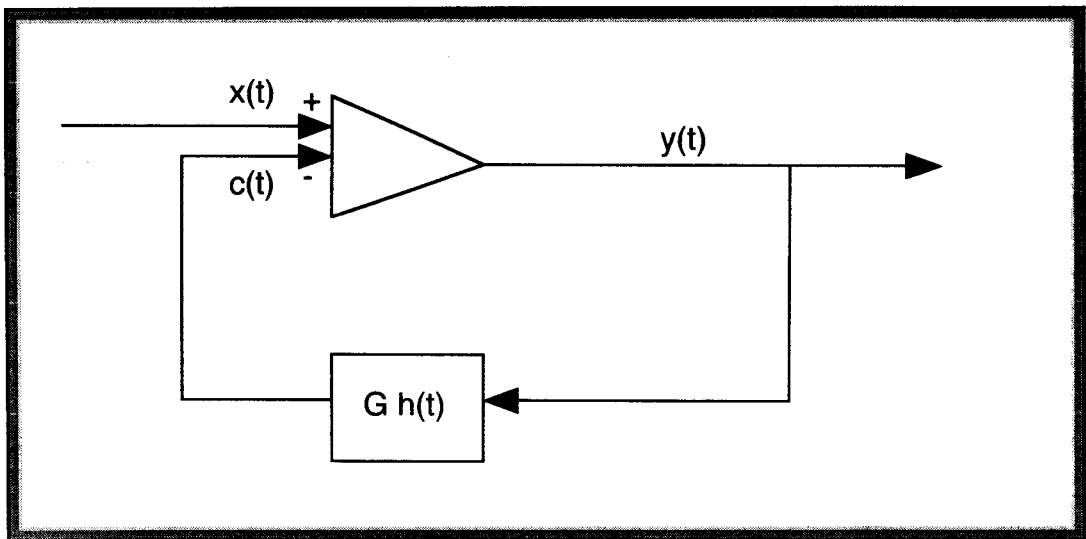
3 - 2 - Réponse transitoire de la boucle d'asservissement fermée

La réponse transitoire a été étudiée expérimentalement en appliquant à l'entrée de l'alimentation laser un échelon de tension, qui se traduit au niveau du laser par un échelon de fréquence $x(t)$, et en analysant la réponse en fréquence $y(t)$ du laser asservi. L'équation (I-10) de la boucle fermée peut être mise sous une forme plus compacte si $\nu_0 = \nu_{so}$: (la fréquence moyenne du laser libre ν_0 est alors égale à celle de la consigne ν_{so})

$$y(t) = x(t) - G h(t) \otimes y(t) \quad (I-13)$$

{on retrouve l'équation habituelle d'un système avec rétroaction (figure I-12)}.

Figure I-12 : Stabilisation du laser: Schéma de principe de la boucle fermée.



Dans les conditions expérimentales d'analyse transitoire de la boucle, la condition (I-12) est telle qu'on peut négliger la constante du temps de l'alimentation laser, de sorte que $h(t)$ se réduit à la seule réponse impulsionnelle de la détection synchrone. Dans l'hypothèse d'une réponse du 1^{er} ordre, elle s'écrit :

$$h(t) = \frac{1}{\tau_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (I-14)$$

où $\tau_1 = \frac{1}{2\pi\nu_1}$ est la constante de temps de la détection synchrone.

L'équation (I-13) se résout facilement par une technique de transformée de Laplace, ce qui permet d'écrire la réponse $y(t)$ en fonction du signal d'entrée $x(t)$ sous la forme :

$$y(t) = k_f(t) \otimes x(t) \quad (\text{I-15})$$

où $k_f(t)$ est la réponse impulsionnelle de la boucle fermée. Après calcul on obtient :

$$k_f(t) = \delta(t) - \frac{G}{\tau_1} \exp\left(-\frac{1+G}{\tau_1} t\right) \quad (\text{I-16})$$

qu'on peut écrire de façon approchée dans le cas d'un gain de boucle important ($G \gg 1$) :

$$k_f(t) \approx \delta(t) - \frac{G}{\tau_1} \exp\left(-\frac{G}{\tau_1} t\right) \quad (\text{I-17})$$

Le gain de boucle fermée correspondant est la transformée de Fourier de $k_f(t)$, soit :

$$k_f(\omega) = \frac{\frac{i\omega\tau_1}{1+G} + \frac{1}{1+G}}{\frac{i\omega\tau_1}{1+G} + 1} \quad (\text{I-18})$$

qu'on peut écrire dans le cas ($G \gg 1$) :

$$k_f(\omega) \approx \frac{i\omega\frac{\tau_1}{G}}{i\omega\frac{\tau_1}{G} + 1} \quad (\text{I-19})$$

Dans la limite $G \gg 1$, on reconnaît les propriétés d'un filtre passe-haut dont la fréquence de coupure est donnée par : $\frac{G}{\tau_1}$. L'allure de $k_f(\omega)$ reproduite sur la figure (I-13) montre que :

les amplitudes des fluctuations lentes de la fréquence du laser sont atténuées d'un facteur $\frac{1}{1+G}$. Par contre les amplitudes des fluctuations rapides qui se produisent à une échelle de temps caractéristique inférieure à $\frac{\tau_1}{G}$ ne sont pas corrigées.

Figure I-13 : Allure du gain de boucle fermée (en coordonnées logarithmiques).

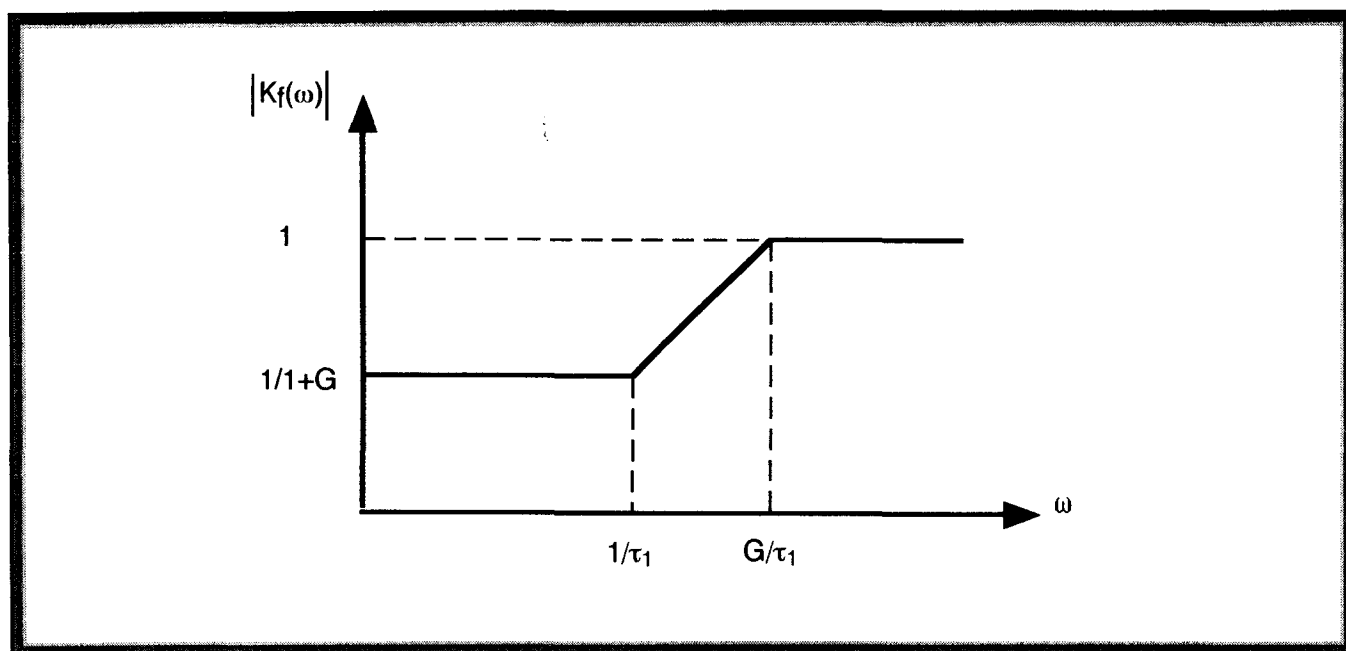
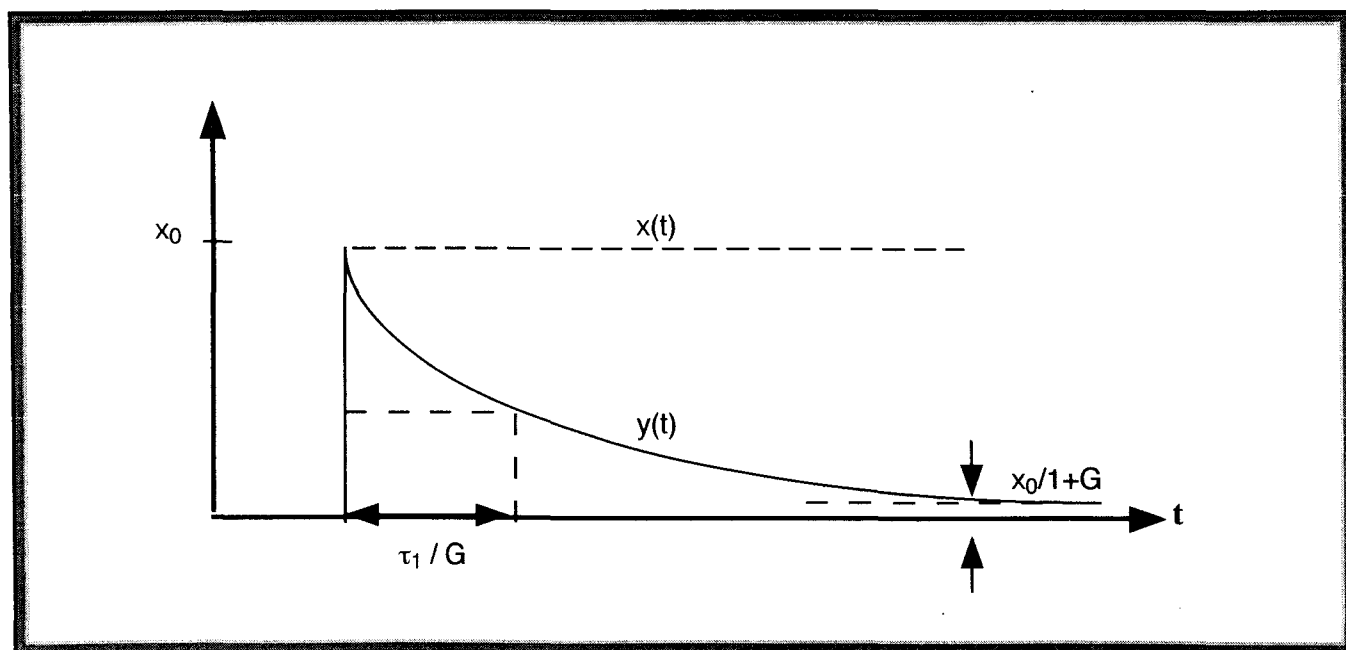


Figure I-14 : Allure de la réponse transitoire $y(t)$ de la boucle fermée à un échelon de fréquence $x(t)$.



Si on applique un échelon de fréquence $x(t) = x_0 U(t)$ à l'entrée de la boucle fermée, il est facile de calculer la réponse transitoire de l'écart de fréquence $y(t)$ du laser :

$$y(t) = k_f(t) \otimes x_0 U(t) \quad (I-20)$$

et d'en déduire le signal de correction $c(t)$ qui est égal à : $c(t) = y(t) - x(t)$. Son allure représentée sur la figure (I-14) en montre bien les caractéristiques :

- A l'instant $t = 0$, $y(t) = x_0$: la modification appliquée est tellement rapide que la boucle d'asservissement n'a pas le temps d'agir, de sorte que la fréquence du laser suit celle de la perturbation.
- Pour les instants ultérieurs, la boucle ramène la fréquence du laser vers sa valeur de consigne, mais avec une constante de temps $\frac{\tau_1}{G}$, c'est à dire beaucoup plus faible que celle de la détection synchrone.
- A long terme, il reste un écart résiduel non nul, proportionnel à $\frac{1}{1+G}$ comme on l'a déjà indiqué.

Connaissant la constante de temps τ_1 de la détection synchrone une telle expérience permet donc, par simple examen de l'évolution de $y(t)$, une mesure directe du gain G de la boucle ouverte.

3 - 3 - Réponse transitoire de la boucle d'asservissement ouverte :

Afin de vérifier la cohérence des observations, il a été intéressant d'étudier la réponse du système d'asservissement en boucle ouverte (fig. I-15) la fréquence du laser n'est pas corrigée et l'équation (I-13) se réduit alors à :

$$y(t) = x(t) \quad (I-21)$$

Le signal de correction $c(t)$, qui n'est pas réintroduit dans l'alimentation du laser est simplement :

$$c(t) = G h(t) \otimes x(t) \quad (I-22)$$

Si on applique un échelon de fréquence $x(t) = x_0 U(t)$ à l'entrée du système, le signal de correction $c(t)$ est une exponentielle de constante de temps τ_1 et d'amplitude $G x_0$. (figure I-16).

L'étude en boucle ouverte permet donc de contrôler la valeur de la constante de temps τ_1 de la détection synchrone, et de déduire le gain G de la boucle ouverte de la valeur de l'échelon de fréquence x_0 appliqué.

Figure I-15 : Stabilisation du laser: Schéma de principe de boucle ouverte.

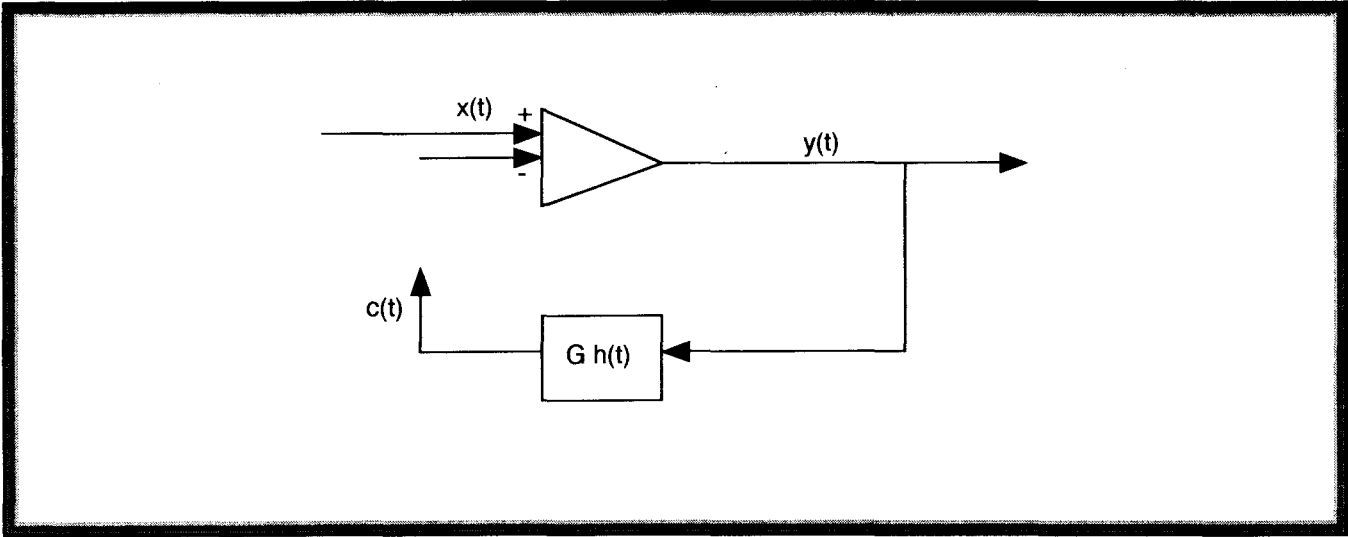
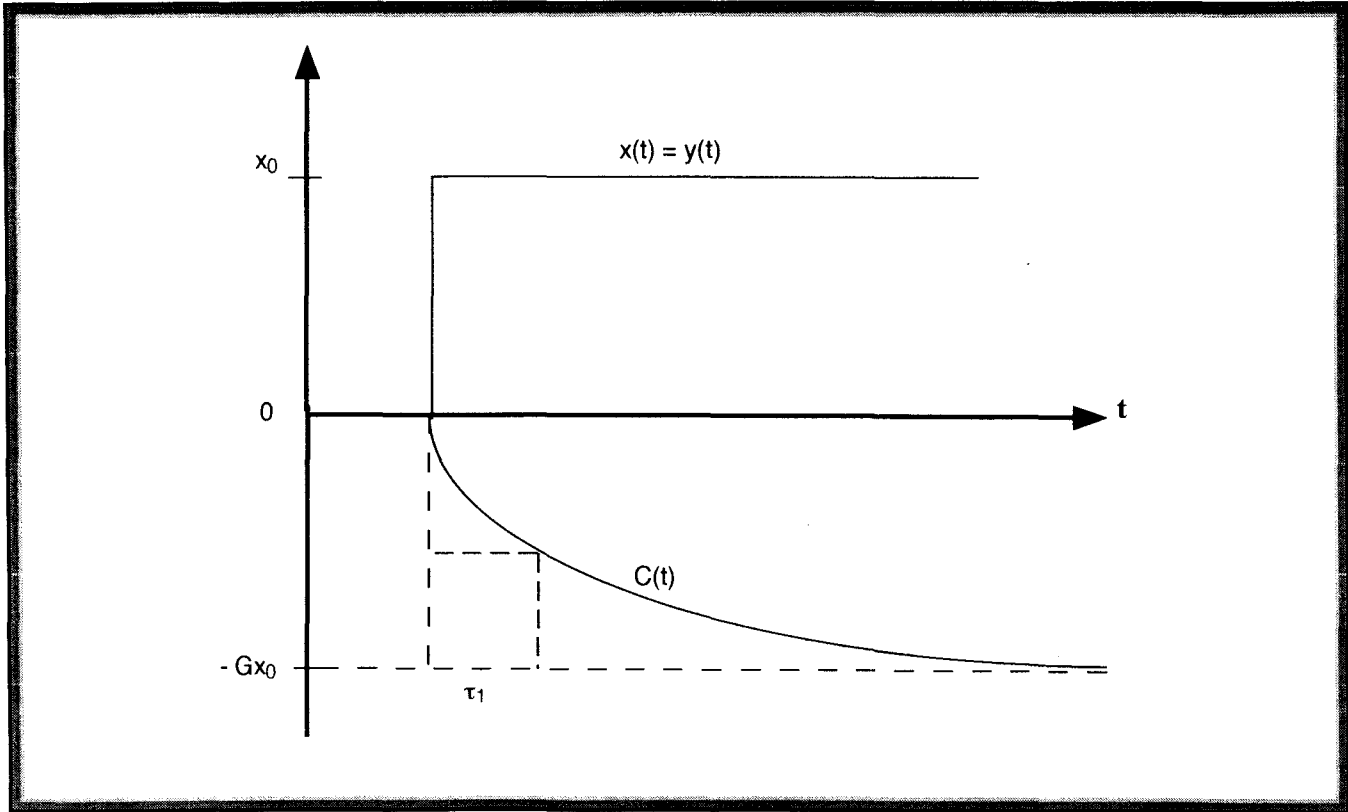


Figure I-16 : Réponse transitoire du signal de correction $c(t)$ en boucle ouverte à un échelon de fréquence $x(t)$.



3 –4 Etude expérimentale de la boucle d'asservissement du laser :

L'intérêt d'une analyse des performances de la boucle d'asservissement par une technique de régime transitoire est qu'il n'est pas nécessaire de connaître en détails les performances exactes de tous les composants qui interviennent dans le montage puisqu'on visualise directement la performance globale du système. Afin d'être complet, il est cependant intéressant de préciser les conditions de l'expérience : les tests présentés ont été effectués sur la diode de référence : 6316-11 refroidie à la température de l'azote liquide, l'expérience consistant à asservir la fréquence du laser sur le pic d'absorption de la raie sP ($J=2, K=1$) de NH_3 à 891 cm^{-1} , la pression du gaz est de 1 Torr ce qui nous donne une largeur de la raie de l'ordre de 35 MHz. La cellule utilisée est de 4 cm de longueur.

4 - 1 - Caractérisation de la boucle d'asservissement :

Dans un premier temps, nous avons étudié la réponse de la diode laser et de l'alimentation laser à une modulation. Le montage utilisé est celui de la figure (I-17) :

- soit on applique une tension externe de modulation en triangle à l'alimentation laser
- soit on utilise la modulation interne en triangle du courant de la diode.

L'excursion correspondante de la fréquence du laser est alors étalonnée grâce à l'observation des franges du Pérot-Fébré. Les résultats obtenus pour la diode de référence 6316-11 sont respectivement :

- Modulation externe : 3360 MHz/V
- Modulation interne : 420 MHz/mA

En appliquant une modulation sinusoïdale dont on a augmenté progressivement la fréquence, on a vérifié que la bande passante de modulation de l'ensemble alimentation-diode laser est de l'ordre de $\nu_2 = 30 \text{ kHz}$.

Le montage de la boucle d'asservissement est présenté sur la figure (I-18). Dans le montage, le laser est modulé en fréquence à 15 kHz à l'aide du générateur GBF₁ qui pilote également la détection synchrone ADS. Cet ensemble « laser modulé en fréquence, cellule de gaz, détection synchrone » constitue donc un discriminateur de fréquence dont la réponse est linéaire dans un domaine de 10 à

20 MHz autour du pic d'absorption de la raie considérée. Le signal de sortie de l'ADS est donc le signal d'erreur de la boucle. L'interrupteur K de la figure (I-18) permet de passer de la position

Figure I-17 : Détermination des taux de conversion de la diode.

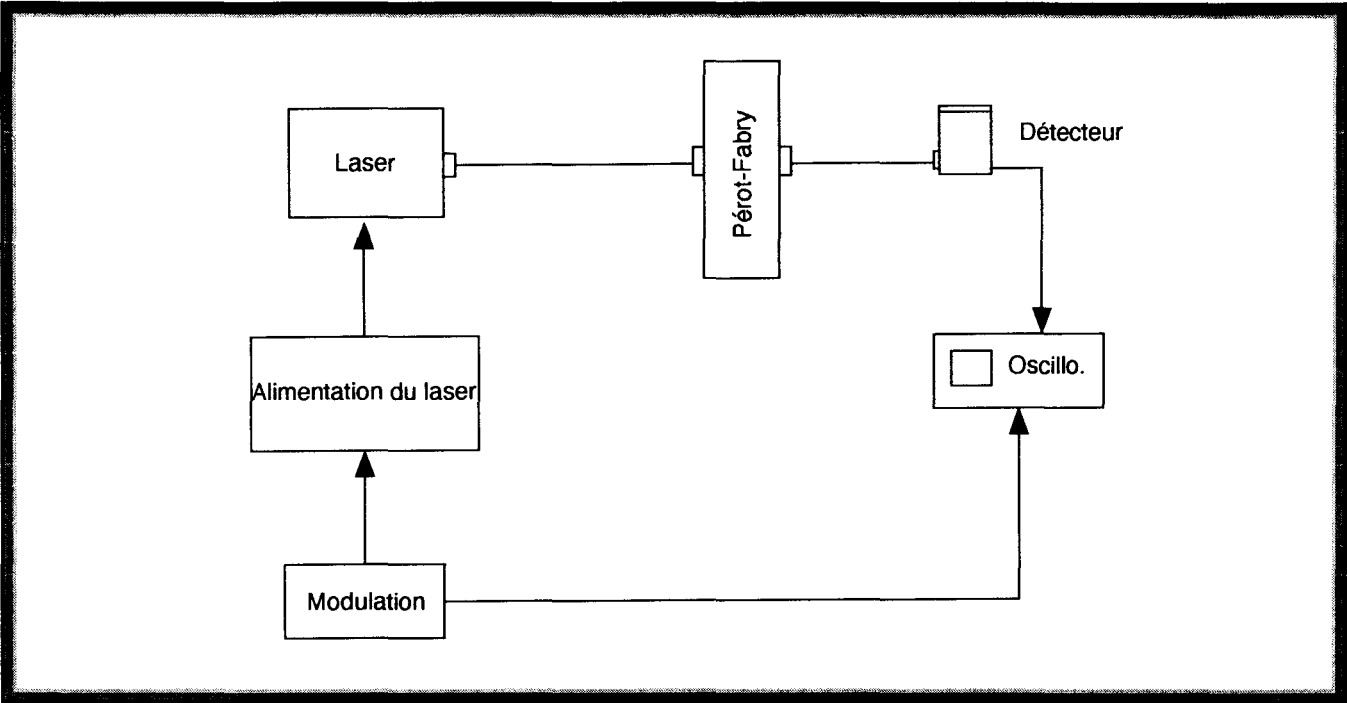
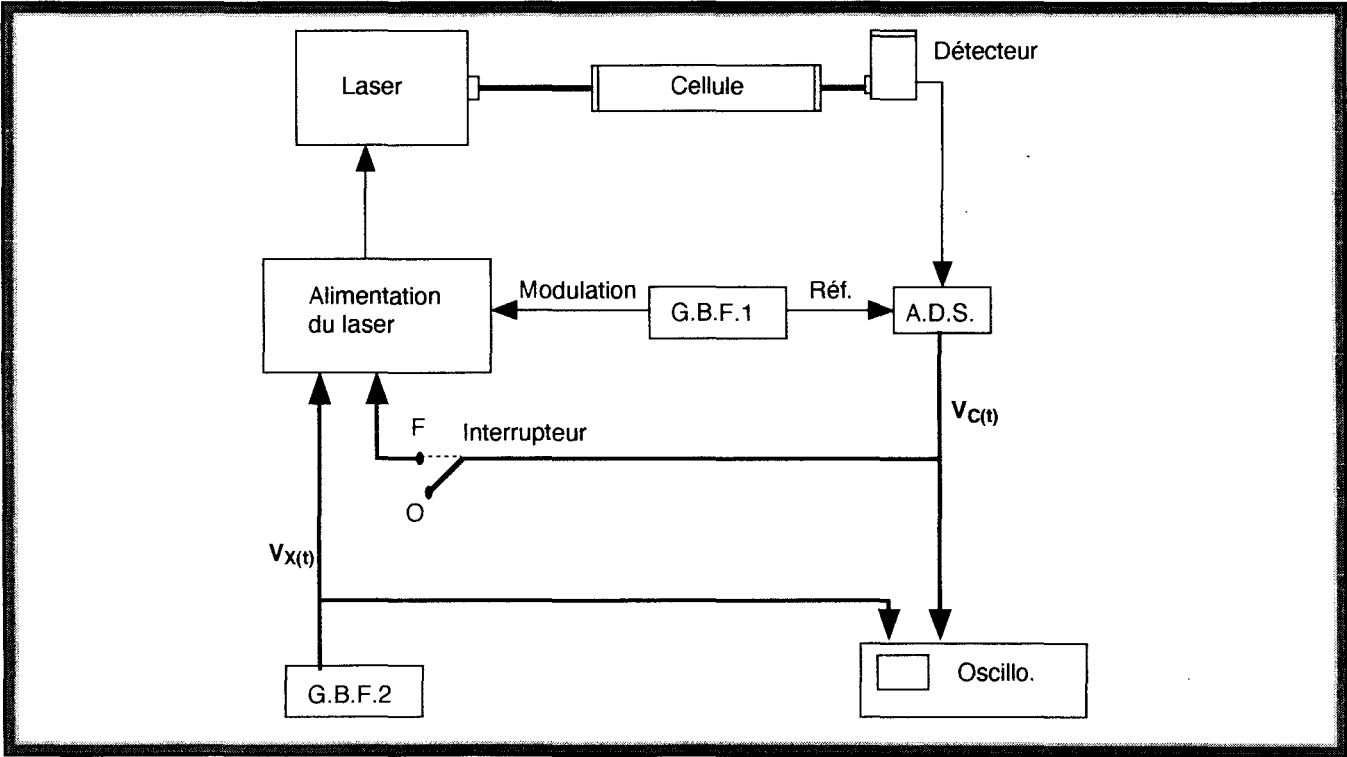


Figure I-18 : Caractérisation de la boucle d'asservissement.



boucle ouverte (O) à la position boucle fermée (F). Un deuxième générateur GBF₂ permet d'injecter des perturbations $x(t)$ dans la boucle: leurs conséquences sont analysées en visualisant simultanément sur l'oscilloscope le signal de correction $V_c(t)$ et le signal $V_x(t)$ lié à la perturbation $x(t)$.

Il est intéressant à ce stade de souligner l'intérêt du montage :

- Dans le cas de la boucle fermée les fluctuations de fréquence du laser sont données par l'équation (I-13)

$$y(t) = x(t) + c(t)$$

c'est à dire que les tensions $V_x(t)$ et $V_c(t)$ permettent de comparer directement les variations de fréquence associées $x(t)$ et $c(t)$, et donc l'analyse des performances de la boucle fermée. On note en particulier que si le fonctionnement de la boucle est idéal, ce qui est pratiquement réalisé pour des perturbations lentes, $y(t) = 0$, d'où $V_x(t) = -V_c(t)$: la correction appliquée est au signe près égale à la perturbation.

- Dans le cas de la boucle ouverte, la correction $c(t)$ s'écrit :

$$c(t) = G h(t) \otimes x(t).$$

La comparaison donc des tensions $V_x(t)$ et $V_c(t)$ permet donc une analyse directe des performances de la boucle ouverte.

A titre d'exemple, on peut illustrer la mise en œuvre de cette technique sur un cas particulier. Le générateur GBF₁ applique une modulation de fréquence de 15 kHz et de $10 \text{ mV}_{\text{cac}}$ d'amplitude.

- Dans un premier temps le générateur GBF₂ envoie un signal sinusoïdal $x(t)$ de fréquence de l'ordre de 40 Hz et d'amplitude $10 \text{ mV}_{\text{cac}}$ soit une excursion en fréquence de 33,6 MHz.

En boucle ouverte en comparant $V_x(t)$ à la tension de sortie correspondante à $V_c(t)$, on déduit le gain en boucle ouverte: $G = 40$.

- Dans un deuxième temps, le générateur GBF₂ envoie un signal carré $x(t)$, on s'intéresse dans ce cas à la constante du temps de la boucle.

- En boucle ouverte la constante est : $\tau_{\text{boucle ouverte}} = 45 \text{ ms}$
- En boucle fermée la constante de temps observée est : $\tau_{\text{boucle fermée}} = 1 \text{ ms.}$

Ce résultat montre bien ce qui a été déjà expliqué, à savoir :

$$\tau_{\text{boucle ouverte}} \approx G \tau_{\text{boucle fermée}}$$

Il démontre également la compatibilité des deux méthodes pour mesurer le gain G .

Nous avons vérifié que les résultats obtenus, notamment sur le gain de boucle ouverte G , sont compatibles avec ceux qu'on peut déduire d'une analyse détaillée de chacun des composants du système : tension de sortie du détecteur infrarouge, amplitude de modulation de fréquence, gain de l'A.D.S., largeur de la raie...(Lemaire, 1995). Mais, il faut rappeler le caractère long, fastidieux et finalement peu précis de cette méthode, et souligner à nouveau l'intérêt de l'étude en régime transitoire que nous avons présentée.

4 - 2 - Obtention de bonnes conditions de stabilisation:

Le montage de la figure (I-18) permet également de vérifier rapidement les bonnes conditions de stabilisation du laser. En particulier, il est important de pouvoir utiliser des gains de boucle G assez grands, mais sans induire d'oscillations de la boucle. Cette condition est en effet nécessaire pour contrôler avec précision la fréquence moyenne du laser, puisque le gain de boucle G est le facteur dont est réduit l'écart entre la fréquence ν_0 qu'aurait le laser libre et la fréquence de la consigne ν_{so} . Donc pour différents réglages de paramètres, on mesure le gain G et la constante de temps effective τ_{eff} en boucle ouverte. Ensuite on observe la stabilité du signal $V_c(t)$ en boucle fermée : si la boucle est instable, le bruit $x(t)$ du montage induit des auto-oscillations. Le tableau (I-5) présente le résultat de quelques essais réalisés en faisant varier la constante de temps τ_1 et le gain g de la détection synchrone.

La condition pour que la boucle d'asservissement n'entre pas en oscillation est (voir Chap. I, § 3-3-a) :

$$4 G \nu_1 < \nu_2$$

Tab (I –5) : Essais de divers réglages de la boucle de stabilisation

Réglage A D S			Réglage G B F ₁					
Sensibilité $\sigma (\mu v)$	Atténuation	τ_1 (ms)	Fréquence de modulation (kHz)	Amplitude de modulation (mV _(cac))	$\tau_{eff} (\mu s)$	$G = \frac{\tau_1}{\tau_{eff}}$	$4 G v_l$	Observations
100	1	450	15	10	120	3700	5300	Laser stabilisé
100	100	45	15	10	1200	37	530	Laser stabilisé
100	1	150	15	10	40	3700	15900	Laser non stabilisé
100	100	1,5	15	10	40	37	15900	Laser stabilisé avec légère oscillation

τ_1 : est la constante du temps de l'amplificateur à détection synchrone (A.D.S.)

τ_{eff} : est la constante du temps mesurée

Une amplitude de modulation de 10 mV_{cac} correspond à une excursion en fréquence de l'ordre de 34 MHz

où $\nu_2 = 30$ kHz est la bande passante de l'alimentation, et ν_1 la bande passante de la détection synchrone.

Cette condition est bien vérifiée pour les 2 premiers cas de réglage de la boucle de stabilisation. Dans les 2 derniers cas, le laser n'est pas parfaitement stabilisé car on approche la condition limite de stabilité. Ceci s'explique par le fait que cette condition de stabilité a été trouvée en considérant plusieurs hypothèses simplificatrices sur les propriétés des composants de la boucle.

On signale ici que l'introduction d'un filtre intégrateur permettrait d'augmenter le gain à basse fréquence de la boucle de stabilisation de la fréquence émise par la diode et réduirait les décalages résiduels dans le cas d'exploration sur des domaines spectraux étendus.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit un spectromètre infrarouge à diode laser et nous avons présenté ses deux dispositions d'utilisation. Après avoir précisé la technique de mesure basée sur la stabilisation en fréquence du laser, nous avons porté un intérêt particulier à la caractérisation d'une bonne stabilité en étudiant la réponse transitoire de la boucle de stabilisation. Ceci permettra le bon déroulement des mesures envisagées et décrites dans les chapitres suivants.

CHAPITRE II :

Profils de raie et déplacements de fréquence induits par pression

Les mesures envisagées des déplacements de fréquence de raie induits par pression sont basées sur la technique de stabilisation en fréquence du laser sur le sommet de la raie étudiée. Ainsi toute variation de la pression induit une dérive de la fréquence d'émission du laser, dérive mesurée par un discriminateur de fréquence (voir Chap. III).

Malgré les avantages de cette méthode, elle présente deux limites d'utilisation. Ces limites sont dues aux hypothèses concernant les raies étudiées lors des mesures expérimentales : à savoir les raies sont symétriques et isolées. Or, une superposition avec des raies voisines peut affecter le résultat des mesures. De plus en cas d'asymétrie le sommet de la raie sur lequel on stabilise le laser peut ne pas correspondre à son centre de gravité qui la sépare en deux parties de surface égale.

Afin de s'assurer de l'exactitude et de la fiabilité de nos mesures de déplacements de fréquence induits par pression, nous avons procédé à des études de simulation :

D'une part, nous avons envisagé l'effet d'une asymétrie de la raie dans le cas où elle serait due à la dépendance en vitesse des taux de relaxation. Il faut signaler ici l'importance d'avoir un modèle réaliste de la dépendance en vitesse des taux d'élargissements et de déplacements de fréquence de raie. Nous avons donc étudié l'effet de l'asymétrie de la raie dû à la dépendance en vitesse des taux de relaxation en incluant le rôle de l'effet Doppler.

Si notre technique de mesure pose, en cas d'asymétrie, le problème du rapport entre le déplacement du sommet de la raie et celui du centre de gravité, considéré traditionnellement comme le vrai déplacement en fréquence de la raie, on peut aussi se poser la question de la relation entre le déplacement du centre de gravité et celui calculé à l'aide du formalisme d'Anderson, Tsao et Curnutte, dit A.T.C. qui considère uniquement le cas de la vitesse relative la plus probable $\bar{v}_r$.

D'autre part, nous avons considéré l'effet de la présence d'une raie voisine sur le déplacement de fréquence de la raie étudiée [Babay 1997].

Auparavant, un rappel sur les formes de raie s'impose afin de se familiariser avec le vocabulaire utilisé lors des simulations.

II - 1 - Profils de raie d'absorption

1 - 1 - Loi d'absorption moléculaire du rayonnement

Le profil de la raie d'absorption est déduit de la loi de Beer - Lambert :

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

Elle donne l'intensité transmise I_t , à travers une cellule de longueur ℓ , contenant l'échantillon étudié à la pression P , en fonction de l'intensité incidente I_o . Le coefficient $k(\nu, P)$ est le coefficient d'absorption du gaz à la fréquence ν et à la pression P .

La variation de $k(\nu, P)$ avec ν définit le profil de raie d'absorption de la raie. Ce profil peut s'écrire en fonction du profil normalisé $\phi(\nu)$ (d'aire unité) :

$$k(\nu, P) = S \phi(\nu - \nu_o, P) = S_o P \phi(\nu - \nu_o, P) \quad (\text{II-2})$$

où S est l'intensité intégrée de la raie* , S_o est le coefficient d'absorption intégrée par unité de pression, $(\nu - \nu_o)$ est l'écart en fréquence à la résonance.

On définit la transmission $T(\nu)$ par le rapport des intensités transmise et incidente :

$$T(\nu) = \frac{I_t}{I_o} = \exp[-\ell k(\nu, P)] \quad (\text{II-3})$$

Cette transmission dépend du profil d'absorption qui peut prendre plusieurs formes selon la dynamique de l'interaction moléculaire à la pression P .

La forme et la largeur d'une raie dépendent des mécanismes responsables de son élargissement. Dans le cas d'un gaz on trouve en première approximation trois causes principales d'élargissement des raies :

* S s'exprime en unité de fréquence par unité de longueur.

- i) Un élargissement naturel lié à la durée de vie des niveaux de la transition moléculaire.
- ii) Un élargissement par pression dû aux interactions que subissent les molécules absorbantes avec les molécules perturbatrices, c'est l'élargissement collisionnel.
- iii) Un élargissement lié à l'agitation thermique des molécules, qui exprime le fait que des molécules de classes de vitesse différentes absorbent le rayonnement à des fréquences différentes, c'est l'élargissement Doppler.

Lorsque la probabilité d'absorption d'un photon est la même pour toutes les molécules du gaz on dit que l'effet est homogène, ce qui est le cas des élargissements naturel et collisionnel. L'effet Doppler étant dépendant de la classe de vitesse des molécules, on dit que le profil associé est inhomogène. On verra cependant qu'il peut être nécessaire de considérer des profils de raie plus élaborés.

1 - 2 - Profils homogènes

2 - a - Profil naturel

Le profil naturel d'une raie d'absorption est dû à l'émission spontanée qui entraîne une incertitude quantique sur l'énergie des niveaux entre lesquels a lieu la transition. En effet d'après l'inégalité de Heisenberg :

$$\Delta E . \Delta t \geq \hbar \quad (\text{II-4})$$

La durée de vie finie Δt des niveaux entraîne une incertitude sur les fréquences d'absorption et donc une largeur finie de la forme de raie :

$$\gamma_N = \Delta \nu = \frac{1}{2\pi \Delta t} \quad (\text{II-5})$$

Dans le cas où cet élargissement est prépondérant, le profil des raies est une Lorentzienne de largeur à mi-hauteur γ_N :

$$\phi_N (\nu - \nu_o) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_N}{(\nu - \nu_o)^2 + \gamma_N^2} \quad (\text{II-6})$$

Dans le domaine infrarouge à 10 μm la largeur naturelle est de l'ordre de 30 Hz, largeur qui est toujours négligeable devant la largeur des raies étudiées.

1 - 2 - b Profil collisionnel

Anderson [1949] a établi une théorie générale sur l'élargissement des raies dû à la pression. Cette théorie a été largement développée et discutée par Tsao et Curnutte [1962] et présentée de façon simplifiée par Birnbaum [1967].

Lorsqu'une molécule du gaz actif absorbe un photon, elle n'est pas isolée de toutes influences extérieures. Elle peut entrer en collision avec d'autres molécules du milieu environnant.

Ces collisions peuvent perturber, voir interrompre le processus d'absorption du photon et induire un élargissement et/ou un déplacement de fréquence de la raie.

Dans le cadre de l'approximation d'impact on considère que les collisions sont binaires et de très courte durée par rapport au temps entre deux collisions. Si de plus on considère que, tous les couples de molécules ont la même vitesse relative moyenne, le profil d'absorption peut être décrit par une Lorentzienne :

$$\phi_c (\nu - \nu_o - \delta_c) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_c}{(\nu - \nu_o - \delta_c)^2 + \gamma_c^2} \quad (\text{II-7})$$

où δ_c est le déplacement de fréquence du centre de la raie induit par collision et γ_c est la demi-largeur collisionnelle à mi-hauteur. Ces deux effets sont proportionnels à la pression du gaz :

- Dans le cas d'un gaz pur :

$$\gamma_c = \gamma_o P_o \quad (\text{II-8})$$

$$\delta_c = \delta_o P_o \quad (\text{II-9})$$

γ_o et δ_o sont respectivement les coefficients d'auto-élargissement et d'auto-déplacement de fréquence.

- Dans le cas d'un mélange de gaz il vient:

$$\gamma_c = \gamma_o P_o + \sum_i \gamma_i P_i \quad (\text{II-10})$$

$$\delta_c = \delta_o P_o + \sum_i \delta_i P_i \quad (\text{II-11})$$

où γ_i et δ_i sont respectivement les coefficients d'élargissement et de déplacement de fréquence induits par le $i^{\text{ème}}$ gaz à la pression partielle P_i .

1 - 3 - Profil Doppler

L'élargissement par effet Doppler est lié à l'agitation thermique des molécules, qui sont animées d'une certaine vitesse dont la valeur obéit à une distribution de Maxwell-Boltzman. Cette distribution qui dépend de la nature du gaz et de la température de l'échantillon est gaussienne et a pour largeur à 1/e la vitesse la plus probable :

$$v_o = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-12})$$

où k_B est la constante de Boltzman, T est la température absolue en kelvin et m la masse moléculaire en gramme. Ainsi, suivant la classe de vitesse à laquelle elles appartiennent, les molécules absorbent à des fréquences différentes. Le profil résultant de la raie est décrit par une fonction de Gauss centrée sur la fréquence centrale ν_o :

$$\phi_D(\nu - \nu_o) = \frac{1}{\gamma_D} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\frac{\nu - \nu_o}{\gamma_D} \right)^2 \right] \quad (\text{II-13})$$

où γ_D est la demi-largeur à 1/e du profil :

$$\gamma_D = \frac{v_o}{c} \nu_o \quad (\text{II-14})$$

Notons que dans la littérature l'expression de la forme du profil Doppler est souvent exprimée en fonction de la demi-largeur à mi-hauteur $\gamma'_D = \gamma_D \sqrt{\text{Log}2}$ avec

$$\gamma'_D(\text{cm}^{-1}) = 3,5812 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{m}} \nu_o(\text{cm}^{-1}) \quad (\text{II-15})$$

où la température T et la masse molaire m sont respectivement en Kelvin et en gramme. Pour une molécule d'ammoniac de masse molaire $m = 17 \text{ g}$ à 300 K l'élargissement observé autour de 900 cm^{-1} est de l'ordre de 40 MHz .

1 – 4 -Profil de Voigt

Dans le domaine infrarouge qui nous intéresse (au voisinage de $10 \text{ }\mu\text{m}$) l'élargissement des raies à basse pression ($P < 1 \text{ Torr}$) est dû principalement à l'effet Doppler, le profil est alors Gaussien. A haute pression ($P > 100 \text{ Torr}$) l'élargissement est induit principalement par l'effet collisionnel, le profil est alors Lorentzien. En réalité les deux élargissements sont présents en même temps. Donc pour des pressions intermédiaires le profil de la raie est une convolution entre les profils Doppler et Lorentzien à condition de pouvoir considérer que leurs effets sont complètement indépendants : c'est le profil de Voigt :

$$\phi_V(\nu - \nu_o) = \phi_C(\nu - \nu_o) \otimes \phi_D(\nu - \nu_o) \quad (\text{II-16})$$

Ce profil est défini à partir de la fonction d'erreur complexe [Abramowitz et Stegun 1964] en

utilisant sa représentation intégrale, $W(z) = \frac{i}{\pi} \int \frac{e^{-t^2}}{z - t} dt$.

La partie réelle de la fonction d'erreur complexe donne la fonction de Voigt $K(x, y)$: [Faddeyeva et Terentev 1961] :

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x - t)^2} dt \quad (\text{II-17})$$

$$\text{avec : } x = \frac{\nu - \nu_o - \delta_c}{\gamma_D}, y = \frac{\gamma_C}{\gamma_D} \quad (\text{II-18})$$

Ce profil de Voigt s'écrit donc en utilisant comme échelle des fréquences la largeur Doppler [Armstrong 1967] ; soit :

$$\phi_V(\nu - \nu_o - \delta_c) = \frac{1}{\gamma_D \sqrt{\pi}} K(x, y) \quad (\text{II-19})$$

Afin de déterminer la forme exacte du profil de Voigt, plusieurs modes de calcul de la fonction de Voigt ont été développées. Schreier [1992] a réalisé une étude comparative des différents modes de calcul en comparant leurs temps de calculs et leurs précisions. L'algorithme proposé pour Whiting [1968] et amélioré par Olivero et Longbothum [1977] est celui que nous avons utilisé dans ce travail.

1 - 5 - Profils rétrécis et asymétriques

Le profil de Voigt s'est révélé bien adapté dans la majorité des études des élargissements combinant l'élargissement homogène lié aux collisions et l'élargissement inhomogène lié à l'effet Doppler. Cependant le développement des techniques expérimentales d'enregistrement des formes de raie (utilisation des diodes laser stabilisées, lasers à colorant en anneau, ...) a montré qu'il peut y avoir un écart entre la forme observée et la forme de Voigt.

En effet, le profil de Voigt et sa forme symétrique ne sont pas toujours valables: des études théoriques et expérimentales ont montré que la raie n'est pas uniquement élargie et déplacée, mais peut aussi être rétrécie et asymétrique [Herzberg 1950, Dicke 1953, Anderson et Talman 1955, Szudy et Baylis 1975, 1977, Forsman et al. 1992].

Pour résoudre le désaccord entre les profils théoriques et observés deux phénomènes ont été à la base du développement de nouveaux profils :

- i) Réduction de l'effet Doppler par collision avec changement de vitesse, aussi appelé effet Dicke.
- ii) Dépendance en vitesse du taux de relaxation collisionnelle.

5 – 1 - Rétrécissement de Dicke

Dicke [1953] a été le premier à montrer que si les collisions n'affectent pas l'état quantique de la molécule absorbante et si le libre parcours moyen est inférieur à la longueur d'onde du rayonnement, une réduction de l'effet Doppler est attendue et le profil observé est plus étroit qu'un profil calculé en négligeant l'effet des collisions avec changement de vitesse.

Le modèle qu'il a proposé avec Wittke [Wittke et Dicke 1956], dit de diffusion, n'est valable qu'à haute pression et ne tient pas compte du type de collision. Ultérieurement, plusieurs modèles ont essayé d'être plus proches du phénomène réel et se sont développés dans le cadre de deux hypothèses concernant la nature des collisions :

i) Hypothèse des collisions douces :

L'effet des collisions individuelles est supposé négligeable et donc la vitesse de la molécule après la collision est fortement corrélée avec celle qui précède la collision.

Le modèle développé dans le cadre de cette hypothèse est celui de Galatry [1961].

ii) Hypothèse des collisions fortes :

On suppose que la distribution de la probabilité de vitesse après chaque collision est Maxwellienne, c'est à dire que la vitesse après chaque collision est complètement non corrélée à celle qui précède la collision. Le modèle utilisé dans le cadre de cette hypothèse est celui de Nelkin et Ghatak [1964].

Les deux modèles cités ci-dessus considèrent que les collisions changeant l'état de la molécule et les collisions changeant la vitesse sont indépendantes. La prise en considération de la corrélation des deux phénomènes conduit au modèle de Rautian et Sobel'man [1967] et donne lieu à une asymétrie du profil de la raie. Une présentation générale de ces profils a été faite par Varghese et Hanson [1984].

5 - 2 - Dépendance en vitesse des taux de relaxation

La théorie d'Anderson a été développée, dans un souci de simplicité, en considérant que toutes les molécules ont la même vitesse relative moyenne, égale à la vitesse relative la

plus probable. En fait, il faut tenir compte de la dépendance en vitesse des taux de relaxation complexe, c'est à dire en considérant la corrélation des taux d'élargissement et de déplacement de fréquence avec la vitesse de la molécule active, ce qui entraîne, en négligeant l'effet Doppler, une forme non Lorentzienne des raies d'absorption et qui peut même devenir asymétrique.

Cette dépendance en vitesse est due tout simplement au fait que le processus de collision diffère d'une classe de vitesse relative à l'autre. A chaque classe de vitesse relative v_r est associé un profil de Lorentz de taux de relaxation complexe :

$$\tilde{\Gamma}(v_r) = \gamma(v_r) - i\delta(v_r) \quad (\text{II-20})$$

où $\gamma(v_r)$ et $\delta(v_r)$ sont respectivement les taux caractéristiques d'élargissement et de déplacement de fréquence pour la vitesse relative v_r .

Berman [1972] et Pickett [1980] ont modélisé la dépendance des taux de relaxation avec la vitesse des partenaires de collision par une loi en puissance des vitesses. Contrairement à Berman, Pickett utilise deux exposants différents n et m pour les taux d'élargissement et de déplacement de fréquence :

$$\tilde{\Gamma}(v_r) = \gamma(v_{r_0}) \left(\frac{v_r}{v_{r_0}} \right)^n - i\delta(v_{r_0}) \left(\frac{v_r}{v_{r_0}} \right)^m \quad (\text{II-21})$$

où $v_{r_0} = \left(\frac{2k_B T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$ est la vitesse relative la plus probable; $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$ est la masse réduite

des partenaires en collision. $\gamma(v_{r_0})$, $\delta(v_{r_0})$ sont respectivement les taux d'élargissement et de déplacement de fréquence pour la vitesse relative la plus probable.

Les exposants n et m dépendent du potentiel d'interaction collisionnelle considéré. Pour une dépendance du potentiel d'interaction moléculaire en r^{-p} où r est la distance intermoléculaire Pickett obtient :

$$n = \frac{p-3}{p-1} \quad , \quad m = \frac{-3}{p-1}$$

Le taux de relaxation complexe $\tilde{\Gamma}(\nu_a)$ pour une classe de vitesse absolue ν_a est une moyenne des taux complexes $\tilde{\Gamma}(\nu_r)$ sur toutes les classes de vitesse relatives :

$$\tilde{\Gamma}(\nu_a) = \int_0^{\infty} \tilde{\Gamma}(\nu_r) f(\nu_r / \nu_a) d\nu_r \quad (\text{II-22})$$

où $f(\nu_r / \nu_a)$ est la fonction de distribution conditionnelle des modules des vitesses relatives pour un module donné des vitesses absolues ν_a des molécules actives [Coy 1980]. Ce modèle considère donc la nature des forces intermoléculaires et l'influence des masses relatives des deux partenaires de collision à travers la fonction de distribution conditionnelle, ce qui est très réaliste. Mais les calculs numériques restent compliqués. Par soucis de simplicité, plusieurs modèles ont été proposés [Coy 1980, Haëkel et Mäder 1991].

Le modèle le plus simple, parce qu'il conduit à des résultats analytiques, est celui de Rohart et al. [1994] et Köhler et Mäder [1995] qui tient compte du caractère quadratique de la dépendance du taux d'élargissement pour les faibles vitesses absolues:

$$\gamma(\nu_a) = \gamma_{0q} + \gamma_{1q} \left(\frac{\nu_a^2}{\nu_{a0}^2} - \frac{3}{2} \right) \quad (\text{II-23})$$

Dans ce modèle $\gamma_{0q} = \langle \gamma(\nu_a) \rangle_{\nu_a}$ représente le taux de relaxation moyen; γ_{1q} décrit la dépendance de la relaxation avec la vitesse ν_a ; il faut noter que γ_{1q} est de signe positif parce que $\gamma(\nu_a)$ croît avec ν_a .

Ce modèle a été étendu à l'étude des déplacements de fréquence et s'écrit [Rohart et al. 1997] :

$$\delta(\nu_a) = \delta_{0q} + \delta_{1q} \left(\frac{\nu_a^2}{\nu_{a0}^2} - \frac{3}{2} \right) \quad (\text{II-24})$$

où δ_{0q} représente le taux du déplacement moyen et δ_{1q} décrit la dépendance du taux avec la vitesse ν_a .

Le taux de relaxation complexe dans le cadre de ce modèle s'écrit :

$$\tilde{\Gamma}(\nu_a) = \tilde{\Gamma}_{0q} + \tilde{\Gamma}_{1q} \left(\frac{\nu_a^2}{\nu_{a0}^2} - \frac{3}{2} \right) \quad (\text{II-25})$$

avec :

$$\tilde{\Gamma}_{0q} = \gamma_{0q} - i\delta_{0q} \quad (\text{II-26})$$

et

$$\tilde{\Gamma}_{1q} = \gamma_{1q} - i\delta_{1q} \quad (\text{II-27})$$

C'est ce modèle qui sera utilisé dans notre simulation. On montre alors [Rohart et al. 1997, Priem et al. 1999] que la forme de la raie est la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation de la polarisation qui s'écrit sous la forme analytique :

$$\phi(t) = \frac{\exp \left[i\omega_o t - \left(\tilde{\Gamma}_{0q} - \frac{3}{2} \tilde{\Gamma}_{1q} \right) t \right]}{(1 + \tilde{\Gamma}_{1q} t)^{3/2}} \cdot \exp \left[- \left(\frac{k\nu_o t}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{1 + \tilde{\Gamma}_{1q} t} \right] \quad (\text{II-28})$$

où ω_o correspond à la fréquence du centre de la raie, $k = \frac{\omega_o}{c}$ est le nombre d'onde et

$\nu_o = \left(\frac{2k_B T}{m_a} \right)$ est la vitesse la plus probable de la molécule absorbante de masse m_a .

Pour être complet, signalons que des études récentes ont permis de développer des profils de raie tenant compte de la dépendance en vitesse de la relaxation et du confinement moléculaire. On trouvera une revue dans les articles de Henry et al. [1996], et de Duggan et al. [1997]. Ciurylo et Szudy [1997] ont mis au point un modèle plus élaboré, mais dans l'approximation des collisions douces. Un autre modèle tente d'unifier les profils de raie en considérant la dépendance en vitesse des paramètres en jeu sous les deux hypothèses de collisions douces et de collisions fortes [Lance et Robert 1998].

II – 2 – Simulations numériques :

2 - 1- Analyse des asymétries des raies

1 -1 - Position du problème

Pour que notre étude soit réaliste, il est important d'avoir un modèle fiable de la dépendance en vitesse des taux de relaxation des élargissements et des déplacements de fréquence. On trouvera dans l'article de Pine [1999] une revue de tous les modèles.

Les modèles considérés ici sont ceux cités dans le paragraphe précédent et qui modélisent la dépendance des taux de relaxation avec la vitesse des partenaires de collision par une loi en puissance des vitesses.

i)- Le modèle de Berman [1972] et de Shannon et al. [1986] considère que les dépendances de $\gamma(v_a)$ et $\delta(v_a)$ sont les mêmes. On rappelle que γ_{1q} (Eq. II-23) est positif ce qui veut dire que les molécules rapides relaxent plus rapidement. Dans ce modèle δ_{0q} et δ_{1q} (Eq. II-24) sont de même signe c'est à dire qu'en valeur absolue le déplacement de fréquence croît avec la vitesse. Dans ce cas, le centre de gravité de la raie est plus déplacé en fréquence que son sommet [Shannon et al. 1986, Pine 1999].

ii)- Le modèle de Pickett [1980] considère des dépendances en vitesse différentes pour $\gamma(v_a)$ et $\delta(v_a)$ (Eq. II-21) Le taux de déplacement de fréquence est maximum pour les vitesses nulles et tend vers zéro pour les grandes vitesses. Dans ce modèle δ_{0q} et δ_{1q} (Eq. II-24) sont de signes inverses, de sorte que le centre de gravité de la raie est moins déplacé en fréquence que son sommet.

Ces deux comportements se comprennent facilement à l'aide de la figure (II-1) où on a présenté le taux de déplacement de fréquence suivant les modèles de Berman et de Pickett. On remarque également que ces deux courbes ont une allure voisine d'une parabole dans le domaine utile de la distribution de Maxwell des vitesses (trait en pointillé) : ceci justifie l'utilisation du modèle approché de Köhler :

$$\delta(v_a) = \delta_{0q} + \delta_{1q} \left(\frac{v_a^2}{v_a^2} - \frac{3}{2} \right) \quad (\text{II-29})$$

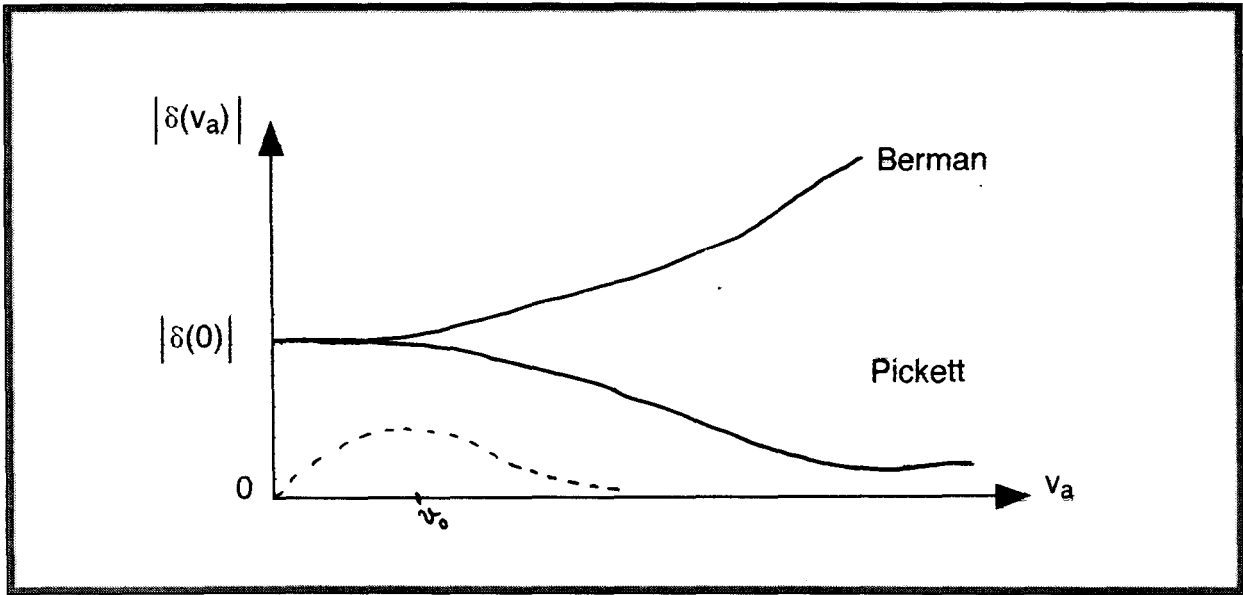
Comme $\langle \delta(\nu_a) \rangle_{\nu_a} = \delta_{0q}$, δ_{0q} représente donc le déplacement de fréquence du centre de gravité de la raie. Les molécules lentes relaxent plus lentement et participent plus longtemps au signal : elles ont une contribution plus étroite et plus intense au signal qui se fait, donc au voisinage de la fréquence $\delta(\nu_a = 0)$.

Le sommet de la raie aura donc tendance à être déplacé vers :

$$\delta(\nu_a = 0) = \delta_{0q} - \frac{3}{2} \delta_{1q} \tag{II-30}.$$

- * Si δ_{0q} et δ_{1q} sont de même signe ($\delta_{0q} \cdot \delta_{1q} > 0$) alors : $|\delta_{0q}| > |\delta(\nu_a = 0)|$ c'est à dire que le centre de gravité est plus déplacé en fréquence que le sommet de la raie.
- * Si δ_{0q} δ_{1q} sont de signes opposés ($\delta_{0q} \cdot \delta_{1q} < 0$) alors $|\delta_{0q}| < |\delta(\nu_a = 0)|$ c'est à dire que le centre de gravité est moins déplacé en fréquence que le sommet.

Figure II-1 : Taux de déplacement de fréquence selon les modèles de Berman [1970] et Pickett [1980].



On retrouve donc les comportements des modèles de Berman et de Pickett. Il faut cependant remarquer que lors d'un ajustement numérique sur une forme de raie, la méthode des

moindres carrés va conduire à un ajustement des paramètres pour réaliser “au mieux” le minimum des résidus. Un ajustement sur une raie symétrique d’une observation asymétrique peut donc donner une fréquence centrale un peu différente de celle du centre de gravité.

Par ailleurs, lors des comparaisons entre les résultats expérimentaux et théoriques, on utilise le formalisme d’Anderson, Tsao et Curnutte (A.T.C.) qui considère que toutes les molécules ont la même vitesse relative : $\bar{v}_r = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$, où μ est la masse réduite des deux partenaires en collision. Le calcul théorique donne donc une valeur $\delta(\bar{\nu}_r)$ qui peut être différente de la valeur δ_{cdg} associée au centre de gravité, ou de celles associées au sommet ou au résultat de l’ajustement de la forme de raie.

On peut donc en conclure que la présence d’une asymétrie non négligeable va compliquer l’interprétation des résultats.

1 - 2 - Discussion des asymétries déjà observées

Nous avons effectué une étude des asymétries dans le cas d’un élargissement Doppler comparable à celui dû aux collisions, ce qui correspond aux ordres de grandeur des expériences réalisées sur NH_3 . La principale difficulté provient cependant de l’absence (à notre connaissance) de toute étude de l’asymétrie des raies des molécules envisagées (NH_3 , C_2H_2). L’asymétrie n’est susceptible de jouer un rôle important qu’en présence de déplacement de fréquence notable à l’échelle de la largeur de raie. Nous avons donc essayé d’introduire des paramètres réalistes en se basant sur des études de molécules comparables, encore que le phénomène d’inversion soit tout à fait unique dans le cas de l’ammoniac. Des études d’asymétrie ont été déjà réalisées dans le cas du calcium perturbé par des gaz rares [Shannon et al. 1986] et de HF perturbé par Ar [Pine 1994, 1999]. Dans notre cas on s’intéresse à des transitions de molécules fortement polaires en collision avec des molécules polaires. Une étude assez complète a été faite par Kaghat [1995] à l’aide de techniques de transitoires cohérents sur la transition à 86 GHz de $HC^{15}N$. Ses résultats sont reportés dans le Tableau (II - 1).

- Au point de vue de la relaxation, la dépendance en vitesse est bien expliquée dans le cas des systèmes $HCN - CH_3F$ et $HCN-HCN$ qui sont des partenaires polaires de masses

voisines. Dans le cas du modèle quadratique (Eq. II-24) les rapports $\gamma_{1q} / \gamma_{0q}$ qui décrivent la dépendance en vitesse de la relaxation, c'est à dire le rétrécissement de la raie, ont des valeurs expérimentales et théoriques comparables.

- Au point de vue des déplacements de fréquence, on a reporté le rapport $\delta_{1q} / \delta_{0q}$ qui est associé à l'asymétrie de la raie. L'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques est moins bon, mais il faut souligner que les mesures sont très délicates, Kaghat [1995] ne leur attribue qu'une précision de 50%. De plus il est connu que les calculs de déplacements de fréquence sont très sensibles au potentiel d'interaction: ils peuvent donc manquer de fiabilité et ne fournir qu'un ordre de grandeur. Par contre, les calculs semblent bien expliquer le signe de $\delta_{1q} / \delta_{0q}$ qui est négatif, en accord avec le modèle de Pickett.

Perturbateur	$\gamma_{1q} / \gamma_{0q}$			$\delta_{1q} / \delta_{0q}$		
	$\overline{C}_w$	Exp.	Th.	$\overline{C}_s$	Exp.	Th.
NH_3	44,2	0.10		10,0	-0,4	
CH_3F	27,7	0,19	0,17	7,7	-0,3	-0,17
CH_3Br	24,9	0,32	0,25	4,8	-0,6	-0,31
HCN	21,1	0,17	0,17	1,3	-1	-0,41

Tableau II-1: $HC^{15}N$ $J : 0 \rightarrow 1$ à 86 GHz. $\overline{C}_w$ et $\overline{C}_s$ sont des valeurs expérimentales moyennes déduites du profil de Voigt. $\gamma_{1q} / \gamma_{0q}$ et $\delta_{1q} / \delta_{0q}$ résultent de l'utilisation du modèle quadratique de l'équation (II-25); les valeurs théoriques ont été calculées avec le modèle A.T.C.

Pour le cas de la relaxation de NH_3 , on peut donc penser que $\gamma_{1q} / \gamma_{0q}$ doit rester de l'ordre de 0,1 à 0,2. Par contre, il semble difficile de prédire quelque chose de sûr à propos de $\delta_{1q} / \delta_{0q}$. Nous avons retenu une valeur de $-0,25$ dans nos simulations.

1 - 3 - Résultats numériques :

Nous avons déjà effectué une simulation de l'effet de l'asymétrie de la raie sur le déplacement en fréquence de son sommet par rapport à la fréquence de son centre de gravité [Ibrahimi 1995]. Cette étude avait été faite en négligeant l'effet Doppler, par soucis de simplicité, et avait comme but de confirmer des mesures des déplacements de fréquence en ondes millimétriques en utilisant la même technique de mesure : la stabilisation de la source électromagnétique (Klystron) sur le sommet de la raie.

Dans le cas des mesures infrarouges nous avons effectué des simulations de l'asymétrie de raie en présence de l'effet Doppler. Les simulations ont été faites en déterminant les déplacements de fréquence suivants :

- δ_{cdg} , fréquence qui sépare la raie en 2 parties de surfaces égales (centre de gravité de la raie).
- δ_{fit} , fréquence centrale de la forme de Voigt ajustée par moindres carrés sur la raie.
- δ_{som} , fréquence du pic d'absorption.

Les raies simulées sont calculées en prenant la partie réelle de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation associée au modèle de Voigt dépendant des vitesses (Eq. II-28). Les paramètres de déplacement de fréquence sont déterminés en examinant l'évolution de la raie en fonction de la pression pour des conditions correspondant à notre étude du système NH_3 - NH_3 à savoir :

- L'intervalle de pression exploré correspond à une largeur collisionnelle variant de 0 à 1.5 fois la largeur Doppler.
- Le paramètre de déplacement de fréquence induit par pression est 10 fois plus faible que celui associé à l'élargissement collisionnel ($|\delta_{0q} / \gamma_{0q}| = 0.1$).
- Le paramètre d'asymétrie δ_{1q} est de signe contraire à celui de δ_{0q} , ce qui correspond au modèle de Pickett, ou aux observations de Kaghat [1995] sur HCN.

Pour être complet, on a également fait un calcul pour lequel δ_{1q} et δ_{0q} sont de même signe. En unité de δ_{0q} , on obtient les résultats suivants : (Tableau II-2).

Paramètres de calcul		Déplacements de fréquence calculés		
Rétrécissement :	Asymétrie :			
$\frac{\gamma_{1q}}{\gamma_{0q}}$	$\frac{\delta_{1q}}{\delta_{0q}}$	$\frac{\delta_{cdg}}{\delta_{0q}}$	$\frac{\delta_{fit}}{\delta_{0q}}$	$\frac{\delta_{som}}{\delta_{0q}}$
0,1	- 0,25	1,04	1,05	1,12
0,2	- 0,25	1,06	1,09	1,17
0,2	+ 0,25	0,94	0,90	0,83

Tableau II-2 : Résultats des simulations des déplacements de fréquence du centre de gravité de la raie, du sommet et de l’ajustement.

- Si $\frac{\delta_{1q}}{\delta_{0q}}$ est négatif, on observe bien que $|\delta_{som}| > |\delta_{cdg}|$ et que $|\delta_{fit}|$ prend une valeur intermédiaire, due à l’ajustement « au mieux » des paramètres qui s’effectue dans une procédure de moindres carrés.
- Si $\delta_{1q} / \delta_{0q}$ est positif, on observe bien l’inverse à savoir $|\delta_{som}| < |\delta_{cdg}|, |\delta_{fit}|$ garde une valeur intermédiaire.

Il est raisonnable de penser que cette valeur δ_{fit} est celle qui est effectivement observée dans une mesure habituelle de fréquence de raie. Il apparaît donc que, dans le cas de raie faiblement asymétrique la mesure de la fréquence du sommet de la raie peut conduire à une erreur systématique de l’ordre de 5 à 10%, *dans la mesure où la raie est effectivement asymétrique*, c’est à dire que les déplacements de fréquence induits par pression dépendent de la vitesse. Il faut noter que le signe de cette erreur dépend du type d’asymétrie effectivement observée, c’est à dire du signe de $\delta_{1q} / \delta_{0q}$.

On peut également se poser la question de savoir si de telles asymétries sont effectivement observables. Krupnov [1996] et Clar [1988] ne parlent ni de problèmes de rétrécissement ni d’asymétrie, alors que Clar annonce des taux de déplacements de fréquence δ_0 atteignant 10%, voire même 30% du taux d’élargissement γ_0 sur la raie $sp(3,0)$ de NH_3 . Dans ce même article, Clar indique que Buffa prévoit un facteur théorique comparable de 23%.

Au vu des résultats expérimentaux publiés par d'autres auteurs, il apparaît que les formes de raies s'éloignent très peu d'un profil de Voigt symétrique et donc que les effets d'asymétrie restent faibles. Dans le cas des mesures de déplacement de fréquence faites en pointant le sommet de la raie du système $\text{NH}_3\text{--NH}_3$, on peut donc penser qu'une valeur de l'ordre de 5 à 10% est une limite supérieure de l'erreur systématique commise.

2 – 2 – Simulation numérique de l'influence de la raie voisine

La deuxième limite d'utilisation de notre technique de mesure est la présence éventuelle d'une raie voisine.

Babay [1997] a réalisé une simulation qui prend en compte l'effet d'une raie voisine sur les mesures des déplacements de fréquence de la raie étudiée.

Dans cette simulation, on considère que le profil de la raie est lorentzien, ce qui surestime l'influence du recouvrement des ailes, la décroissance des ailes du profil étant inversement proportionnelle à l'écart de fréquence.

Soient ν_0 la fréquence centrale réelle de la raie étudiée, ν_0^a le déplacement apparent de la raie en présence de la raie voisine. En traçant $(\nu_0^a - \nu_0)$ en fonction de la pression nous pouvons déduire la contribution la raie voisine au déplacement de fréquence de la raie étudiée, quantité qui permet de majorer l'erreur commise, et qui pourrait si nécessaire, être utilisée pour corriger nos résultats expérimentaux du même cas.

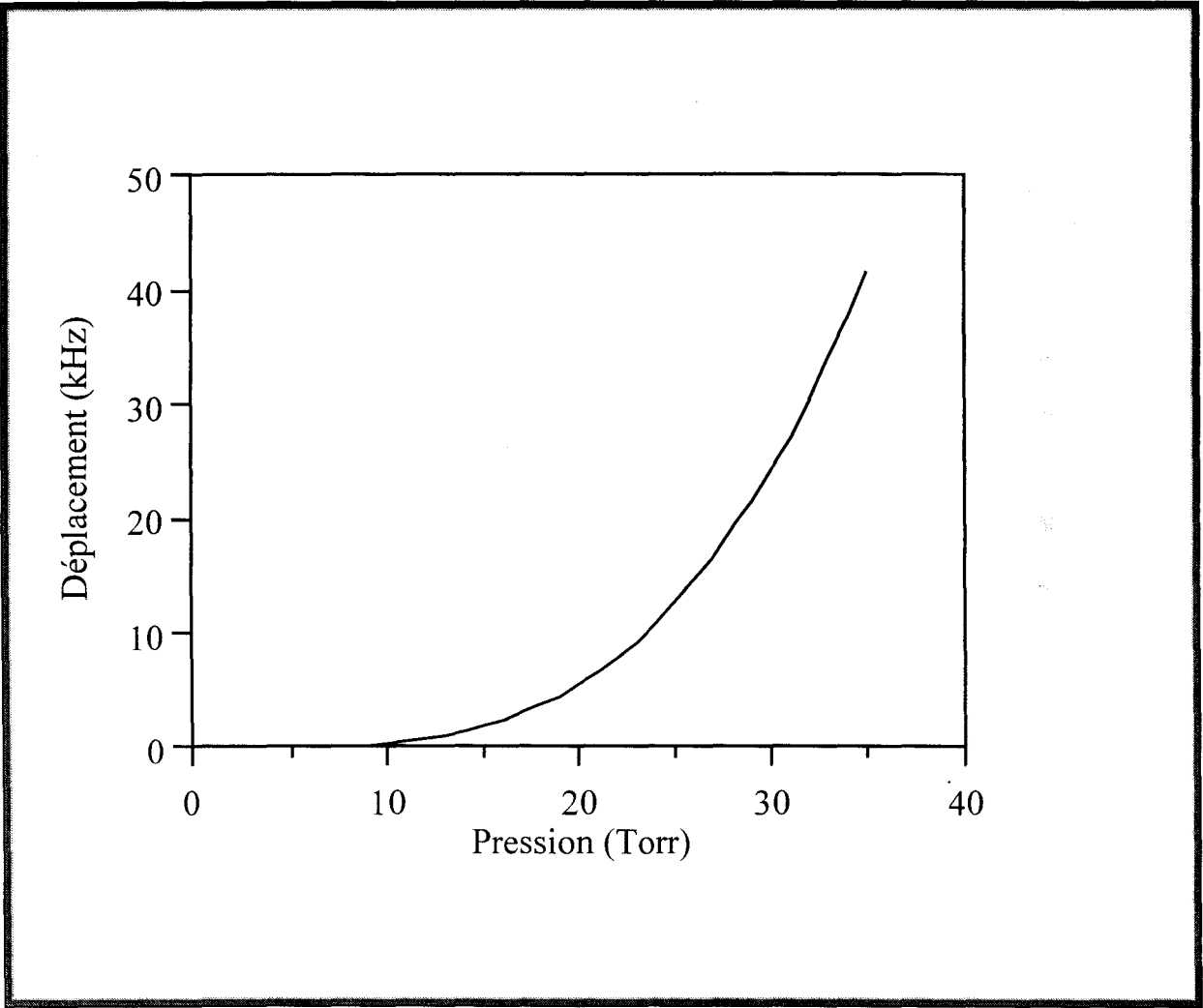
On considère comme exemple un des cas les plus défavorables que nous ayons rencontré : il s'agit lors de l'étude des déplacements de fréquence de C_2H_2 élargi par N_2 de la raie R(25) de fréquence 790.080 cm^{-1} . Une raie voisine à la raie étudiée est située à 0.007 cm^{-1} et 100 fois moins intense.

La figure II-2 représente en fonction de la pression de N_2 , la contribution de cette raie voisine au déplacement de fréquence induit par pression sur la raie R(25) de C_2H_2 étudiée.

On remarque que jusqu'à une pression de 10 Torr de N_2 , la contribution de la raie voisine est négligeable. Pour une pression de 35 Torr de N_2 , qui correspond à la pression maximale utilisée la contribution de la raie voisine au déplacement de fréquence reste limitée à 40 kHz,

une valeur très faible devant le déplacement de fréquence total observé qui est de l'ordre de 3,2 MHz. On peut donc considérer que la contribution de cette raie voisine au déplacement de fréquence de la raie est de l'ordre de 1 à 2 % ce qui reste très faible devant les incertitudes expérimentales qui sont dans notre cas de l'ordre de 5 à 10 %.

Figure II-2 : Influence d'une raie voisine sur la mesure du déplacement de fréquence en fonction de la pression



Conclusion :

Les simulations numériques que nous avons réalisées permettent d'avoir une confiance raisonnable dans les résultats expérimentaux des mesures de déplacement de fréquence de raie que nous présentons dans la suite de ce travail. Compte tenu des précisions de mesures que nous avons atteintes, nous avons montré que la fréquence du sommet de la raie, qui est effectivement mesurée par notre technique, reste peu différente de celle de son centre de gravité, même si la raie peut présenter une éventuelle asymétrie. De même, nous avons établi les conditions à remplir pour que les mesures ne soient pas perturbées par la présence de raies voisines.

CHAPITRE III

Déplacements de fréquence de raies :

Application à HCN et C₂H₂

Ce chapitre est consacré à l'étude des déplacements de fréquence de raies induits par pression. L'étude de ce phénomène est plus difficile que l'étude de l'élargissement de raie bien que ces deux phénomènes soient induits par collisions. Ces mesures sont très délicates : elles nécessitent des références de fréquence stables. Les calculs théoriques dépendent de façon assez critique du modèle utilisé.

L'intérêt de ces mesures vient du fait qu'elles sont, en plus des mesures des élargissements de raie, nécessaires pour tester la validité des potentiels d'interaction et par suite remonter de façon précise aux types d'interactions intermoléculaires.

- Dans la première partie de ce chapitre nous présenterons une rapide comparaison des performances de notre technique à d'autres techniques qui ont marqué l'évolution des spectromètres dans différents domaines de fréquence.

- En deuxième partie, on présentera l'étude des déplacements de fréquence de raie de HCN perturbé par HCN et CH₃Br. Ce travail permet de valider notre technique de mesure.

- Ensuite nous avons étudié les déplacements de fréquence de la bande ν_5 de C₂H₂. Les résultats expérimentaux seront comparés à ceux calculés.

III - 1 – Comparaison des différents spectromètres

Les techniques développées pour la mesure des déplacements collisionnels de fréquence de raie sont très difficiles à mettre en œuvre parce qu'elles imposent de disposer d'une échelle de fréquence extrêmement précise (inférieure à un centième de la largeur des raies).

a – Spectromètre à Transformée de Fourier

Dans les mesures par transformation de Fourier, la calibration absolue de fréquence s'effectue en utilisant soit le spectre d'un gaz de référence connu comme H₂O [Rinsland et al. 1988, Malathy Devi et al. 1991, Smith et al. 1992] , N₂O [Hamdouni et al. 1993, Bouanich et al. 1996^b] et CO [Malathy Devi et al. 1991] , soit en utilisant comme référence le spectre du gaz étudié à faible pression [Thibault et al. 1992, Margottin-Maclou et al. 1996, Bouanich ^(b) et al. 1996].

Une autre méthode consiste à mesurer le déplacement de fréquence de raie par comparaison avec la fréquence du sommet de la raie en régime Doppler enregistrée simultanément en alignant en série avec la cellule contenant le gaz étudié une seconde cellule contenant le même gaz à faible pression [Malathy Devi et al. 1992] et [Mandin et al. 1994]. Ces mesures permettent d'observer des déplacements de fréquence aussi faibles que 10 kHz/Torr, mais pour des pressions supérieures à 1 atm.

b – Spectromètre à source laser :

- Les sources laser accordables ont été utilisées dans d'autres techniques de mesure de déplacement de fréquence employant les franges d'un Pérot-Fabry comme calibration de fréquence. Un laser à colorant a été utilisé par Grossman et Browell [1989], ils obtiennent une sensibilité comparable à celle des spectromètres à transformée de Fourier avec des pressions de 40 Torr.
- Pine et Looney [1993] utilisent un laser à différence de fréquence et obtiennent la même sensibilité pour des pressions inférieures à 200 Torr.
- Les diodes laser libres ont été utilisées pour des mesures de déplacement de fréquence des raies de NH₃ par Baldacchini et al.[1982, 1983]. Ils ont mesuré des déplacements de l'ordre de 2 MHz/Torr. Plus récemment ils ont pu mesurer des déplacements de l'ordre de 0,5 MHz/T avec

une précision de 50 kHz/T pour des pressions allant de 100 à 1000 Torr [Baldacchini et al. 1989, 1990]. Lors de leur étude des déplacements de fréquence de raie de NH_3 en fonction de la température, ils ont pu observer des déplacements de l'ordre de 0.2 MHz /T avec une précision de 100 kHz/T pour des pressions inférieures à 100 Torr . [Baldacchini ^{(a), (b)} et al.1996].

- L'instabilité de fréquence de l'émission de la diode laser limite la précision des mesures. L'utilisation des diodes laser stabilisées en fréquence a permis d'obtenir de meilleures précisions. Anslem et al. [1993] utilisent une diode stabilisée en fréquence à l'aide d'une cavité Pérot-Fabry, la calibration en fréquence est assurée par les franges du laser He – Ne obtenues dans la même cavité. Cette technique leur a permis de mesurer des déplacements de fréquence sur le système CO- N_2 ou Ar de l'ordre de 30 kHz/T avec une précision de 10 kHz/T. Henry et al. [1994] utilisent également une diode laser stabilisée en fréquence mais à l'aide d'un interféromètre de Michelson , en étudiant le système N_2O – N_2 ils arrivent à mesurer des déplacements de fréquence de l'ordre de 80 kHz/Torr et avec une précision de 8 kHz/Torr.

c – Spectromètre en régime transitoire cohérent :

- Dans le domaine centimétrique, à l'aide d'un spectromètre micro-onde à transformée de Fourier, Wolf et Mäder [1990] mesurent des déplacements de fréquence des transitions interdites de CH_4 perturbé par l'air de l'ordre de 50 kHz/T avec une précision de 10 kHz/T.
- Dans le domaine millimétrique, Rohart et al. [1997] par une technique de précession optique induite par communication Stark mesurent sur le système CH_3F – CH_3Br ou CH_3F – NH_3 des déplacements de fréquence de l'ordre de 1 à 2 MHz avec un écart-type d'environ 100 kHz/T.

d – Technique de mesure adoptée

La technique de mesure que nous avons utilisée dans ce travail est celle mise au point dans notre laboratoire par Raynaud et al. [1994]. Cette technique utilise une diode laser stabilisée en fréquence sur le sommet de la raie étudiée. Elle ne nécessite aucune référence de fréquence absolue puisque les déplacements de fréquence sont mesurés à l'aide du discriminateur de fréquence que constitue la même raie d'absorption observée dans une cellule contenant le gaz étudié à pression fixe. Cette technique donne un signal directement proportionnel au déplacement induit par pression. Elle a permis de mesurer des déplacements de fréquence plus faibles que 10 kHz/T avec une précision de 1 kHz/T et pour des pressions inférieures à 20 Torr.

Une technique de mesure analogue est utilisée par l'équipe de Tiemann [Kremser et al. 1994] dans le domaine du visible : il mesure de cette façon des déplacements de fréquence induits par pression sur les raies de l'iode.

La technique utilisée sera présentée plus en détail dans le paragraphe suivant, nous présenterons ensuite les résultats des déplacements de fréquence des raies de HCN et C₂H₂.

III – 2 – Principe de notre technique de mesure

La disposition du spectromètre est rappelée sur la figure (III-1). Le principe de cette méthode consiste à stabiliser la fréquence de la source laser sur le sommet de la raie étudiée. Tout changement de pression du gaz étudié entraîne un déplacement de la fréquence du laser, donc une dérive de la fréquence d'émission du laser. Cette dérive est mesurée par un discriminateur de fréquence : il s'agit simplement d'une cellule contenant le même gaz à pression fixe. La stabilisation du laser sur le sommet de la raie nécessite la modulation de la fréquence de la source laser, le signal démodulé grâce à l'amplificateur à détection synchrone (signal d'erreur) est injecté dans l'alimentation du laser, ce qui ferme la boucle d'asservissement de fréquence du laser.

Le principe de cette technique est bien illustré par la figure (III-2); elle représente :

i) La dérivée de la raie étudiée (pointillés): cette dérivée est proportionnelle au signal d'erreur utilisé dans la boucle de stabilisation. La fréquence du laser est donc verrouillée à la fréquence ν_{laser} pour laquelle cette dérivée (tension d'erreur) est nulle.

ii) La dérivée en fréquence de la raie de référence (trait plein): c'est le discriminateur dont la fréquence centrale est ν_0 . Les déplacements de fréquence mesurés sont suffisamment faibles pour que la fréquence du laser ne s'éloigne pas trop de la fréquence du sommet de la raie de référence, c'est à dire qu'elle reste au voisinage du zéro de sa dérivée, et par suite dans la partie linéaire de la réponse du discriminateur.

Figure III-2 : Principe de mesure du déplacement de fréquence de raie induit par pression

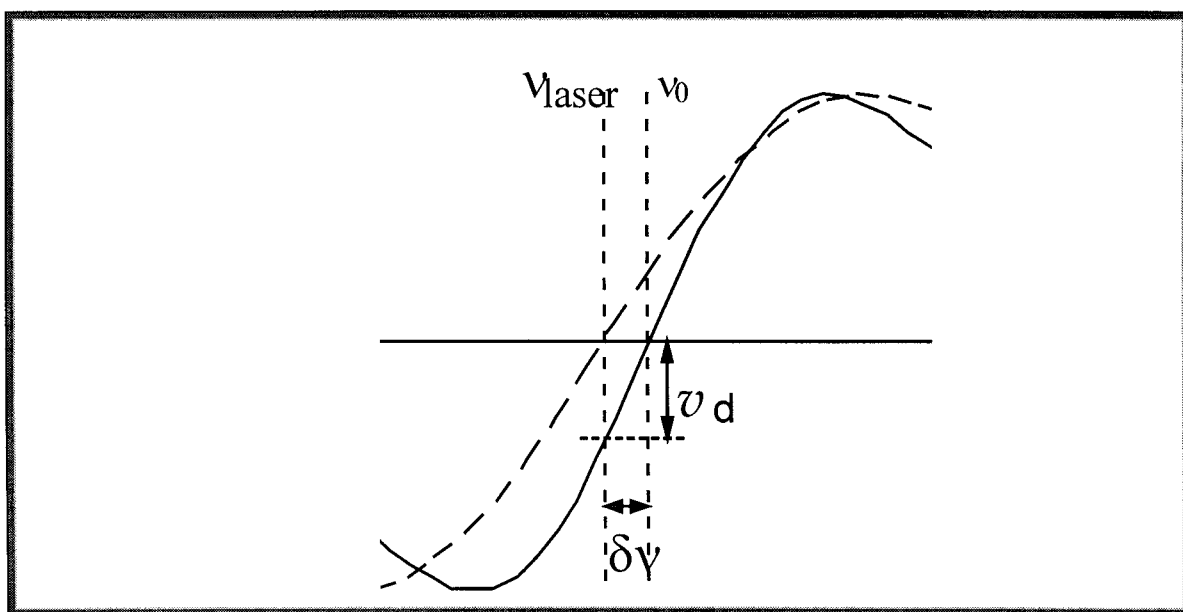
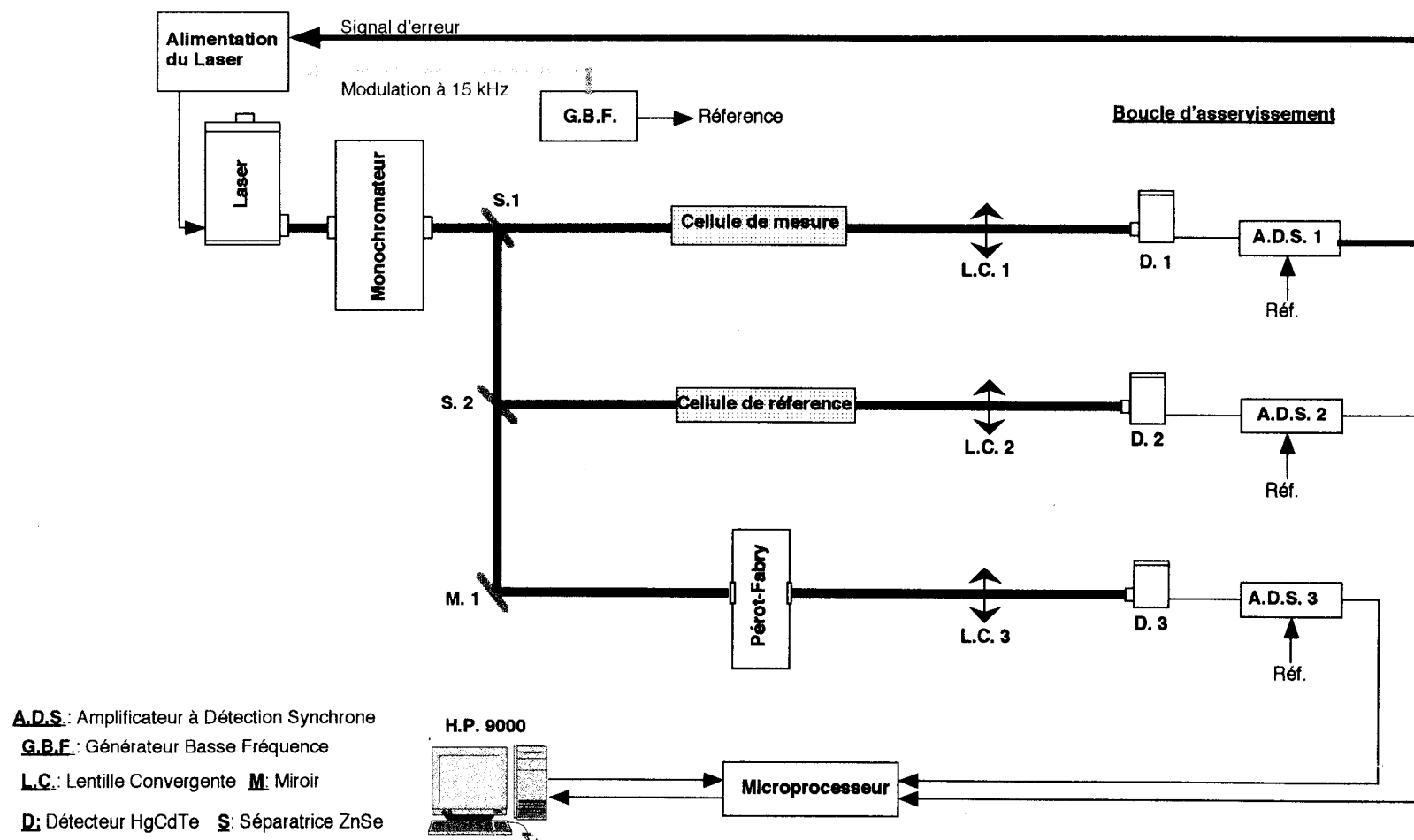


Figure III-1 : Disposition du spectromètre dans le cas de mesure des déplacements de fréquence de raies.



On peut donc dire que la variation de réponse ν_d du discriminateur est proportionnelle à la dérive $\delta\nu$ de la fréquence du laser et permet de contrôler les déplacements de fréquence de la raie étudiée.

Expérimentalement, on a besoin des signaux correspondant à la raie étudiée, à la raie de référence et aux franges de calibration. Le faisceau laser est donc partagé en 3 voies : voies de mesure, de calibration et de référence (figure III-1).

III – 3 – Mise en œuvre

Une mesure de déplacement de fréquence induit par pression d'une raie moléculaire se fait en 2 temps : la calibration de la raie de référence, qui sert de discriminateur de fréquence, et ensuite la mesure du signal V_d correspondant à la dérive de la fréquence du laser induite par modification de la pression de gaz dans la cellule de mesure.

Après les mesures proprement dites, une deuxième calibration de la fréquence est effectuée afin de s'assurer de la stabilité de l'expérience.

3 – 1 – Calibration de la raie de référence

Dans cette partie le montage utilisé comprend la voie de calibration contenant le Perot-Fabry et la voie de référence. Les conditions de modulation doivent être identiques à celles de la mesure des déplacements de fréquence de raie. L'acquisition du signal du discriminateur se fait en balayant de façon rapide la fréquence du laser, ce qui ne nécessite pas de la stabiliser comme pour les expériences de mesure de largeur de raie.

Nous enregistrons donc simultanément deux signaux :

- i) La dérivée seconde du signal issu de la cavité P.F. : elle est obtenue à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone piloté à une fréquence double de la fréquence de modulation. Les franges de cette cavité Perot-Fabry vont jouer le rôle de l'échelle de fréquence, l'interfrange étant bien connu.
- ii) La dérivée première du signal issu de la cellule de référence : elle est obtenue par démodulation à la fréquence de modulation. Cet enregistrement de la réponse $D(\nu)$ du discriminateur en fonction de la fréquence ν du laser est ensuite traité pour en tirer le facteur de conversion : tension/fréquence du discriminateur. Nous ne nous intéressons ici qu'à la partie linéaire de la dérivée au voisinage du centre de la raie de référence (figure III-2).

Lors des premières études au laboratoire, on procédait à un ajustement de $D(\nu)$ grâce à un polynôme de 3^{ème} degré, la pente de la partie linéaire de ce polynôme donnant le facteur de conversion cherché. Pour nos travaux sur NH_3 , nous avons ajusté $D(\nu)$ à une forme asymétrique proche de la dérivée première d'une forme de Lorentz :

$$D(\nu) = d_0 + \frac{d_1 (\nu - \nu_{cal})}{1 + d_2 (\nu - \nu_{cal})^2 + d_4 (\nu - \nu_{cal})^4} \quad (\text{III -1})$$

où ν_{cal} est la fréquence du centre de la raie de référence, d_0 , d_1 , d_2 , et d_4 sont des paramètres ajustables. Le paramètre d_1 représente le facteur de conversion du discriminateur. Cette forme utilise le même nombre de paramètres ajustables qu'un polynôme de degré 3, mais reproduit beaucoup mieux la dérivée de la raie, en particulier dans les flancs de raie.

A titre d'exemple la figure (III-3) représente la dérivée de la raie de calibration aQ (3,1) de NH_3 à une pression du gaz actif de 0.3 Torr. La demi-largeur de la raie est d'environ 60 MHz. La courbe en cercles pleins représente la dérivée expérimentale de la raie. La courbe en trait plein représente l'ajustement de la dérivée expérimentale de la raie à la forme $D(\nu)$. La pente de la partie linéaire de cet ajustement donne le facteur de conversion recherché (courbe en pointillées). La différence entre la raie ajustée et la raie mesurée est représentée multipliée d'un facteur 10. On peut constater que la dérivée de la raie reste linéaire sur 20 MHz de part et d'autre du centre au bruit expérimental près. Cette linéarité est largement suffisante pour nos mesures, les déplacements de fréquence mesurés ne dépassant jamais 3 MHz pour nos conditions expérimentales.

Par comparaison, la figure (III-4) représente la dérivée de la même raie de calibration aQ(3,1) dans les mêmes conditions que précédemment mais ajustée cette fois à un polynôme de 3^{ème} degré. On constate que l'ajustement par polynôme ne reproduit pas aussi bien la dérivée de la raie que celui par la forme $D(\nu)$, surtout dans les ailes de la raie. En général, si la pente de l'ajustement linéaire permettant de déterminer le facteur de conversion du discriminateur est à peu près la même dans les deux cas d'ajustement, la précision quant à elle a été améliorée d'un facteur de l'ordre de 2, et qui peut atteindre 5 dans certains cas grâce à l'utilisation de l'ajustement à la forme $D(\nu)$. Cette façon de procéder nous a permis d'améliorer la précision sur la mesure du déplacement de fréquence des raies.

Figure III-3 : Calibration du signal de référence obtenu pour la raie aQ(3,1) de NH_3 et ajusté à la forme $D(v)$.

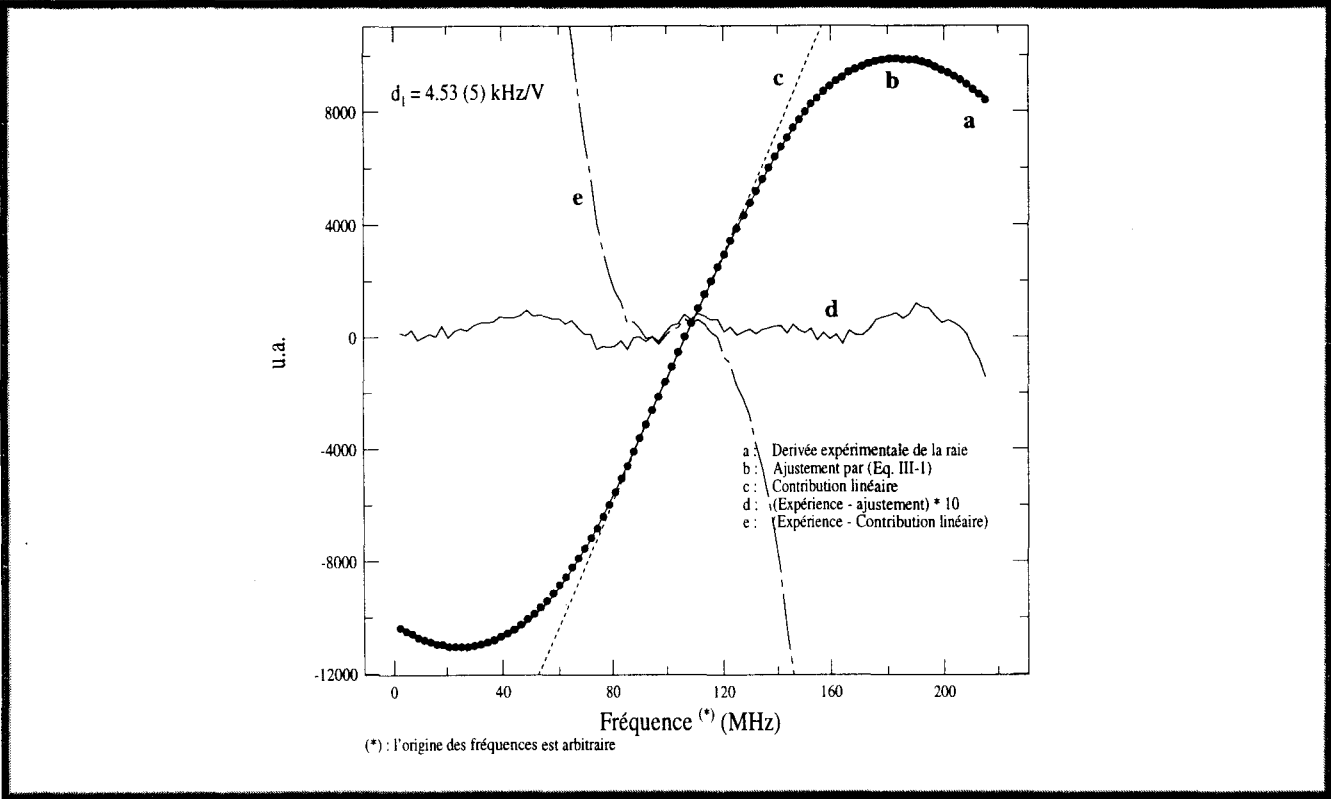
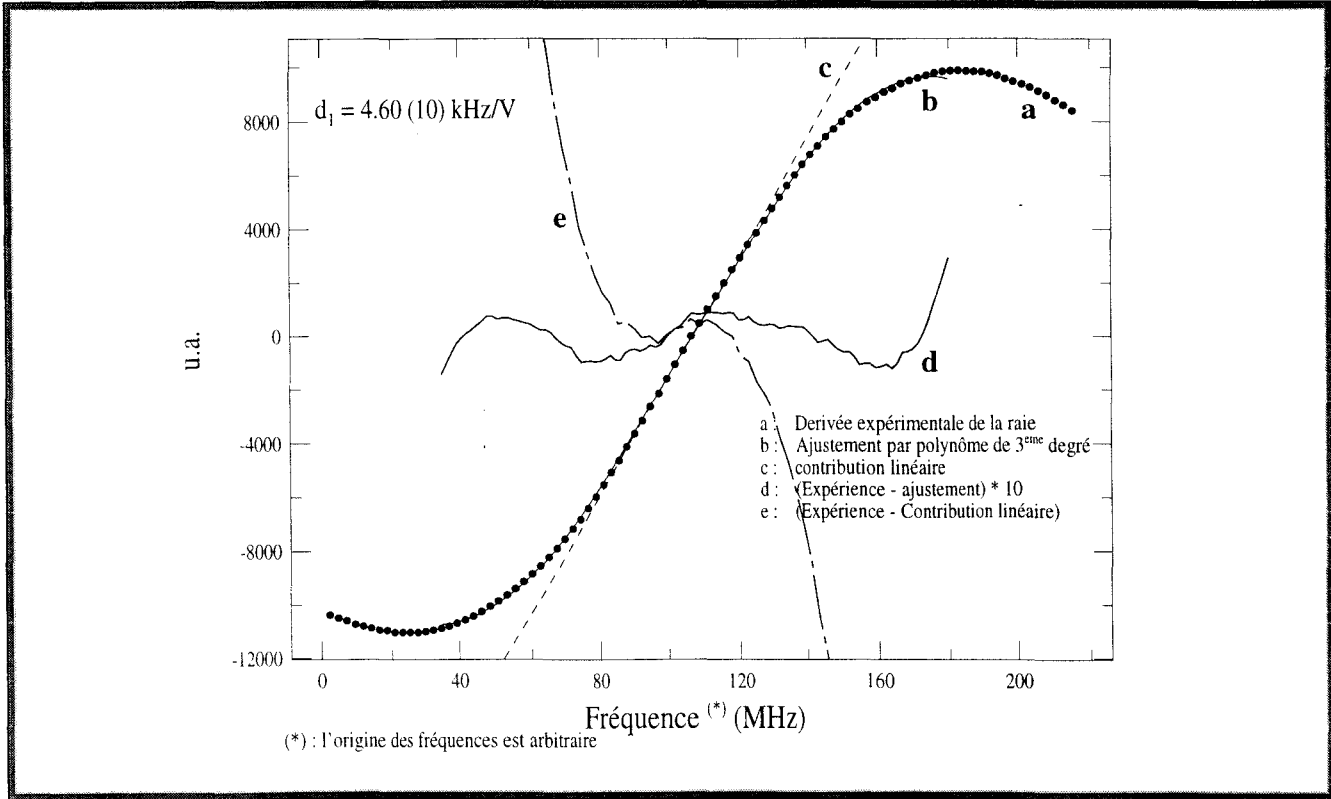


Figure III-4 : Calibration du signal de référence obtenu pour la raie aQ(3,1) de NH_3 et ajusté à un polynôme de 3^{ème} degré.



(*) : Chaque point des courbes expérimentales, correspond à une acquisition; ils sont séparés de $\sim 2,3 \text{ MHz}$

3 – 2 – Mesure de déplacements de fréquence :

Lors des mesures de déplacement de fréquence, le laser est stabilisé sur le sommet de la raie étudiée. Pour que ces mesures de déplacements de fréquence soient correctes, il est impératif que les conditions de modulation de fréquence du laser restent, dans cette phase de mesure, rigoureusement identiques à celles utilisées dans la phase d'étalonnage du discriminateur de fréquence (voir Chap. III, § 3-1). Se basant sur le principe de la stabilisation de la fréquence du laser sur le sommet de la raie étudiée, principe illustré par la figure (III-2) , nous mesurons pour chaque variation de pression du gaz étudié, ou du gaz perturbateur (déplacement de fréquence induit par un gaz étranger) la tension détectée V_d sur le discriminateur, dont on déduit le déplacement de fréquence de raie correspondant.

Il faut remarquer qu'une attention particulière doit être apportée pour maintenir à zéro la valeur moyenne du signal de correction de la boucle de stabilisation pour qu'il n'existe pas d'écart entre la fréquence du laser et la fréquence du sommet de la raie étudiée (Chap. I, § 3-3).

En général on procède pour 5 à 10 valeurs différentes de pression au relevé des déplacements de fréquence correspondants. Le coefficient de déplacement S_1 (Volt/Torr) est obtenu par une méthode de moindres carrés linéaires à partir de l'évolution du déplacement de fréquence en fonction de la pression.

La figure (III-5) montre les résultats d'une telle expérience : on considère le cas de la raie R (19) de C_2H_2 déplacée en fréquence respectivement par H_2 et He. Les valeurs des paramètres de déplacement de fréquence sont respectivement + 32(1) kHz/Torr et + 13(1) kHz/Torr pour les systèmes $C_2H_2 - H_2$ et $C_2H_2 - He$. On remarque la bonne linéarité de l'évolution du déplacement de fréquence en fonction de pression. La haute précision des mesures confirme la fiabilité de la méthode utilisée.

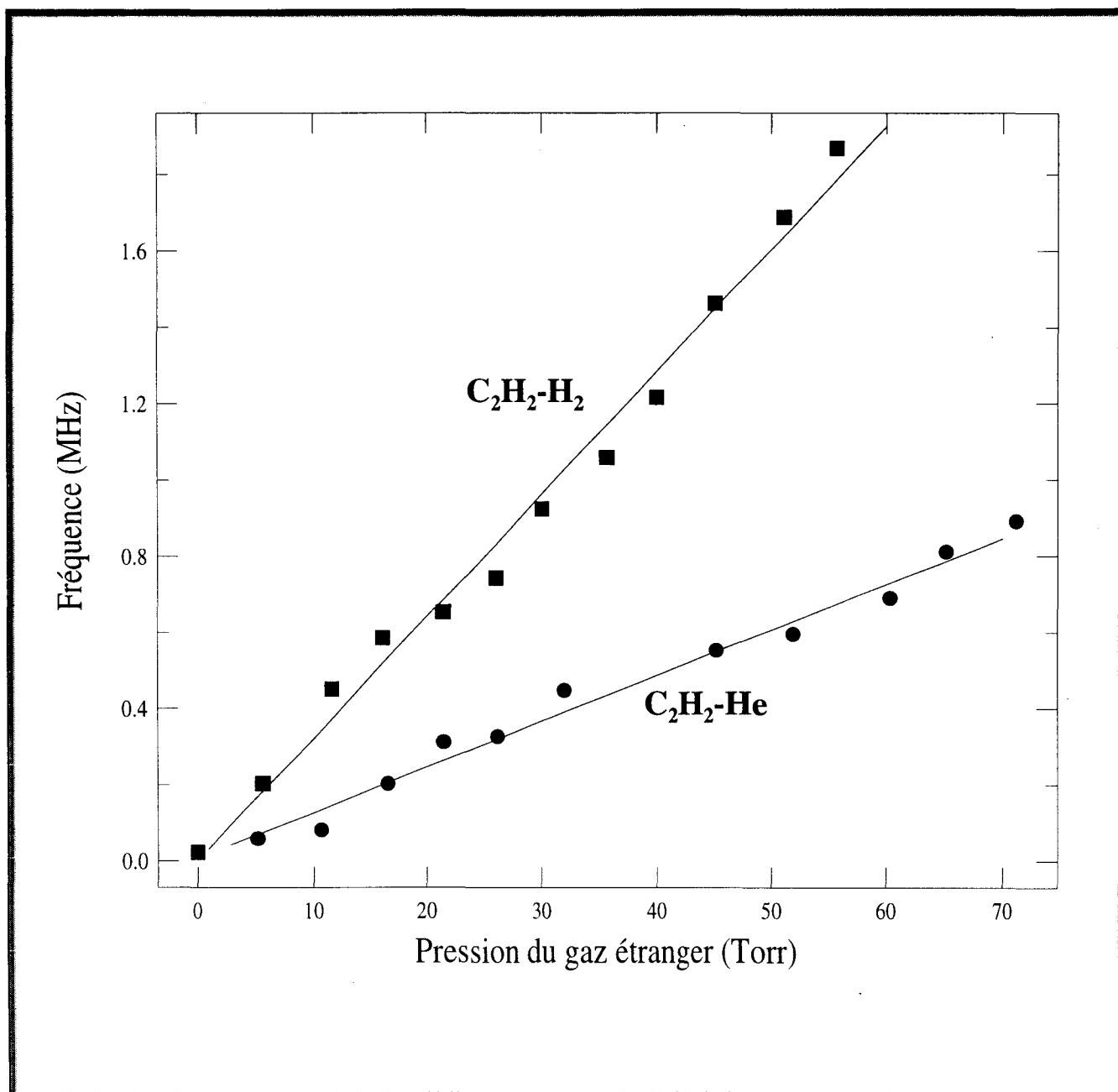
3 –3 – Discussion sur la précision de la mesure

Le paramètre de déplacement de fréquence δ_0 de la raie étudiée est obtenu en divisant le coefficient de déplacement S_1 (V/Torr) par le facteur de conversion du discriminateur d_1 (V/MHz)

d'où l'on tire : $\delta_0 = \frac{S_1}{d_1}$ (MHz/Torr).

La précision sur ce résultat dépend de plusieurs paramètres liés aux différentes étapes de mesure :

Figure III-5 : Déplacement de fréquence de la raie R(19) de C_2H_2 induit par H_2 et He. Le paramètre δ_0 est respectivement +32(1) kHz/Torr et +13(1) kHz/Torr



- i) Le signal de la calibration: une amélioration a été apportée en utilisant l'allure d'une dérivée de forme de Lorentz pour l'ajustement du signal de calibration au lieu d'un polynôme de 3^{ème} degré, la précision sur le facteur de conversion d_1 peut alors atteindre 1 %.
- ii) La dérive du signal de calibration qui est observée avant et après la mesure du coefficient de déplacement S_1 : en général, cette dérive reste de l'ordre de 2 %, et on a écarté les cas pour lesquels cette dérive dépasse 5 %.

iii) Les incertitudes sur les coefficients de déplacement S_1 : elles résultent des fluctuations des mesures qu'on observe en reportant le signal V_d en fonction de la pression. Après un ajustement par moindres carrés le coefficient S_1 est déterminé avec une précision de l'ordre de 3 % et qui peut atteindre 0.5 % pour le cas de gaz pur.

iv) La détermination de la pression: la précision correspondante est estimée meilleure que 1 %.

v) Le maintien à zéro de la valeur moyenne du signal de correction de la boucle de stabilisation de fréquence: ce facteur dépend du gain de boucle ouverte G , qui peut varier de 40 à 1000 ou plus.

L'incertitude correspondante reste toujours inférieure à $\frac{1}{G}$, soit 2,5 % dans les cas défavorables.

vi) La forme de la raie et plus précisément l'asymétrie de la raie : dans ce cas, le sommet ne correspond plus à son centre de gravité, ce qui peut influencer la précision de mesure puisque la fréquence du laser est stabilisée sur le sommet de la raie. Nous avons étudié cet effet dans le chapitre II. L'effet de l'asymétrie de la raie n'est à prendre en compte que dans le cas où les déplacements de fréquence de raie sont très importants. Une erreur systématique de l'ordre de 5 à 10 % est jugée comme une limite supérieure, ceci dans la mesure où la raie serait effectivement asymétrique.

vii) L'homogénéité du mélange gazeux dans la cellule : lorsqu'on mélange le gaz actif avec le gaz perturbateur, il est nécessaire d'attendre une durée suffisante pour permettre une homogénéisation de l'échantillon par diffusion. Ce délai est de l'ordre [Lemaire 1995]:

$$T_{dif} = \frac{L^2}{D_{dif}} \quad (III-2)$$

où L est la longueur de la cellule contenant le mélange gazeux, D_{dif} est le coefficient de diffusion phénoménologique. Il est estimé à 11 s/Torr pour un mélange de OCS-CO₂ dans une cellule de 30 cm de longueur et à une température de 295 K. Dans le cas d'un gaz pur, ce phénomène n'intervient pas, ce qui nous a permis de proposer une amélioration de cette technique de mesure qu'on décrit au paragraphe suivant.

En conclusion, afin de tenir compte de tous les paramètres qui agissent sur la précision de mesure, nous avons estimé l'erreur expérimentale sur la mesure de déplacement de fréquence induit par pression au double de la déviation standard de l'ajustement linéaire augmentée de 5 % de la valeur du déplacement de fréquence mesuré.

3 –4 – Cas d'un gaz pur

Dans le cas de l'étude des déplacements de fréquence induits par la pression dans un gaz pur le problème de diffusion gazeuse n'intervient pas. Afin de gagner du temps lors de la mesure du coefficient de déplacement S_1 et par suite améliorer la stabilité de la calibration nous avons procédé à un relevé direct et en temps réel de la pression et du déplacement de fréquence. Cette façon de procéder nous a permis d'améliorer aussi la linéarité du déplacement de fréquence observé en fonction de la pression.

On effectue donc un balayage continu de la pression à partir d'une pression initiale de la raie suffisante pour stabiliser la fréquence du laser, jusqu'à une pression finale telle que la raie ne soit pas trop élargie : grâce à la sortie analogique de la jauge de pression, l'information sur la pression est directement transmise au microprocesseur et enregistrée en même temps que l'information sur le signal du discriminateur.

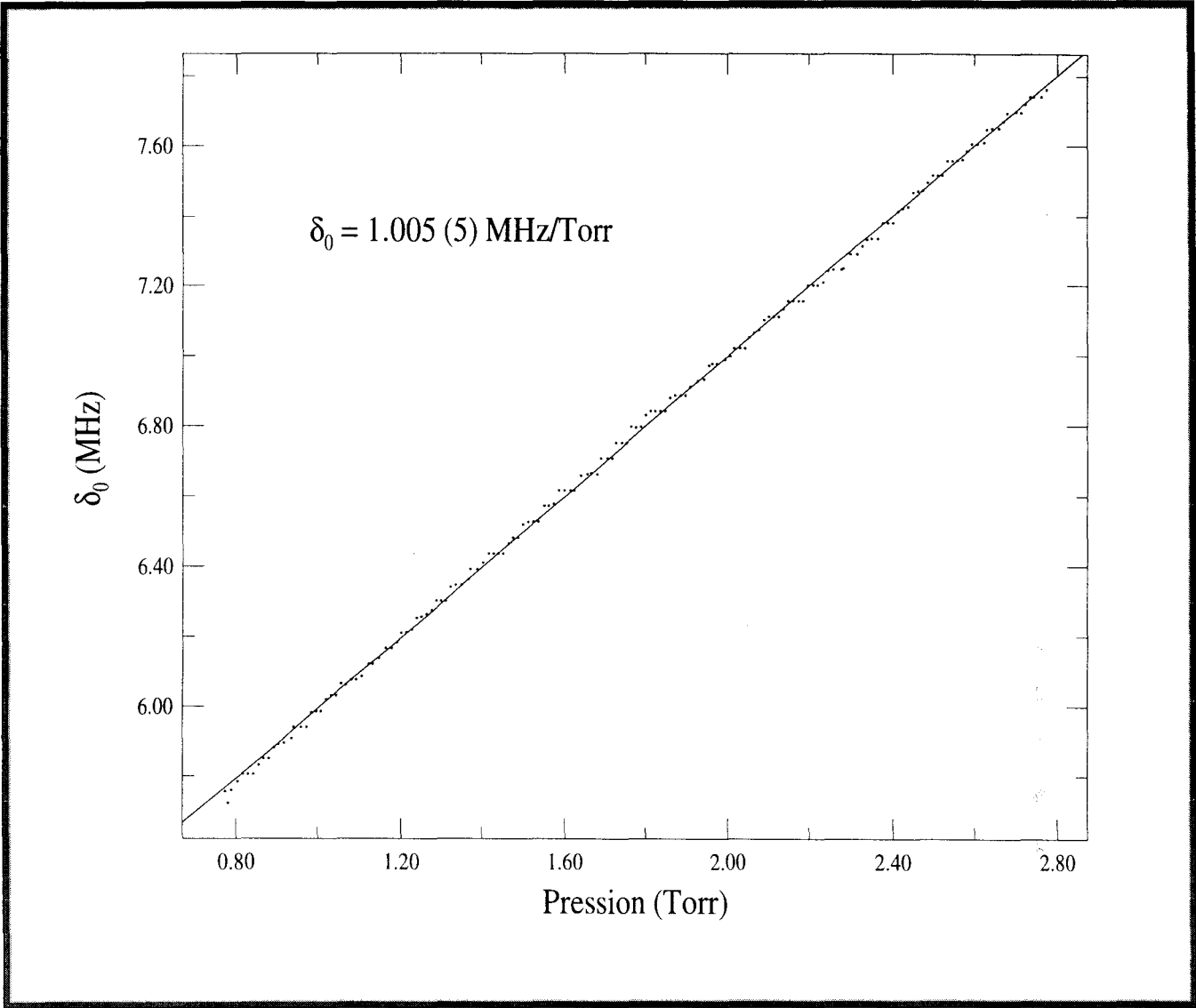
A titre d'exemple la figure (III-6) montre une mesure de déplacement de fréquence induit par pression de la raie $aQ(3,1)$ de NH_3 , avec une variation continue de la pression de 0.8 à 2.8 Torr. L'origine des fréquences est arbitraire. Le résultat du déplacement de fréquence trouvé est : $\delta_{0.} = + 1.005 (5) \text{ MHz/Torr}$, l'incertitude reportée (0.5 %) résulte uniquement de la régression linéaire des observations. Par contre l'incertitude estimée sur le paramètre de déplacement de fréquence, compte tenu des multiples incertitudes, est de 8%.

Cette méthode propre au cas d'un gaz pur a les avantages suivants :

- Elle permet de gagner un facteur 4 sur le temps total d'une mesure de déplacement de fréquence de raie.
- La stabilité de la calibration est améliorée, vu que le temps séparant les deux mesures de la calibration est divisé par un facteur 4 (une mesure complète de déplacement de fréquence d'une raie durait environ une heure). On peut atteindre alors une stabilité de 0.5%.
- Le nombre de points de la courbe $V_d = f(P)$ est largement supérieur à celui de la méthode point par point. La précision sur la pente de cette courbe peut atteindre 0.2 %.

Etant donné que la précision sur la mesure dépend essentiellement du signal de la calibration, que la mesure du coefficient de déplacement soit faite point par point ou en flux

Figure III-6 : Mesure en continu du déplacement de fréquence de la raie aQ(3,1) de NH₃ induit par NH₃. Le paramètre δ_0 est +1,005(5) MHz/Torr.



continu, l’erreur expérimentale retenue représente le double de la déviation standard de l’ajustement linéaire des observations de $V_d = f(P)$, augmentée de 5 % de la valeur du déplacement de fréquence de la raie.

Nous signalons pour terminer que cette méthode de mesure, ressemble à l’expérience de l’équipe de Hartmann [Mossberg et al. 1979]. Ils mesurent l’intensité de l’écho de photon du sodium perturbé par l’hélium en fonction de la pression. Etant donné que les mesures se font en basse pression (1 à 20 m Torr) et que le perturbateur He diffuse très vite, la diffusion du mélange gazeux dans ce cas est quasi instantanée, ce qui rend possible la mesure directe de l’amplitude de l’écho de photon de Na perturbé par l’hélium en fonction de la pression.

III – 4 : Application à l'étude de la bande ν_2 de HCN perturbé par HCN et CH_3Br

Ce travail préliminaire se situe dans le cadre d'un projet d'étude de l'influence de l'asymétrie des raies sur la mesure des déplacements de fréquence. Il permet de tester la validité de notre technique de mesure des déplacements de fréquence de raie puis de comparer les résultats expérimentaux au calcul théorique des déplacements de fréquence induits par collisions.

4 – 1- Choix des molécules

Nous avons considéré comme cause possible d'asymétrie de la raie, la dépendance en vitesse de la relaxation qui est facilement modélisable : cette asymétrie peut apparaître si les déplacements de la fréquence de la raie sont importants. Pickett [1980] montre que pour les molécules polaires on peut s'attendre à un déplacement de fréquence de raie induit par collision important. Ce résultat a été confirmé expérimentalement par Kaghat [1995] lors de l'étude de la transition $J : 0 \rightarrow 1$ de HCN ($\mu = 2,985$ Debye) située à 86 GHz déplacée en fréquence par NH_3 , CH_3F et CH_3Br . Les déplacements de fréquence observés sont très importants (plusieurs MHz/T) et atteignent 10 MHz/Torr dans le cas du système HCN- NH_3 .

Pour notre étude nous avons choisi comme gaz actif HCN et comme gaz perturbateur HCN et CH_3Br qui est un gaz polaire lourd. Les forts déplacements de fréquence attendus permettront d'étudier l'éventuelle corrélation entre l'existence de déplacement de fréquence induit par collision et l'apparition d'une asymétrie de la raie.

4 – 2 - Présentation des résultats

Lemaire et al. [1996] a déjà effectué des mesures de déplacements de fréquence de raie pour le cas des collisions HCN – HCN, pour la branche R et pour des J grands ($J > 10$). Les raies pour les J faibles étaient trop intenses pour être mesurées avec une cellule de 50 cm de longueur. Dans ce travail on s'est intéressé aux raies de J faibles ($J \leq 10$), ce qui est rendu possible grâce à l'utilisation d'une cellule de 4 cm de longueur ;

La cellule de mesure contient une pression initiale du gaz actif HCN de l'ordre de 0,2 T. Dans le cas de l'auto-déplacement de fréquence la pression totale ne dépasse pas quelques Torr (pour certaines raies intenses on n'a pas pu dépasser 1 Torr). Dans le cas du déplacement de

fréquence induit par CH_3Br la pression totale peut atteindre 15 Torr, au-delà l'élargissement devient trop important. Dans les deux cas l'absorption de la raie ne dépasse pas 50 % du rayonnement.

La cellule de référence, de 22 cm de longueur, contient une pression du gaz actif de l'ordre de 50 à 100 mT mélangée à 3 T d'un gaz inactif (Ar ou N_2). Dans ces conditions l'absorption de la raie de référence, pour les deux systèmes est de l'ordre de 40 %.

Les mesures de déplacement de fréquence induit par collision sont effectuées avec la méthode du relevé point par point du déplacement de fréquence en fonction de la pression. Les figures (III-7) et (III-8) représentent respectivement les déplacements de fréquence de la raie R (04) de HCN déplacée en fréquence par HCN et ceux de la raie R (10) perturbée par CH_3Br . On remarque ici la bonne linéarité des observations ce qui est un indicateur de la bonne qualité des mesures.

Le détail de nos résultats est reporté dans le tableau (III-1) ; ils sont comparés à ceux d'autres auteurs. Les incertitudes reportées prennent en compte la déviation standard de l'ajustement linéaire des déplacements de fréquence de raie (de l'ordre de 1 à 3 %) et des incertitudes liées au signal de la calibration (de l'ordre de 1 à 4 %). L'erreur affichée représente deux fois la déviation standard de l'ajustement linéaire plus 5 % du résultat de la mesure.

4 – 3 – Calculs réalisés

Nous avons ensuite confronté nos résultats expérimentaux à ceux obtenus à partir de calculs théorique des coefficients de déplacement de fréquences induit par pression. On a considéré le cas des raies de HCN dont les valeurs de J sont comprises entre 0 et 35, perturbées par HCN et CH_3Br .

Les calculs des déplacements de fréquence de raie ont été menés en utilisant le modèle d'Anderson, Tsao et Curnutte (A.T.C.). Ce modèle et les étapes de calcul seront présentés avec plus de détails au chapitre IV; nous rappelons ici que dans ce modèle pour rendre les calculs plus simples, Anderson [1949] suppose que, pour toutes les collisions, les molécules ont la même vitesse relative moyenne $\overline{v_r}$ et décrivent des trajectoires rectilignes. Cette dernière approximation est justifiée par le fait que les collisions efficaces se produisent pour de grandes valeurs du paramètre d'impact b .

Dans ce modèle les déplacements de fréquence de raie sont décrits par la fonction d'interruption complexe $\tilde{S}(b)$ qui exprime l'efficacité de la collision à interrompre ou à perturber le processus radiatif. Pour les faibles paramètres d'impact, une procédure de coupure doit être introduite afin de rendre physiquement raisonnable le comportement de la fonction d'interruption.

Figure III-7 : Mesure du déplacement de fréquence de la raie R(04) de HCN induit par HCN. Le paramètre δ_0 est +1,30(3) MHz/Torr.

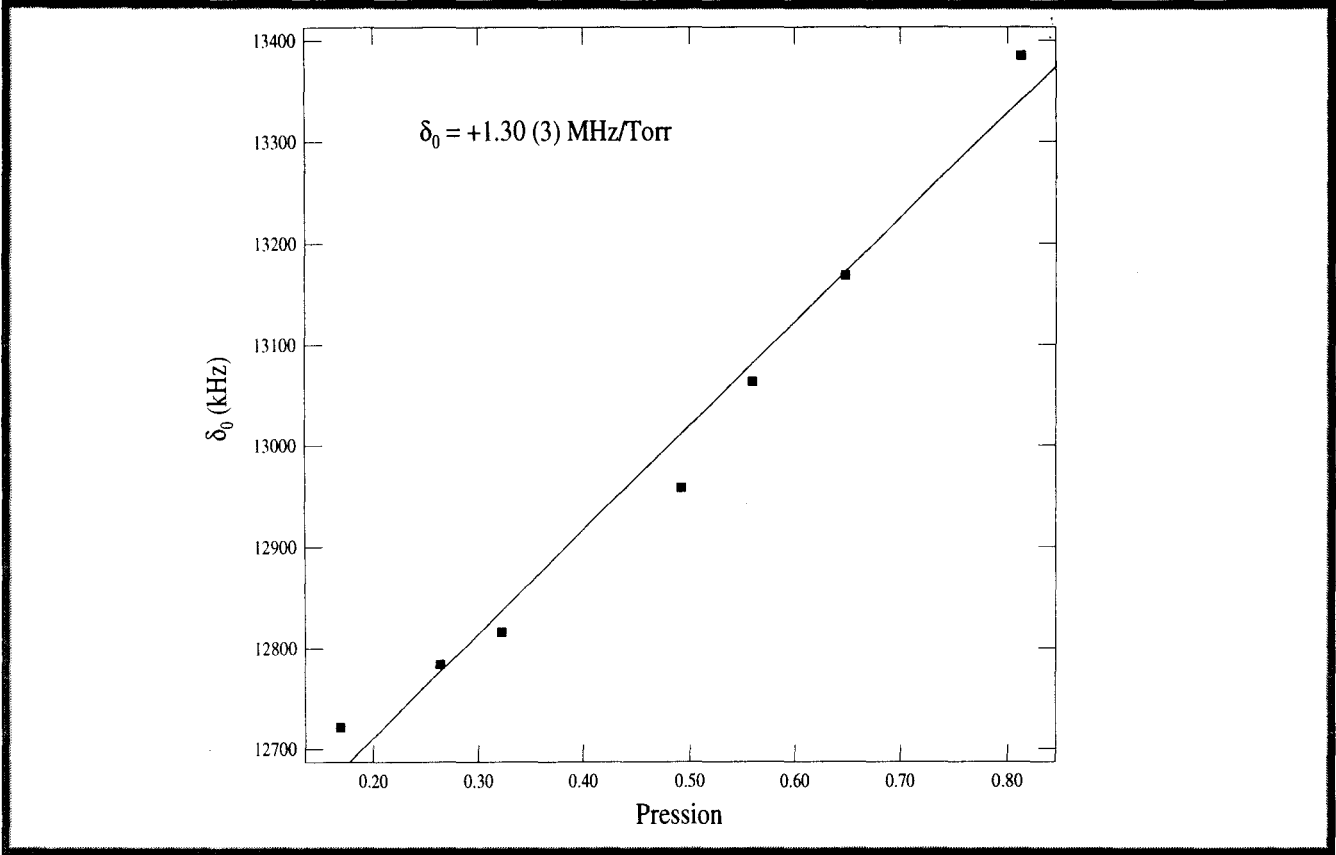
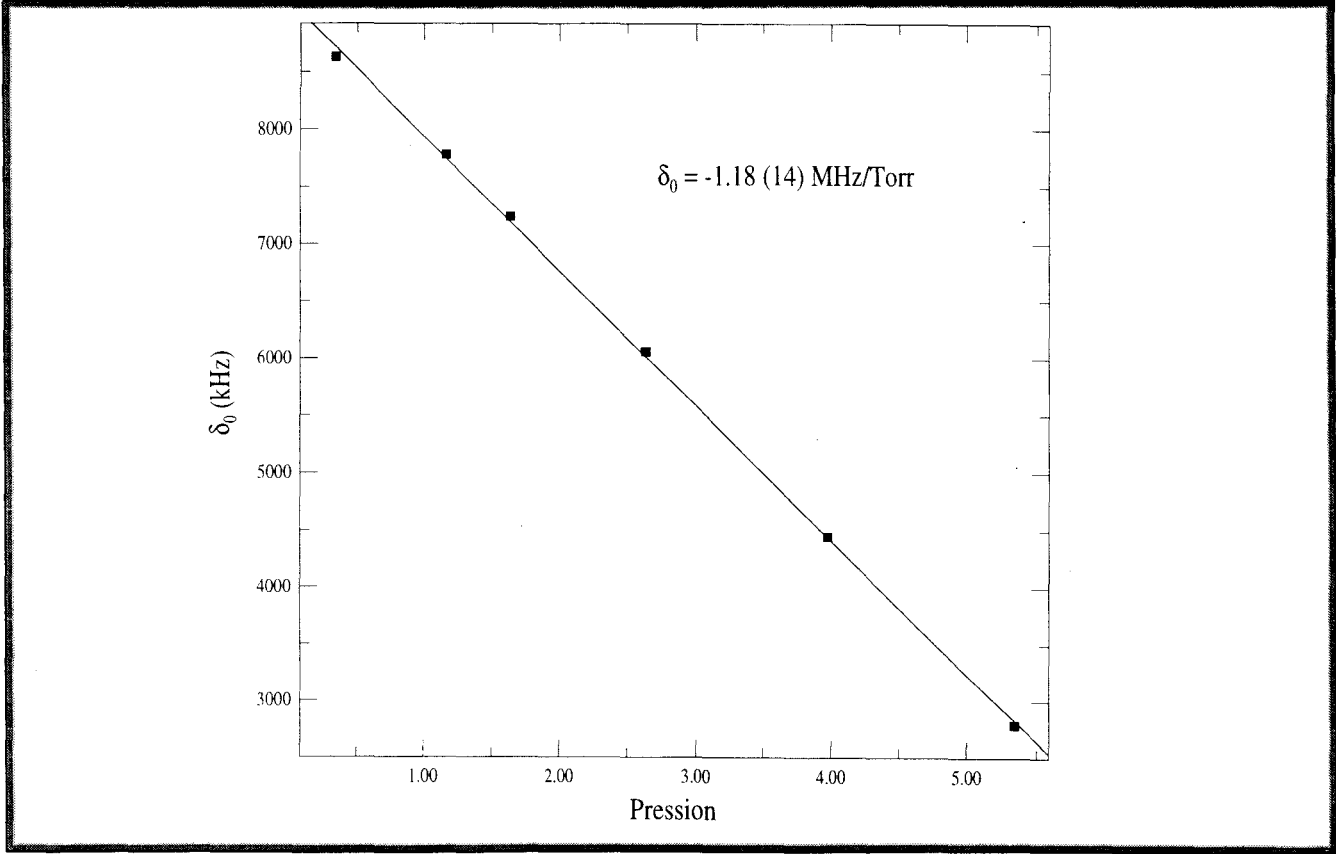


Figure III-8 : Mesure du déplacement de fréquence de la raie R(10) de HCN induit par CH_3Br . Le paramètre δ_0 est +1,18(14) MHz/Torr.



Dans ce travail, nous avons utilisé la procédure de coupure proposée par Tipping et Herman [1970], qui considèrent que le paramètre d'impact critique b_0 , est tel que :

$$\text{Re } \tilde{S}_2(b_0) + |\text{Im } \tilde{S}_2(b_0)| = 1 \quad (\text{III-3})$$

où $\tilde{S}_2(b)$ est le terme du 2^{ème} ordre du développement de la fonction d'interruption $\tilde{S}(b)$. La fonction d'interruption $\tilde{S}(b)$ peut être approchée par diverses contributions du potentiel intermoléculaire. Dans notre cas on ne considère que la contribution électrostatique développée en fonction des moments multipolaires (dipôles, quadripôles). Les paramètres moléculaires nécessaires au calcul sont donnés dans le tableau (III-2) : insistons sur le fait que ces constantes ont été simplement relevées dans la littérature et qu'aucun ajustement de paramètres n'a été effectué.

Les résultats des calculs sont présentés sur la figure (III-9) pour les déplacements de fréquence de raie du système HCN-HCN et sur la figure (III-10) pour ceux du système HCN-CH₃Br

Nos résultats concernant les systèmes HCN-HCN et HCN-CH₃Br présentent un très bon accord avec les résultats théoriques. Ces résultats représentent un bon test de la qualité de mesure de notre spectromètre, ainsi que la méthode de stabilisation de la fréquence du laser sur le sommet de la raie étudiée pour les mesures de déplacements de fréquence de raie.

Nous avons comparé sur la figure (III-9) nos résultats expérimentaux et ceux d'autres auteurs (Tab. III-1). Les résultats de Kaghat [1995] correspondent à l'étude en régime transitoire de la raie de rotation de l'état fondamental ($J=0 \rightarrow 1$). Ceux de De Vreede [1981] correspondent à l'étude en ondes centimétriques du dédoublement ℓ dans l'état $v_2 = 1$ (niveau 01^1_0), elles sont très imprécises et ne correspondent pas aux valeurs prévues par la théorie : pour $m = 11$, le signe du déplacement de fréquence ne correspond pas à celui de la théorie. On peut toutefois se demander si notre calcul théorique est bien adapté au cas de raies de dédoublement ℓ . Lemaire et al. [1996] a étudié la même bande v_2 mais avec des J très élevés. Pour les J très grands elle obtient un bon accord avec les résultats prévus par la théorie, mais pour les J faibles il y a un écart important entre nos résultats, ceux prévus par la théorie et les résultats trouvés par Lemaire : ceci s'explique, probablement par des problèmes d'intensité de raie.

Tableau III – 1 : Résultats expérimentaux des déplacements de δ_0 fréquence de HCN induit par HCN et CH₃Br.

m = J + 1	HCN – HCN δ_0 (MHz/T)				HCN – CH ₃ Br δ_0 (MHz/T)	
	Ce travail	Réf. (1)	Réf (2)	Réf (3)	Ce travail	Réf (3)
1				1.29 (09)		4.81 (60)
3	+ 1.12 (11)				+ 0.66 (02)	
5	+ 1.34 (06)				+ 0.28 (02)	
8	+ 0.98 (04)				- 1.01 (08)	
9		+ 2.49 (24)				
10	- 0.50 (10)	+ 1.62 (32)			- 1.17 (08)	
11	- 0.87 (07)		+ 4 (4)		- 1.13 (04)	
12			+ 0.0 (5)			
13			+ 0.5 (5)			
18		- 1.46 (12)				
20		- 1.74 (16)				
21		- 1.67 (12)				
22		- 1.34 (12)				
25		- 1.34 (12)				
26		- 1.50 (12)				
29		- 0.91 (08)				
32		- 0.87 (08)				

Réf. 1 : Lemaire et al. [1996] : bande ν_2
 Réf. 2 : De Vreede et al. [1981] : transitions de dédoublement ℓ de l'état ν_2
 Réf. 3 : Kaghat [1995] : transition de rotation de l'état fondamental

Figure III-9 : Mesures des déplacements de fréquence du système HCN-HCN en fonction de $m=j+1$, comparées aux résultats théoriques obtenus en utilisant le formalisme A.T.C.

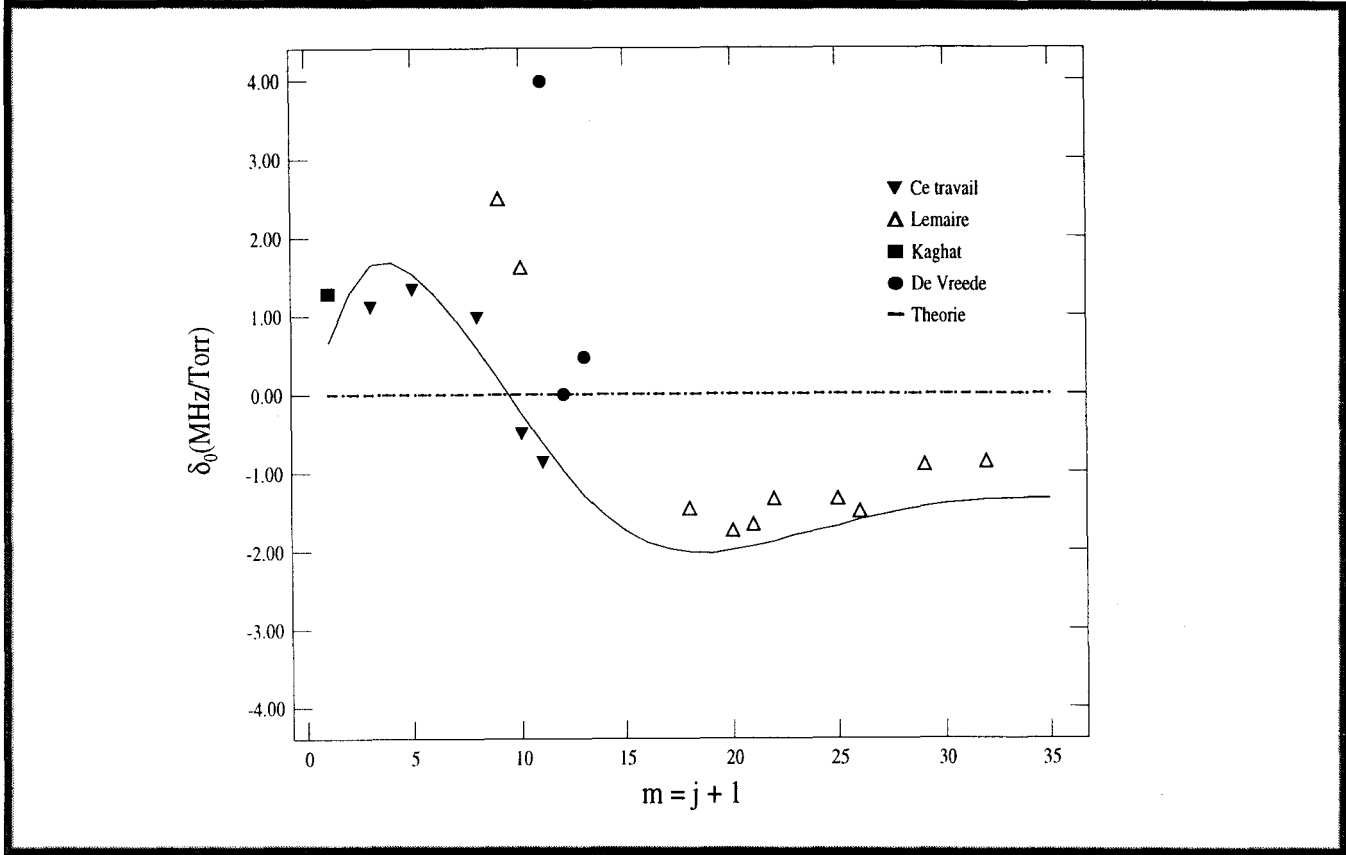


Figure III-10 : Mesures des déplacements de fréquence du système HCN-CH₃Br en fonction de $m=j+1$, comparées aux résultats théoriques obtenus en utilisant le formalisme A.T.C.

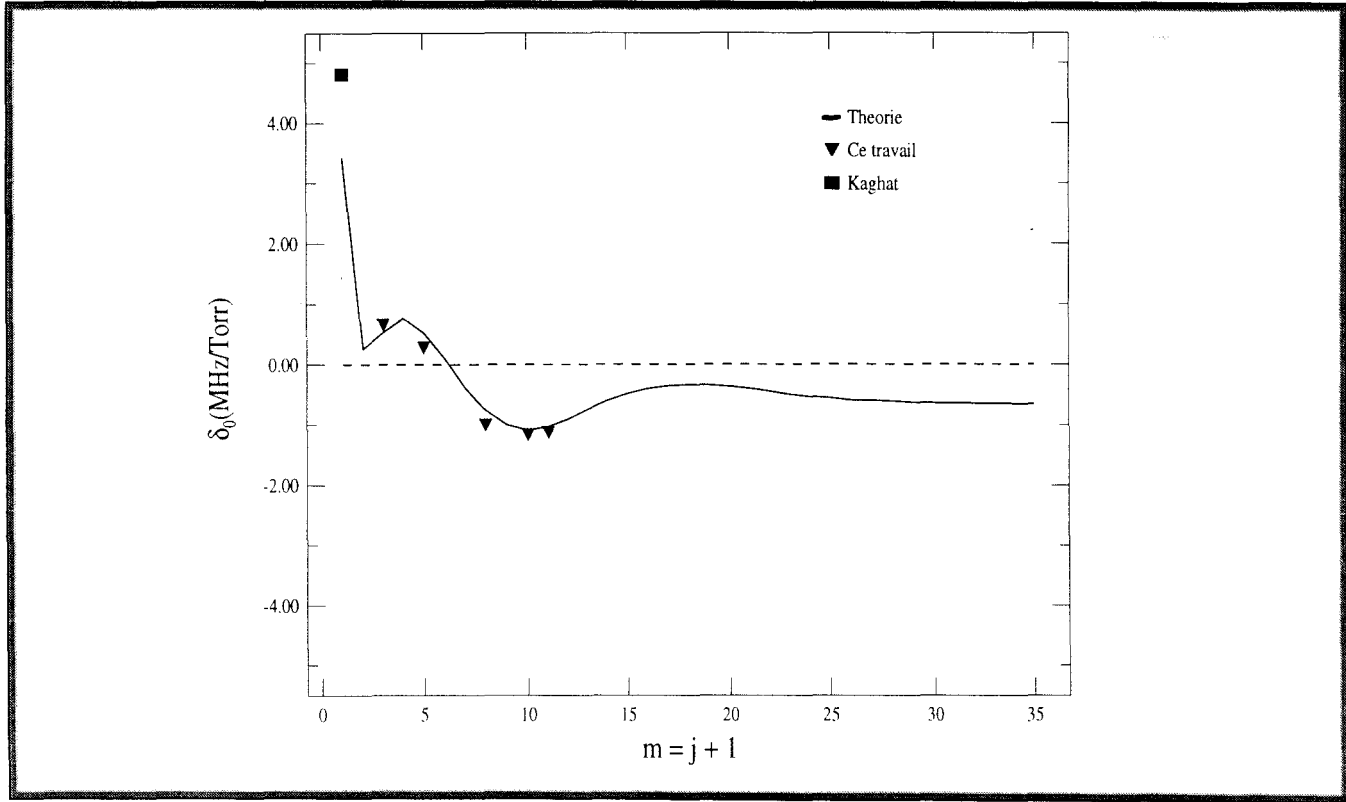


Tableau III – 2 : Paramètres spectroscopiques utilisés pour le calcul des déplacements de fréquence de HCN :

	M (g /mol)	A (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	μ (D)	Q (D Å)	α (Å) ³	σ (Å)	ε (K)
HCN	27	-	1.4782 ^(a)	2.985 ^(b)	3.100 ^(c)	2.59 ^(e)	3.63 ^(d)	569 ^(d)
CH₃ Br	95	5.133 ^(f)	0.3186 ^(f)	1.797 ^(e)	3.550 ^(g)	5.25 ⁽ⁱ⁾	4.1 ^(h)	200 ^(h)

A, B : constantes de rotation ; μ , Q : moments dipolaire et quadripolaire ; α : polarisabilité moyenne;

σ , ε : paramètres du potentiel 6-12 lennard - Jones

(a) : Hietanen et Kaupinen [1981]

(b) : Maki [1974]

(c) : Gray et Gubbins [1984]

(d) : Herzberg [1963]

(e) : Hirschfelder et al. [1967]

(f) : Demaison et al. [1992]

(g) : Flygare et Benson [1972]

(h) : Rohart et al.[1997]

(i) : Boyd et Kesner [1980]

III – 5 – Application à l'étude de la bande ν_5 de C_2H_2 perturbé par Ar, N_2 , H_2 et He

Le travail que nous allons présenter ici, est inscrit dans le cadre d'un contrat du Programme National de Planétologie. Les études antérieures de la molécule d'acétylène étant limitée aux mesures de l'élargissement et de l'intensité des raies, nous nous sommes intéressés aux mesures des déplacements de fréquence induits par collisions afin de compléter les travaux antérieurs. Les résultats obtenus ont été publiés dans un article joint en annexe 1 [Babay, Ibrahimi et al. 1998] et dont nous allons présenter un résumé.

5 – 1 – Choix des molécules perturbatrices

Le choix des partenaires de collisions a été dicté par deux buts :

- i) La modélisation des atmosphères planétaires : la molécule de C_2H_2 a été détecté dans les atmosphères de Titan, Jupiter et Saturne, elle provient essentiellement de la photodissociation du méthane [Ridgway 1974, Hanel et al. 1981, Coustenis et al. 1993, Noll et al. 1986]. Ces atmosphères sont composées essentiellement d'hydrogène (Saturne et Jupiter) et d'azote (Titan) , d'où le choix de N_2 et H_2 comme partenaires de collisions.
- ii) Le choix de Ar et He comme gaz perturbateurs présente un intérêt théorique évident pour l'étude des potentiels d'interaction collisionnelle.

5 – 2 – Mesures réalisées

Grâce à notre technique de mesure nous avons mesuré les déplacements de fréquence de raie de la branche R de la bande ν_5 de C_2H_2 pour des valeurs de J allant de 3 à 34 en utilisant N_2 , H_2 , Ar et He comme gaz perturbateurs.

Deux cellules de mesure 4 et 40 cm ont été utilisées selon l'intensité de la raie étudiée. Les pressions du gaz actif varient de 0,1 à 1,5 Torr ce qui correspond à une absorption du gaz pur d'environ 30 à 50 %. Les pressions du gaz perturbateur ne dépassent pas en général 35 Torr. La cellule de référence de 22 cm de longueur contient une faible quantité de C_2H_2 mélangée à de l'air, ceci afin de diminuer les effets liés à des éventuelles fuites résiduelles (C_2H_2 : 0,1 T, air : 5 à 15 Torr). Dans ces conditions la raie de référence a une absorption de l'ordre de 40 %.

Puisqu'il s'agit d'une étude avec un gaz étranger, le coefficient du déplacement S_1 (V/Torr) est mesurée grâce au relevé point par point du déplacement de fréquence en fonction de la pression. Pour permettre aux effets de diffusion de réaliser une bonne homogénéisation des mélanges gazeux, un temps d'attente de l'ordre de 2 à 3 minutes a été respecté après chaque modification de la pression du gaz perturbateur.

Nos résultats de mesure des déplacements de fréquence des raies de la branche R sont regroupés dans le tableau (III – 4) et ceux des raies de la branche Q dans le tableau (III – 3). Les valeurs affichées sont le résultat d'une moyenne pondérée sur les résultats des différentes expériences réalisées pour la même raie et le même gaz perturbateur. L'erreur expérimentale représente le double de la déviation standard de l'ajustement linéaire augmentée de 5 % de la valeur du déplacement de fréquence de la raie étudiée.

Tableau III-3 : Résultats des mesures des coefficients de déplacements de fréquence δ_o de raies de la branche Q de $C_2 H_2$

		Gaz perturbateur	
J	ν_o (cm ⁻¹)	N ₂	A _r
		δ_o (kHz/T) (*)	
13	729.975	- 29 (4)	- 28 (12)
15	730.229		- 46 (12)
17	730.523	+ 2 (6)	- 34 (8)
18	730.687		- 25 (10)
19	730.855	- 0 (3)	- 27 (6)
21	731.223	- 29 (10)	- 33 (6)
22	731.417		- 34 (10)

$(39,446 \text{ KHz/Torr} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1} / \text{atm})$

Tableau III – 4 : Résultats des mesures des coefficients de déplacements de fréquence δ_0 des raies de la branche R de C₂H₂.

		Gaz perturbateur			
		N ₂	Ar	H ₂	He
J	ν_0 (cm ⁻¹)	δ_0 (kHz/T)			
3	738.564	- 29 (6)	- 22 (4)		
7	747.963	- 27 (6)			
9	752.658			+ 34 (6)	+ 13 (3)
10	755.005	- 31 (3)	- 39 (5)	+ 40 (4)	
13	762.040	- 31 (4)	- 29 (3)	- 19 (5)	+ 12 (3)
14	764.382	- 23 (3)	- 35 (3)	+ 51 (7)	+ 18 (3)
18	773.744	- 39 (4)	- 43 (4)	+ 26 (4)	+ 23 (3)
19	776.081	- 36 (4)	- 46 (4)	+ 33 (4)	+ 13 (2)
21	780.753	- 69 (8)	- 66 (5)		
22	783.086	- 48 (4)	- 53 (5)	+ 28 (4)	+ 11 (3)
23	785.419	- 76 (6)	- 67 (7)		
24	787.750	- 80 (8)			
25	790.080	- 91 (9)	- 72 (5)		+ 12 (3)
27	794.734	- 86 (10)	- 100 (12)		
28	797.059	- 111 (9)	- 83 (7)		
34	810.974	- 93 (9)	- 93 (10)		

5 – 3 – Calculs réalisés

3 – 1 – Principe de calcul

Le calcul des déplacements de fréquence de raie induits par collision a été réalisé en collaboration avec J.P. Bouanich (Orsay). Afin d'interpréter les résultats obtenus nous rappelons ici les étapes qui nous intéressent pour ce travail. Le modèle utilisé considère le potentiel de Tipping-Herman [1970] :

$$V = V_{\text{iso}} + V_{\text{aniso}} \quad (\text{III } 4)$$

avec:

$$V_{\text{iso}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \quad (\text{III-5})$$

$$V_{\text{aniso}} = V_{\text{Q1Q2}} + 4 \varepsilon \left[R_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) \quad (\text{III-6})$$

On a: $C_6 = 4 \varepsilon \sigma^6$ et $C_{12} = 4 \varepsilon \sigma^{12}$.

La partie isotrope du potentiel V_{iso} , est approchée par un potentiel 6 – 12 de Lennard-Jones, elle ne dépend que de la distance intermoléculaire r et des paramètres de Lennard-Jones ε et σ qui sont propres à chaque couple moléculaire. La partie anisotrope V_{aniso} du potentiel dépend de la distance intermoléculaire r et des orientations relatives des molécules, θ représente l'angle entre l'axe de la molécule active et l'axe intermoléculaire. La contribution électrostatique au potentiel anisotrope est approchée dans ce cas par un potentiel de type quadripole-quadripole V_{Q1Q2} qui intervient dans le cas des perturbateurs diatomiques. Le terme en $P_2(\cos \theta)$ sert à décrire les collisions à courte approche : P_2 est le polynôme de Legendre du 2^{ème} degré ; A_2 et R_2 sont des paramètres ajustables.

Rappelons ici que :

- i) Les élargissements des raies dépendent de la partie anisotrope V_{aniso} du potentiel
- ii) Les déplacements de fréquence de raie dépendent principalement de la variation vibrationnelle de la partie isotrope V_{iso} du potentiel, c'est à dire de la dépendance vibrationnelle de la polarisabilité, mais faiblement de la partie anisotrope du potentiel V_{aniso} . Cette dernière contribution a été négligée dans ce travail. [Bouanich ^{(a) (b)} et al. 1996].

iii) La trajectoire moléculaire est reliée à la partie isotrope V_{iso} du potentiel; elle est modélisée à l'aide du formalisme de Robert-Bonamy [1979].

Le calcul des déplacements de fréquence se fait en deux étapes :

i) Détermination des paramètres A_2 et R_2 : ces deux paramètres sont ajustés de manière à reproduire de façon satisfaisante les valeurs expérimentales des élargissements. Une fois les valeurs de ces paramètres trouvées, elles seront retenues pour le calcul des déplacements de fréquence de raie.

ii) Modélisation de la variation vibrationnelle de V_{iso} : cette variation est fonction de la dépendance vibrationnelle de la polarisabilité notée $\frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1}$ pour la partie attractive du potentiel [Friedman et

Kimel 1965] :

$$\frac{\Delta C_6}{C_6} = \frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1} \quad (III-7)$$

Pour la partie répulsive du potentiel, on définit cette variation vibrationnelle en introduisant un paramètre y [Boulet et Rosenberg 1980] tel que :

$$\frac{\Delta C_{12}}{C_{12}} = y \frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1} \quad (III-8)$$

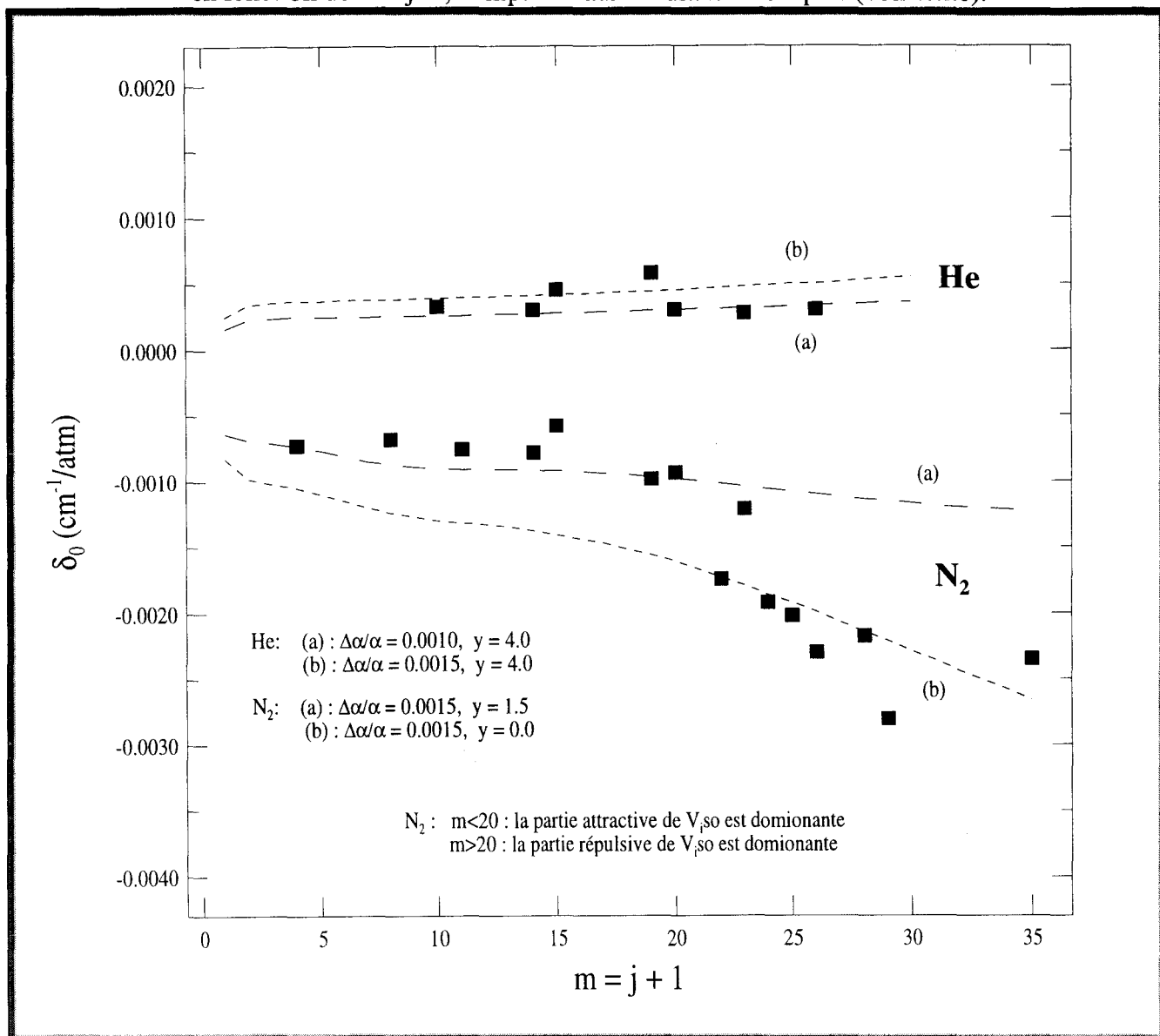
Les deux contributions aux déplacements de fréquence étant modélisées, le calcul des déplacements de fréquence est donc possible. $\frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1}$ et y ne semblent pas être connus pour C_2H_2 , ils seront donc ajustés pour reproduire les déplacements de fréquence de raie observés



3 - 2 - Discussion des résultats

Nous avons représenté dans la figure (III-11) les résultats expérimentaux des déplacements de fréquence des raies de C_2H_2 perturbée par N_2 : ils sont comparés aux résultats de deux calculs obtenus pour différents couples de $(\frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1}, y)$.

Figure III-11 : Mesure en continu du déplacement de fréquence des systèmes C_2H_2 -He et C_2H_2 -N₂ en fonction de $m = j+1$, comparées aux résultats théoriques (voir texte).



Pour la courbe (a) on a : $\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} = 0,0015$ et $y = 1,5$: elle reproduit d'une façon satisfaisante

les résultats expérimentaux pour des valeurs de $m = J + 1 \leq 22$.

Pour la courbe (b) on a : $\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} = 0,0015$, $y = 0,0$: elle reproduit mieux les observations

expérimentales pour $m \geq 25$.

Ce résultat montre que la dépendance vibrationnelle de la partie attractive du potentiel V_{iso} (contribution à grande distance) est la contribution dominante. Cependant, ne pas prendre en compte la dépendance vibrationnelle de la partie répulsive du potentiel V_{iso} ($y = 0$) ne semble pas réaliste, même pour interpréter les observations faites sur les m les plus élevés. Une difficulté analogue a également été rencontrée pour le cas des déplacements de fréquence induits par l'Argon.

Il est donc difficile de reproduire l'intégralité des observations faites pour les systèmes $C_2H_2-N_2$ et C_2H_2-Ar (voir annexe I), pour différentes valeurs de m avec un seul couple de paramètres $(\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1}, y)$. Ce résultat suggère qu'une contribution au déplacement de fréquence de la dépendance rotationnelle de V_{aniso} pourrait ne pas être négligeable. Nous n'avons pas pu vérifier cette y hypothèse. On peut ainsi se demander si un développement de la fonction d'interruption $\tilde{S}(b)$ à l'ordre 2 est suffisant pour ce type de calcul [Belli et al. 1997].

Dans le cas des systèmes C_2H_2-He (figure III-11) et $C_2H_2-H_2$ (voir annexe I) le calcul reproduit bien les résultats expérimentaux ce qui laisse penser que la variation vibrationnelle de V_{iso} est la seule qui contribue au déplacement de fréquence, avec une prédominance de la variation de la partie répulsive de V_{iso} la valeur de y étant importante.

Conclusion:

Les résultats obtenus sur les déplacements de fréquence de raie de HCN et C_2H_2 permettent de valider les bonnes performances de notre spectromètre.

Dans le cas de HCN, on observe que le système HCN- CH_3Br est intéressant pour envisager des études de forme de raie : en effet, les forts déplacements de fréquence de raie observés avec CH_3Br laissent penser que les raies sont asymétriques, ce qui peut constituer un système-modèle intéressant. Cette étude n'a pas été menée à son terme à cause de la nécessité d'étudier sans délai les déplacements de fréquence des raies de NH_3 (voir chapitre IV).

Dans le cas de C_2H_2 , les très faibles déplacements de fréquence observés prouvent la haute sensibilité de notre technique de mesure. Ce point est très favorable pour l'étude de la non-additivité des déplacements de fréquence NH_3 , qui sera présentée dans le chapitre suivant, et qui nécessite une bonne précision de mesure. Cette étude expérimentale a été accompagnée d'une analyse théorique des processus de relaxation : on remarque que le choix du potentiel d'interaction collisionnel adapté reste difficile dans certaines situations (par exemple pour le couple $C_2H_2-N_2$).

CHAPITRE IV

Principe de combinaison de Rydberg-Ritz en présence de relaxation

Le principe de combinaison de Rydberg-Ritz a été établi lors des premiers développements de la spectroscopie : à un facteur h près, où h est la constante de Planck, la fréquence d'une transition $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ est donnée par la différence entre les énergies des états correspondants. Un problème associé est celui des déplacements de fréquence induits par collisions : peut-on admettre qu'ils sont additifs, ce qui reviendrait à associer à chaque niveau une énergie effective tenant compte de l'effet des collisions. Fano [1963] avait montré théoriquement que ce point de vue n'est pas acceptable. Lors d'une analyse des raies $K = 0$ du spectre de NH_3 , Buffa et Tarrini [1983] ont cependant montré que les déplacements de fréquence de raie restent additifs avec une bonne approximation.

Ce n'est qu'en 1996 que Krupnov a pu observer, en rassemblant diverses mesures publiées sur le spectre de l'ammoniac, que les déplacements de fréquence ne sont pas additifs. Belli et al. [1997] ont alors proposé une interprétation de ces observations sur la base de la théorie de collision moléculaire d'Anderson : ils ont en particulier souligné que cette mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz doit s'observer non seulement sur les déplacements de fréquence, mais également sur les élargissements de raie.

Puisque nous disposons d'un spectromètre infrarouge bien adapté à la mesure des déplacements de fréquence de raie induits par collision, nous avons poursuivi ces études sur le cas de NH_3 . A l'aide de nos résultats et de ceux disponibles dans la littérature, nous avons pu établir de façon significative que le principe de Rydberg-Ritz est mis en défaut en présence de relaxation. Nous terminerons en montrant à l'aide d'un modèle simple l'origine physique de ce phénomène et discuterons de l'extension de ces expériences aux élargissements de raie.

IV - 1 - Spectroscopie de l'ammoniac : bilan des travaux antérieurs

L'ammoniac a joué et joue encore un rôle important dans le domaine spectroscopique depuis la découverte du MASER (Townes). L'intérêt atmosphérique de la molécule de NH_3 a suscité plusieurs études : elle est un constituant de l'atmosphère de Jupiter et elle est présente aussi dans l'atmosphère terrestre à l'état de trace, l'ammoniac étant un polluant industriel et biologique.

1 - 1 - Le phénomène d'inversion

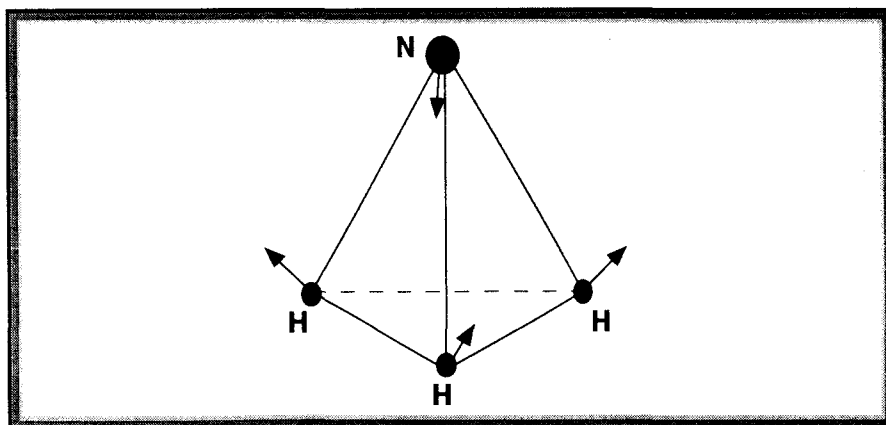
La molécule d'ammoniac (Figure IV-1) a une forme de base pyramidale, les 3 atomes d'hydrogène sont disposés sur les sommets du triangle équilatéral, tandis que l'atome d'azote est sur le sommet de la forme pyramidale : il peut être soit au-dessus, soit en dessous de la base de la pyramide. De ce fait la molécule a du point de vue classique deux positions d'équilibre, ce qui se traduit du point de vue quantique par deux niveaux d'énergie de symétrie (+) et (-) associés aux combinaisons symétriques et antisymétriques des 2 positions d'équilibre (Figure IV-2).

A cause de la faible barrière de potentiel, la molécule peut passer par inversion d'une position à l'autre, ce qui se traduit par une levée de dégénérescence des deux niveaux d'énergie (+) et (-).

1 - 2 - Conséquence spectrale de l'inversion

A ce mouvement d'inversion, se superposent un mouvement de rotation de la molécule, caractérisé par les nombres quantiques J et K , et les mouvements de vibrations moléculaires. Dans ce travail, on s'intéressera à la vibration ν_2 qui correspond à une légère déformation de la hauteur de la pyramide du voisinage de l'équilibre (Figure IV-1)

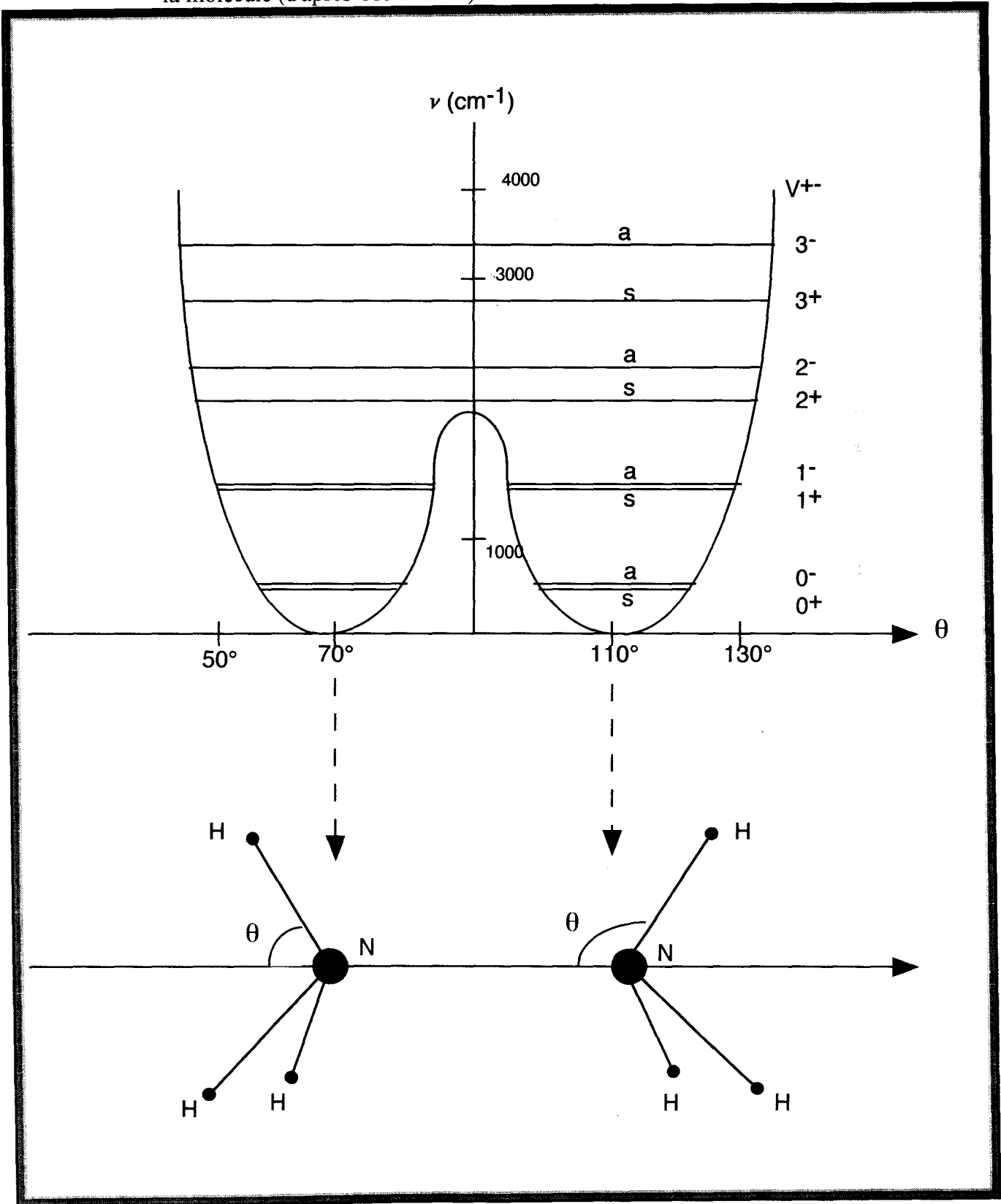
Figure IV-1 : Déformation de la molécule de NH_3 dans la bande de vibration ν_2 .



A titre d'exemple, la figure (IV-3) représente la disposition des niveaux d'énergie correspondant à $K = 1$. Ils sont repérés par les vecteurs propres :

$$| \nu_2, J, K, \begin{smallmatrix} a \\ s \end{smallmatrix} >$$

Figure IV-2 : Potentiel à double minimum de NH_3 correspondant aux deux positions d'équilibre de la molécule (d'après Urban 1992).



où v_2 est le nombre quantique associé à la vibration V_2 , J et K sont les nombres quantiques habituels de rotation. A cause du phénomène d'inversion, chaque niveau de rotation – vibration présente une levée de dégénérescence, qui se traduit par l'existence de deux sous-niveaux respectivement symétrique (s) et antisymétrique (a). Le spectre satisfait aux règles de sélection *

$$\Delta v_2 = 0 + 1$$

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

$$\Delta K = 0$$

$$a \leftrightarrow s$$

Dans notre travail, nous avons considéré 5 types de transitions :

a) le spectre d'inversion de l'état fondamental : il se produit à des fréquences de l'ordre de 20 à 25 GHz ($0,6$ à $0,8 \text{ cm}^{-1}$). Il est décrit dans les travaux de Poynter et Kakar [1975], Sinha et Smith [1980] et Urban et al. [1983].

b) le spectre d'inversion de l'état $v_2 = 1$: à cause de la vibration, ce spectre se trouve en plus haute fréquence, généralement au voisinage de 1000 GHz ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) ; citons comme référence les articles de Belov et al. [1980] et Urban et al. [1981].

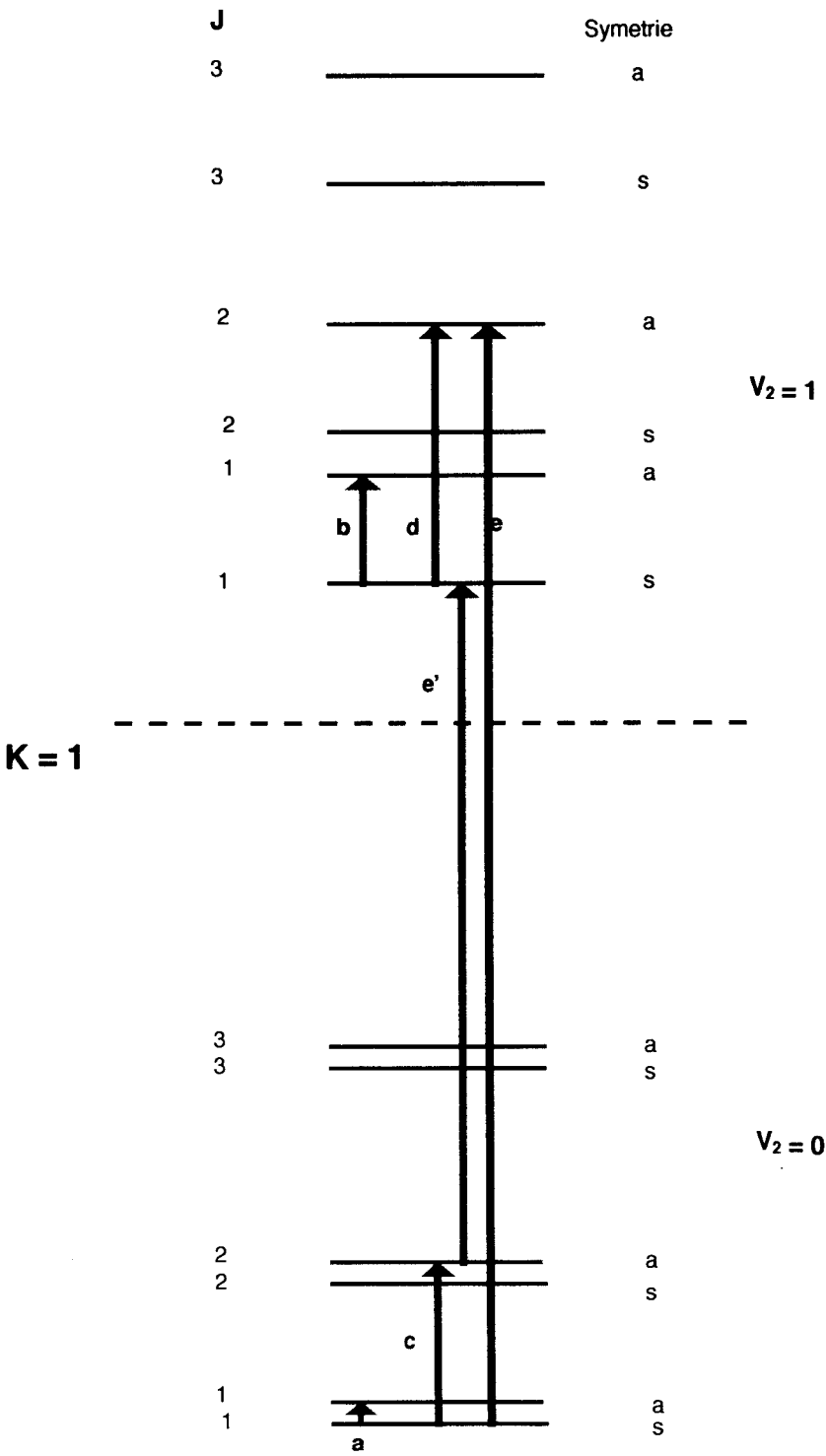
c) le spectre de rotation de l'état fondamental : se situant pour les J faibles à des fréquences de l'ordre de 20 à 60 cm^{-1} (600 à 1800 GHz), il est répertorié dans l'article de Urban et al. [1981].

d) le spectre de rotation de l'état $v_2 = 1$: les fréquences des transitions de J faibles, se situent entre 4 et 30 cm^{-1} (120 à 900 GHz). Ces transitions ont été repérées par plusieurs travaux : Karyakin et al. [1977], Belov et al. [1980, 1998] et Urban et al. [1981].

e) le spectre de rotation-vibration : il se situe dans le domaine infrarouge dans la région des 10 μm , c'est la région spectrale couverte par notre spectromètre. On trouve dans les articles de Poynter et Margolis [1984] et Urban et al. [1983] un répertoire de toutes les fréquences des raies de rotation-vibration avec une bonne précision (10^{-4} cm^{-1}).

* Existent également des transitions interdites $\Delta K = \pm 3$, et des transitions anharmoniques $\Delta v = \pm 2$, qu'on n'a pas considérées dans ce travail.

Figure IV-3 : Niveaux d'énergie de la bande ν_2 de NH_3 pour $K = 1$ et $J \geq 3$.



- a: Transition d'inversion dans l'état fondamental
- b: Transition d'inversion dans l'état ν_2
- c: Transition de rotation dans l'état fondamental
- d: Transition de rotation dans l'état ν_2
- e, e': Transition de rotation-vibration

Les transitions c, e', d et e peuvent former une boucle

La figure (IV-3) montre donc clairement qu'il sera facile en combinant ces 5 spectres d'obtenir des boucles pour étudier le principe de Rydberg-Ritz. Notons que si le spectre des niveaux a qualitativement la même allure pour les valeurs de K supérieures, il est très différent dans le cas $K = 0$: par raison de symétrie, les seuls niveaux peuplés sont :

$$|v_2, J \text{ impair}, K = 0, s >$$

et

$$|v_2, J \text{ pair}, K = 0, a >$$

de sorte qu'il n'y a pas de spectre d'inversion pour $K = 0$.

1 – 3 – Etudes de la relaxation

Cette molécule a été l'objet d'un très grand nombre d'études de relaxation. Vu la diversité des fréquences des raies de la bande v_2 de NH_3 , plusieurs types de spectromètres ont été utilisés pour l'étude de la relaxation. Pour les domaines millimétrique et submillimétrique on peut citer le spectromètre micro-ondes RAD utilisé par l'équipe de Krupnov, le spectromètre à source doublement modulée et asservie en fréquence utilisé par Hewitt, le spectromètre micro-onde à laser CO_2 à bandes latérales utilisé par l'équipe de Zhiping. Pour la région des $10 \mu\text{m}$ les diodes laser ont été fortement utilisées soit non stabilisées (équipe de Baldacchini) soit stabilisées (équipes de Winnewisser et de Lemoine et Rohart). Si on se limite aux études les plus récentes d'élargissement et de déplacement de fréquence de raies, on peut citer les travaux suivants :

3 -1 - Etudes d'élargissement de raies :

Dans le cas de l'ammoniac l'élargissement des raies a été plus étudié que le déplacement de fréquence, cela s'explique par le fait que la valeur des élargissements est plus importante que celle des déplacements de fréquence.

a)- Raies d'inversion dans l'état fondamental : les largeurs des raies d'inversion ont été étudiées par plusieurs équipes, on citera spécialement : Legan et al. [1965], Hewitt et Parsons [1973], Giersal et al. [1976], Belov et al. [1980] et Buffa et al. [1994]

b)- Raies d'inversion dans l'état $v_2 = 1$: on peut faire référence ici aux études faites par : Kanyakin et al. [1997], et par Belov et al. [1980, 1982].

c)- Raies de rotation dans l'état fondamental : l'élargissement de ces raies a été étudié par Belov et al. [1983].

d)- Raies de rotation dans l'état $v_2 = 1$: il s'agit encore d'un travail de Belov et al. [1982].

e)- Raies de rotation-vibration : Baldacchini et al. [1991] ont présenté une revue des mesures d'élargissement de raies infrarouges, les valeurs expérimentales étant comparées à celles prédites théoriquement. On citera aussi Baldacchini et al. [1981, 1982 et 1989], Clar et al. [1988], Bulychev [1976] et Vanarasi et al. [1972, 1993].

3 - 2 - Etudes des déplacements de fréquence :

Ces études sont plus délicates que celles des élargissements, ce qui explique parfois leurs importantes imprécisions par rapport à celles des élargissements. Si on fait référence aux études de déplacements de fréquence les plus récentes, on peut citer :

a)- Raie d'inversion dans l'état fondamental : Buffa et al. [1979]

b)- Raie d'inversion dans l'état $v_2 = 1$: Belov et al. [1982]

c)- Raie de rotation dans l'état fondamental : Belov et al. [1981], Krupnov [1996]

d)- Raie de rotation dans l'état $v_2 = 1$: Belov et al. [1982]

e)- Raie de rotation-vibration : une revue de déplacement de fréquence des raies infrarouges a été publiée par Baldacchini et al. [1991], les résultats expérimentaux étant comparés à ceux calculés, on fera référence aussi aux études de : Baldacchini et al. [1982, 1983, 1989 et 1990], Clar et al. [1988], Bulychev et al. [1976, 1983], Sasada et al. [1984] et Zhiping et al. [1994].

On peut enfin citer le travail théorique de Buffa et Tarrini [1989] qui utilisent l'ensemble des observations disponibles sur les déplacements de fréquence de raie de NH_3 pour comparer plusieurs théories de collisions moléculaires : ils montrent en particulier que la théorie d'Anderson-Tsao-

Curnutte donne une bien meilleure prévision des résultats expérimentaux que la théorie de Davies [1975].

L'ammoniac a donc été l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales de relaxation. Toutefois, elles sont incomplètes pour permettre de tester le principe de Rydberg-Ritz pour un grand nombre de système de niveaux d'énergie. Nous avons donc entrepris des mesures systématiques des déplacements de fréquence de raie de la bande fondamentale ν_2 , en se limitant aux faibles valeurs de J et K.

IV – 2 – Déplacements de fréquence de raies : résultats expérimentaux

Avant de présenter nos résultats expérimentaux, rappelons que notre technique de mesure, présentée de façon détaillée au chapitre III, est basée sur la stabilisation de la fréquence du laser sur le sommet de la raie étudiée. La séquence de mesure se fait en deux étapes : l'une pour la calibration du discriminateur de fréquence, et l'autre pour la mesure du déplacement de fréquence induit par pression.

Nous avons utilisé pour l'étude de NH_3 une cellule de mesure de longueur (4 cm) adaptée à l'intensité des raies de la bande ν_2 et réalisée en inox, matière compatible avec les propriétés de l'ammoniac. Cette cellule contient en général une pression ne dépassant pas quelques Torr de telle façon que l'absorption de la raie soit de l'ordre de 40 à 60 % de l'intensité du rayonnement.

La cellule de référence de 22 cm de longueur, contient une pression fixe du gaz actif de l'ordre de 0,2 Torr mélangé à d'un gaz inactif (Air) à une pression totale de l'ordre de 2 Torr. L'absorption de la raie de référence est de l'ordre de 40 % et possède une demi-largeur de l'ordre de 60 MHz.

Un exemple de mesure fait sur la transition aQ (3,1) a déjà été présenté (voir Chap. III, § 3-2) : il avait permis d'illustrer les bonnes performances de notre spectromètre pour des mesures de déplacements de fréquence de raie induits par pression.

L'ensemble de nos résultats est présenté sur le tableau (IV-1) : les valeurs reportées correspondent à une moyenne pondérée de plusieurs résultats, obtenus sur plusieurs jours. La précision affichée représente deux fois la déviation standard plus 5 % de la valeur du paramètre du déplacement de fréquence δ_0 (voir Chap. III, § 3-3).

Nos résultats expérimentaux sont comparés à ceux observés par d'autres auteurs ainsi qu'à ceux calculés par le groupe de Buffa.

Afin de pouvoir tester le principe de Rydberg-Ritz il faut faire intervenir des transitions d'inversion et de rotation. Nous avons regroupé dans le tableau (IV-2) les résultats correspondants déjà publiés dans la littérature ainsi que ceux obtenus par le calcul. Notons que dans ce tableau, nous avons attribué une erreur correspondant à 10 % de la valeur mesurée lorsque les auteurs n'annoncent pas d'incertitude.

Tableau IV – 1 : Paramètres de déplacement de fréquence de NH₃ dans la bande ν_2

	Fréquence (cm ⁻¹)	δ_0 (MHz/Torr)				
		Valeurs mesurées			Valeurs calculées	
		Ce travail ^b	Autres travaux	Réf.		Réf.
aP (2.0)	892.15674	- 2,04 (30)	- 2,0	c	- 2,3	h
aP (2.1)	891.88202	- 0,85 (15)	- 1,1 (-1)	d	- 1,42	i
aP (3.1)	872.56719	1,56 (20)	> 0	c	1,39	f
aP (3.2)	871.73691	- 0,99 (20)			- 1,49	j
aQ (1.1)	931.62786	- 0,43 (16)			- 0,48	f
aQ (2.1)	932.13628	0,85 (16)	0,79 (1)	d	1,15	i
aQ (2.2)	931.33319	- 1,17 (24)	- 1,1	e	- 1,43	i
aQ (3.1)	932.88130	1,00 (8)	1,49 (8)	f	1,05	j
aQ (3.2)	932.09415	-0,56 (8)			-0,4	c
aR (0.0)	951.77643		4,5	c	3,79	i
aR (1.1)	971.88204	0,38 (25)	- 3,2 ^c	g	0,92	j
aR (2.0)	992.69874	1,99 (20)				-
aR (2.1)	992.45027	0,55 (4)			0,53	j
aR (2.2)	991.69048	- 0,75 (10)			- 0,91	j
sP (1.0)	948.23204		+ 3,7	c	3,69	i
sP (2.1)	928.23197	- 2,07 (15)	- 2,2	c	- 1,88	j
sP (3.0)	908.19910	- 2,82 (40)	- 3,27	f	- 2,7	h
sP (3.1)	908.17694	- 1,71 (30)	- 1,45 (38)	f	- 1,8	h
sP (3.2)	908.11236	0,51 (22)	+ 0,13 (7)	f	0,71	i
sQ (1.1)	967.99772	- 0,75 (16)			- 0,85	j
sQ (2.1)	967.77470	- 1,52 (22)			- 1,57	j
sQ (2.2)	967.73860	0,86 (8)			0,93	J
SQ (3.1)	967.44915	- 1,08 (30)				
sQ (3.2)	967.40673	0,24 (9)				

(a) : Urban et al. [1983],

(c) : Baldacchini et al. [1982],

(e) : Baldacchini et al. [1989],

(g) : Bulychev et al. [1976],

(i) : Belli et al. [1997]

(b) : l'incertitude donnée entre parenthèse se réfère au dernier chiffre noté.

(d) : Baldacchini et al. [1995]

(f) : Clar et al. [1988]

(h) : Baldacchini et al. [1991]

(j) : Buffa et Tarrini (communication privée)

Tableau IV-2 : Paramètres de déplacement de fréquence de NH₃ des raies d'inversion et de rotation de l'état fondamental et l'état ν_2 .

	Fréquence (cm ⁻¹)	δ_0 (MHz/Torr)			
		Valeurs mesurées		Valeurs calculées	
			Réf.		Réf.

Raies d'inversion dans l'état fondamental

011s > → 011a>	0.79036332 ^a	0,21 (1)	d	1,31	h
022s > → 022a>	0.79130180 ^a	0,29 (1)	d	1,68	h

Raies d'inversion dans l'état ν_2

111s > → 111a >	35.57964 ^b	- 2,4	e	- 1,77	i
121s > → 121a>	34.866808 ^b	- 2,4	e	- 2,86	h
122s >→ 122a>	35.61386 ^b	1,5	e	1,80	i

Raies de rotation dans l'état fondamental

000a>→ 010s>	19.09648 ^c	6,10 (7)	f	5,28	i
022a>→ 032s>	58.83479 ^c	0,9 (4)	g	-1,19	i

Raies de rotation dans l'état ν_2

110s>→ 100a>	15.55226 ^b	5,65	e	4,80	i
111a>→ 121s>	4.67468 ^b	3,92 (2)	e	3,23	i
121a>→ 131s>	25.44601 ^b	3,3	e	2,46	h
122a>→ 132s>	24.74339 ^b	-0,2	e	-0,64	h

(a) Poynter et Kakar [1975],
(b) Belov et al. [1980]
(c) Urban et al. [1981]
(d) Buffa et al. [1979]
(e) Belov et al. [1980]

(f) Belov et al. [1983]
(g) Krupnov [1996]
(h) Buffa et Tarrini (communication privée)
(i) Belli et al. [1997]

IV – 3 – Mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz

La démonstration expérimentale que le principe de Rydberg-Ritz ne peut s'appliquer en présence de relaxation a fait l'objet d'un article joint en annexe 2 [Ibrahimi et al. 1999], et nous présentons les grandes lignes de cette démonstration.

3 –1 – Observations expérimentales

Dans l'hypothèse de la validité du principe de Rydberg-Ritz en présence de relaxation on avait rappelé au début de ce chapitre que les déplacements de fréquence sont additifs, c'est à dire que le long de chemins différents reliant les mêmes niveaux de départ et d'arrivée, la somme des déplacements de fréquence est la même.

A titre d'exemple considérons le système de niveaux initial $|011a\rangle$ et final $|111a\rangle$ (figure IV-4) : on peut joindre ces deux niveaux suivant 3 trajets différents auxquels correspondent les déplacements de fréquence suivants :

trajet (a) : - 0,95 (16) MHz/T

trajet (b) : - 2,83 (29) MHz/T

trajet (c) : - 3,54 (25) MHz/T

On remarque que les trois valeurs obtenues sont très différentes, ce qui permet de mettre en doute la validité du principe de Rydberg-Ritz.

Pour confirmer cette observation, considérons les résultats correspondant à l'ensemble des observations expérimentales actuellement disponibles et regroupés dans le tableau (IV-3) : ils permettent de former 8 systèmes de 2 niveaux joints pour 2,3 ou 4 trajets.

Figure IV-4 : Mise en défaut de l'additivité des déplacements de fréquence suivant 3 trajets distincts (les valeurs sont en MHz/Torr)

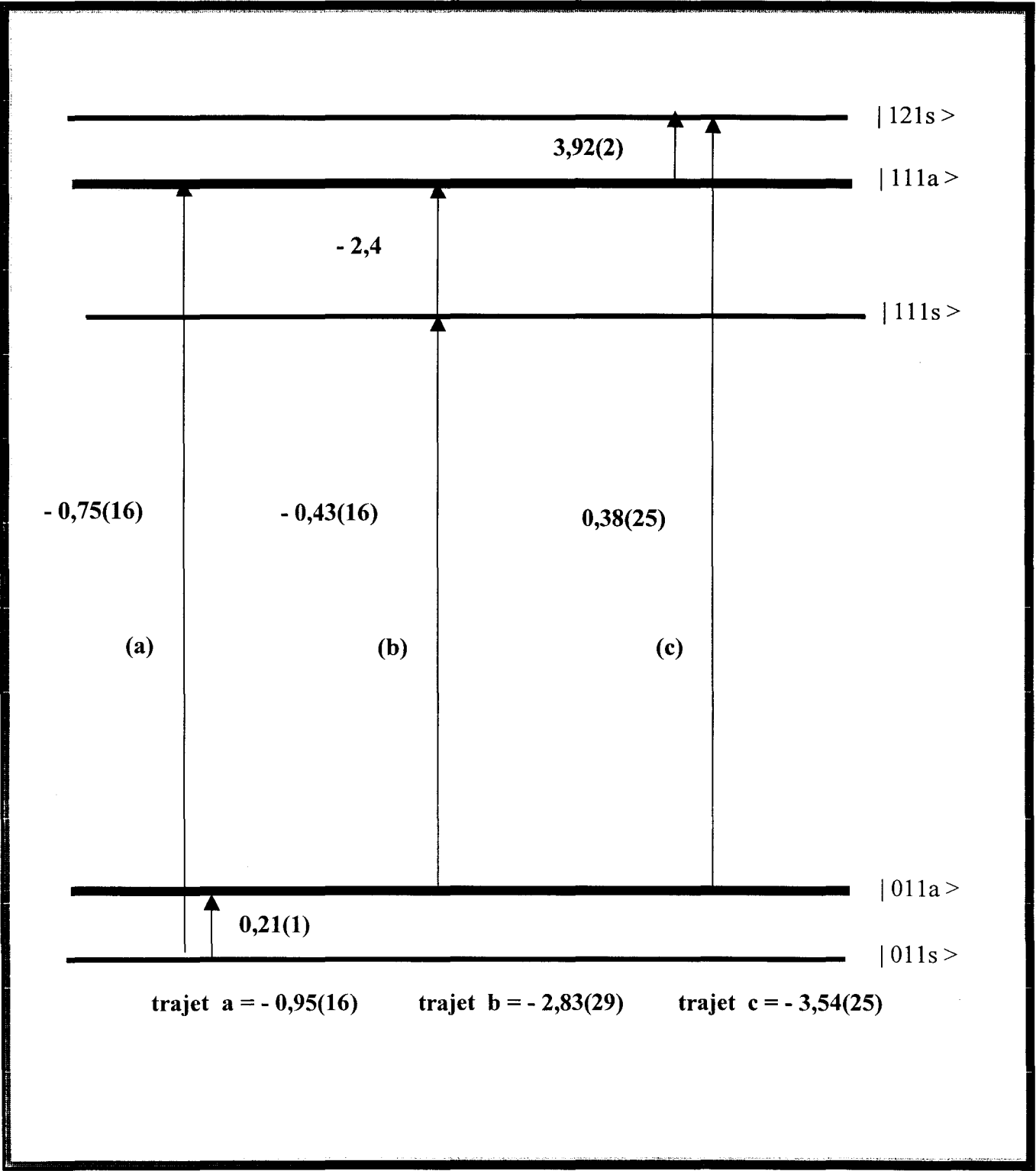


Tableau IV-3 : Analyse de l’additivité des déplacements de fréquence de NH₃

Etat initial	Etats intermédiaires	Etat final	Déplacement de fréquence total shift ^(a) δ'_{12} (MHz/Torr)	Déplacement de fréquence moyen ^(b) $\overline{\delta}_{12}$ (MHz/Torr)	Résidus ^(c) S^2	Valeur critique ^(d) χ^2_α
000a>	110s> 010s>	100a> "	+10,15(72) +9,8(4)	+9,88	0,18	3,84
021a>	→ 111s>, 111a> 131s>, 121a>	121s> " "	0,85(16) 0,67(28) -0,35(41)	+0,69	7,44	5,99
021s>	→ 111a>, 121s>	121a> "	-1,52(22) -0,55(29)	-1,17	7,1	3,84
011a>	011s> 111s> 121s>	111a> " "	-0,95(16) -2,83(29) -3,54(25)	-1,90	88	5,99
111s> "	011a> 021a>	121s> "	+0,81(30) +1,70(22)	1,39	5,72	3,84
121s> "	021a> 031a>	131s> "	-0,30(17) -0,56(22)	-0,40	0,84	3,84
022a> " " "	032s> 122s> 132s> 0.22s>	122a> " " "	+1,41(46) +0,33(29) -0,55(11) +0,57(9)	+0,16	70	7,82
122s> "	022a> 032a>	132s> "	+0,42(26) +0,43(22)	+0,43	0,001	3,84

a – Incertitudes données entre parenthèses se réfèrent au dernier digit de la valeur annoncée
b – Voir Eq. (1)
c – Voir Eq. (2)
d – Voir (Chap. IV, § 3-2)

Dans le tableau, on a indiqué le niveau de départ, le niveau d'arrivée, ainsi que les éventuels niveaux intermédiaires de chaque trajet, puis la somme des déplacements de fréquence correspondant (Les incertitudes indiquées résultent d'une addition quadratique des incertitudes mesurées sur chaque transition, cette règle admet implicitement que les incertitudes de mesure suivent la loi normale ou de Gauss [Barlow 1989]).

i) On remarque que pour le 1^{er} système correspond à $K = 0$, l'additivité est respectée aux erreurs expérimentales près, les deux chemins donnant le même résultat (figure IV-6).

ii) Les 5 systèmes suivant du tableau (IV-3) correspondent à $K = 1$ (figures IV-5 et 7).

Les 5^{ème} et 6^{ème} systèmes ne font intervenir que des transitions infrarouges mesurées dans le cadre de ce travail. Pour le 5^{ème} système joignant le niveau $|21s\rangle$ à $|131s\rangle$ l'additivité est respectée, alors que le 6^{ème} système joignant le niveau $|111s\rangle$ à $|011a\rangle$ par 2 trajets différents met clairement en évidence un défaut d'additivité ; les deux valeurs observées, $+ 0,81$ (30) et $+ 1,70$ (22) MHz/T, présentent une différence significative égale 2,4 écart-type.

Les 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} systèmes font intervenir à la fois des transitions infrarouges, d'inversion et de rotation. On remarque également que l'additivité des déplacements de fréquence n'est pas vérifiée : de plus il est intéressant de remarquer que, le fait de considérer des transitions de type varié permet d'obtenir des résultats beaucoup plus significatifs qu'en considérant uniquement des transitions infrarouges de rotation-vibration.

iii) Pour $K = 2$, on peut faire le même constat que pour $K = 1$ concernant la comparaison des systèmes faisant intervenir les raies infrarouges seules ou en présence d'autres. (Fig. IV-8).

On constate donc que l'additivité des déplacements de fréquence de raie dépend du trajet suivi, et donc que le principe de Rydberg-Ritz est mis en défaut en présence de déplacements de fréquence de raie induits par relaxation.

Figure IV-5 : Schéma des transitions infrarouges correspondant à $K = 1$ (les niveaux de départ et d'arrivée sont dessinés en gras)

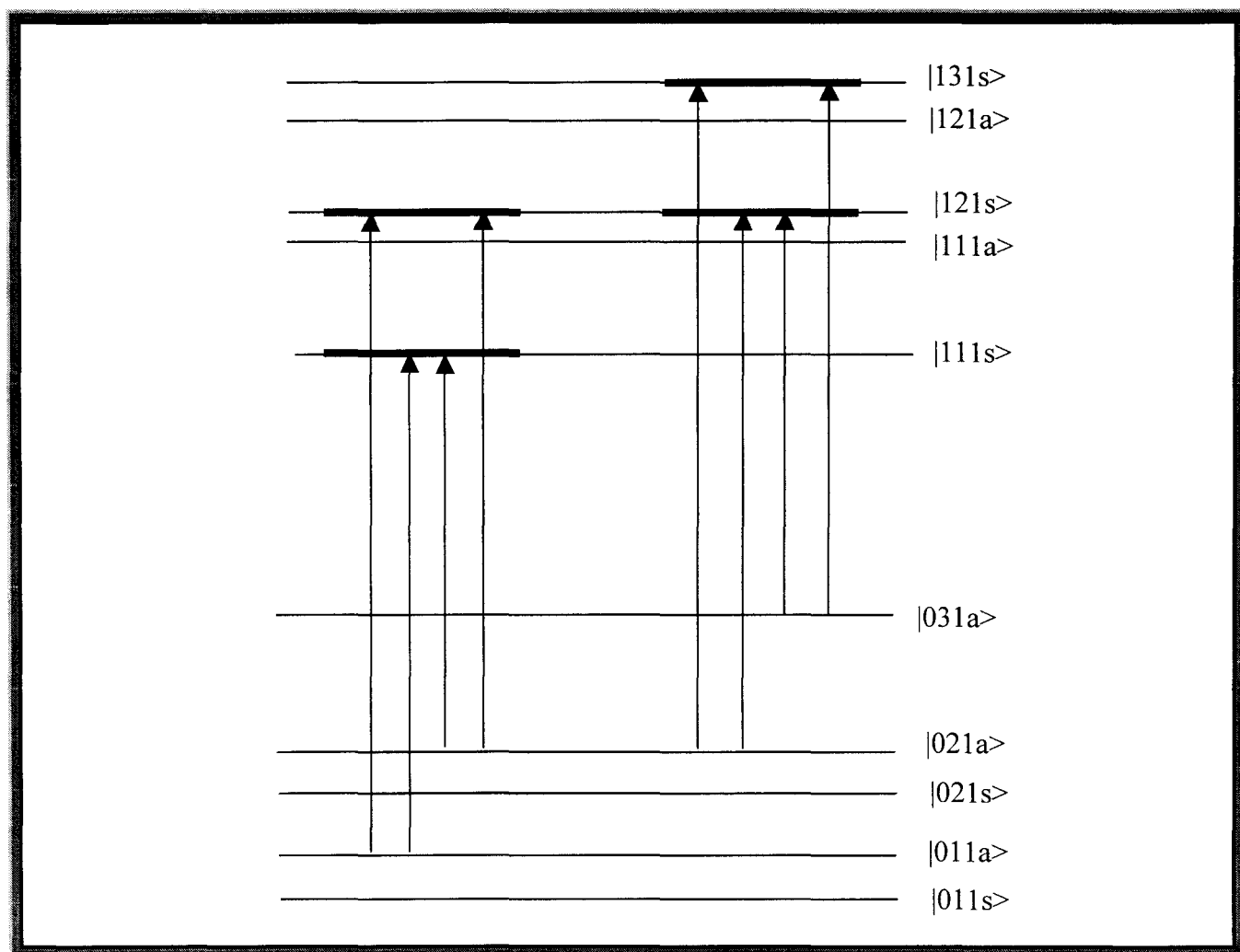


Figure IV-6 : Schéma des transitions correspondant à $K = 0$ (les niveaux de départ et d'arrivée sont dessinés en gras).

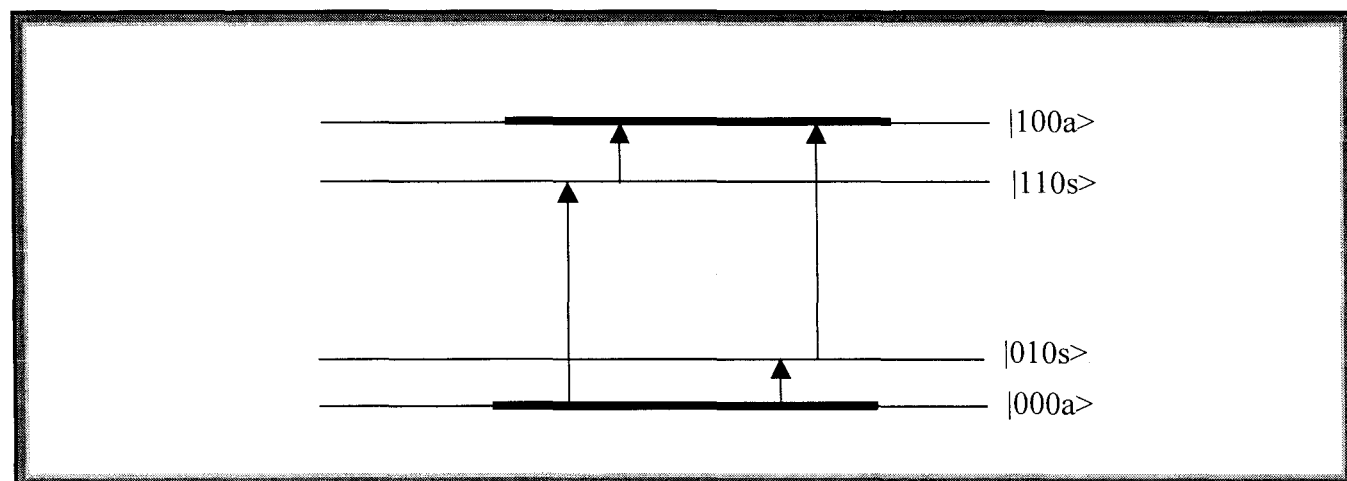


Figure IV-7 : Schéma des transitions infrarouges correspondant à $K = 1$ (les niveaux de départ et d'arrivée sont dessinés en gras)

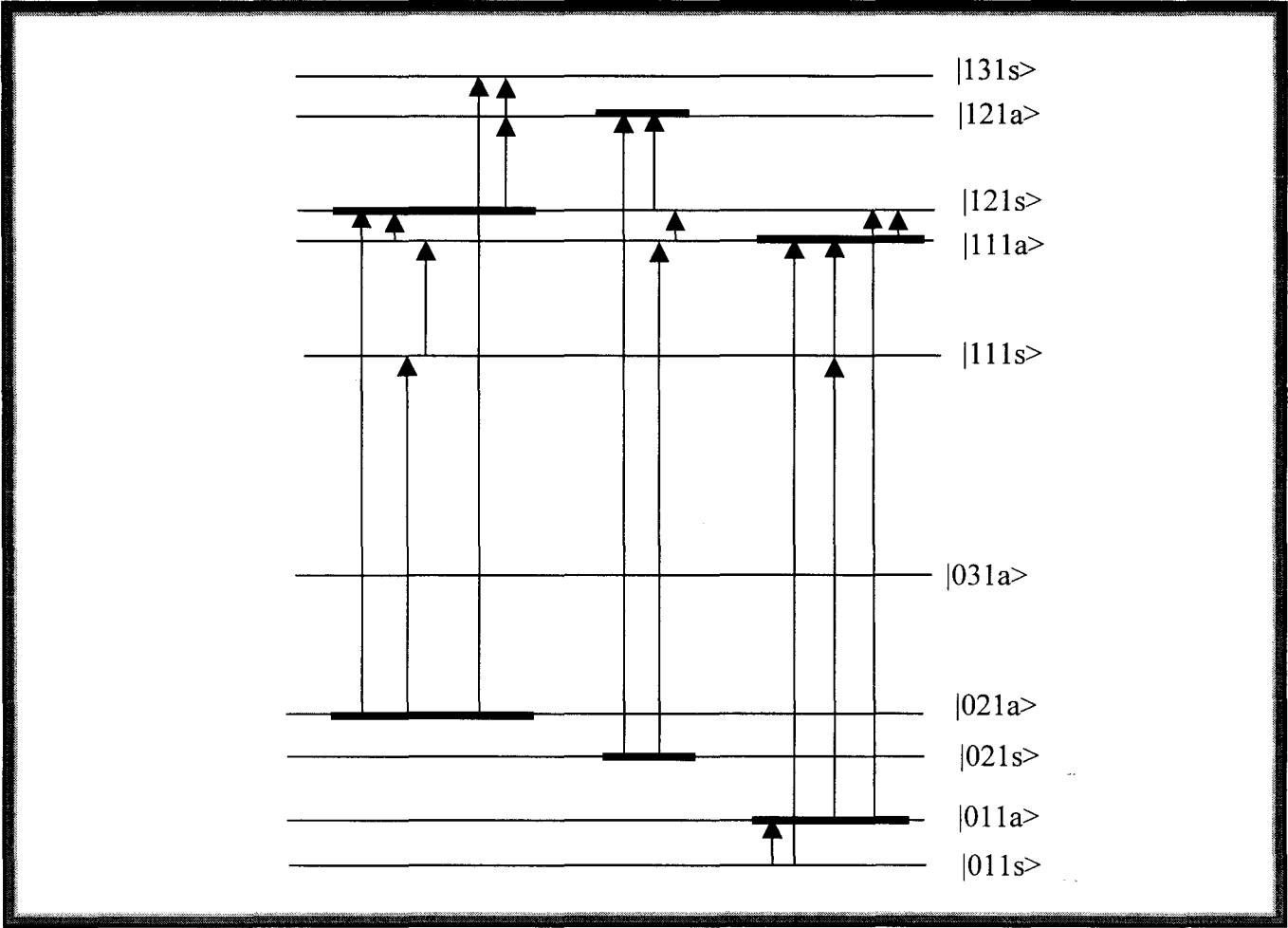
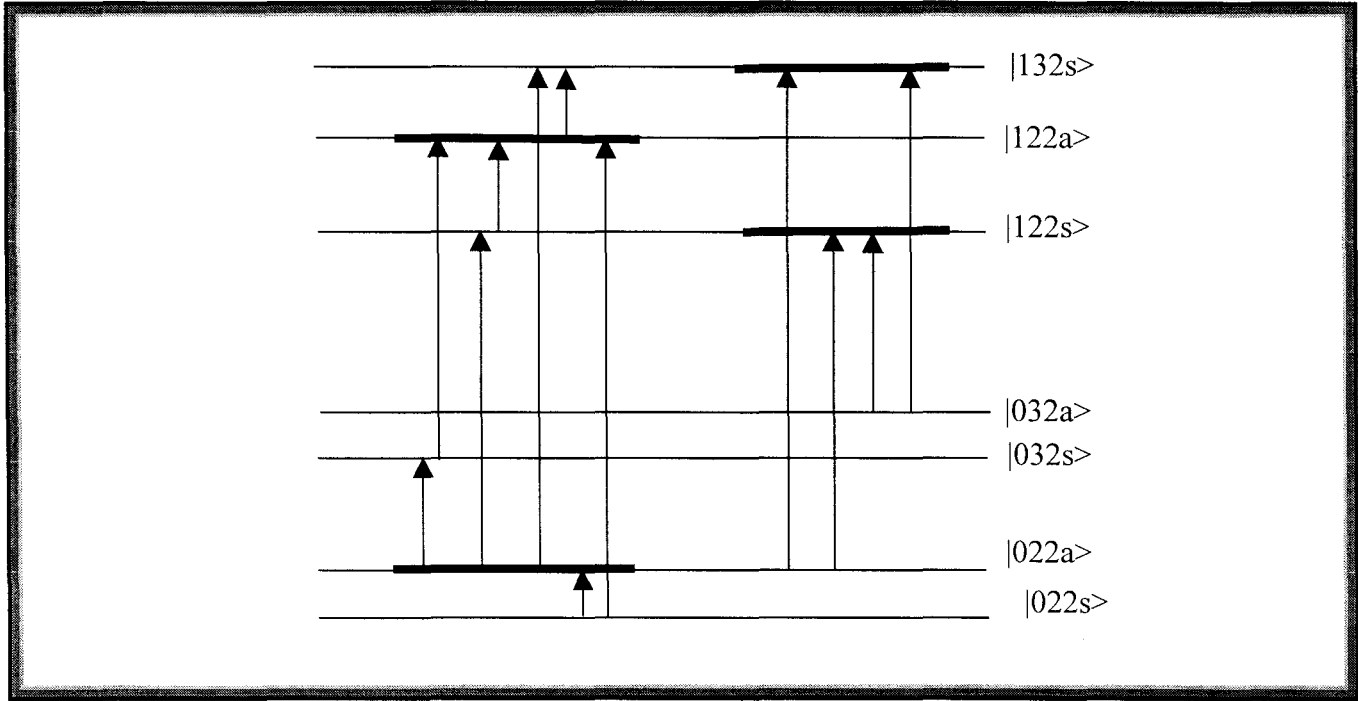


Figure IV-8 : Schéma des transitions correspondant à $K = 2$ (les niveaux de départ et d'arrivée sont dessinés en gras)



3 – 2 – Tests statistiques

Afin de mieux confirmer ce résultat expérimental, nous avons effectué un test statistique dit test d'hypothèse [Barlow 1989] : ce test est construit en admettant l'hypothèse que l'additivité des déplacements de fréquence est vraie, c'est à dire que le principe de Rydberg-Ritz s'applique en présence de la relaxation. Sous cette hypothèse le déplacement de fréquence δ_{12} observé entre deux niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ ne dépend pas du trajet suivi pour aller d'un niveau à l'autre.

2 - 1 - Premier type d'analyse :

Pour un système donné l'estimation $\bar{\delta}_{12}$ du déplacement de fréquence δ_{12} peut être considéré comme une moyenne pondérée des δ_{12}^i correspondant à chaque trajet i ($1 \leq i \leq n$):

$$\bar{\delta}_{12} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_{12}^i}{(\sigma_{12}^i)^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\sigma_{12}^i)^2}} \quad (\text{IV- 1})$$

où σ_{12}^i est l'écart-type de δ_{12}^i . Ayant admis que les mesures suivent la loi de Gauss (voir Chap. IV, § 3-1) alors les δ_{12}^i doivent obéir à la même loi. Dans ce cas, $\bar{\delta}_{12}$ suit également la loi de Gauss, de sorte que la moyenne quadratique pondérée des résidus :

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\delta_{12}^i - \bar{\delta}_{12}}{\sigma_{12}^i} \right]^2 \quad (\text{IV-2})$$

suit la loi statistique du χ^2 à $(n - 1)$ degrés de liberté [Barlow 1989]. S^2 est donc un paramètre qui permet d'évaluer la qualité de l'estimation de $\bar{\delta}_{12}$.

On définit alors une valeur critique χ_{α}^2 telle que la probabilité que S^2 soit supérieure à cette valeur critique est égale au niveau de risque α

$$\text{Prob} \{ S^2 > \chi^2_{\alpha} \} = \alpha \quad (\text{IV-3})$$

La quantité $1 - \alpha$ est donc le niveau de confiance du test. Il signifie que, sous l'hypothèse retenue de déplacements de fréquence additifs et d'erreurs de mesure aléatoires, il est très probable que S^2 soit inférieur à χ^2_{α} . Sous réserve que les incertitudes soient bien estimées, un résultat contraire ($S^2 > \chi^2_{\alpha}$) amènerait à conclure que l'hypothèse de départ est fausse. Dans toute la suite nous avons pris un niveau de confiance $1 - \alpha = 95 \%$, ce qui est une valeur relativement exigeante.

Nous avons reporté dans le tableau (IV-3), les estimations des déplacements de fréquence moyens $\bar{\delta}_{12}$, et les résidus S^2 correspondants pour chaque système. Les valeurs χ^2_{α} sont déduites des tables de la loi de χ^2 en fonction du nombre de degrés de liberté ($n - 1$) pour le niveau de confiance $1 - \alpha = 95 \%$.

Pour les 8 systèmes du tableau (IV-3), 5 d'entre eux présentent des valeurs de S^2 plus grandes que les valeurs critiques χ^2_{α} . Autrement dit, la probabilité que les erreurs expérimentales conduisent à des valeurs aussi grandes de S^2 est tellement faible que l'hypothèse de l'additivité des déplacements de fréquence ne peut être retenue. Il semble en effet peu probable que pour un si grand nombre de systèmes (5 sur 8), les S^2 prennent de si grandes valeurs.

2 - 2 - Deuxième type d'analyse :

L'analyse précédente est une façon simple de montrer la non-additivité des déplacements de fréquence. Cependant, certaines transitions interviennent dans plusieurs des systèmes considérés. On peut se demander si cette analyse par système reste légitime. Pour éviter cette difficulté nous avons fait une analyse globale pour chaque valeur de K .

En effet, sous l'hypothèse de l'additivité des déplacements de fréquence de raie, on associe à chaque niveau $|i\rangle$ d'un système de p niveaux un déplacement de fréquence de δ_i ($1 \leq i \leq p$). Ces p niveaux, sont reliés entre eux par n transitions, ce qui nous donne n relations du type :

$$\delta_{ij} = \delta_j - \delta_i \quad (\text{IV-4})$$

avec $n \geq p$. Notons qu'il n'y a que $(p-1)$ niveaux indépendants. Ces n relations devraient nous permettre de calculer le déplacement de fréquence des $(p-1)$ niveaux indépendants en fonction des déplacements de fréquence δ_{ij} des n transitions observées. On peut donc, par une technique de moindres carrés pondérés obtenir les $(p - 1)$ estimations $\bar{\delta}_i$ des déplacements de fréquence de niveaux et définir comme précédemment une moyenne quadratique des résidus :

$$S^2 = \sum_{raies} \left[\frac{\delta_{ij} - \left(\bar{\delta}_j - \bar{\delta}_i \right)}{\sigma_{ij}} \right]^2 \tag{IV-5}$$

Sous les mêmes hypothèses que précédemment, S^2 suit une loi du χ^2 à $[n - (p-1)]$ degrés de liberté. Les résultats de ce test global sont regroupés dans le tableau suivant, en gardant le même niveau de confiance $1 - \alpha = 95 \%$.

K	Nombre de niveaux	Nombre de transition	Nombre de degrés de libertés	S^2	χ^2_α
0	4	4	1	0,18	3,84
1	10	15	6	105	12,6
2	7	10	4	92	9,49

On remarque que dans les deux systèmes $K=1$ et 2 , S^2 est si grand que la probabilité d'une origine expérimentale d'un tel résidu est quasiment nulle. Autrement dit l'hypothèse de départ, à savoir que les déplacements de fréquences des transitions peuvent être déduits à partir de ceux des niveaux des transitions mises en jeu, est fausse : il est donc clairement établi que le principe de Rydberg-Ritz ne s'applique pas en présence de relaxation.

2 - 3 - Conclusion

On peut dire que les résultats des tests statistiques représentent un précieux apport aux conclusions déduites directement des résultats expérimentaux.

Si on applique notre première analyse statistique aux systèmes proposés par Krupnov [1996] lors de la première mise en évidence expérimentale de la non-additivité des déplacements de fréquence on trouve pour les systèmes joignant les niveaux :

$$- |021a\rangle \text{ et } |121s\rangle \quad S^2 = 3,48$$

$$- |022a\rangle \text{ et } |122a\rangle \quad S^2 = 1,64$$

Pour ces deux systèmes, S^2 suit la loi du χ^2 à 1 degré de liberté, c'est à dire que pour un niveau de confiance de 95 % , la valeur critique est $\chi^2_{\alpha} = 3,84$. On constate que dans les deux cas, la condition $S^2 < \chi^2_{\alpha}$ reste vérifiée : d'un point de vue statistique, ces valeurs de S^2 s'expliquent donc parfaitement en considérant les incertitudes de mesures annoncées. De ce point de vue, les observations disponibles lors de la publication de l'article de Krupnov ne permettent donc pas de montrer sans ambiguïté que le principe de Rydberg-Ritz ne s'applique pas en présence de relaxation. Il était donc nécessaire de réaliser des observations complémentaires plus précises.

A l'aide des mesures que nous avons présentées, il a été possible d'obtenir une démonstration expérimentale : les résultats des valeurs de S^2 données par la deuxième analyse statistique à savoir :

$$\text{pour } K = : 1 \quad S^2 = 105 \text{ comparé à } \chi^2_{\alpha} = 12,6$$

$$\text{pour } K = 2 : \quad S^2 = 92 \text{ comparé à } \chi^2_{\alpha} = 9,5$$

montrent que même si on augmente les incertitudes expérimentales des mesures d'un facteur aussi grand que 3, ce qui conduit à diviser les valeurs de S^2 par 9, les nouvelles valeurs de S^2 restent comparables ou supérieures à celles des valeurs critiques χ^2_{α} .

Enfin, nous avons complété cette analyse en effectuant une simulation à l'aide des valeurs théoriques qui nous ont été transmises par Buffa [1998] et qui nous sont reportées aux tableaux IV-1 et IV-2 : elles ont été obtenues en utilisant la théorie de collision de Anderson-Tsao-Curnutte. En reprenant la même analyse statistique que précédemment sur les déplacements de fréquences théoriques, et en faisant l'hypothèse d'une précision de mesure de 10%, on peut dresser le tableau suivant :

K	Nombre de niveaux	Nombre de transition	Nombre de degrés de libertés	S ²	χ^2_α
0	4	4	1	0,18	3,84
1	10	15	6	32	12,6
2	7	10	4	18,5	9,49

Ce calcul confirme les observations statistiques expérimentales : seules les niveaux K=1 et K=2 permettent de mettre en évidence la mise en défaut du principe de combinaison de Rydberg-Ritz. Une précision de mesure de l'ordre de 10% est suffisante pour atteindre cet objectif.

Ces résultats représentent donc une première preuve expérimentale évidente de la mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz en présence de la relaxation.

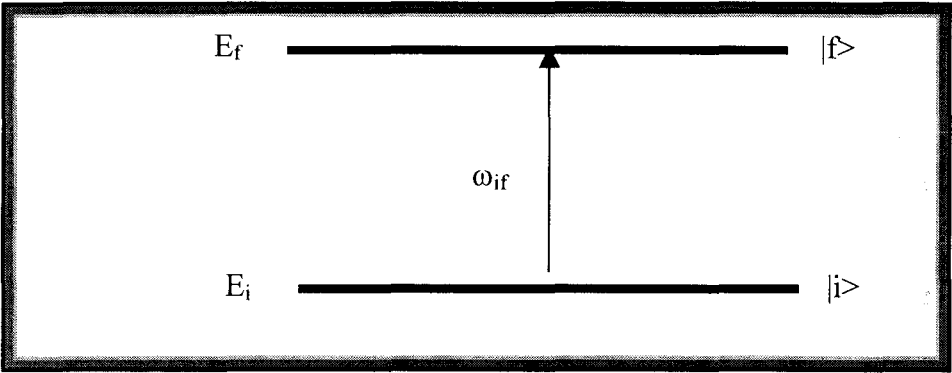
IV – 4 – Analyse du principe de Rydberg-Ritz

4 –1 – Le principe de Rydberg-Ritz : modèle naïf

Comme on l’a rappelé précédemment, le principe de Rydberg-Ritz a été établi lorsque, au moment des premiers développements de la spectroscopie, on a remarqué que les fréquences des transitions correspondent, au facteur h près, aux écarts d’énergie des niveaux, et que le diagramme de tous les niveaux peut être reconstruit par simple addition ou soustraction des fréquences des transitions

1 - 1 - Cas de deux niveaux d’énergie :

soit une paire de niveau $| i >$ et $| f >$, on peut donc y associer la fréquence de transition:



$$\omega_{i-f} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} \tag{IV - 6}$$

où E_i et E_f sont les énergies des niveaux isolés. Les phénomènes de relaxation, tel que ceux induits par des collisions au sein du gaz, vont se traduire par l’existence de transitions depuis les états $| i >$ ou $| f >$ vers d’autres états. Une façon simple d’interpréter ces effets est d’associer à chaque niveau une durée de vie finie ou encore une largeur de niveau.

On introduit alors pour chaque niveau une énergie « modifiée » par les collisions [Fano, 1963], [Bouffa et Tarrini 1983]

$$\overline{E}_i = E_i + \hbar \tilde{\tau}_i \tag{IV-7}$$

$$\overline{E}_f = E_f + \hbar \tilde{\tau}_f \tag{IV-8}$$

où $\tilde{\tau}_i$ et $\tilde{\tau}_f$ sont les largeurs complexes des niveaux exprimées en unité de pulsation on les note :

$$\tilde{\tau}_i = \delta_i + i \gamma_i \quad (\text{IV-9})$$

$$\tilde{\tau}_f = \delta_f + i \gamma_f \quad (\text{IV-10})$$

Dans ces conditions, la fréquence de transition entre les niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ devient une fréquence de transition modifiée par les collisions [Buffa et Tarrini 1983] :

$$\bar{\omega}_{i-f} = \frac{\bar{E}_f - \bar{E}_i^*}{\hbar} \quad (\text{IV-11})$$

$$= \omega_{i-f} + \tilde{\tau}_f - \tilde{\tau}_i^* \quad (\text{IV-12})$$

$$= \omega_{i-f} + (\delta_f - \delta_i) + i(\gamma_f + \gamma_i) \quad (\text{IV-13})$$

La fréquence de la transition $i - f$ en présence de collision s'écrit donc :

$$\bar{\omega}_{i-f} = \omega_{i-f} + i \tilde{\Gamma}_{i-f} \quad (\text{IV-14})$$

où

$$\tilde{\Gamma}_{i-f} = \gamma_{i-f} - i \delta_{i-f} \quad (\text{IV-15})$$

est le taux de relaxation complexe de la transition. Ses parties réelles et imaginaires décrivent respectivement la largeur de la raie γ_{i-f} et le déplacement de fréquence de la raie δ_{i-f} .

On remarque donc que l'hypothèse d'associer à chaque niveau une largeur complexe $\tilde{\tau}$ entraîne que les déplacements de fréquence de raies et les élargissements des raies dépendent de façon additive des propriétés des niveaux, à savoir :

$$\delta_{i-f} = \delta_f - \delta_i \quad (\text{IV-16})$$

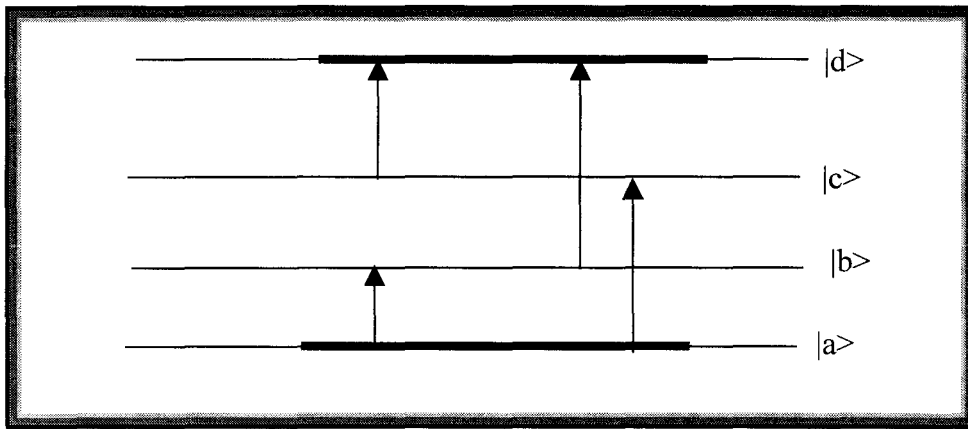
$$\gamma_{i-f} = \gamma_i + \gamma_f \quad (\text{IV-17})$$

1 - 2 - Application au cas d'un ensemble de niveaux d'énergie

Une façon simple de tester expérimentalement le principe de Rydberg-Ritz est d'en examiner les conséquences sur un système de niveaux d'énergie au sein duquel il est possible de passer d'un état $|a\rangle$ à un état $|d\rangle$ à l'aide de deux chemins différents. Considérons le système à 4 niveaux $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$ et $|d\rangle$ (figure IV-9). En l'absence de phénomènes de relaxation, il satisfait à la relation :

$$\omega_{a-b} + \omega_{b-d} = \omega_{a-c} + \omega_{c-d} \quad (\text{IV-18})$$

qu'il est facile de vérifier en considérant les fréquences de transitions : ω_{a-b} , ω_{b-d} , ω_{a-c} et ω_{c-d} observables à très basse pression.



En présence de relaxation collisionnelle, les hypothèses du paragraphe précédent conduisent à appliquer la relation analogue à (IV-18) aux fréquences modifiées par collisions

En présence de relaxation collisionnelle, les hypothèses du paragraphe précédent permettent d'écrire :

$$\bar{\omega}_{i-j} = \omega_{i-j} + \tilde{\Gamma}_j - \tilde{\Gamma}_i^* \quad (\text{IV-19})$$

$$\text{soit} \quad \bar{\omega}_{i-j} = \omega_{i-j} + i \tilde{\Gamma}_{i-j} \quad (\text{IV-20})$$

avec $i, j = a, b, c, d$.

On voit donc facilement que l'équation (IV-18) doit se réécrire sous la forme modifiée :

$$\overline{\omega}_{a-b} + \overline{\omega}_{b-d}^* = \overline{\omega}_{a-c} + \overline{\omega}_{c-d}^* \quad (\text{IV-21})$$

soit:

$$(\omega_{a-b} + i \tilde{\Gamma}_{a-b}) + (\omega_{b-d} + i \tilde{\Gamma}_{b-d}) = (\omega_{a-c} + i \tilde{\Gamma}_{a-c}) + (\omega_{c-d} + i \tilde{\Gamma}_{c-d}) \quad (\text{IV-22})$$

ce qui conduit à :

$$i (\tilde{\Gamma}_{a-b} - \tilde{\Gamma}_{b-d}^*) = i (\tilde{\Gamma}_{a-c} - \tilde{\Gamma}_{c-d}^*) \quad (\text{IV-23})$$

En séparant les parties réelles et imaginaires on obtient les relations suivantes entre :

- d'une part les élargissements de raie :

$$\gamma_{a-b} + \gamma_{c-d} = \gamma_{a-c} + \gamma_{b-d} \quad (\text{IV-24})$$

- d'autre part les déplacements de fréquence de raie :

$$\delta_{a-b} + \delta_{b-d} = \delta_{a-c} + \delta_{c-d} \quad (\text{IV-25})$$

Ces deux relations sont donc celles auxquelles conduit le principe de Rydberg-Ritz , dans la mesure où il est légitime de considérer que les phénomènes de relaxation observés sur une transition i-f ne dépendent que des propriétés des niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$ pris séparément. Sous cette hypothèse, il apparaît d'après la relation (IV-25) que les déplacements de fréquence doivent être additifs, mais également que les élargissements de raie doivent satisfaire à la relation particulière (IV-24).

Les expériences que nous avons présentées au paragraphe (IV-2) ont permis de démontrer sans ambiguïté que les déplacements de fréquence de raie induits par collision ne sont pas additifs. Il s'ensuit donc que le principe de Rydberg-Ritz est mis en défaut en présence de relaxation collisionnelle, c'est à dire qu'on ne peut analyser la relaxation d'une transition i-f en considérant séparément les niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$. Les conséquences de cette observation expérimentale devraient également se vérifier à l'aide de mesures d'élargissement collisionnel de raie, l'équation (IV-24) pouvant alors ne pas être satisfaite : ce dernier point a été envisagé expérimentalement au (voir Chap. IV, § 5). Toutefois, il y a lieu de présenter au préalable une justification théorique de cette mise au défaut du principe de Rydberg-Ritz. Dans ce but on rappelle d'abord les grandes lignes de la théorie d'Anderson qui servira à construire un modèle réaliste.

4 –2 – La théorie de collision d'Anderson

Un traitement général de la théorie d'impact a été formulé par Anderson [1949] en tenant compte de la dépendance rotationnelle de l'élargissement. Cette théorie d'Anderson a été détaillée par Tsao et Curnutte [1962] dite théorie A.T.C. et présentée de façon simplifiée par Birnbaum [1967]. Frost [1976] et Boulet et al. [1976] ont étendu cette théorie à l'étude des déplacements de fréquence dans les domaines micro-onde et infrarouge.

La théorie A.T.C. est basée sur plusieurs approximations :

- Elle utilise un traitement semi-classique dans lequel les degrés de liberté internes qui sont associés à la vibration et à la rotation sont quantifiés alors que les degrés de liberté correspondant au mouvement de translation sont traités de manière classique. Cette approximation de trajectoire classique reste applicable tant que la distance d'interaction des forces intermoléculaires est beaucoup plus importante que la longueur d'onde de Broglie.
- Elle suppose que le changement d'état interne de la molécule n'a aucun effet sur son état externe.
- Pour alléger les calculs, on admet que toutes les molécules ont la même vitesse relative moyenne et qu'elles décrivent une trajectoire rectiligne à vitesse constante.
- Elle considère que les collisions sont binaires et que leur durée est négligeable devant le temps séparant deux collisions. Cette hypothèse demeure valable tant que les collisions sont statistiquement indépendantes (basse pression). Dans ces conditions le rythme des collisions moléculaires suit une loi de Poisson, ce qui entraîne en l'absence d'effet inhomogène une forme lorentzienne de la raie de demi-largeur à mi-hauteur γ_c et déplacée en fréquence par rapport à la fréquence de la transition non perturbée de δ_c . On écrit généralement :

$$\gamma_c = \frac{n v_r \sigma_R}{2 \pi} \quad (\text{IV-26})$$

$$\delta_c = \frac{n v_r \sigma_I}{2 \pi} \quad (\text{IV-27})$$

où σ_R et σ_I sont les parties réelles et imaginaires de la section efficace de collision $\tilde{\sigma}$ n est le nombre de molécules perturbatrices par unité de volume, $\bar{v}_r$ la vitesse relative supposée égale à la vitesse relative moyenne.

La section efficace totale $\tilde{\sigma}$ se calcule en faisant une moyenne sur les sections efficaces partielles $\tilde{\sigma}(j)$ associées à chaque état $|j_2\rangle$ de la molécule perturbatrice :

$$\tilde{\sigma} = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \tilde{\sigma}(j_2) \quad (\text{IV-28})$$

où ρ_{j_2} est la probabilité qu'une molécule partenaire soit dans l'état $|j_2\rangle$

La section efficace de collision $\tilde{\sigma}(j_2)$ s'exprime directement en terme d'une fonction dite d'interruption $\tilde{S}$ qui traduit l'efficacité de la collision à interrompre ou à perturber le processus radiatif :

$$\tilde{\sigma}(j_2) = \int_0^{\infty} 2\pi b db \tilde{S}(b, j_2) \quad (\text{IV-29})$$

où b est le paramètre d'impact.

Cette fonction est calculée grâce à un traitement perturbatif à l'ordre 2 du potentiel V d'interaction moléculaire entre les molécules partenaires de la collision :

$$\tilde{S}(b, j_2) = \tilde{S}_0(b, j_2) + \tilde{S}_1(b, j_2) + \tilde{S}_2(b, j_2) \quad (\text{IV-30})$$

Anderson, Tsao et Curnutte montrent que :

- $\tilde{S}_0(b, j_2) = 0$, puisque à l'ordre 0, il n'y a pas d'interaction
- $\tilde{S}_1(b, j_2)$ est imaginaire pur et donc ne contribue qu'au déplacement de fréquence de la raie. Ce terme, d'origine vibrationnelle, s'exprime à l'aide de la variation du potentiel isotrope entre les états de vibration initial et final de la molécule active [Friedman et Kimel 1965, Boulet et Rosenberg 1980]. Ce terme n'intervient donc que pour des transitions de rotation-vibration, ce qui est le cas des transitions infrarouges.
- $\tilde{S}_2(b, j_2)$ est complexe [Herman 1963] et contribue à la fois à l'élargissement et au déplacement de fréquence. Il est la somme de 3 termes :

$$\tilde{S}_2(b, j_2) = \tilde{S}_{2,i}^{outer}(b, j_2) + \tilde{S}_{2,f}^{outer}(b, j_2) + \tilde{S}_2^{middle}(b, j_2) \quad (IV-31)$$

Les deux premiers termes sont relatifs respectivement à l'état initial $|i\rangle$ et final $|f\rangle$ tandis que $\tilde{S}_2^{middle}$ représente la corrélation des perturbations causées par la collision sur les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ de la molécule active.

L'analyse de $\tilde{S}_2(b, j_2)$ en fonction du paramètre d'impact b , montre que lorsque b tend vers 0, $\tilde{S}_2$ tend l'infini ce qui n'est pas réaliste. Afin de surmonter cette difficulté, Anderson a proposé une procédure de coupure (dite « cut-off »), en considérant que lorsque b est petit les collisions ont la propriété d'interrompre complètement la radiation moléculaire. La procédure consiste donc à fixer :

$$\tilde{S}_2(b, j_2) = 1 \quad (IV-32)$$

pour $b \leq b_0$ où b_0 est le paramètre d'impact critique. Boulet et al. [1976] montrent que la meilleure définition de b_0 est celle donnée par Tipping et Herman [1970]. :

$$Re \tilde{S}_2(b_0, j_2) + |\text{Im} \tilde{S}_2(b_0, j_2)| = 1 \quad (IV-33)$$

Dans ce cas, en reportant dans l'équation (IV-29), on obtient les parties réelles et imaginaires de la section efficace :

$$\sigma_R(j_2) = \pi b_0^2 + \int_0^\infty 2\pi b db \text{Re} \tilde{S}_2(b, j_2) \quad (IV-34)$$

$$\sigma_I(j_2) = \int_0^\infty 2\pi b db \text{Im} [\tilde{S}_1(b, j_2) + \tilde{S}_1(b, j_2)] \quad (IV-35)$$

Ce résultat montre que l'élargissement de la raie qui dépend de σ_R est fonction à la fois des collisions à courtes distances ($b < b_0$) et à grandes distances ($b > b_0$) alors que le déplacement de fréquence qui dépend de σ_I n'est fonction que des collisions à grandes distances ($b > b_0$) .

Un modèle de collision plus élaboré dit modèle R-B, a été proposé par Robert et Bonamy [1979] pour éviter les problèmes que pose le modèle de trajectoire linéaire d'Anderson pour les collisions de très faible paramètre d'impact (collisions frontales): la trajectoire réelle est approchée par la

parabole osculatrice au point de plus courte approche. De plus, la procédure de « cut-off » d'Anderson est supprimée en écrivant la section efficace sous la forme (*):

$$\sigma_R(j_2) = \int_0^\infty 2\pi b db \left\{ 1 - \exp\left[-\operatorname{Re}\tilde{S}_2(b, j_2)\right] \cos\left[\operatorname{Im}\left(\tilde{S}_1(b, j_2) + \tilde{S}_2(b, j_2)\right)\right] \right\} \quad (\text{IV-36})$$

$$\sigma_I(j_2) = \int_0^\infty 2\pi b db \left\{ \exp\left[-\operatorname{Re}\tilde{S}_2(b, j_2)\right] \sin\left[\operatorname{Im}\left(\tilde{S}_1(b, j_2) + \tilde{S}_2(b, j_2)\right)\right] \right\} \quad (\text{IV-37})$$

Ce modèle de Robert et Bonamy, dans le cas des partenaires de collision ayant un potentiel d'interaction fort à grande distance (dipôle-dipôle), donne des résultats très voisins de ceux calculés en utilisant le modèle A.T.C.. C'est le cas de notre étude de NH_3 qui possède un important moment dipolaire. Cependant, le modèle R-B est indispensable dans le cas des systèmes atomiques ou des systèmes faisant intervenir un moment quadrapolaire et des valeurs de J très élevées.

Rappelons enfin qu'on peut généraliser ces deux théories au cas de l'étude de la dépendance en vitesse de la relaxation; on peut écrire la section efficace pour chaque classe de vitesse ν ; et ensuite on effectue une moyenne sur toutes les classes de vitesse suivant la distribution Maxwell-Boltzman des vitesses $F(\nu)$

$$\tilde{\sigma}(j_2) = \int_0^\infty F(\nu) d\nu \int_0^\infty 2\pi b db \tilde{S}(b, j_2, \nu) db \quad (\text{IV-38})$$

* Cette écriture ne prend pas en compte un terme noté $S_2^{\text{middle ND}}$ dont l'importance est généralement très faible (Robert et Bonamy, 1979).

4 - 3 – Le principe de Rydberg-Ritz : un modèle réaliste

La mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz avait été prédite théoriquement par Fano [1963] à l'aide d'un raisonnement très général mais assez complexe. Il est possible d'en donner une interprétation qualitative assez simple dans le cadre de la théorie de collision d'Anderson qu'on vient de rappeler.

3 - 1 - Généralités :

Dans le cadre de la théorie d'impact d'Anderson-Tsao-Curnutte (A.T.C.), les coefficients de relaxation peuvent s'écrire :

$$\gamma_{i-f} = n\bar{v} \left\{ \pi b_0^2 + \int_0^\infty 2\pi b db \operatorname{Re} [\tilde{S}(b)] \right\} \quad (\text{IV-39})$$

$$\delta_{i-f} = n\bar{v} \left\{ \int_0^\infty 2\pi b db \operatorname{Im} [\tilde{S}(b)] \right\} \quad (\text{IV-40})$$

où est la fonction complexe qui caractérise l'efficacité de la collision. Rappelons que b_0 est le paramètre d'impact critique qui est choisi (Eq. IV-33), afin d'éviter les difficultés liées à la divergence de $\tilde{S}$ lorsque b tend vers 0.

La fonction $\tilde{S}$ est développée au 2^{ème} ordre par rapport au potentiel qui gouverne l'interaction collisionnelle

$$\tilde{S}(b) = iS_1 + \tilde{S}_2^{\text{outer},i} + \tilde{S}_2^{\text{outer},f} + S_2^{\text{middle}} \quad (\text{IV-41})$$

Dans ce développement,

- Le terme d'ordre 0, a été omis car il est nul.
- Le terme d'ordre 1, imaginaire pur, n'intervient que dans le cas des transitions rovibrationnelles. Il peut être négligé dans le cas de collisions entre molécules fortement polaires telle que NH_3 .
- Le terme d'ordre 2 comporte trois contributions : les quantités complexes $\tilde{S}_2^{\text{outer},i}$ et $\tilde{S}_2^{\text{outer},f}$, qui traduisent le couplage des états $|i\rangle$, et respectivement $|f\rangle$, avec les autres états de la molécule active, contribuent à l'élargissement et au déplacement de fréquence de la raie : la quantité réelle S_2^{middle} traduit le couplage induit par la collision entre les deux états $|i\rangle$ et $|f\rangle$.

Belli et al. [1997] ont effectué un calcul complet pour un certain nombre de transitions de NH_3 en utilisant ce formalisme : la partie de leurs résultats concernant les déplacements de fréquence a été présentée dans le tableau (IV-1) en même temps que nos résultats expérimentaux, elle confirme que le principe de Rydberg-Ritz est mis en défaut, non seulement à cause de la présence du terme S_2^{middle} qui couple les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$, mais surtout à cause de la non-linéarité introduite dans la définition de b_0 (procédure de coupure ou de « cuf-off »).

3 - 2 - Mise au point d'un modèle simple mais réaliste

Il est possible de développer un modèle phénoménologique très simple en considérant uniquement le problème de la largeur collisionnelle, ceci en s'inspirant du modèle simplifié de relaxation de Birnbaum [1967].

Dans ce but, on considère que les déplacements de fréquence induits par collision sont négligeables et que le terme S_2^{middle} peut être ignoré. La fonction d'interruption est alors réelle et se réduit à :

$$S(b) = S_2^{outer,i} + S_2^{outer,f}$$

La molécule NH_3 étant fortement polaire, l'interaction collisionnelle est de type dipôle-dipôle. La fonction d'interruption peut donc se mettre sous la forme approchée d'une loi de puissance^(*) [Birnbaum 1967, Pickett 1980]

$$S(b) \sim \frac{1}{b^4} \tag{IV-42}$$

où b est le paramètre d'impact.

i)- Si on admet que le principe de Rydberg-Ritz est valable, on est amené à calculer séparément les taux de relaxation associés aux niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$. En reprenant la formule (IV-39) il vient pour le niveau $|i\rangle$:

(*) : Cette loi approchée suppose qu'on néglige l'influence des fonctions de résonance " $f(k)$ ". A cause de la levée de dégénérescence associée au phénomène d'inversion, ceci est justifié pour les niveaux $K \neq 0$. Cette approximation peut cependant poser un problème pour $K=0$

$$\gamma_i = n\bar{v} \left\{ \pi b_{i0}^2 + \int_{b_{i0}}^{\infty} 2\pi b db \left(\frac{b_{i0}}{b} \right)^4 \right\}$$

soit
$$\gamma_i = 2\pi n\bar{v} b_{i0}^2 \quad (\text{IV-44})$$

on trouverait de même pour le niveau $|f\rangle$:

$$\gamma_f = 2\pi n\bar{v} b_{f0}^2 \quad (\text{IV-45})$$

Par application du principe de Rydberg-Ritz, l'élargissement collisionnel γ_{i-f}^{R-R} de la transition i-f s'écrit :

$$\gamma_{i-f}^{R-R} = \gamma_i + \gamma_f = 2\pi n\bar{v} (b_{i0}^2 + b_{f0}^2) \quad (\text{IV-46})$$

ii) Si on effectue directement le calcul d'élargissement collisionnel de la transition i-f, par application de la formule d'Anderson (IV-39), on est amené à évaluer la quantité

$$\gamma_{i-f} = n\bar{v} \left\{ \pi b_0^2 + \int_{b_0}^{\infty} 2\pi b db S(b) \right\} \quad (\text{IV-47})$$

où b_0 est tel que :

$$S(b_0) = 1.$$

Il vient donc, compte tenu de l'allure de $S(b)$ en b^{-4} :

$$\gamma_{i-f}^{A.T.C.} = 2\pi n\bar{v} b_0^2 \quad (\text{IV-48})$$

Cette expression se compare facilement à γ_{i-f}^{R-R} en remarquant qu'on peut écrire :

$$S(b) = S_2^{outer,i}(b) + S_2^{outer,f}(b) \quad (\text{IV-49})$$

Le paramètre d'impact critique est donc tel que :

$$S(b_0) = \left(\frac{b_{i0}}{b_0}\right)^4 + \left(\frac{b_{f0}}{b_0}\right)^4 = 1$$

Ce qui donne:

$$b_0^4 = (b_{i0})^4 + (b_{f0})^4 \quad (\text{IV-50})$$

En combinant les équations (IV-46), (IV-48) et (IV-50) la théorie d'Anderson conduit donc à:

$$(\gamma_{i-f}^{A.T.C.})^2 = (\gamma_i)^2 + (\gamma_f)^2 \quad (\text{IV-51})$$

résultat qu'on peut comparer à celui obtenu par "application" du principe de Rydberg-Ritz:

$$\gamma_{i-f}^{RR} = \gamma_i + \gamma_f$$

Il est également facile de vérifier que:

$$(\gamma_{i-f}^{A.T.C.})^2 = (\gamma_{i-f}^{RR})^2 - 2\gamma_i\gamma_f \quad (\text{IV-52})$$

3 - 3- Discussion de ce modèle:

Ce modèle très simple, qui considère que les élargissements de raie, met donc clairement en évidence que le principe de Rydberg-Ritz ne s'applique pas en présence de relaxation collisionnelle. En particulier un système à 4 niveaux $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$ et $|d\rangle$ l'équation (IV-24) sera généralement fausse, sauf dans le cas particulier de phénomènes de compensation qui seraient que fortuits.

Ce modèle a également permis d'établir, pour le cas d'un potentiel d'interaction dipôle-dipôle, les résultats suivants:

- La largeur de la raie $\gamma_{i-f}^{A.T.C.}$ est inférieure à la largeur γ_{i-f}^{R-R} qu'on obtiendrait par application du principe de Rydberg-Ritz.
- De façon tout à fait remarquable, cette largeur est reliée de façon simplement quadratique aux "largeurs de niveaux" γ_i et γ_f qu'on pourra associer aux niveaux $|i\rangle$ et $|f\rangle$:

$$(\gamma_{i-f}^{A.T.C.})^2 = (\gamma_i)^2 + (\gamma_f)^2$$

La relation de combinaison du taux de relaxation (IV-24) doit être remplacée par une relation quadratique:

$$(\gamma_{a-b})^2 + (\gamma_{c-d})^2 = (\gamma_{a-c})^2 + (\gamma_{b-d})^2 \quad (IV-53)$$

Cette nouvelle règle de combinaison pourrai d'ailleurs être utile pour vérifier la cohérence des mesures de relaxation faites sur un ensemble de niveaux d'énergie.

L'équation (IV-49) montre clairement que ces propriétés sont liées à la non-linéarité introduite par la procédure de coupure, mais non au type de potentiel d'interaction considéré: la puissance 4 obtenue dans l'équation (IV-50), est donc la loi de combinaison quadratique des équations (IV-51) et (IV-53) est liée spécifiquement à l'interaction dipôle-dipôle. D'autres types d'interactions conduiraient à un résultat qualitativement identique, mais avec des lois de puissances différentes.

On peut enfin se convaincre de la validité de ce modèle en examinant les résultats numériques obtenus par Belli et al. [1997] dans le cas de NH_3 . A titre d'exemple, considérons l'ensemble de 4 niveaux de type $K = 2$ connectés par 4 transitions (figure voir page suivante).

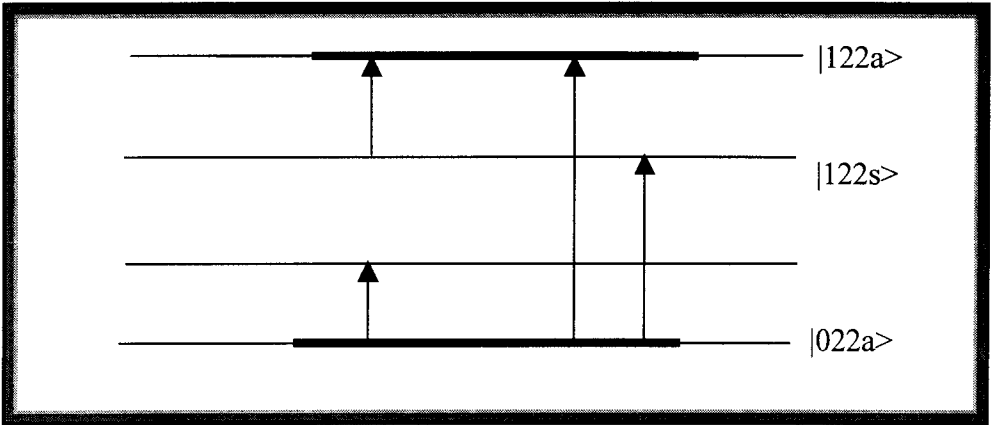
Les valeurs des "largeurs de niveaux" γ_i et γ_f , et des largeurs collisionnelles $\gamma_{i-f}^{A.T.C.}$ obtenues par Belli et al. sont reportées dans le tableau (IV-4). Elles ont été obtenues théoriquement en considérant un potentiel d'interaction de type dipôle-dipôle, γ_i (respectivement γ_f) ne dépend que du terme $S_2^{outer,i}$ (respectivement $S_2^{outer,f}$); par contre $\gamma_{i-f}^{A.T.C.}$ est calculé, ainsi que le prévoit le formalisme d'Anderson, en considérant la fonction d'interruption complète:

$$S_2 = S_2^{outer,i} + S_2^{outer,f} + S_2^{middle}$$

Nous avons donc calculé la quantité (voir Eq. IV-52):

$$\gamma_{i-f}^{cal.} = (\gamma_i^2 + \gamma_f^2)^{1/2}$$

Le résultat obtenu coïncide à mieux de 10% près avec le résultat exact $\gamma_{i-f}^{A.T.C.}$, ce qui justifie le raisonnement qualitatif basé sur le modèle approché de Birnbaum (voir Eq. IV-42).



Considérons maintenant l'équation (IV-24) déduite du principe de combinaison de Rydberg-Ritz. Si on l'applique aux largeurs de raie $\gamma_{i-f}^{A.T.C.}$ pour les deux paires de transitions considérées, on obtient les deux valeurs notées $\sum(\gamma_{i-f}^{A.T.C.})$ et reportées dans le tableau (IV-4), elles diffèrent de 10%, ce qui n'était pas inattendu. Par contre, si on utilise maintenant la règle de combinaison proposée (voir Eq. IV-53), on obtient deux valeurs, notées $\left(\sum(\gamma_{i-f}^{A.T.C.})^2\right)^{1/2}$ qui coïncident à mieux que 0,5% près, ce qui confirme à nouveau notre modèle.

Tableau IV-4: Elargissement collisionnel théorique du système K = 2 de NH₃ (figure ci-dessus). les valeurs sont données en MHz/Torr

$ i\rangle$	$ f\rangle$	$\gamma_i^{(a)}$	$\gamma_f^{(a)}$	$\gamma_{i-f}^{A.T.C.(a)}$	$\gamma_{i-f}^{cal.}$	$(\sum \gamma_{i-f}^{A.T.C.})$	$[\sum(\gamma_{i-f}^{A.T.C.})^2]^{1/2}$
$ 022a\rangle$	$ 032s\rangle$	21,07	17,01	26,86	27,08	36,47	28,53
$ 122s\rangle$	$ 122a\rangle$	8,44	6,44	9,61	10,62		
$ 032s\rangle$	$ 122a\rangle$	17,01	6,44	17,85	18,19	40,21	28,61
$ 022a\rangle$	$ 122s\rangle$	21,07	8,44	22,36	22,70		

Il serait maintenant intéressant d'étendre ce modèle aux cas des déplacements de fréquence, et d'essayer d'obtenir une nouvelle règle de combinaison, analogue pour les déplacements de fréquence de l'équation (IV-53) établie pour les élargissements. Nous n'avons pas encore entrepris un tel travail, mais une piste pourrait être la proposition de Krupnov [1996] : il a suggéré d'interpréter la non-additivité des déplacements de fréquence en introduisant la notion de "sensibilité Stark" des transitions dues aux collisions moléculaires.

IV-5 Mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz : cas des élargissements

Après avoir démontré expérimentalement la non validité du principe de Rydberg-Ritz appliqué aux déplacements de fréquence induits par collision, nous avons alors entrepris des mesures systématiques d'élargissement de raie de la bande ν_2 de NH_3 , dans le but d'analyser une éventuelle mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz dans le cas des élargissements de raie.

5-1 Résultats expérimentaux :

Pour le cas des mesures des élargissements de raie, la disposition du spectromètre a été détaillée au chapitre I (voir Chap. I, 2). Rappelons que dans ce cas la fréquence du laser est stabilisée sur le sommet d'un pic de résonance d'une cavité P-F dont on fait varier la fréquence de résonance.

La séquence de mesure a été expliquée dans le premier chapitre (voir Chap. I, § 2-4-3). Pour chaque pression P , on mesure la largeur collisionnelle de la raie γ_c . Le coefficient d'élargissement γ_0 de la raie est déduit à partir d'un ajustement linéaire de la courbe : $\gamma_c = f(P)$. A titre d'exemple, les résultats concernant la raie $aP(2,1)$ de NH_3 sont dessinés sur la figure (IV-9). La cellule de mesure utilisée ici est en inox et de 1 cm de longueur. Afin de ne pas dépasser une absorption de la raie de l'ordre de 60 % de rayonnement, la pression maximale du gaz atteinte variait entre 2 et 5 Torr selon l'intensité de la raie étudiée.

Les coefficients d'élargissement ont été obtenus en ajustant les profils de raie expérimentaux sur une forme de Voigt. Les résultats correspondants sont reportés sur le Tableau (IV-5), les incertitudes correspondent à 2 fois la variation standard plus 5% de la valeur du coefficient d'élargissement. La précision de nos mesures varie entre 6 et 10 %.

Signalons que les résidus de ces ajustements (voir par exemple la figure IV-9) n'ont pas mis en évidence d'écarts significatifs au profil de Voigt, ce qui serait l'indication d'un effet de rétrécissement de raie. Au cas où un tel effet resterait caché, les coefficients d'élargissement obtenus n'ayant qu'une valeur effective, légèrement inférieure à la valeur réelle : l'écart serait de 2 à 3 %, c'est à dire négligeable devant notre précision de mesure.

Pour l'étude qui est envisagée, nous avons considéré les valeurs des élargissements obtenus par d'autres auteurs qui sont jointes au tableau (IV-5) et celles des élargissements de raies des transitions d'inversion et de rotation regroupées dans le Tableau (IV-6). Quant aux résultats annoncés sans incertitude nous leur avons attribué des erreurs correspondant à 10% de la valeur de l'élargissement.

Notons enfin qu'aucun des auteurs de ces résultats ne s'est posé le problème de la validité du profil de Voigt.

Figure IV-9 :Elargissement de la raie aP(2,1) de NH₃.

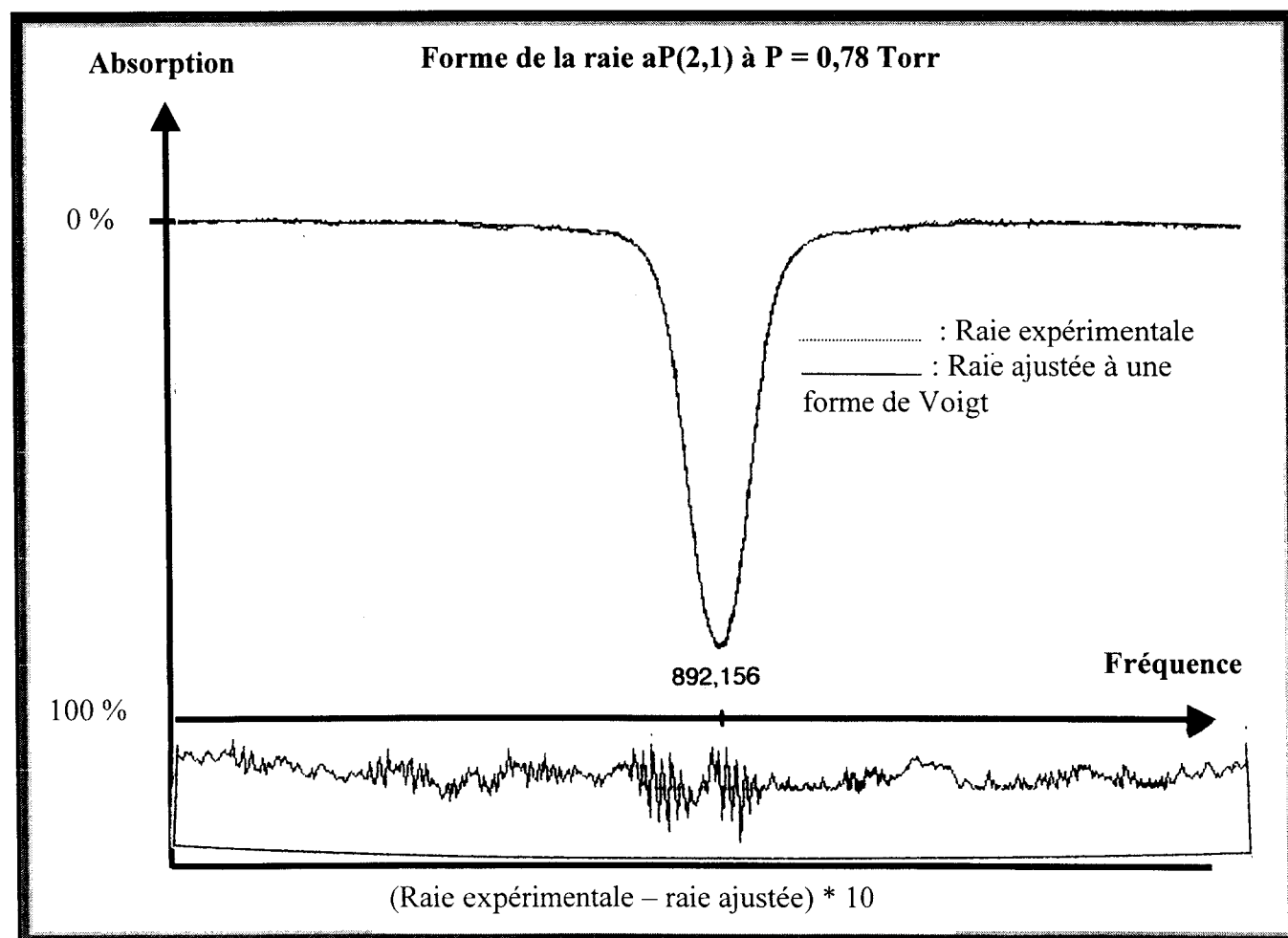
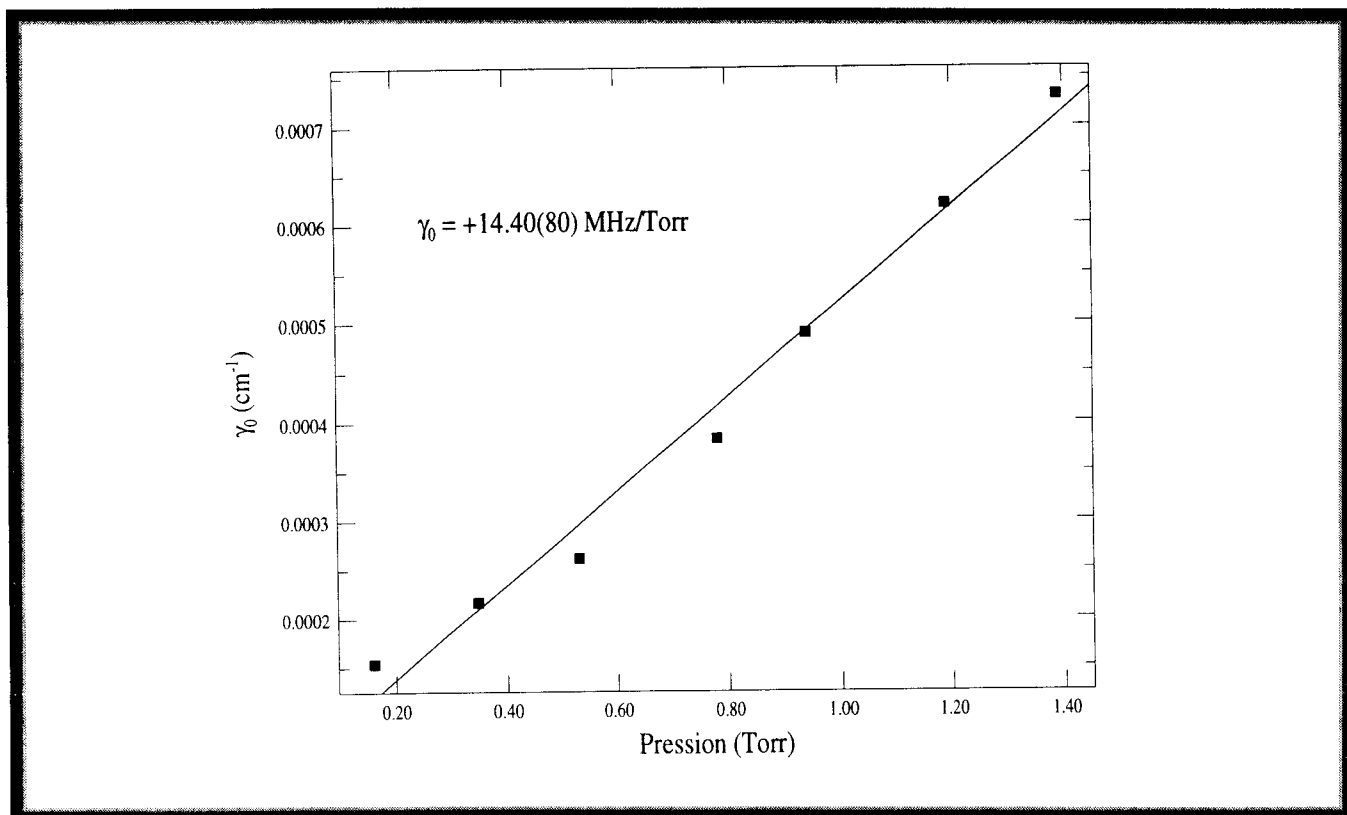


Tableau IV-5 : paramètres d'élargissement de raies de la bande ν_2 de NH_3

	fréquence ^(b) (cm^{-1})	γ_0 (MHz/Torr)				
		Valeurs mesurées			Valeurs calculées	
		Ce travail ^(a)	Autres travaux	Réf.		Réf.
aP(2,0)	892.15674	13,6 (10)	13,0	h	11,7	l
aP(2,1)	891.88202	14,6 (10)	15	h	14,4	m
aP(3,1)	872.56719	15,5 (10)	16	h	17,1	o
aP(3,2)	871.73691	15,6 (7)			18,2	o
aQ(1,1)	931.62786	19,7 (20)	22,5	h	20,0	o
aQ(2,1)	932.13628	15,4 (10)	17,5	h	17,8	m
aQ(2,2)	931.33319	24,3 (15)	20,3	i	22,4	m
aQ(3,1)	932.88130	11,1 (12)	13	h	13,9	o
			12,6 (8)	j		
			12,2 (1)	k		
aQ(3,2)	932.09415	16,5 (5)	16,5	h	18,5	h
aQ(4,2)	933.07585	13,5 (10)	14,6 (8)	j	17,4	j
			16,5	h		
			17,0 (2)	k		
aQ(5,3)	932.99232	17,5 (10)	16,2 (8)	j	18,9	j
			20,0	h		
			18,2 (2)	k		
aR(0,0)	951.77643		12	h	12,5	m
aR(1,1)	971.88204	21,5 (20)	20,9 (8)	j	22,0	o
aR(2,0)	992.69874		10,7	f	10,5	
aR(2,1)	992.45027	14,9 (5)	15,1	l	14,6	o
			15,0	f		
aR(2,2)	991.69048	20,4 (10)	23,5	l	22,1	o
			20,9	f		
sP(1,0)	948.23204		12,5	h	12,4	m
sP(2,1)	928.23197		20,5	h	18,8	o
sP(3,0)	908.19910		14,0	h	12,0	l
			11,2 (8)	k		
sP(3,1)	908.17694		17,5	h	13,8	l
			12,0 (6)	k		
sP(3,2)	908.11236		20,0	h	17,9	m
			16,8 (7)	k		
			19,3 (3)	e		
sR(1,0) √	1007.54711		15,8	d		
sR(2,1) √	1027.04702		15,8	d		

√ : Identification incertaine

· : les références sont données en bas de la page ci-contre

Table IV-6 : Paramètre d'élargissement de NH₃ pour les raies d'inversion et de rotation dans l'état fondamental et l'état ν_2

		γ_0 (MHz/Torr)			
	Fréquence	Valeurs mesurées	Réf.	Valeurs calculées	Réf.
<i>raies d'inversion dans l'état fondamental</i>					
$ 011s\rangle \rightarrow 011a\rangle$	0.79036332 ^a				
$ 021s\rangle \rightarrow 021a\rangle$	0.77049353 ^a	10,5 (2)	g	17,6	j
$ 022s\rangle \rightarrow 022a\rangle$	0.79130180 ^a	22,3	e		
		23,5	f		
$ 031s\rangle \rightarrow 031a\rangle$	0.74166322 ^a	10,1 (5)	g	15,7	j
		13,1 (2)	d, *		
$ 032s\rangle \rightarrow 032a\rangle$	0,76166633 ^a	16,6(4)	g	23,4	j
		19,5 (2)	d,*		
<i>raies d'inversion dans l'état ν_2</i>					
$ 111s\rangle \rightarrow 111a\rangle$	35.57964 ^b	15,3	h	15,6	k
$ 121s\rangle \rightarrow 121a\rangle$	34.86808 ^b			17,8	j
$ 122s\rangle \rightarrow 122a\rangle$	35.61386 ^b	10,8	h	9,6	k
<i>raies de rotation dans l'état fondamental</i>					
$ 000a\rangle \rightarrow 010s\rangle$	19.09648 ^c	14,4 (10)	i	12,6	k
$ 022a\rangle \rightarrow 032s\rangle$	58.83479 ^c			26,9	k
<i>raies de rotations dans l'état ν_2</i>					
$ 110s\rangle \rightarrow 100a\rangle$	15.55226 ^b	13,75	h	13,5	k
$ 111a\rangle \rightarrow 121s\rangle$	4.67468 ^b	15,75	h	18,1	k
$ 120a\rangle \rightarrow 130s\rangle$	25.67477 ^b	12,5	h	11,0	m

*¹⁵NH₃

a - Poynter et Kakour [1975]

b - Belov et al [1980]

c - Urban et al [1981]

d - Buffa et al [1994]

e - Legan et al [1965]

f - Giersal et al [1976]

g - Amano et Shimizu [1973]

h - Belov et al [1982]

i - Belov et al [1983]

j - Buffa et Tarrini (communication privée)

k - Belli et al [1997]

m - Baldacchimi et al [1991]

Références du tableau IV-5:

a – les incertitudes données entre parenthèses se réfèrent au dernier chiffre de la valeur indiquée

b - Urban et al [1993]

l - Baldacchimi et al [1991]

d - Varanasi [1972]

e - Vanarasi et Gopalan [1993]

f - Benedict [1958], dans Réf. e.

h - Baldacchimi et al [1982]

j - Bulychiev et al [1976]

k - Clar et al [1988]

i - Baldacchimi et al [1989]

o - Buffa et Tarrini (communication privée)

m - Belli et al.[1997]

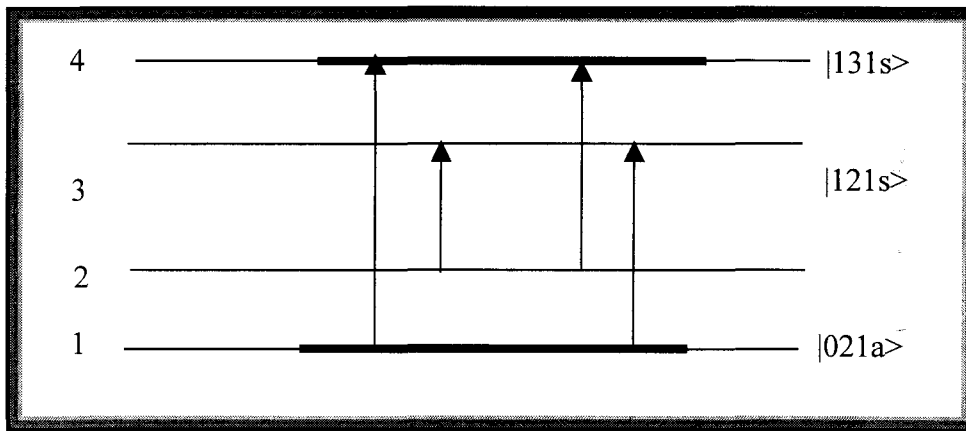
5 - 2 - Analyse du principe de Rydberg-Ritz :

L'application du principe de Rydberg-Ritz dans le cas des élargissements pour un système à 4 niveaux conduit à la formule suivante :

$$\gamma_{12} + \gamma_{34} = \gamma_{13} + \gamma_{24} \quad (\text{IV-54})$$

Afin d'interpréter nos résultats expérimentaux, nous allons essayé comme dans le cas des déplacements de fréquence de vérifier la validité de la formule (IV-54) et d'effectuer un test statistique global.

Comme exemple, prenons le cas du système suivant qui ne comporte que des mesures infrarouges réalisées dans le cadre de ce travail :



On pourra donc évaluer la quantité noté $\bar{\gamma}$, définie par $\bar{\gamma} = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4$:de deux façons différentes:

$$\bar{\gamma} = \gamma_{13} + \gamma_{24} = 15,5(10) + 14,9(5) = 30,4(11) \text{ MHz / Torr}$$

$$\bar{\gamma} = \gamma_{12} + \gamma_{34} = 15,4(10) + 11,1(12) = 26,5(16) \text{ MHz / Torr}$$

On remarque que les deux évaluations de $\bar{\gamma}$ sont différentes et que leur différence n'est pas nulle :

$$30,4 - 26,5 = 3,9 \text{ MHz/T}$$

L'écart type de cette différence vaut 1,9 MHz/T dans l'hypothèse d'une distribution gaussienne des

incertitudes de mesures, cette différence vaut donc : $\frac{3,9}{1,9} = 2,05$ écart-type.

Cette valeur est assez importante, en effet pour un niveau de confiance $1 - \alpha = 95 \%$, elle ne devrait pas dépasser 1,96 écart type (dans la mesure où les erreurs de mesures sont aléatoires). Ces mesures permettent donc de se poser la question de la validité de l'équation (IV-54).

Afin d'avoir un résultat statistiquement mieux affirmé, nous avons effectué un test global, analogue à celui effectué dans le cas des déplacements de fréquence (voir Chap. IV, §-3). A chaque niveau $|i\rangle$ et $|j\rangle$ on associe un élargissement γ_i , de sorte que l'élargissement d'une raie connectant les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$ s'écrit :

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j$$

Lorsqu'on dispose d'un système de p niveaux reliés par $n (\geq p)$ transitions, il est possible d'obtenir par moindres carrés, des estimations $\bar{\gamma}_i$ des élargissements de niveaux γ_i . Dans ce cas la moyenne quadratique des résidus S^2 (définie de façon analogue à elle utilisée pour l'étude des déplacements de fréquence, (Eq. IV-5) suit également la statistique de χ^2 avec $[n - (p - 1)]$ degrés de liberté.

Les résultats expérimentaux correspondants aux différentes valeurs de K sont regroupés dans le tableau suivant :

K	nombre de niveaux	nombre de transitions	nombre de degré de liberté	S ²	χ^2_α
0	7	8	2	2,2	5,99
1	8	11	4	22	9,49
2	6	7	2	9,46	5,99

Sous l'hypothèse de la validité du principe de Rydberg-Ritz, et de mesures aléatoires, on doit avoir :

$$S^2 < \chi^2_\alpha$$

où χ^2_α et le seuil critique associé au niveau de confiance $1 - \alpha = 95 \%$.

On observe pour $K = 1$ et $K = 2$ des valeurs de S^2 notablement plus grandes que celle de χ^2_α , une telle situation est statistiquement peu probable, ce qui conduit, au vue des mesures d'élargissements de raies présentées, à rejeter l'hypothèse de la validité du principe de Rydberg-Ritz. Cette conclusion confirme celle déjà obtenue à l'aide des mesures de déplacements de fréquence.

5-3- Discussion

Les mesures d'élargissement que nous avons présentées, ont donc permis de confirmer la conclusion déjà établie à l'aide des mesures de déplacement de fréquence. Il faut cependant remarquer que l'utilisation de nos seules mesures infrarouges d'élargissement n'a pas permis d'obtenir une conclusion aussi nette. Cette conclusion a en effet été obtenue en combinant des mesures réalisées sur les raies infrarouge, de rotation et d'inversion : or certaines de ces données datent de plus de 30 ans et n'ont pas été confirmées depuis. Il parait donc nécessaire que des études complémentaires d'élargissement de raies soient entreprises.

Afin de préparer de telles mesures, nous avons réalisé une simulation numérique à partir des résultats de calculs théoriques d'élargissement de Buffa et al. qui sont reportés dans les tableaux (IV-5) et (IV-6).

Pour les besoins du calcul, nous avons admis qu'une précision de mesure de 2% peut être obtenue. En procédant comme précédemment, on peut dresser le tableau suivant (le niveau de confiance utilisé est toujours $1 - \alpha = 95 \%$) :

K	nombre de niveaux	nombre de transitions	nombre de degré de liberté	S^2	χ^2_α
0	4	4	1	5,5	3,84
1	8	11	4	3,9	9,49
2	6	7	2	22	5,99

On remarque qu'avec une précision de 2%, on a $S^2 > \chi^2_\alpha$ pour les systèmes $K = 0$ et $K = 2$, mais que cette condition est loin d'être obtenue pour $K = 1$. Or, il faut souligner qu'une telle précision sur des mesures d'élargissement n'est pas facile à atteindre. Une excellente précision de mesure est donc

requis pour atteindre la condition $S^2 > \chi_\alpha^2$ nécessaire pour démontrer, au vu de mesures d'élargissement, que le principe de Rydberg-Ritz est mis en défaut.

5-4 Application de notre modèle:

Nous avons montré (voir Chap. IV, § 4-1) que l'application du principe de Rydberg-Ritz aux valeurs d'élargissement de raie revient à écrire l'élargissement de la raie en fonction de ceux des niveaux de départ et d'arrivée :

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j \tag{IV-54}$$

Puisque le principe de Rydberg-Ritz ne s'applique pas en cas de relaxation, nous avons montré en nous basant sur la théorie d'Anderson (voir Chap. IV, § 4-3) que l'équation (IV-54) doit être remplacée par la relation approchée:

$$\gamma_{ij}^2 = \gamma_i^2 + \gamma_j^2 \tag{IV-55}$$

Nous avons donc appliqué le même type de test statistique à l'ensemble des observations expérimentales (voir Tab. IV-5 et 6), mais en utilisant l'équation (IV-55).

Dans le tableau suivant, on a reporté les résultats de ce test (notés $S_{\gamma^2}^2$) ainsi que ceux obtenus précédemment (notés S_{RR}^2) dans l'hypothèse de la validité du principe de Rydberg-Ritz:

K	nombre de niveaux	nombre de transitions	nombre de degré de liberté	S_{RR}^2	$S_{\gamma^2}^2$	χ_α^2
0	7	8	2	2,2	2,2	5,99
1	8	11	4	22	15,6	9,49
2	6	7	2	9,46	6,4	5,99

On remarque que l'utilisation de la relation quadratique permet une réduction de la valeur des résidus S^2 pour les systèmes $K = 1$ et $K = 2$. Cependant $S_{\gamma^2}^2$ reste supérieur à χ_α^2 : d'un point de vue

purement statistique, une telle situation est peu probable, sauf à considérer que la formule (IV-55) n'est pas exacte, ou que les incertitudes de mesures sont mal évaluées.

Pour éclaircir ce problème, nous avons repris le même type de calcul en l'appliquant aux résultats théoriques de Buffa, reportés au tableau (IV-5 et 6) et en faisant l'hypothèse d'une précision de mesure 2% ; comme précédemment le tableau ci-dessus résume les résultats de cette simulation (S_{RR}^2 , $S_{\gamma^2}^2$ et χ_α^2 gardent la même signification que ci-dessus) :

K	nombre de niveaux	nombre de transitions	nombre de degré de liberté	S_{RR}^2	$S_{\gamma^2}^2$	χ_α^2
0	4	4	1	5,5	5,5	3,84
1	8	11	4	3,9	1,5	9,49
2	6	7	1	22	0,82	3,84

Pour K : 1 et 2, on obtient une valeur de résidu $S_{\gamma^2}^2$ très faible. Par contre, pour le système K = 0, la valeur du résidu reste importante. Ceci laisse penser que la relation quadratique (IV-55) que nous avons proposé sur la base d'un modèle simplifié (voir Chap. IV, §-4-3) est correcte (au moins pour les valeurs de K ≠ 0, voir la remarque faite à propos de l'équation IV-42).

Conclusion :

La validité du principe de Rydberg-Ritz a été étudiée à la fois du point de vue des déplacements de fréquence de raie que de celui des élargissements de raie.

Les résultats sur les déplacements de fréquences de raie nous ont permis, sur la base d'arguments statistiques clairs et significatifs, de démontrer expérimentalement que le principe de Rydberg-Ritz est mis en défaut par le processus de relaxation. Cette mise en défaut a pu être justifiée par la mise au point d'un modèle phénoménologique, beaucoup plus simple à comprendre que le raisonnement rigoureux de Fano [1997].

Par contre nous avons rencontré des difficultés à propos des élargissements, difficultés dues principalement à une mauvaise évaluation des incertitudes de mesure. En effet dans le tableau (IV-5), on remarque de très grandes dispersions des résultats obtenus par différents auteurs ; c'est par exemple le cas de la raie sP (3,2). Une analyse satisfaisante du principe de Rydberg-Ritz impose donc de disposer de mesures d'élargissement beaucoup plus fiables que celles actuellement disponibles dans la littérature.

Enfin, il resterait à observer cette mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz sur d'autres systèmes moléculaires. Par exemple on peut envisager le cas de molécules telle que PF_3 [Thiessen ^{(a), (b)}1997].

Conclusion et perspectives

Le travail que nous avons présenté s'inscrit dans le cadre de la spectroscopie infrarouge : il met l'accent sur l'étude de la relaxation collisionnelle des raies et plus particulièrement sur les phénomènes de déplacement de fréquence et d'élargissement des raies d'absorption. Nous avons eu deux objectifs principaux :

- i)- Etudier les déplacements de fréquence des raies de C_2H_2 , molécule qui a un intérêt atmosphérique, et de HCN.
- ii)- Tester expérimentalement la validité du principe de combinaison de Rydberg-Ritz en présence de relaxation.

Afin d'atteindre ces objectifs une attention particulière doit être accordée au dispositif de stabilisation de la fréquence du spectromètre utilisé : nous avons montré que l'étude de la réponse transitoire de la boucle d'asservissement permet d'obtenir de bonnes conditions de mesure. Nous avons également analysé les risques que présente la technique de mesure employée dans le cas de raie non isolée ou de raie asymétrique.

Les résultats de mesure des déplacements de fréquence de raie de la bande ν_2 de HCN, représentent un test de la bonne qualité du spectromètre et ont permis de valider le potentiel d'interaction utilisé pour le calcul des déplacements de fréquence dans le cadre de la théorie d'impact. Ces résultats, notamment ceux du système HCN- CH_3Br , sont également un point de départ intéressant pour compléter les études de forme de raie en cours au laboratoire.

Par contre l'étude de la molécule de C_2H_2 a montré que pour certains perturbateurs tels que N_2 ou Ar, il est difficile de trouver un potentiel d'interaction unique pour expliquer les déplacements de fréquence des raies de J faible et de J élevé.

Enfin, ce travail se termine par la première démonstration convaincante de la mise en défaut du principe de combinaison de Rydberg-Ritz en présence de relaxation. Ce résultat, prédit théoriquement par Fano, a été obtenu en effectuant une analyse statistique des déplacements de fréquence de NH_3 , soit mesurés par nous même dans le domaine infrarouge, soit disponibles dans la littérature pour les transitions millimétriques et centimétriques. Nous avons illustré cette mise en défaut du principe de Rydberg-Ritz par un modèle qui concerne les élargissements de raie. Un prolongement intéressant de ce travail sera donc d'établir que ce principe de Rydberg-Ritz est également mis en défaut au vue de mesures d'élargissement de raies : nous avons montré que pour être significatif, un tel résultat nécessitera de disposer de coefficients d'élargissement de raies d'excellente qualité.

**« Pourquoi donc, ...citez-vous un certain Aristote en Grec ?
C'est – répliqua le savant – qu'il faut bien citer ce qu'on ne
comprend point du tout dans la langue qu'on entend le moins »**

Voltaire

Bibliographie

(Références par ordre alphabétique)

- Abramowitz M, Stegun I.A., *"Handbook of Mathematical Functions"*, Dover Publications, New-York [1964].
- Amano T. et Shimizu T., *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 237 [1973]
- Anderson P.W., *Phys. Rev.* **76**, 647 [1949]
- Anderson P.W., Talman J.D. *"Conference sur l'élargissement Spectral des raies"* (non publié) bell Teleph. Syst. Tech. Publ. No : 3117, [1955]
- Anslem N., Yamada K.M.T., Schieder R. et Winnewisser G., *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 284 [1993]
- Armstrong B.H., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **7**, 61 [1967]
- Avetisov V.G., Nadezhdinskii A.I., Khusmutditov A.N., Zyrianov M. V., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **49**, 417 [1993]
- Babay A., *Thèse de Doctorat*, Université de Lille I [1997]
- Babay A., M. Ibrahimi, V. Lemaire, B. Lemoine, F. Rohart, et J.-P. Bouanich, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **59**, 195 [1998].
- Baldacchini G., Marchetti S et Mortelatici V., *J. Mol. Spectrosc.* **86**, 115 [1981].
- Baldacchini G., Marchetti S., Montelatici V., Buffa G., et Tarrini O., *J. Chem. Phys.* **76**, 5271 [1982].
- Baldacchini G., Marchetti S, Mortelatici V., Sorge V., Buffa G., et Tarrini O., *J. Chem. Phys.* **72**, 665 [1983]
- Baldachini G., Bizzari A., Nencini. h., Sorge V., Bouffa. G. et Tarrini O., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **43**, 371 [1990]
- Baldachini ^(a) G., Buffa. G., D'amato F., Pelagalli F. et Tarrini O., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **55**, 741 [1996]
- Baldachini ^(b) G., D'amato F., De Rosa M., Buffa. G., et Tarrini O., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **55**, 745 [1996]
- Baldacchini G., Bizzari A., Nencini L., Buffa G., et Tarrini O., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **42**, 423 [1989].
- Baldachini G., Buffa G., et Tarrini O., *Nuovo Cimento* **D13**, 719 [1991].
- Baldachini G., Ciucci A., D'Amato F., De Rosa M., Pelagalli F., Buffa G., et Tarrini O., "14th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy", poster **B37**, Dijon [1995].
- Barlow R.J., *"Statistics"*, J. Wiley & Sons, Chichester, [1989].
- Belli S., Buffa G., et Tarrini O., *Chem. Phys. Lett.* **271**, 349 [1997].

- Belov S.P., Gershstein L.I., Krupnov A.F., Maloslovskij A.V., Urban S, Spirko V., et Papousek D., *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 288 [1980].
- Belov S.P., Krupnov A.F. et Mel'nikov A.A., *Radiofizika* **25**, 718 [1981]
- Belov S.P., V.P.; Kasarov, A.F. Krupnov, V.N. Markov, A.A. Mel'nikov, V.A. Skvortsov, et M. Yu. Tret'yakov, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 264 [1982].
- Belov S.P., A.F. Krupnov, V.N. Markov, A.A. Mel'nikov, V.A. Skvortsov, et M.Yu Tret'yakov, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 258 [1983].
- Belov S.P., Urban S. et Winnewisser G., *J. Mol. Spectrosc.* **189**,1 [1998]
- Benedict W.S. [1958] dans Vanarasi et Goplan[1993]
- Berman P.R., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **12**, 1331 [1972]
- Besson J.M., Butler J.F. et Calawa A. R., *Appl. Phys. Lett.* **7**, 206 [1965]
- Birnbaum G., *Adv. Chem. Phys.* **12**, 487 [1967].
- Bouanich J.-P., D. Lambot, G. Blanquet, et J. Walrand, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 195 [1990].
- Bouanich J.-P., C. Boulet, G. Blanquet, J. Walrand, et D. Lambot, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **46**, 317 [1991].
- Bouanich^(a) J.-P., Bernejo D., Donemech J.L., Martinez R.7. et Santos J., *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 22 [1996]
- Bouanich^(b) J.-P., Rachet F. et Valentin A., *J. Mol. Spectrosc.* **178**, 157 [1996]
- Boulet C., Robert D. et Galatry L., *J. Chem. Phys.* **65**, 5302 [1976]
- Boulet C., Rosenberg A., *J. Phys.* **42**, 203 [1980]
- Boyd R.H., Kesner L., *J. Chem. Phys.* **72**, 2179 [1980]
- Buffa G., Lucchesi M., Tarrini O. et Martinelli M., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **52**, 673 [1994]
- Buffa G. et Tarrini O., *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 271 [1983]
- Buffa G., Tarrini O., *Appl. Opt.* **28**, 1800 [1989]
- Buffa G., Martinelli M., Tarrini O. et Umeton C., *J. Phys.B: Atom. Molec. Phys.* **12**, 743 [1979].
- Buffa G. et Tarrini O, private communication [1998].
- Bulychev V.P., Ladvishchenko Yu M., Khodos E.B. et Bulanin M.O., *Opt. Spectrosc.* **41**, 237 [1976].
- Butler J.F., Calawa A.R. et Harman T.C., *Appl. Phys. Lett.* **9**, 42 F [1966]
- Butler J.F. et Calawa A.R., *"Physics of quantum electronics"* Mac GrawHill, New-York [1966]
- Ciurylo R., Szudy J., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **57**, 411 [1997].
- Clar. H.-J., Schieder R., Winnewisser G., et Yamada K.M.T., *J. Mol. Struct.* **190**, 447 [1988].
- Colombe M.J. et Pine A.S., *Appl. Opt.* **18**, 1505 [1979]

- Coustenis A., Encrenaz T., Bezard B., Bjoraker G., Graner G., Dang-Nhu M. et Arié E, *Icarus* **102**, 240 [1993]
- Coy S.L., *J. Chem. Phys.* **73**, 5531 [1980]
- Davies R.W., *Phys.Rev.* **A12**, 927 [1975]
- Demaison J., Hutten W., Tiemann E. et Woldarczack G. "*Molecular Constants*" (O. Madelung. Ed.) Landolt-Bornstein , Vol. 19 a , springer , Berlin , [1992]
- De Vreede J.P.M., Mehrotra S.C., Tal A., Dijkerman H.A. "*7th Colloquium on High Resolution Spectroscopy*" Reading U.K. [1981]
- Dicke R. H., *Phys. Rev.* **89**, 472 [1953].
- Duggan P., Sinclair P.M., Berman R., May A.D., Drummond J.R., *J. Mol. Spectrosc.* **186**, 90 [1997]
- Dupuis R.D., *IEEE, J. Quantum Electron* **QE-23**, 651, [1987]
- Faddeyeva V.N., Terentev N.M. "*Tables of the Probability Integral for Complex Argument*" Pergamon Press Oxford [1961]
- Fano U., *Phys. Rev.* **131**, 259 [1963].
- Flygare W.H. et Benson R.C., *Mol. Phys.*, **20**, 225 [1972]
- Forsman J.W., Sinclair P.M., May A.D., Duggan P. et Drummond J.R., *J. Chem. Phys.* **97**, 5355 [1992]
- Friedman H., Kimel S., *J. Chem. Phys.* **43**, 3925 [1965]
- Frost B.S., *J. Phys.* **B 9**, 1001 [1976]
- Galatry L., *Phys. Rev.* **122**, 1218 [1961].
- Giersal S., Galica J., Stankowski J. et Prussak W., *Acta Phys.* **A 50**, 255 [1976]
- Gray C.G., Gubbins K.E. "*Theory of molecular Fluids Vol. I: Fundamentals*" Clarendon Press, Oxford [1984]
- Grossmann B.E., Browell E.V., *J. Mol. Spectrosc.* **136**, 264 [1989]
- Haëkel J. Mäder H., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **46**, 21 [1991]
- Hall R.N., Fenner G.F., Kingsley J.D., Soltys T.J. et Carlson R.O., *Phys. Rev. lett.* **9**, 366 [1962]
- Hamdouni :, Barbe A., Plateaux J.V., Hanglois V., Dana V. Mandin, J-Y et Badaoui M., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **50**, 247 [1993]
- Hanel R., Conrath B., Flasar M., Kunde V.G., Lowman P., Marguine W., Pearl J., Pirraglia J., Samuelson R.C., Gantier D., Gierash P., Kumar S. et Ponnampereuma C., *Science* **212**, 192 [1981]
- Henry A., Hurtmans D., Margottin-Maclou M. et Valentin A., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **56**, 647 [1996]

- Henry A., Valentin A., Margottin-Maclou M., et Rachet F., *J. Mol. Spectrosc.* **166**, 41 [1994]
- Herman R.M., *Phys. Rev. Lett.* **132**, 262 [1963]
- Herzberg G., *Canad J. of Research* **28**, 144 [1950]
- Herzberg G. "*Molecular Spectra and Molecular Structure : Spectra of Diatomic Molecules*" Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New-Jersey [1963]
- Hewitt P.L et Parson R.W., *Phys. Lett.* **A45**, 21 [1973]
- Hewitt P.L, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **17**, 227 [1977]
- Hietanen J., Kauppinen J., *J. Mol. Phy.* **42**, 411 [1981]
- Hinkley E.D. et Freed C., *Phys. Rev. Lett.* **23**, 277 [1969]
- Hinkley E.D. *Appl. Phys. Lett.* **16**, 351 [1970]
- Hirschfelder J.O., C.F. Curtiss, et R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York [1967].
- Holnyak N., Bavacqua Jr., Bavacqua S.F., *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 [1962]
- Ibrahimi M., Rapport de D.E.A., Lille 1 [1995]
- Ibrahimi M., Babay A., Lemoine B. et Rohart F., *J. Mol. Spectrosc.*, **193**, 277 [1999]
- Ikegami T., Sudo S. et Sakai Y, "*Frequency Stabilization of Semi-conducteur laser diodes*" Artech House, Boston. London [1995]
- Jennings D.E. et Hellman J.J., *Rev. Sci. Instrum* **48**, 1716 [1977]
- Jenning D.E., *Appl. Opt.* **23**, 1299 [1984]
- Kaghat F, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille 1 [1995]
- Kremser S., Bodermann B., Knöckel H. et Tiemann E., *Optics Communications* **110**, 708 [1994]
- Karyakin E.N., Krupnov A.F., PapousrkD., Shchurin J.M. et Urban S., *J. Mol. Spectrosc* **66**, 171 [1977]
- Krupnov A.F., *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 124 [1996].
- Köhler T., Mäder H., *Mol. Phys.* **86**, 287 [1995]
- Lambot D., Blanquet G. et Bouanich J.-P., *J. Mol. Spectrosc.* **136**, 86 [1989].
- Lambot D., Olivier A., Blanquet G., Walrand J. et Bouanich J.-P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **45**, 145 [1991].
- Lambot D., Blanquet G., Walrand J. et Bouanich J.-P., *J. Mol. Spectrosc.* **150**, 164 [1991].
- Lance B., Robert D., *J. Chem. Phys.* **109**, 8283 [1998]
- Legan L., Roberts J.A., Rinehart E. et Lin C.C., *J. chem. Phy.* **43**, 4337 [1965]
- Lemaire V., *Thèse de Doctorat*, Université de Lille 1 [1995].
- Lemaire V., Lemoine B., Rohart F., *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 253 [1993]

- Lemaire V., Babay A., Lemoine B., Rohart F., et Bouanich J.-P., *J. Mol. Spectrosc.* **177**, 40 [1996]
- Lundqvist S., Margolis J. et Reid. J., *Appl. Opt.* **21**, 3109 [1982]
- Maki A.G., *J. Phys. Chem. Réf. Data.* **3**, 221 [1974]
- Malathy D.V., Benner C.D., Smith M.A.H. et Rinsland C.P., *Appl. Opt.* **30**, 287 [1991]
- Malathy D.V., Benner C.D., Rinsland C.P. et Smith M.A.H., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 581 [1992]
- Margottin-Maclou M., Rachet F., Henry A. et Valentin A., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **56** [1996]
- Mandin J.-Y., Dana V., Badaoui M., Barbe A., Hamdaoui A., Plateaux J.-J., *J. Mol. Spectrosc.* **164**, 328 [1994]
- Mélandrome G., Cappelani F, et Restelli G., *Appl. Spectrosc.* **39**, 63 [1985]
- Mossberg T.W., Kachru R., et Hartman S.R., *Physical Review Lett.* **V44**, n°2 [1979]
- Nathan M.I., Dunke W.P., Burns G., Dills F.M. et Lashar G., *Appl. Phys. Lett.* **1**, 62 [1962]
- Nelkin M., Ghatak A., *Phys. Rev.* **135**, A4 [1964]
- Nicolas C., Mantz A.W., *Appl. Opt.* **28**, 4525 [1989]
- Noll K.S., Knacke R.F., Tokunaga A.T., Lacy J.H., Beck S. et Sarabun E., *Icarus*, **65**, 257 [1986]
- Olivero J.-J. et Longbothum R.L., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **17**, 233 [1977]
- Partin D.L., *Appl. Phys. Lett.* **43**, 996 [1983]
- Partin D.L, Trush C.M., *Appl. Phys. Lett.* **45**, 193 [1984]
- Petitprez D., *Thèse de doctorat*, Université de Lille [1991]
- Pickett H. M., *J. Chem. Phys.* **73**, 6090 [1980]
- Pine A.S., *J. Chem. Phys.* **101**, 3444 [1994]
- Pine A.S., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **62**, 397 [1999]
- Pine A.S. et Looney J.P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **50**, 149 [1993]
- Poynter R.L. et R.K. Kakar, *AstroPhys. J. Suppl. Ser.* **29**, 87 [1975].
- Poynter R.L. et Margolis J.S., *Mol. Phys.*, **51**, 393 [1984].
- Prein H., *Appl. Phys. Lett.* **20**, 189 [1979]
- Priem D., Rohart F., Colmont J.M., Wlodarczack G., et Bouanich J.P., *J. Mol. Structure* (sous presse), 1999.
- Rautian S.G., Sobel'man I.I., *Sov. Phys. Uspekii* **9**, 701 [1967]
- Raynaud F., *Rapport de D.E.A.*, Université de Lille 1, [1992]
- Raynaud F., B. Lemoine, et F. Rohart, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 584 [1994].

- Raynaud F., A. Babay, V. Lemaire, B. Lemoine, et F. Rohart, *Spectrochim. Acta* **A52**, 1061 [1996].
- Raynaud F., *Thèse de Doctorat*, Université de Lille 1 [1997].
- Redike R.H., *IEEE J. Quantum Electron*, **QE.23**, 692, [1987]
- Reddy S.P., Ivanic w., Malathy D.V., Baldacci A., Rao K.N., Eng R.S. et Mantz A.W., *Appl. Opt.* **18**, 1350 [1979]
- Reich M., Schieder R., Clar H.-J. et Winnewisser G., *Appl. Opt.* **25**, 130 [1986]
- Reid J. et Mc Kellar A.R.W., *Phys. Rev.* **A.18**, 224 [1978]
- Ridgway S.T., *AstronPhys. J.* **192**, L51 [1974]
- Rinsland C.P., Malathy D.V., Smith M.A.H. et Benner C.D., *Applied Opt.* **27**, 631 [1988]
- Robert D., Bonamy J., *J. Phys. (Paris)* **40**, 923 [1979].
- Rohart F., Mäder H., Nicolaisen H.W., *J. Chem. Phys.* **101**, 6475 [1994].
- Rohart F., Ellendt A., Kaghat F., Mäder H., *J. Mol. Spectrosc.* **185**, 222[1997].
- Sams R.E. et Fried A., *Appl. Opt.* **17**, 3552 [1987]
- Sasada H., Schwendeman R.H., Magerl G., Poynter R.L. et Margolis J.S., *J. Mol. Spectrosc.* **106**,38 [1984]
- Schreier F., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 743 [1992]
- Schmidt C., Lambot D., Walrand J., Blanquet G. et Bouanich J.-P., *J. Mol. Spectrosc.* **151**, 292 [1992].
- Shannon I., Harris M., McHugh DR, Lewis hL., *J. Phys.* **B 19**, 1409 [1986]
- Shuman M.J., Mantz A.W., "*SPIE High-Resolution Molecular Spectroscopy*" **2205**, 495 [1993]
- Sinha B.V et Smith P.D.P., *J. Mol Spectrosc.* **80**, 231 [1980]
- Smith M.A.H., Risland, C.P., Malathy .V., Benner D.C., *Spectrochimica Acta* **48A**, 1257 [1992].
- Smith W.V. et Sorokin P.P., "*The laser*" Mac Graw Hill, New-york [1966]
- Steinberg G.N., *Rev. Sci. Instrum* **50**, 1622 [1979]
- Szudy J., Baylis W.E., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **15**, 641 [1975]
- Szudy J., Baylis W.E., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **17**, 681 [1977]
- Takami M., *Appl. Phys. lett.* **34**, 682 [1979]
- Thibault F., Boisssoles J., Le Doucen R., Bouanich J.-P., Arcas Ph., Boulet C., *J. Chem. Phys.* **96**, 4945 [1992]
- Thiessen ^(a) E., Harder H. et Mäder H., "*15th Colloquium on High Resolution Spectroscopy*" poster **F6**, Glasgow [1997].
- Thiessen ^(b) E., *Diplomarbeit*, Université de Kiel, Allemagne [1997]
- Tipping R.H. et Herman R.M., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **10**, 881 [1970]

- Townes C.H., Schawlow A.L., *"Microwave Spectroscopy"*, Dover Publication, Inc New-York [1975]
- Tsao C.J., Curnutte B., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2**, 41 [1962].
- Urban S., Spirko V., Papousek D., Kauppinen J., Belov S.P., Gershtein L.I. et Krupnov A.F., *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 274 [1981].
- Urban S., Papousek D., Kauppinen J., Yamada K. et Winnevisser G., *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 1 [1983].
- Valentin A., Nicolas C., Henry L., Mantz A.W., *Appl. Opt.* **26**, 41 [1987]
- Vanavasi P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **12**, 1283 [1972]
- Vanavasi P. et Goplan A., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49**, 383 [1993]
- Varghese P.L., Hauson R.K., *Appl. Opt.* **23**, 2376 [1984]
- Werle P., Slemr F., Gehortz M. et Branchle C., *Appl. Opt.* **28**, 1638 [1989]
- Whiting E.E., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **8**, 1379 [1968]
- Wieman G.E., Gilbert S.L., *Opt. Lett.* **7**, 480 [1982]
- Wittke J.P., Dicke R.H., *Phys. Rev.* **103**, 620 [1956]
- Wolf P., Häckel J. et Mäder H., *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 337 [1990].
- Worchesky T.L., Ritter K.J., Sattler J.P. et Reissler W.A., *Opt. Lett.* **5**, 21 [1980]
- Zhiping C., Chen L. et Peter K.C., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **51**, 591 [1994]

Annexe I

Déplacement des fréquences de raie de la bande ν_5 de C_2H_2

(J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 59, 195 [1998])

LINE FREQUENCY SHIFTING IN THE ν_5 BAND OF C_2H_2 A. BABAY,^a M. IBRAHIMI,^a V. LEMAIRE,^a B. LEMOINE,^a
F. ROHART^{a†} and J. P. BOUANICH^b^aLaboratoire de Spectroscopie Hertzienne, ‡ Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille 1, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France and ^bLaboratoire de Physique Moléculaire et Applications, § CNRS, Université de Paris-Sud, Bâtiment 350, 91405 Orsay Cedex, France

Abstract—The pressure induced line frequency shifts of C_2H_2 in the ν_5 band at $13.7\ \mu m$ have been measured with N_2 , H_2 , Ar and He as buffer gases. The experiment used a diode laser which was frequency stabilized on the absorption peak of the studied line, and line shifts were determined by monitoring the laser frequency drifts vs the gas pressure. Comparisons have been made with calculated results based on a semi-classical model including adjustable potential parameters. © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved

1. INTRODUCTION

Acetylene C_2H_2 has been revealed in the atmospheres of giant planets¹ and of Titan² by a prominent spectral feature at $13.7\ \mu m$ characteristic of the ν_5 band and it has been shown that this trace constituent plays an important role in the chemistry of these atmospheres.³ This molecule is also an important minor species of the Earth's atmosphere, because of the large intensity of the ν_5 band which coincides with the maximum of the Earth's black body emission.⁴

In view of the importance of this molecular species, a lot of laboratory work has been devoted to the ν_5 band and especially the band intensity,^{5,6} and the line broadening induced by C_2H_2 itself⁷ or by foreign gases such as H_2 ,^{8,9,6} N_2 ,^{8,10,11,6} O_2 ,^{10,11} He,^{12,6} and Ar.⁶ A comprehensive bibliography of work dealing with other bands can be found in Ref. 13. Line mixing effects have been also studied on the Q-branch of the $\nu_1 + \nu_5$ band at $2.44\ \mu m$ at high pressures,¹³ and deviations from the usual Voigt profile have been observed for the ν_5 band using Kr as buffer gas.¹² However, no line frequency shift measurements have been published on this molecule, except few results dealing with the $\nu_1 + \nu_5$ band.¹³

In this paper, we present results on the line frequency shifts obtained in the R-branch of the ν_5 band of C_2H_2 for J values up to 34, and some results in the Q-branch. The buffer gases were chosen because of their interest (N_2 for the Titan and Earth atmospheres, H_2 for those of Jupiter and Saturn) or because of previous line broadening measurements (Ar and He). Measurements were carried out with a diode laser frequency stabilized on the absorption peak of the line under study. As already demonstrated,^{14,15} this technique gives high sensitivity to small line frequency shifts. Finally, measured line broadening and frequency shifting parameters have been compared with theoretical values calculated from the semi-classical formalism of Robert and Bonamy.¹⁶ Previously published experimental results on line broadenings are well explained using a Tipping–Herman intermolecular potential¹⁷ with adjustable parameters. The shifts are predominantly due to the vibrational dependence of the isotropic part of the potential which is not well known. Therefore we have considered different possible values for the vibrational dependence of the attractive and repulsive part of the isotropic potential.

[†]To whom all correspondence should be addressed.[‡]Laboratoire associé au CNRS.[§]Laboratoire associé aux Universités de Paris-Sud et Pierre-et-Marie-Curie.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The experimental technique used for the measurement of line frequency shifts has been described in details previously^{14,15} and we only recall the basic features which allow a high sensitivity. Its principle is based on the stabilization of the laser frequency on the absorption peak of the molecular line under study, so that pressure induced line frequency shifts are converted to laser frequency shifts. For this purpose, the tunable diode laser used (Laser Analytics) is frequency modulated at 20 kHz and the infrared power is divided into two parts:

1. A first beam is sent through the absorption cell filled with absorbing and added buffer gases, and the demodulated detected signal provides the feed back signal used for the laser stabilization;
2. The second beam is sent through a reference cell filled with the same absorbing gas set at *fixed* pressure conditions. This second cell is used as a frequency discriminator and, after demodulation, the corresponding detected signal is the frequency derivative of the reference line. For our experimental conditions, observed pressure induced lineshifts are small, so the laser frequency remains in the vicinity of the reference line center, that is in the linear part of the frequency discriminator response. Thus, this reference cell response is proportional to the pressure induced lineshifts which have been converted to laser frequency shifts.

With such a technique, the quality of the frequency reference allows a high sensitivity, so that experiments can be carried out with buffer gas pressures over a range of only a few tens of torr.¹⁴ At these low pressures, the line widths remain small, so possible residual base line curvatures play nearly no role, and overlapping effects are reduced for close lines. The difficulties related to an absolute frequency calibration are also avoided by the use of an absorption line as a frequency discriminator. However, this technique assumes that line shapes remain symmetrical as the pressure is increased, an assumption which seems to be valid since line frequency shift parameters δ_0 are at least 10–15 times smaller than line broadening parameters γ_0 for the considered buffer gases. Finally, the accuracy actually achieved is governed by the calibration of the frequency discriminator. This calibration was performed in a separate experiment by recording the reference cell response versus the laser frequency: this response was linear in the frequency range of interest and its slope was checked to be reproducible within 5% by recording the calibration signal twice, before and after the shift measurements themselves.

Line frequency shifts have been measured for the R-branch of the ν_5 band at 730 cm^{-1} of C_2H_2 in collision with N_2 , H_2 , Ar and He. A few measurements were also carried out on the Q-branch. Due to the high intensity of this band, the absorption cell length was limited to 4 cm for m values lower than 26 and was about 40 cm for the highest m values. An active gas pressure in the 0.1–1.5 torr range was sufficient to get an absorption of about 30–65% in the pure gas. Buffer gas pressures up to about 30–50 torr were used in most cases. R-branch lines are well separated from each other and generally from hot band or isotopomer lines, so their frequency shifts could be measured over a wide range of m -values. On the other hand, line overlapping in the Q-branch prevents considering lines with m values lower than 13.

The reference cell, about 22 cm long, was filled with the active gas at a pressure of a few 0.1 torr. In order to increase the stability of the reference signal against residual leaks, a small quantity of a buffer gas (about 10 torr) was added, so that the reference line had approximately 40% intensity and 60 MHz half width.

Absorption cell pressures were measured with a 0–100 torr MKS-Baratron gauge giving an experimental accuracy better than 1%. Buffer gases were purchased from L'Air Liquide and Prodair with a stated purity better than 99.95%. C_2H_2 , purchased from Prodair, had a purity (99.5%) sufficient enough for foreign gas relaxation studies. All experiments were carried out at room temperature between 290 and 295 K.

As an example we present in Fig. 1 the line frequency shift δ of the R(19) line of C_2H_2 in collision with N_2 , Ar, H_2 and He. Using the lowest pressure measurement as the origin, the variations of the reference cell signal (converted to frequency shifts δ) are plotted vs the added buffer gas pressure P_b . The observed slope, determined by linear least-squares fitting, gives the frequency shift parameter δ_0 ($\delta_0 = d\delta/dP_b$).

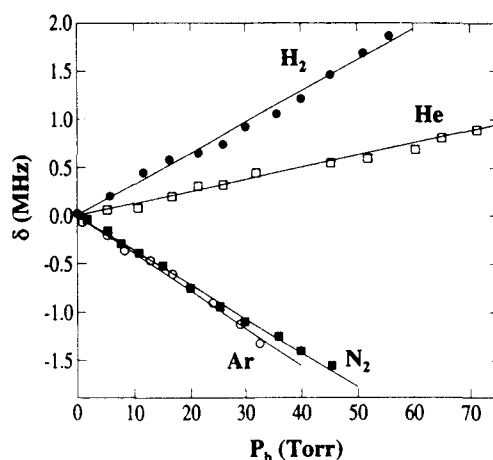


Fig. 1. Pressure induced frequency shifts observed for the R(19) line of C_2H_2 in collision with H_2 (●), He (□), N_2 (■) and Ar (○). Active gas pressures were maintained constant in a 0.15–0.20 torr range, and frequency shifts δ are plotted vs buffer gas pressures P_b . The frequency shift parameters δ_0 are respectively: 22(1), 13(1), –35(1) and –38(1) kHz/torr (1 kHz/torr = $25.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$).

All the line frequency shift measurements performed on the R-branch of the ν_5 band of C_2H_2 in collision with the diatomic molecules N_2 and H_2 , and with the atoms Ar and He are reported in Table 1. For consistency, line shift determinations were generally performed in at least two different experiments, so reported values result from a weighted mean of these determinations. Experimental uncertainties were conservatively estimated to be twice the standard deviation, derived from the linear least-squares fit, plus 5% of δ_0 . These results are also presented in Figs. 2 and 3 as a function of m ($m = J + 1$ in the R-branch). With the buffer gases N_2 and Ar, line frequency shifts are negative, in contrast with previous observations on the $\nu_1 + \nu_5$ band,¹³ and a strong m dependence is observed at high m values. On the other hand, H_2 - and He-induced line frequency shifts are positive, rather small and independent on rotational levels within experimental uncertainties.

Results obtained on the Q-branch with the buffer gases N_2 and Ar are reported in Table 2. They are presented in Fig. 2 as a function of m ($m = J + 1/2$ in the Q-branch).† With the exception of two N_2 -perturbed lines, observed frequency shifts are similar for the Q- and R-branches. However, the few measurements available concern a limited range of m -values, so no m dependence can be displayed in this branch.

3. THEORETICAL CALCULATIONS

In the low pressure regime, i.e., in the case of non-overlapping lines, the collisional relaxation of C_2H_2 has been theoretically studied so far for line broadening only, with N_2 ¹¹ and H_2 ⁹ as perturbers. A good agreement with experimental observations has been obtained by using the Robert–Bonamy formalism¹⁶ and an atom–atom interaction potential. We have extended these calculations to the C_2H_2 line frequency shifts induced by collisions with N_2 , H_2 , Ar and He, by considering the simpler potential of Tipping–Herman¹⁷ represented by a Legendre polynomial for the non-electrostatic, anisotropic interactions. The potential used may be written as

$$V = V_{\text{iso}} - V_{\text{aniso}} = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] + 4\epsilon\left[R_2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - A_2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]P_2(\cos\theta) + V_{Q_1Q_2}, \quad (1)$$

where r is the intermolecular distance, and θ is the angle between the axis of the absorbing molecule and the intermolecular axis. The Lennard–Jones (LJ) parameters have been calculated from the usual combination rules $\epsilon = (\epsilon_1\epsilon_2)^{1/2}$ and $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$. The electrostatic contribution $V_{Q_1Q_2}$, which depends on the quadrupole Q_1 and Q_2 of the collisional partners, is of interest for diatomic perturbers only, whereas the first part of V_{aniso} accounts for short-range interactions.

†In a Q-branch, the relation $m = J + 1/2$ may be deduced for $J \geq 4$ from a semi-classical calculation of N_2 -broadening coefficients γ_0 in P-, Q- and R-branches of HCN.¹⁹

Table 1. Line frequency shifts measured for the R-branch of the ν_5 band of C_2H_2

J	$\nu_o^* (cm^{-1})$	Buffer gases			
		N_2	H_2	Ar	He
		$\delta_o^* (10^{-3} cm^{-1}/atm)$	$\delta_o (10^{-3} cm^{-1}/atm)$	$\delta_o (10^{-3} cm^{-1}/atm)$	$\delta_o (10^{-3} cm^{-1}/atm)$
3	738.564	−0.74 (14)		−0.56 (8)	
7	747.963	−0.68 (14)			
9	752.658		+0.86 (15)		+0.33 (7)
10	755.005	−0.76 (8)	+1.01 (10)	−0.98 (12)	
13	762.040	−0.79 (9)	+0.48 (13)	−0.73 (8)	+0.30 (7)
14	764.382	−0.58 (7)	+1.29 (17)	−0.87 (8)	+0.46 (7)
18	773.744	−0.99 (10)	+0.66 (9)	−1.09 (10)	+0.58 (8)
19	776.081	−0.92 (8)	+0.83 (9)	−1.16 (9)	+0.30 (5)
21	780.753	−1.75 (20)		−1.67 (13)	
22	783.086	−1.22 (11)	+0.71 (9)	−1.34 (12)	+0.28 (7)
23	785.419	−1.93 (14)		−1.68 (17)	
24	787.750	−2.03 (20)			
25	790.080	−2.31 (22)		−1.83 (13)	+0.30 (7)
27	794.734	−2.18 (26)		−2.53 (30)	
28	797.059	−2.81 (24)		−2.10 (16)	
34	810.974	−2.34 (24)		−2.35 (25)	

^aGEISA data bank (see Ref. 18).^bUncertainty given in parentheses refers to the last digits quoted (see text).

In this potential, $R_2 = A_2 \approx \gamma_1$, the polarizability anisotropy of the active molecule ($\gamma_1 \approx 0.18$ for C_2H_2 ²⁰). Here we have considered R_2 and A_2 as adjustable effective parameters.

The calculations are presented in details in Refs. 21–24 and only main features are briefly recalled here. The broadening and shifting parameters γ_o and δ_o are related to the real and imaginary parts of the differential cross section $\tilde{S}(b)$ by

$$\gamma_o + i\delta_o = \frac{n_2 \bar{v}}{2\pi c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^\infty 2\pi b \tilde{S}(b) db \quad (2)$$

where n_2 is the number density of the perturbing gas, $\bar{v}$ is the mean relative velocity, b is the impact parameter, and ρ_{J_2} is the Boltzmann factor of the J_2 state of the perturbing molecule

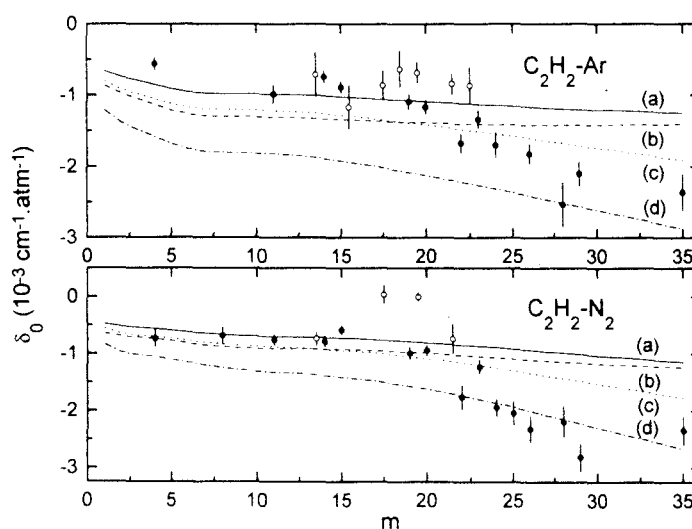


Fig. 2. Pressure induced line frequency shifting parameters δ_o in the ν_5 band of C_2H_2 in collision with Ar (upper panel) and with N_2 (lower panel). Experimental values with error bars (● R-branch, ○ Q-branch); theoretical calculations with: (a) --- $\Delta x = 0.0010$, $y = 1.0$; (b) - - - $\Delta x = 0.0015$, $y = 1.5$; (c) ... $\Delta x = 0.0010$, $y = 0.0$; (d) - · - $\Delta x = 0.0015$, $y = 0.0$.

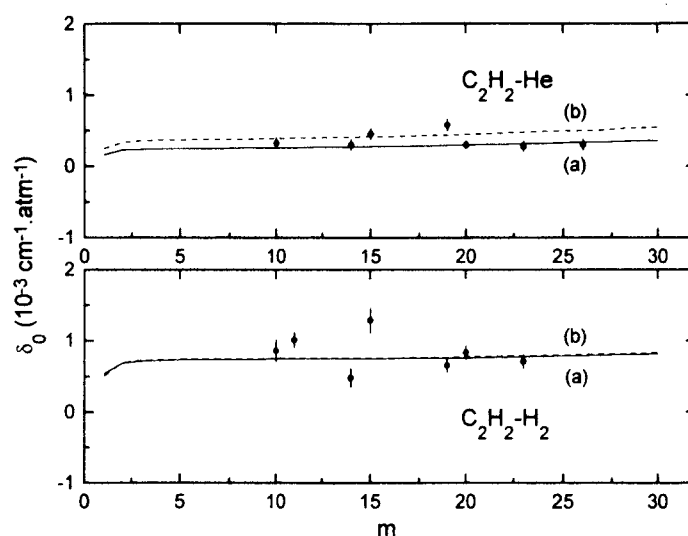


Fig. 3. Pressure induced line frequency shifting parameters δ_0 in the ν_5 band of C_2H_2 in collision with He (upper panel) and H_2 (lower panel). Experimental values with error bars (● R-branch); theoretical calculations with: (a) — $\Delta\alpha/\alpha = 0.0010$, $y = 4.0$ (C_2H_2 -He) and $y = 6.0$ (C_2H_2 - H_2); (b) --- $\Delta\alpha/\alpha = 0.0015$, $y = 4.0$ (C_2H_2 -He) and $y = 5.0$ (C_2H_2 - H_2).

(this factor is 1 in the case of an atomic perturber). By neglecting the imaginary part of $\tilde{S}_2^{\text{aniso}}$ derived from V_{aniso} , the real and imaginary parts of $\tilde{S}(b)$ are given by

$$\text{Re}[\tilde{S}(b)] = 1 - \exp\{-\text{Re}[\tilde{S}_2^{\text{aniso}}(b)]\} \cdot \cos[S_1^{\text{iso}}(b)] \quad (3)$$

and

$$\text{Im}[\tilde{S}(b)] = \exp\{-\text{Re}[\tilde{S}_2^{\text{aniso}}(b)]\} \cdot \sin[S_1^{\text{iso}}(b)] \quad (4)$$

where $\tilde{S}_2^{\text{aniso}}$ represents the second order term of the perturbative expansion of $\tilde{S}(b)$; S_1^{iso} is a vibrational phase shift arising from the difference of the isotropic part of the potential in the initial and final states of the transition.²¹

We first adjusted the parameters A_2 and R_2 of the potential in order to reproduce experimental line broadening parameters. The results are only $|m|$ dependent ($m = -J$ in the P-branch, $J + 1$ in the R-branch and $J + 1/2$ in the Q-branch) and are presented vs. $|m|$ in Figs. 4 and 5 along with other experimental results available in the literature for the R-branches of the ν_5 and $\nu_1 + \nu_5$ bands of C_2H_2 . In Table 3 are reported the molecular parameters used in the calculations as well as the effective parameters (A_2 , R_2) finally retained in the calculations. For C_2H_2 - H_2 and C_2H_2 - N_2 , the potential used leads to a quite good agreement with the behavior of γ_0 . This po-

Table 2. Line frequency shifts measured for the Q-branch of the ν_5 band of C_2H_2

J	$\nu_0^* \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Buffer gases	
		N_2	Ar
		$\delta_0^* \text{ (10}^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm)}$	$\delta_0 \text{ (10}^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm)}$
13	729.975	-0.74 (11)	-0.71 (30)
15	730.229		-1.17 (30)
17	730.523	+0.04 (15)	-0.86 (20)
18	730.687		-0.63 (25)
19	730.855	-0.00 (7)	-0.68 (14)
21	731.223	-0.74 (25)	-0.84 (14)
22	731.417		-0.86 (25)

*GEISA data bank (see Ref. 18).

†Uncertainty given in parentheses refers to the last digits quoted (see text).

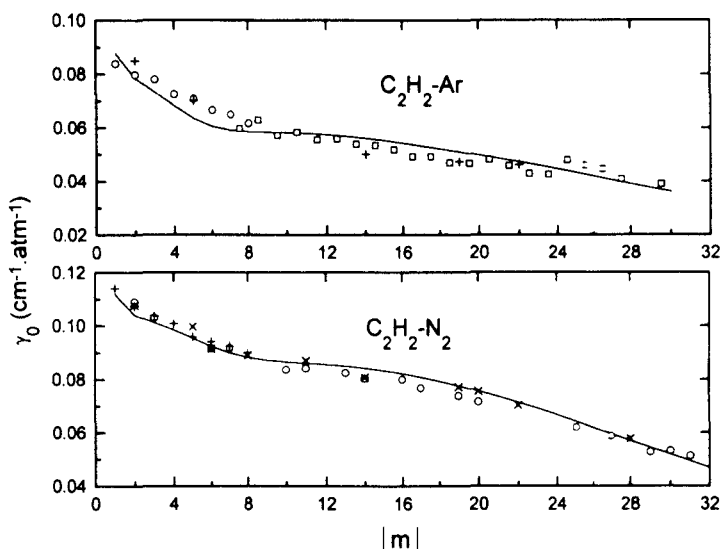


Fig. 4. Pressure induced line broadening parameters γ_0 of C_2H_2 . In collision with Ar (upper panel): experimental values ($\circ$ R-branch in the $\nu_1 + \nu_5$ band¹³, $\square$ Q-branch in the $\nu_1 - \nu_5$ band¹³, $+$ R-branch of the ν_5 band⁶); ——— theoretical calculation. In collision with N_2 (lower panel): experimental values ($+$ R-branch in the $\nu_1 + \nu_5$ band¹³, $\circ$ R-branch in the ν_5 band¹¹, $\times$ R-branch of the ν_5 band⁶); ——— theoretical calculation.

tential is well suited for reproducing rare gas induced broadening and only minor discrepancies are observed for Ar at low m and for He at high m .

The Lennard-Jones isotropic part of the potential can be written as

$$V_{\text{iso}} = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6}, \text{ with } C_6 = 4\epsilon\sigma^6 \text{ and } C_{12} = 4\epsilon\sigma^{12}. \quad (5)$$

The vibrational dependence of V_{iso} is generally derived from the polarisability matrix elements α_1 of the absorbing molecule²¹ and a y parameter³⁶ such that

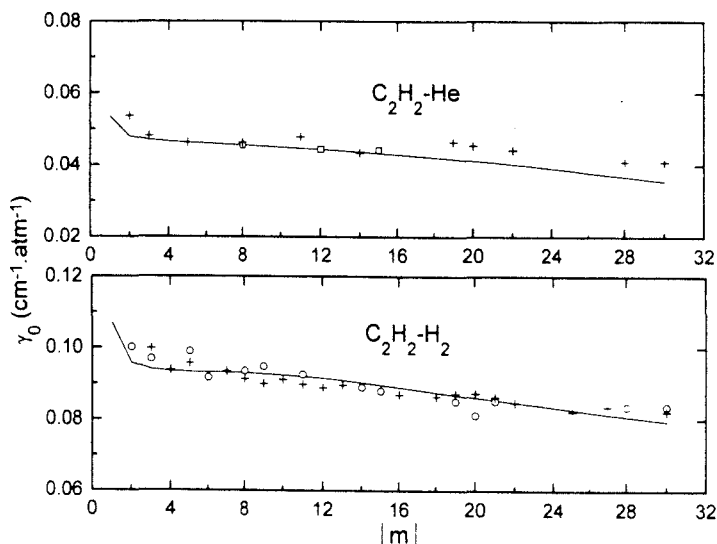


Fig. 5. Pressure induced line broadening parameters γ_0 of C_2H_2 . In collision with He (upper panel): experimental values ($\square$ R-branch in the ν_5 band¹², $+$ R-branch in the ν_5 band⁶); ——— theoretical calculation. In collision with H_2 (lower panel): experimental values ($+$ R-branch in the ν_5 band⁹, $\circ$ R-branch in the ν_5 band⁶); ——— theoretical calculation.

Table 3. Molecular parameters used in theoretical calculations

	C_2H_2	N_2	H_2	Ar	He
Rotational constant B_i (cm^{-1})	1.17664 ^a	1.98962 ^d	59.3345 ^e		
Rotational constant B_f (cm^{-1})	1.17643 ^a				
Quadrupole moment Q_2 (DÅ)	5.4 ^b	1.3 ^c	0.637 ^b		
LJ potential radius σ (Å)	4.221 ^c	3.816 ^f	2.944 ⁱ	3.504 ^j	2.64 ^k
LJ potential well ϵ (K)	185 ^c	92.91 ^f	32 ⁱ	117.7 ^j	10.8 ^k
Potential parameter A_2 ^l		0.2	0.45	0.34	0.24
Potential parameter R_2 ^l		0.2	1.2	0.8	0.9

^aRef. 25; ^bRef. 26; ^cRef. 27; ^dRef. 28; ^eRef. 29; ^fRef. 30; ^gRef. 31; ^hRef. 32; ⁱRef. 33; ^jRef. 34; ^kRef. 35; ^lSee text and Eq. (1).

$$\frac{\Delta C_6}{C_6} = \frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1} \text{ and } y = \frac{\Delta C_{12}/C_{12}}{\Delta C_6/C_6} \quad (6)$$

However, the consideration of $\Delta \alpha_1/\alpha_1$ and y generally leads to overestimated calculated line-shifts^{22–24} and these parameters are not directly available for C_2H_2 , thus we considered $\Delta C_6/C_6$ and y as adjustable. In our calculations we have used $\Delta C_6/C_6 = 0.0010$ and 0.0015 associated with different values of the parameter y . It should be noted that a larger value of y increases the positive contribution of the line frequency shift arising from the repulsive part of the isotropic potential, especially at high m values.²³

3.1. $C_2H_2-N_2$ and C_2H_2-Ar

We first considered reasonable values of y ($y = 1.0$ or 1.5) associated with $\Delta C_6/C_6 = 0.0010$ or 0.0015 . Figure 2 displays a rather satisfactory agreement of theoretical calculations (curves a and b) with the experimental results in the R-branch up to $m \approx 22$. However these theoretical curves do not reproduce the strong increase (in absolute value) of the experimental data as m increases from 25. This increase of $|\delta_0|$ can be best approached by considering $y < 1$, but a poorer agreement is then obtained at low m values. As an illustration, we have represented the results derived for $y = 0$ (curves c and d). Although the consideration of only the attractive part of S_1^{iso} does not seem realistic, this could mean that the long-range part of the vibrationally dependent isotropic potential is the dominant mechanism. In the case of the Q-branch, theoretical results have not been drawn since they are almost identical to the R-branch results. Let us note that the nearly zero frequency shift observed for two Q-lines in the $C_2H_2-N_2$ system is not reproduced theoretically.

3.2. $C_2H_2-H_2$ and C_2H_2-He

The theoretical curves are similar to the overall behavior of the experimental data (Fig. 3): they are roughly constant with m , i.e., rotationally independent. It may be shown that the pure rotational contribution is quite negligible^{22,23} and the line frequency shifts are only due to the vibrational dependence of the isotropic potential. The calculated shifts become positive for $y > 3$. The results obtained with $y = 5$ or 6 for $C_2H_2-H_2$, and with $y = 4$ for C_2H_2-He are in reasonable agreement with our data.

4. CONCLUSION

Although the very small line frequency shifts of C_2H_2 in the ν_5 band are difficult to measure accurately, consistent experimental results have been obtained thanks to the experimental technique used. More particularly, the frequency stabilization of the laser on the absorption peak of the studied line, combined with a reference absorption cell acting as a frequency discriminator, leads to high sensitivity and a reliable frequency calibration. Our calculations including adjustable parameters provide rather accurate broadening parameters. The results on line shifting parameters which are assumed to originate from vibrational dephasing effects are less satisfactory for C_2H_2-Ar and $C_2H_2-N_2$ since the strong increase of $|\delta_0|$ for $m > 20$ cannot be predicted theoretically. The values considered for the parameters $\Delta C_6/C_6$ and y seem to indicate that the repulsive short-range part of the vibrationally dependent isotropic potential is prepon-

derant for light perturbers whereas the long-range part of this potential is predominant for heavy perturbers.

Acknowledgements—This study has been supported in part by the INSU (Programme National de Planétologie). The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Région Nord-Pas de Calais, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, and the Fond Européen de Développement Régional.

REFERENCES

1. Noll, K. S., Knacke, R. F., Tokunaga, A. T., Lacy, J. H., Beck, S. and Serabyn, E., *Icarus*, 1986, **65**, 257.
2. Coustenis, A., Encrenaz, T., Bézard, B., Bjoraker, G., Graner, G., Dang-Nhu, M. and Arié, E., *Icarus*, 1993, **102**, 240.
3. Strobel, D. F., *The Photochemistry of Atmospheres*, ed. J. S. Levine. Academic Press, New York, 1985, p. 394.
4. Wayne, R. P., *Chemistry of Atmospheres*. Clarendon Press, Oxford, 1991.
5. Weber, M., Blass, W. E. and Salanave, J. L., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1989, **42**, 437.
6. Varanasi, P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1992, **47**, 263.
7. Lambot, D., Olivier, A., Blanquet, G., Walrand, J. and Bouanich, J. P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1991, **45**, 145.
8. Blass, W. E. and Chin, W. L., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1987, **38**, 185.
9. Lambot, D., Blanquet, G., Walrand, J. and Bouanich, J. P., *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, **150**, 164.
10. Lambot, D., Blanquet, G. and Bouanich, J. P., *J. Mol. Spectrosc.*, 1989, **136**, 86.
11. Bouanich, J. P., Lambot, D., Blanquet, G. and Walrand, J., *J. Mol. Spectrosc.*, 1990, **140**, 195.
12. Bouanich, J. P., Boulet, C., Blanquet, G., Walrand, J. and Lambot, D., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1991, **46**, 317.
13. Pine, A. S., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1993, **50**, 149.
14. Raynaud, F., Lemoine, B. and Rohart, F., *J. Mol. Spectrosc.*, 1994, **168**, 584.
15. Raynaud, F., Babay, A., Lemaire, V., Lemoine, B. and Rohart, F., *Spectrochim. Acta*, 1996, **A52**, 1061.
16. Robert, D. and Bonamy, J., *J. Phys. (Paris)*, 1979, **40**, 923.
17. Tipping, R. H. and Herman, R. M., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1970, **10**, 881.
18. Husson, N., Bonnet, B., Scott, N. A. and Chedin, A., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1992, **48**, 509.
19. Schmidt, C., Lambot, D., Walrand, J., Blanquet, G. and Bouanich, J. P., *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, **151**, 292.
20. Gray, C. G. and Gubbins, K. E., *Theory of Molecular Fluids*, Vol. 1, *Fundamentals*. Clarendon Press, Oxford, 1984.
21. Thibault, F., Boisssoles, J., Le Doucen, R., Bouanich, J. P., Arcas, Ph. and Boulet, C., *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 4945.
22. Bouanich, J. P., Rachet, F. and Valentin, A., *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, **178**, 157.
23. Bouanich, J. P., Bermejo, D., Domenech, J. L., Martinez, R. Z. and Santos, J., *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, **179**, 22.
24. Margottin-Maclou, M., Rachet, F., Henry, A. and Valentin, A., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1996, **56**, 1.
25. Heitnen, J. and Kauppinen, J., *Mol. Phys.*, 1981, **42**, 411.
26. Dagg, I. R., Anderson, A., Smith, W., Missio, M., Joslin, C. G. and Read, L. A. A., *Can. J. Phys.*, 1988, **66**, 453.
27. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1967.
28. Reuter, D., Jennings, D. E. and Brault, J. W., *J. Mol. Spectrosc.*, 1986, **115**, 294.
29. Harries, J. E., *J. Opt. Soc. Am.*, 1979, **69**, 386.
30. Schmidt, C., Populaire, J. C., Walrand, J., Blanquet, C. and Bouanich, J. P., *J. Mol. Spectrosc.*, 1993, **158**, 423.
31. Bragg, S. L., Brault, J. W. and Smith, W. H., *Astrophys. J.*, 1982, **263**, 999.
32. Flygare, W. H. and Benson, R. C., *Mol. Phys.*, 1971, **20**, 225.
33. Bouanich, J. P. and Brodbeck, C., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1977, **17**, 777.
34. Sherwood, A. E. and Prausnitz, J. M., *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 429.
35. Aziz, R., Nain, V. S. P., Carley, J. S., Taylor, W. L. and McConville, G. T., *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 4330.
36. Boulet, C. and Rosenberg, A., *J. Phys.*, 1980, **42**, 203.

Annexe II

Déplacement de fréquences des raies de la bande ν_5 de NH_3 :

Test expérimental du principe de Rydberg-Ritz

(J. Mol. Spectrosc. 193, 277 [1999])

Pressure-Induced Frequency Lineshifts in the ν_2 Band of Ammonia: An Experimental Test of the Rydberg–Ritz Principle

M. Ibrahimi, A. Babay, B. Lemoine, and F. Rohart

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, associé au CNRS, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received June 11, 1998

Self-induced frequency lineshifts of NH_3 in the ν_2 band have been measured for low J and K values. By combination with lineshift parameters previously published for other frequency ranges, it is possible to consider several level manifolds connected by superabundant numbers of transitions. Using statistical tests, these results lead to a quite meaningful experimental confirmation of the nonadditivity of pressure lineshifts, that is, the Rydberg–Ritz combination principle cannot be extended to collisionally perturbed systems. © 1999 Academic Press

Key Words: collisional relaxation; molecular relaxation; frequency lineshifts; infrared spectroscopy; NH_3 ; ammonia.

I. INTRODUCTION

The ammonia molecule has been widely studied for years, either for the purpose of atmospheric studies, or from a more fundamental point of view. Particularly, this molecule exhibits a large variety of possible absorption transitions and thus it is a useful model for experimental as well as for theoretical relaxation studies. The advent of high-resolution techniques has provided reliable relaxation measurements in various spectral domains, namely, for pressure-induced lineshift parameters. Using the results published on the system of transitions of NH_3 , Krupnov (1) has claimed the experimental evidence of a nonadditivity of pressure lineshifts. Then, this feature was analyzed by Belli *et al.* (2) with regards to the Rydberg–Ritz combination principle. As already pointed out by Fano (3), this principle only applies to unperturbed transition frequencies, but it can be invalidated in the case of a set of pressure-broadened line frequencies. The breakdown of the Rydberg–Ritz principle comes from the existence of correlations in the decay of levels, which correlations are characteristic of each pair of states. As a result, the failure of the Rydberg–Ritz principle should be observed inside a level manifold, on pressure-induced lineshifts, and line broadenings as well.

Available experimental results on NH_3 relaxation involved rather scattered level pairs so only three closed chains of transitions could be considered on the point of view of lineshifts only (1, 2). To get a better experimental insight in this feature, we have undertaken systematic pressure-induced lineshift measurements on low- J and - K transitions belonging to the ν_2 infrared band of NH_3 . The combination of the experimental lineshifts presented in this work with those previously published—on inversion lines in the ground (4) and ν_2 states (5, 6), on rotation lines in the ground (6–8) and ν_2 states (5–7), and on rovibrational lines in the ν_2 band (9–14)—leads to the

consideration of manifolds of connected levels. The large number of transitions connecting the involved levels has allowed the build-up of quite meaningful statistical tests that confirm the breakdown of the Rydberg–Ritz principle if applied to pressure-induced lineshifts.

II. EXPERIMENTAL PRINCIPLE

The diode laser spectrometer used for the measurement of frequency lineshifts has been described in detail previously (13, 15, 16), and we only recall the basic features which allow a high sensitivity and a good reliability. Its principle is based on the stabilization of the laser frequency on the absorption peak of the molecular line under study so that pressure-induced frequency lineshifts are converted to laser frequency shifts. For this purpose, the tunable diode laser used is frequency modulated at 15 kHz and the infrared power is divided into two parts.

(i) A first beam is sent through the measurement cell filled with pure NH_3 and the demodulated detected signal provides the feedback signal used for the stabilization of the laser frequency on the line under study.

(ii) The second beam is sent through a reference cell filled with NH_3 set at a fixed pressure, so the same absorption line is used as a reference and acts as a frequency discriminator. After demodulation, the corresponding detected signal is proportional to the frequency derivative of the reference line. For the low-pressure range involved in our experiments (below 3 Torr), observed pressure-induced lineshifts are small, so the laser frequency remains in the vicinity of the reference line center, that is, in the linear part of the line frequency derivative. Thus, the reference cell response is proportional to the pres-

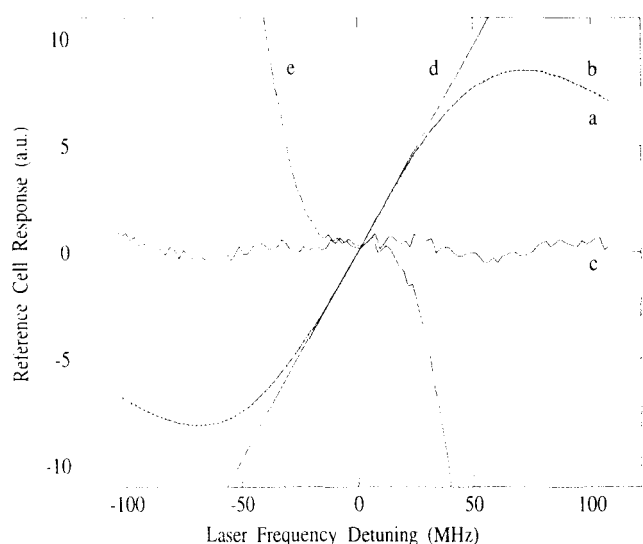


FIG. 1. Calibration of the frequency discriminator in the case of the $sP(3,1)$ line (NH_3 pressure: 0.2 Torr; air pressure: ≈ 2.0 Torr). The demodulated signal is drawn versus the laser frequency detuning. Curves: (a) observed signal (dots); (b) signal fitted according to Eq. [1] (full line); (c) observed minus fitted signal (enlarged by 10); (d) linear contribution of the fitted signal (its slope is determined with a 0.6% raw standard deviation); (e) observed signal minus linear contribution (enlarged by 10).

sure-induced lineshifts which have been converted to laser frequency shifts.

The determination of pressure-induced lineshifts requires a separate calibration of the frequency discriminator response. As explained previously (13), this was achieved in a separate experiment by recording the reference cell response $D(\nu)$ versus the laser frequency ν , an accurate frequency scale being given by the fringes of a Fabry-Pérot étalon. This discriminated signal $D(\nu)$, which corresponds to the reference line derivative, was fitted using the asymmetric form

$$D(\nu) = d_0 + \frac{d_1(\nu - \nu_{\text{cal}})}{1 + d_2(\nu - \nu_{\text{cal}})^2 + d_4(\nu - \nu_{\text{cal}})^4}, \quad [1]$$

in which the reference line center ν_{cal} , and the parameters d_0 , d_1 , d_2 , and d_4 are adjustable. As an example, Fig. 1 displays the discriminator response obtained in the case of the $sP(3,1)$ ammonia line. A good linearity is obtained over several tens of megahertz around the line center. The calibration factor d_1 , deduced from at least two measurements performed before and after the lineshift measurements themselves, was estimated to be reproducible within $\pm 3\%$.

Then, pressure-induced lineshifts were studied using the following experimental procedure. After stabilization of the laser frequency on the top of the absorption line under study, the reference cell response was recorded versus the measurement cell pressure while this pressure was slowly increased or decreased in a few Torr range. Such a procedure was actually

possible since we are interested in frequency lineshifts induced by self-collisions at room temperature, so that the sample homogeneity was preserved along the recording process.

As an example, the experimental result obtained for the $sP(3,1)$ NH_3 line is presented in Fig. 2, where the frequency discriminator response (converted to a frequency shift δ) has been plotted versus the sample pressure P . This record, obtained by first increasing and then decreasing the pressure, clearly demonstrates the linear behavior of the frequency lineshift versus the sample pressure and the measurement reproducibility. The observed slope, determined by a linear least-squares fitting, gives the frequency lineshift parameter $\delta_0 = d\delta/dP$ with a raw standard deviation generally better than 1%.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

Self-induced frequency lineshifts have been measured for the low- J lines of the ν_2 band of NH_3 at 950 cm^{-1} (17). Due to the high intensity of this band, the absorption cell length was 4 cm and the maximum gas pressure was limited to a few Torr in order to keep a total absorption smaller than about 40–60%.

The reference cell, about 22-cm long, was filled with the absorbing gas set at a fixed pressure of about 0.2 Torr. To increase the stability of the reference signal with regard to residual leaks, a small quantity of buffer gas (about 2 Torr of air) was added so that the reference line had approximately 40% intensity and 60 MHz half-width.

The absorption cell pressure was measured with a 0–100 Torr MKS-Baratron gauge giving an experimental accuracy better than 1%. Ammonia, purchased from Prodair, had a claimed purity better than 99.9% and was used without further

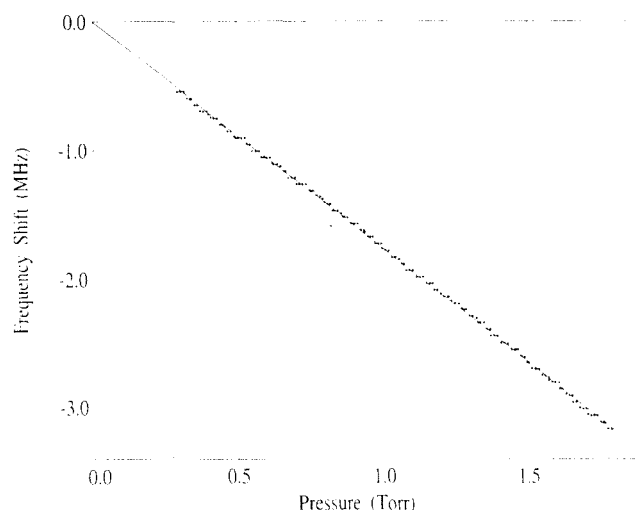


FIG. 2. Pressure-induced frequency lineshift measurement of the $sP(3,1)$ line of NH_3 . The response of the frequency discriminator (converted to frequency shift) is drawn versus the gas pressure (dots). The lineshift parameter $\delta_0 = -1.754 \text{ MHz/Torr}$ is derived from the slope of the fitted line with a raw 0.3% standard deviation.

TABLE 1
Frequency Lineshift Parameters of NH₃ in the ν_2 Band

	frequency ^a (cm ⁻¹)	δ_0 (MHz/Torr)				
		measured values			theoretical values	
		this work ^b	other works	Ref.		Ref.
aP(2,0)	892.15674	-2.04 (30)	-2.0	10	-2.3	18
aP(2,1)	891.88202	-0.85 (15)	-1.1 (1)	14	-1.42	2
aP(3,1)	872.56719	1.56 (20)	>0	10	1.39	19
aP(3,2)	871.73691	-0.99 (20)				
aQ(1,1)	931.62786	-0.43 (16)			-0.48	19
aQ(2,1)	932.13628	0.85 (16)	0.79 (1)	1	1.15	2
aQ(2,2)	931.33319	-1.17 (24)	-1.1	12	-1.43	2
aQ(3,1)	932.88130	1.00 (8)	1.49 (8)	11	1.05	19
aQ(3,2)	932.09415	-0.56 (8)			-0.4	10
aR(0,0)	951.77643		4.5	10	3.79	2
aR(1,1)	971.88204	0.38 (25)	-3.2 ^c	9	0.92	19
aR(2,0)	992.69874	1.99 (20)				
aR(2,1)	992.45027	0.55 (4)			0.53	19
aR(2,2)	991.69048	-0.75 (10)			-0.91	19
sP(1,0)	948.23204		+3.7	10	3.69	2
sP(2,1)	928.23197	-2.07 (15)	-2.2	10	-1.88	19
sP(3,0)	908.19910	-2.82 (40)	-3.27 (7)	11	-2.7	18
sP(3,1)	908.17694	-1.71 (30)	-1.45 (38)	11	-1.8	18
sP(3,2)	908.11236	0.51 (22)	+0.13 (7)	11	0.71	2
sQ(1,1)	967.99772	-0.75 (16)			-0.85	19
sQ(2,1)	967.77470	-1.52 (22)			-1.57	19
sQ(2,2)	967.73860	0.86 (8)			0.93	19
sQ(3,1)	967.44915	-1.08 (30)				
sQ(3,2)	967.40673	0.24 (9)				

^a Ref. (17).
^b Uncertainty given in parentheses refers to the last digits quoted (see text).
^c Questionable result (18).

purification. All experiments were carried out at room temperature between 290 and 295 K.

The experimental results obtained on pressure-induced frequency lineshifts are reported in Table 1 and compared to previously published measurements. For safety, lineshift determinations were performed several times in at least two different days, so the reported values result from a weighted mean of these determinations. Although the least-squares fits of discriminator responses versus measurement cell pressures lead to quite small standard deviations (down to 0.2%), the precision actually achieved also depends on the stability of the discriminator calibration and on the reproducibility of the various lineshift determinations. Thus, reported experimental uncertainties were conservatively estimated to be twice the standard deviation derived from the weighted mean plus 5% of

the lineshift parameter δ_0 . This rather strict choice seems necessary to reach the good confidence level required for a reliable discussion of a possible nonadditivity of pressure-induced lineshifts.

IV. THE RYDBERG-RITZ PRINCIPLE VERSUS EXPERIMENT

Using our present experimental results (Table 1) in combination with other results published previously for various frequency ranges (Table 2), it is possible to connect some pairs of levels by different paths (up to four in some cases). For all the considered pairs of levels, it is easily checked that the additivity of transition frequencies applies within published experimental errors. On the other hand, the consideration of the

TABLE 2
Frequency Lineshift Parameters of NH₃ for Rotational and Inversion Lines of the Ground and ν₂ States

	frequency (cm ⁻¹)	δ ₀ (MHz/Torr)			
		measured values		theoretical values	
			Ref.		Ref.
ground state rotation lines					
011s>→ 011a>	0.79036332 ^a	0.20 (1)	4	1.31 ^d	19
022s>→ 022a>	0.79130180 ^a	0.29 (1)	4	1.68 ^d	19
ground state rotation lines					
111s>→ 111a>	35.57964 ^b	-2.4	6	-1.77 ^e	2
121s>→ 121a>	34.86808 ^b	-2.4	6	-2.86 ^d	19
122s>→ 122a>	35.61386 ^b	1.5	6	1.80 ^e	2
ground state rotation lines					
000a>→ 010s>	19.09648 ^c	6.10 (7)	8	5.28 ^e	2
022a>→ 032s>	58.83479 ^c	0.9 (4)	1	-1.19 ^e	2
ν ₂ state rotation lines					
110s>→ 110a>	15.55226 ^b	5.65	6	4.80 ^e	2
111a>→ 121s>	4.67468 ^b	3.92 (2)	6	3.23 ^e	2
121a>→ 131s>	25.44611 ^b	3.3	6	2.46 ^d	19
122a>→ 132s>	24.74339 ^b	-0.2	6	-0.64 ^d	19

^a Ref. (20).
^b Ref. (5).
^c Ref. (21).

possible additivity of pressure-induced lineshifts leads to results of various kinds which are summarized in Table 3.¹

- (i) In the case of $K = 0$ levels, one pair of levels involving two different paths can be considered (Fig. 3). As discussed previously in Ref. (2), the additivity of pressure-induced lineshifts is clearly satisfied within experimental uncertainties.
- (ii) In the case of $K = 1$ levels, the available experimental measurements allow the consideration of 10 energy levels connected by 15 different transitions. For the purpose of clarity, involved transitions are reported on Figs. 4 and 5, but it seems impossible to collect all of them in different independent subsystems. However, significant observations are of interest. Let us first consider Fig. 4 along with Table 3. The pair of levels $\{|021a\rangle, |121s\rangle$ previously discussed by Krupnov (1), can be presently connected by three different paths with sums of lineshift parameters ranging from -0.35 up to $+0.85$ MHz/Torr. Similarly, the pair of levels $\{|021s\rangle, |121a\rangle\}$ involves two paths with the sums of lineshift parameters -0.55 and -1.52 MHz/Torr, respectively. The pair of levels $\{|011a\rangle, |111a\rangle\}$ can be connected by three paths with quite different

¹ Molecular states are labeled by quantum numbers ν_2, J, K , and by symmetric or antisymmetric inversion parity.

sums of lineshift parameters ranging from -0.95 down to -3.54 MHz/Torr. Lastly, it is interesting to quote the two pairs of levels $\{|011a\rangle, |121s\rangle\}$ and $\{|021a\rangle, |131s\rangle\}$ (Fig. 5). They both can be connected by two paths involving rovibrational infrared lines only, the corresponding sums of lineshift parameters being $\{+0.81$ and $+1.70$ MHz/Torr $\}$ and $\{-0.30$ and -0.56 MHz/Torr $\}$, respectively.

(iii) In the case of $K = 2$ levels, the pair of levels $\{|022a\rangle, |122a\rangle\}$, which was also considered by Krupnov (1), can be connected by four different paths (Fig. 6). The sums of lineshift parameters lead to quite different results with total frequency shifts ranging from -0.55 up to 1.41 MHz/Torr (see Table 3). On the other hand, the pair of levels $\{|122s\rangle, |132s\rangle\}$ can be connected with two different paths involving infrared lines only but with identical sums of lineshift parameters.

Statistical Tests

The $K = 1$ and 2 manifolds considered here seem to give strong evidence of the nonadditivity of pressure-induced lineshifts. To get a better insight in these results, statistical tests have been performed on the various manifolds of transitions connecting the pairs of levels presented in Figs. 3–6. Let us consider the hypothesis that pressure-induced lineshifts are additive. In such a situation, the total pressure-induced frequency shift δ_{12} between two different levels, labeled $|1\rangle$ and $|2\rangle$, is independent of the considered path. Thus, δ_{12} can be estimated by averaging the n sums of shift δ_{12}^i obtained for the n different paths, labeled i ($i = 1$ to n). Assuming for simplicity that the corresponding measurement uncertainties have a Gaussian distribution, the estimation of δ_{12} is given by the weighted mean (22)

$$\bar{\delta}_{12} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (\sigma_{12}^i)^2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\delta_{12}^i}{(\sigma_{12}^i)^2}, \tag{2}$$

where σ_{12}^i is the standard deviation of δ_{12}^i . Then, the estimation $\bar{\delta}_{12}$ also has a Gaussian random distribution and the weighted quadratic mean of residua,

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\delta_{12}^i - \bar{\delta}_{12}}{\sigma_{12}^i} \right]^2, \tag{3}$$

should follow the χ^2 statistic with $(n - 1)$ degrees of freedom. The standard deviations σ_{12}^i play a crucial role in this statistical test but their actual values, which depend on the experiment, are generally unknown and have to be estimated from the experiment itself. For the following discussion, we have assumed that reported uncertainties are standard deviations. Some experimental results do not quote any uncertainty; in these cases, we have conservatively assumed standard de-

TABLE 3
Analysis of the Additivity of Frequency Lineshift Parameters of NH₃

initial level	intermediate level(s)	final level	total shift ^a δ_{12}^i	mean shift ^b $\bar{\delta}_{12}$	residuum ^c S^2	critical value ^d χ_α^2
000a>	110s>	100a>	+10.15(72)	+9.88	0.18	3.84
"	010s>	"	+9.8(4)			
021a>	→	121s>	0.85(16)	+0.69	7.44	5.99
"	111s>, 111a>	"	0.67(28)			
"	131s>, 121a>	"	-0.35(41)			
021s>	→	121a>	-1.52(22)	-1.17	7.1	3.84
"	111a>, 121s>	"	-0.55(29)			
011a>	011s>	111a>	-0.95(16)	-1.90	88	5.99
"	111s>	"	-2.83(29)			
"	121s>	"	-3.54(25)			
111s>	011a>	121s>	+0.81(30)	1.39	5.72	3.84
"	021a>	"	+1.70(22)			
121s>	021a>	131s>	-0.30(17)	-0.40	0.84	3.84
"	031a>	"	-0.56(22)			
022a>	032s>	122a>	+1.41(46)	+0.16	70	7.82
"	122s>	"	+0.33(29)			
"	132s>	"	-0.55(11)			
"	022s>	"	+0.57(9)			
122s>	022a>	132s>	+0.42(26)	+0.43	0.001	3.84
"	032a>	"	+0.43(22)			

^a Uncertainty given in parentheses refers to the last digits quoted (see text).

^b See Eq. [2].

^c See Eq. [3].

^d See text.

viations are 10% of the reported lineshifts. Using these values, the standard deviation σ_{12}^i corresponding to a particular path connecting levels |1> and |2> is obtained from a quadratic addition of the standard deviations of the lineshifts involved in this path.

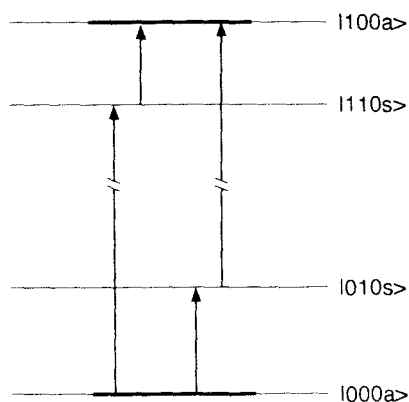


FIG. 3. Scheme of the $K = 0$ system of transitions of NH₃. The initial and final states of the various paths are drawn in bold.

The results corresponding to this analysis have been summarized in Table 3. For each pair of levels |1> and |2> are reported the n observed paths along with the sums of shifts δ_{12}^i , the resulting estimation $\bar{\delta}_{12}$ (Eq. [2]) of the total frequency shift, the corresponding residuum S^2 (Eq. [3]), and the critical value χ_α^2 corresponding to an $\alpha = 5\%$ significance level. This critical value means that under the hypothesis of additive pressure-induced lineshifts and of random errors of measurements, the probability that S^2 gets larger than χ_α^2 is smaller than α . From the eight pairs of levels considered in Table 3, five of them exhibit S^2 values larger than the corresponding critical values. In other words, the probability that random errors of measurements lead to such a number of large S^2 values is so small that the hypothesis of additive pressure-induced frequency lineshifts cannot be retained.

For the purpose of comparison, the same statistical analysis has been applied to the pairs of levels $\{|021a\rangle, |121s\rangle\}$ and $\{|022a\rangle, |122a\rangle\}$ previously considered by Krupnov (1). Using his figures and assuming that indicated uncertainties are standard deviations, the S^2 values are 3.48 and 1.64, respec-

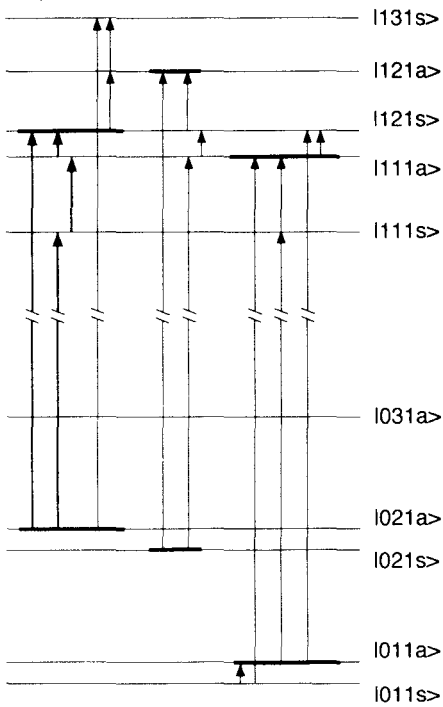


FIG. 4. Scheme of the $K = 1$ system of transitions of NH_3 . For each considered manifold, the initial and final states of the various paths are drawn in bold. For clarity, transitions involved in two different manifolds are reported twice. Transitions considered by Krupnov (1) are drawn in bold.

tively; that is, smaller than the critical value 3.84 corresponding to a 5% confidence level. This shows that our work, thanks to a greater number of pairs of levels involving up to four different paths, confirms on more convincing experimental grounds that the additivity of pressure-induced lineshifts can fail.

The previous analysis, which considers the various transition manifolds connecting different pairs of levels, gives a simple way to exhibit the nonadditivity of pressure-induced lineshifts. However, a possible drawback of this procedure is the correlation appearing between the considered level pairs, since some lines are involved in several paths. Without going into details, a more global analysis was thus performed in the following way. Under the hypothesis of additive pressure-induced lineshifts, a frequency shift parameter δ_a can be ascribed to each energy level $|a\rangle$, so $(p - 1)$ independent parameters δ_a are involved in a p -level manifold. If these levels are connected by n ($\geq p$) lines, the $(p - 1)$ independent parameters δ_a can be deduced from the n observed δ_{ab} lineshift parameters using a weighted linear least-squares fit (23) based on relations on the form $\delta_{ab} = \delta_b - \delta_a$. As above, it is possible to define a weighted quadratic mean of residua S^2 that follows a χ^2 statistic with $[n - (p - 1)]$ degrees of freedom and thus provides a test of the quality of the fit. The consideration of the independent manifolds $K = 1$ ($p = 10$ levels, $n = 15$ lines) and $K = 2$ ($p = 7$ levels, $n = 10$ lines) leads to S^2 values as large as 105 and 92, respectively. These figures are nearly

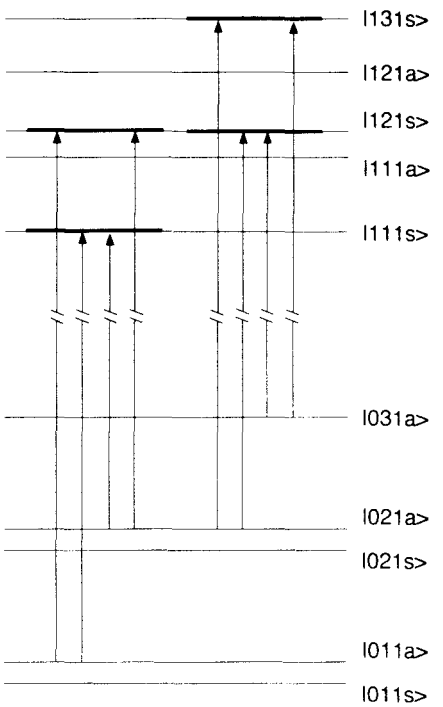


FIG. 5. Scheme of the $K = 1$ system of transitions of NH_3 (continued). See caption of Fig. 4.

one order of magnitude larger than the critical values χ^2_α corresponding to a $\alpha = 5\%$ confidence level (12.6 and 9.5, respectively). Such S^2 values are extremely large and the probability that they only result from random experimental

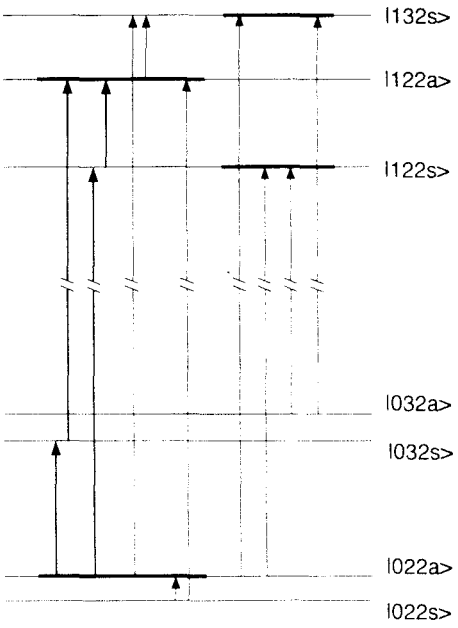


FIG. 6. Scheme of the $K = 2$ system of transitions of NH_3 . See caption of Fig. 4.

uncertainties is thereby zero. Even if these uncertainties were too optimistic by a factor as large as 3, the S^2 values, reduced by a factor 9 in this case, would remain nearly equal or larger than the critical value χ^2_α . This result strongly supports the first analysis. The available pressure-induced lineshift measurements give quite meaningful experimental evidence of a non-additivity of pressure-induced lineshifts, that is, of a breakdown of the Rydberg–Ritz principle in case of collisional relaxation.

Discussion

The experimental results we have presented can be compared with theoretical calculations performed in the frame of the Anderson–Tsao–Curnutte theory (2, 18, 19). The corresponding theoretical results are reported in Tables 1 and 2 along with experimental ones. A rather good agreement is observed for infrared lines, the mean value of absolute differences between experimental and theoretical results being about 0.10 MHz/Torr for ($s \rightarrow a$)-type transitions and about 0.21 MHz/Torr for ($a \rightarrow s$)-type transitions. On the other hand, this mean value is about 0.6 MHz/Torr for millimeter and submillimeter lines (without taking into account the $|022a\rangle \rightarrow |032s\rangle$ line for which the signs of measured and calculated lineshifts disagree) and as large as 1.2 MHz/Torr for the ground state inversion lines.

In view of these discrepancies, it is difficult to perform precise comparisons for the pair of levels connected by paths involving centimeter, millimeter, or submillimeter lines. In addition to theoretical refinements required at least for ground state inversion lines (19), careful remeasurements of rotational and inversion lines are needed to confirm presently available experimental results.

On the other hand, theoretical calculations seem more reliable for rovibrational infrared lines, and some tentative remarks can be done for the schemes of levels connected by infrared lines only. In this respect, the three schemes of levels available only differ by systematic modifications of the quantum numbers J and/or K (see Figs. 5 and 6). As it can be seen from Table 3, the total sums of experimental lineshift parameters along a close loop are, respectively,

$\{|111s\rangle, |121s\rangle\}$ level pair: $0.89(37)$ MHz/Torr,

$\{|121s\rangle, |131s\rangle\}$ level pair: $-0.26(28)$ MHz/Torr,

$\{|122s\rangle, |132s\rangle\}$ level pair: $0.01(34)$ MHz/Torr.

The corresponding theoretical values, respectively, 1.17 and 0.28 MHz/Torr for the $K = 1$ schemes, are in rather good agreement with the experiment, within 2 standard deviations (a theoretical lineshift is not available for the $K = 2$ scheme). These results would suggest that the nonadditivity of pressure-induced lineshifts decreases for increasing J or K values.

V. CONCLUSION

This paper presents a rather comprehensive experimental determination of pressure-induced frequency shifts of low- J and - K lines in the ν_2 band of NH₃. The combination of the experimental results presented in this paper and of those previously published has allowed us to consider a number of two level pairs connected by several paths. A careful statistical analysis of results, based on a very conservative estimation of experimental uncertainties, clearly demonstrates that the additivity of pressure-induced lineshifts cannot be a general rule, as it is for transition frequencies. This gives a quite clear experimental confirmation that a set of pressure-broadened line frequencies does not obey the Rydberg–Ritz principle (3). Although this experimental evidence seems unquestionable, further experiments are required in the centimeter, millimeter, and submillimeter ranges in order to allow for a comprehensive analysis of all the possible low- J and - K transitions and to confirm some previously published values. On the other hand, the consideration of the pressure-induced broadenings of the various lines connecting a level manifold should provide another test of this failure of the Rydberg–Ritz principle when applied to collisionally perturbed systems.

ACKNOWLEDGMENTS

The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Région Nord-Pas de Calais, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, and the Fond Européen de Développement Régional.

REFERENCES

1. A. F. Krupnov, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 124–126 (1996).
2. S. Belli, G. Buffa, and O. Tarrini, *Chem. Phys. Lett.* **271**, 349–354 (1997).
3. U. Fano, *Phys. Rev.* **131**, 259–268 (1963).
4. G. Buffa, M. Martinelli, O. Tarrini, and C. Umeton, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **12**, 743–753 (1979).
5. S. P. Belov, L. I. Gershstein, A. F. Krupnov, A. V. Maloslovskij, S. Urban, V. Spirko, and D. Papousek, *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 288–304 (1980).
6. S. P. Belov, A. F. Krupnov, and A. A. Mel'nikov, *Radiofizika*, **25**, 718–720 (1982).
7. S. P. Belov, V. P. Kasarov, A. F. Krupnov, V. N. Markov, A. A. Mel'nikov, V. A. Skvortsov, and M. Yu. Tret'yakov, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 264–282 (1982).
8. S. P. Belov, A. F. Krupnov, V. N. Markov, A. A. Mel'nikov, V. A. Skvortsov, and M. Yu. Tret'yakov, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 258–270 (1983).
9. V. P. Bulychyev, Yu. M. Ladvishchenko, E. B. Khodos, and M. O. Bulanin, *Opt. Spectrosc.* **41**, 237–240 (1976).
10. G. Baldacchini, S. Marchetti, V. Montelatici, G. Buffa, and O. Tarrini, *J. Chem. Phys.* **76**, 5271–5277 (1982).
11. H.-J. Clar, R. Schieder, G. Winnewisser, and K. M. T. Yamada, *J. Mol. Struct.* **190**, 447–456 (1988).
12. G. Baldacchini, A. Bizzari, L. Nencini, G. Buffa, and O. Tarrini, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **42**, 423–428 (1989).
13. F. Raynaud, B. Lemoine, and F. Rohart, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 584–592 (1994).
14. G. Baldacchini, A. Ciucci, F. D'Amato, M. De Rosa, F. Pelagalli, G. Buffa,

- and O. Tarrini, "14th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy," Dijon, France, poster B37, 1995.
15. F. Raynaud, A. Babay, V. Lemaire, B. Lemoine, and F. Rohart, *Spectrochim. Acta A* **52**, 1061–1067 (1996).
16. A. Babay, M. Ibrahimi, V. Lemaire, B. Lemoine, F. Rohart, and J.-P. Bouanich, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **59**, 195–202 (1998).
17. S. Urban, D. Papousek, J. Kauppinen, K. Yamada, and G. Winnevisser, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 1–15 (1983).
18. G. Baldachini, G. Buffa, and O. Tarrini, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* **13**, 719–733 (1991).
19. G. Buffa and O. Tarrini, private communication.
20. R. L. Poynter and R. K. Kakar, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **29**, 87–96 (1975).
21. S. Urban, V. Spirko, D. Papousek, J. Kauppinen, S. P. Belov, L. I. Gershtein, and A. F. Krupnov, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 274–292 (1981).
22. R. J. Barlow, "Statistics", Wiley, Chichester, 1989.
23. J. Tellinghuisen, *J. Mol. Spectrosc.* **179**, 299–309 (1996).

