

N° D'ordre : 3679

Thèse

présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

UFR de Physique

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université

en

Lasers, Molécules et Rayonnement Atmosphérique

par

WILLAERT Fabrice

Spectroscopie millimétrique et submillimétrique de molécules d'intérêts atmosphérique et/ou astrophysique : Développement du spectromètre térahertz de Lille.

soutenue le 14 Octobre 2005 devant la commission d'examen :

M. H. Mäder	Professeur à l'université de Kiel (Allemagne)	Rapporteur
M ^{me} A. Perrin	Directeur de Recherche CNRS à Créteil	Rapporteur
M. G. Wlodarczak	Professeur à l'université de Lille 1	Directeur de thèse
M. L. Margulès	Maître de conférences à l'université de Lille 1	Co-directeur de thèse
M. A. Fayt	Professeur à l'université de Louvain-la-Neuve (Belgique)	Examineur
M. F. Garet	Maître de conférences à l'université de Savoie	Examineur

Remerciements.

Merci à Jean Demaison pour m'avoir accueilli dans son équipe. Je tiens à le remercier également pour son aide et sa disponibilité durant ces quatre années ainsi que pour m'avoir permis de rencontrer des personnes sympathiques et intéressantes au cours de mes séjours en Europe. Merci à Georges Wlodarczak pour ses précieux conseils, surtout au moment difficile de la rédaction de ce manuscrit. Merci à Laurent Margulès pour son encadrement et sa pédagogie. Merci à Lucien Constantin pour sa disponibilité, son aide et pour m'avoir ouvert l'esprit sur le métier de chercheur.

Merci également aux autres membres du groupe: Ludovic, Karine, Jean-Marcel et Bilal.

Merci à Heinrich Mäder pour les inoubliables séjours passés à Kiel. Merci à André Fayt pour sa gentillesse et les moments passés à Louvain-La-Neuve. Merci également aux rapporteurs et aux examinateurs d'avoir accepté de juger ce travail. Merci aux secrétaires du laboratoire PhLAM, au personnel technique des ateliers d'électronique et de mécanique.

Je ne veux pas oublier les personnes de Wuppertal, de Cologne et d'Oslo ainsi que tous celles rencontrées durant diverses conférences. La liste suivante n'est sûrement pas complète et je vous demande d'avance de m'en excuser. Merci à Hans Bürger, Bachir, Tina, Thomas Giesen, Frank Lewen, Sandra, Holger, Harald Møllendal, Georges, Arnaud, Julien, Corinne, Sylvain,

Pour finir, une dédicace spéciale à ma femme Fanny, à tous mes amis et particulièrement à Vincent, Anne, Matthieu et Marion : Hakuna Matata.

Table des matières.

Introduction Générale.	13
Partie 1 : Etude des molécules d'intérêts atmosphérique et/ou astrophysique.	15
Introduction.	17
Chapitre 1 : Les spectromètres des domaines infrarouge, centimétrique et millimétrique.	23
1. Spectromètre à transformée de Fourier infrarouge de Wuppertal.	25
1.1. Principe du spectromètre.	25
1.2. Spectromètre de Wuppertal.	28
1.3. Restrictions expérimentales et sources d'erreurs.	30
2. Spectromètre à transformée de Fourier micro-onde de Kiel.	32
2.1. Principe du spectromètre.	32
2.2. Considérations théoriques.	33
2.3. Spectromètres de Kiel.	34
3. Spectromètre à modulation Stark d'Oslo.	36
3.1. Principe de l'effet Stark.	36
3.2. La modulation Stark.	37
3.3. Le spectromètre d'Oslo.	38
4. Spectromètres millimétriques de Lille.	39
4.1. Sources de rayonnement.	39
4.2. La stabilisation des sources millimétriques.	41
4.3. La détection synchrone : modulation de fréquence.	45
Références.	49

Chapitre 2 : Les molécules d'intérêts atmosphérique et/ou astrophysique.	51
1. L'éthylène $H_2C=CH_2$.	53
1.1. L'analyse et le modèle.	55
1.1.1. De l'énergie classique à l'hamiltonien quantique de rotation-vibration.	55
1.1.2. Développement en série de l'hamiltonien.	57
1.1.3. Transformation de réduction de l'hamiltonien de rotation-vibration d'un rotateur asymétrique.	58
1.2. Les résonances.	62
1.3. L'analyse globale de l'éthylène.	65
Références.	73
2. Le cyano-acétylène $HC_3^{15}N$.	75
2.1. Energies rovibrationnelles des molécules linéaires.	75
2.1.1. Eléments diagonaux.	76
2.1.2. Eléments non diagonaux en L : résonances de type-I.	77
2.1.3. Eléments non diagonaux en V : résonances accidentelles.	79
2.1.4. Symétrie des fonctions d'onde et base symétrisée.	82
2.2. Les différentes méthodes d'analyse.	84
2.2.1. L'analyse bande par bande ou niveau par niveau.	84
2.2.2. L'analyse locale.	85
2.2.3. L'analyse globale.	85
2.3. Déroulement de l'étude d' $HC_3^{15}N$.	86
2.3.1. Programmes utilisés.	87
2.3.2. Attribution des données infrarouges.	88
2.3.3. Obtention et attribution des données micro-ondes, millimétriques et submillimétriques.	93
Références.	107
3. Le formiate de méthyle $H^{13}COOCH_3$.	109
3.1. La rotation interne.	110
3.1.1. Illustration.	110
3.1.2. La fonction potentielle.	111
3.1.3. Les niveaux d'énergie de torsion.	112
3.2. L'hamiltonien pour la rotation interne.	117
3.2.1. La méthode PAM.	119
3.2.2. La méthode IAM.	120
3.3. L'étude du formiate de méthyle.	122
3.3.1. Détails expérimentaux.	122
3.3.2. Analyse des transitions de type-A.	123
3.3.3. Analyse de la rotation interne.	124

Références.	131
4. Molécules atmosphériques.	133
4.1. Le chlorure de vinyle $H_2C=CHCl$.	133
4.1.1. L'étude.	133
4.1.2. Résultats.	135
Références.	137
4.2. L'ozone O_3 .	139
4.2.1. L'étude.	139
4.2.2. Résultats.	140
Références.	143
Conclusion.	145
Partie 2 : Le spectromètre térahertz de Lille.	147
Introduction.	149
Chapitre 1 : Le spectromètre térahertz de Lille : caractéristiques.	153
1. Génération de l'onde térahertz.	155
2. Diodes Schottky : génération des bandes latérales.	159
2.1. Schéma électrique.	159
2.2. Générateur d'harmoniques.	162
2.3. Mélangeur.	163
2.4. Structure mécanique.	164
3. Dispositif optique.	167
4. La détection hétérodyne.	173
4.1. Configuration du spectromètre.	173
4.2. Principe de la détection hétérodyne.	174
5. Stabilisation du laser moléculaire.	176

Chapitre 2 : Développements du spectromètre.	181
1. Introduction.	183
2. Nouvelles diodes.	185
2.1. Diodes commerciales.	185
2.2. Structure faite au laboratoire.	186
2.3. Résultats.	189
3. Le passage à la détection bolométrique.	193
3.1. Le bolomètre.	193
3.2. Nouvelle configuration.	194
3.3. Faisceaux gaussiens.	196
3.4. Le diplexeur.	199
4. Expériences et résultats.	202
4.1. Méthode expérimentale.	202
4.2. Bruit et coefficient d'absorption maximale.	203
4.3. Résultats.	204
5. Vers l'augmentation de la sensibilité des expériences de spectroscopie.	209
5.1. La cavité Fabry-Pérot.	209
5.2. L'absorption intra cavité.	212
5.3. Fabrication et caractérisation des miroirs polarisants.	212
5.4. Construction et caractérisation de la cavité Fabry Pérot.	217
Conclusion.	221
Annexes.	
A1. Résultats expérimentaux pour la génération des bandes latérales.	223
A2. Mesures de reproductibilité.	229
A3. Caractérisation des miroirs polarisants.	231
A4. Mesures de la finesse de la cavité à 761 et 1267 GHz.	233
Références.	235
Conclusion générale.	237

PARTIE 1

Tableaux :

Tableau 1 : Molécules identifiées dans l'espace interstellaire	21
Tableau 2 : Gamme de fréquences de la diode Gunn.	40
Tableau 3 : Caractéristique du sextupleur.	43
Tableau 4 : Modes de vibration de l'éthylène.	53
Tableau 5 : Ensemble des raies de l'analyse globale.	69
Tableau 6 : Paramètres moléculaires (cm^{-1}) pour l'état fondamental.	70
Tableau 7 : Paramètres moléculaires (cm^{-1}) pour les états excités de l'éthylène.	71
Tableau 8 : Paramètres d'interaction de Coriolis.	72
Tableau 9 : Diagramme de la bande ν_2 .	89
Tableau 10 : Liste des différentes mesures effectuées sur HC_3^{15}N .	93
Tableau 11 : Croisement entre ν_5 et $3\nu_7$.	96
Tableau 12 : Paramètres de la molécule d' HC_3^{15}N .	99
Tableau 13 : Paramètres de la molécule d' HC_3^{15}N .	100
Tableau 14 : Paramètres de la molécule d' HC_3^{15}N .	101
Tableau 15 : Constantes rotationnelles de l'état fondamental du formiate de méthyle ^{13}C .	123
Tableau 16 : Contributions de la rotation interne aux constantes rotationnelles de l'état fondamental du formiate de méthyle.	127
Tableau 17 : Paramètres moléculaires pour les transitions A du $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$.	128
Tableau 18 : Paramètres moléculaires pour $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$.	129
Tableau 19 : Mesures expérimentales et paramètres moléculaires.	135
Tableau 20 : Ensemble des raies ajustées dans cette étude.	141
Tableau 21 : Paramètres pour l'état fondamental de $^{16}\text{O}_3$.	142

Figures :

Figure 1 : Spectre électromagnétique.	20
Figure 2 : Schéma de l'interféromètre de Michelson.	25
Figure 3 : Schéma du spectromètre Bruker IFS 120 HR.	29
Figure 4 : Schéma de la cellule à multiples passages.	29
Figure 5 : Réponse temporelle à une impulsion micro-onde d'un gaz ainsi que sa transformée de Fourier.	32
Figure 6 : Rotation d'une molécule autour d'axes perpendiculaires à la liaison.	36
Figure 7 : Guide d'onde à effet Stark.	37
Figure 8 : Mobilité des porteurs dans le Si et le GaAs.	39
Figure 9 : Oscillateur à diode Gunn en guide d'ondes.	40
Figure 10 : Principe de fonctionnement du Carcinotron.	41
Figure 11 : Stabilisation d'un carcinotron par double boucle de stabilisation.	42
Figure 12 : Stabilisation d'un carcinotron avec le sextupleur.	44
Figure 13 : Relevé de la fonction de transfert d'un système linéaire.	45
Figure 14 : Schéma de principe d'un détecteur synchrone idéal.	46

Figure 15 : Modes de vibration d'une molécule triatomique de symétrie C_{2v} .	63
Figure 16 : Niveaux de vibration de l'éthylène autour de 1000 cm^{-1} .	65
Figure 17 : Spectre synthétique des transitions entre les niveaux $v_7=1$ et $v_8=1$.	66
Figure 18 : Raie de l'éthylène mesurée à T° ambiante (Lille).	67
Figure 19 : Raie de l'éthylène en transformée de Fourier (Kiel).	67
Figure 20 : Interaction anharmonique pour $HCCC^{14}N$.	79
Figure 21 : Niveaux de vibration de $HC_3^{15}N$.	87
Figure 22 : Energies rovibrationnelles réduites des niveaux ν_7 de $HCCC^{15}N$.	90
Figure 23 : Spectre analysé représentant plusieurs niveaux en interaction.	92
Figure 24 : Energies des niveaux $3\nu_7$ et ν_5 .	95
Figure 25 : 4 premières polyades analysées.	97
Figure 26 : 3 polyades suivantes analysées.	98
Figure 27 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 715 et 720 cm^{-1} .	102
Figure 28 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 882 et 887 cm^{-1} .	102
Figure 29 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 934 et 941 cm^{-1} .	103
Figure 30 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 1101 et 1108 cm^{-1} .	103
Figure 31 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 1159 et 1163 cm^{-1} .	104
Figure 32 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 1290 et 1340 cm^{-1} .	105
Figure 33 : Conformations éclipsée et étoilée de l'éthane.	110
Figure 34 : Potentiel de l'éthane en fonction de α .	111
Figure 35 : Niveaux d'énergie de torsion pour la rotation interne.	115
Figure 36 : Représentation de la fonction potentiel et des niveaux de torsion.	116
Figure 37 : Modèle de la molécule du formiate de méthyle.	118
Figure 38 : Spectre expérimental de la molécule de Formiate de méthyle.	124
Figure 39 : Spectre expérimental de la molécule de Formiate de méthyle.	125

PARTIE 2

Tableaux :

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques de spectromètres fonctionnant dans le domaine infrarouge lointain.	151
Tableau 2 : Emissions Laser térahertz.	158
Tableau 3 : Caractéristique des grilles utilisées.	168
Tableau 4 : Fréquences et harmoniques de stabilisation pour le laser moléculaire.	180
Tableau 5 : Comparaison des caractéristiques des diodes.	186
Tableau 6 : Mesures d'efficacité de génération des bandes latérales.	205
Tableau 7 : Puissances possibles de bandes latérales.	206
Tableau 8 : Finesse de la cavité en fonction de la fréquence du laser moléculaire.	219
Tableau 9 : Finesse expérimentale et théorique.	220

Figures :

Figure 1 : Laser IRL moléculaire optiquement pompé.	155
Figure 2 : Diagramme d'énergie schématisé de l'émission laser à 2,5 THz.	156
Figure 3 : Schéma électrique équivalent de la jonction Schottky.	160
Figure 4 : Caractéristique $I=f(V)$ d'une jonction Schottky.	161
Figure 5 : Schéma électrique du mélangeur.	163
Figure 6 : Fonction mélangeur de la diode Schottky.	164
Figure 7 : Diode Schottky dans sa structure.	165
Figure 8 : Dispositif optique pour la génération des bandes latérales.	167
Figure 9 : Spectromètre en configuration détection hétérodyne.	173
Figure 10 : Schéma du récepteur hétérodyne.	175
Figure 11 : Schéma de la grille pour la stabilisation.	176
Figure 12 : Stabilisation du Laser infrarouge lointain.	177
Figure 13 : Structure de la diode stabilisatrice.	178
Figure 14 : Battement de la raie laser 889.3341 GHz avec le 11 ^{ème} harmonique du klystron.	179
Figure 15 : Battement de la raie laser 1838.8393 GHz avec le 22 ^{ème} harmonique du klystron.	179
Figure 16 : Couverture spectrale entre 610 et 3125 GHz.	183
Figure 17 : Schéma équivalent de la ligne de transmission.	185
Figure 18 : Photographie d'une diode Farran.	187
Figure 19 : Schéma de la diode génératrice des bandes latérales.	187
Figure 20 : Vue de côté de la structure de la nouvelle diode.	188
Figure 21 : Vue de dessus de la structure de la nouvelle diode.	189
Figure 22 : Photographie au microscope à balayage électronique d'une diode IT 12.	191
Figure 23 : Photographie au microscope d'une antenne collée sur son support.	191
Figure 24 : Réponse spectrale du bolomètre.	194
Figure 25 : Schéma de la nouvelle configuration.	195
Figure 26 : Transformation d'un faisceau gaussien par une lentille de distance focale f .	198
Figure 27 : Télescope composé de deux miroirs paraboliques.	199
Figure 28 : Représentation des polarisations arrivant sur la diode de génération.	200
Figure 29 : Position idéale du diplexeur.	201
Figure 30 : Premier spectre réalisé en détection bolométrique.	207
Figure 31 : Fonction d'Airy de la transmission d'une cavité Fabry Péro.	210
Figure 32 : (a) Grille inductive (b) Grille capacitive.	213
Figure 33 : Circuits électriques équivalents des grilles (a) et (b).	214
Figure 34 : Photographie d'un miroir par microscope électronique.	215
Figure 35 : Transmission du miroir en fonction de l'angle (caractéristique de la polarisation incidente).	216
Figure 36 : Cavité Fabry Péro réalisée pour le spectromètre térahertz.	217
Figure 37 : Mode haute finesse à 1267 GHz de la cavité.	219

Introduction Générale.

La spectroscopie est une source d'informations sur les atmosphères planétaires et cométaires ainsi que sur le milieu interstellaire. Elle permet la détection des composés chimiques, la détermination de leur abondance et de l'excitation de leurs niveaux d'énergie, donnant ainsi accès à la physique et la chimie de ces milieux. L'analyse des spectres en laboratoire dans les domaines infrarouge, micro-onde, millimétrique et submillimétrique, est une condition nécessaire pour la détection de nouvelles espèces.

Le dernier de ces domaines, appelé aussi térahertz, est aujourd'hui en plein essor. De multiples avancées technologiques ont eu lieu tant au niveau des sources qu'au niveau des détecteurs. La spectroscopie dans ce domaine est d'autant plus importante que certains projets astrophysiques, tels que Herschel (2007) et Alma (à partir de 2006), ouvriront des fenêtres dans le domaine térahertz.

Dans une première partie, les différents spectromètres que j'ai utilisés, couvrant les domaines infrarouge, micro-onde et millimétrique seront décrits. Ensuite, je détaillerai les études menées sur l'éthylène, le cyano-acétylène ^{15}N et le formiate de méthyle ^{13}C , qui sont des molécules d'intérêt astrophysique. Enfin, les résultats obtenus pour l'ozone et le chlorure de vinyle seront présentés.

La seconde partie est dédiée au spectromètre térahertz de Lille. Apparu il y a une 25 ans au laboratoire PhLAM, ce spectromètre sera présenté dans un premier chapitre. J'insisterai ensuite sur les modifications apportées, telles que le passage à la détection bolométrique et l'extension de la couverture spectrale. Je montrerai enfin comment l'envie d'améliorer la sensibilité des expériences de spectroscopie nous a poussé à l'étude d'une technique de spectroscopie intra cavité.

Partie 1

Etude des molécules
d'intérêts atmosphérique
et/ou astrophysique.

Introduction.

- **Atmosphère terrestre.**

Au cours de ces dernières années les études de l'atmosphère terrestre ont connu un développement extrêmement important afin de comprendre son évolution. En particulier, l'influence des activités humaines sur sa composition est un aspect majeur, expliquant cet engouement. Les missions lancées il y a quelques années afin d'observer la planète ont été nombreuses et parmi les problèmes traités, on peut citer l'effet de serre dû aux rejets importants de gaz carbonique, ou bien encore la diminution de la couche d'ozone au niveau des pôles. Par exemple, ATMOS, lancé depuis l'engin spatial Atlantis en 1994, et équipé d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier a permis d'étudier la composition chimique de l'atmosphère terrestre.

De son côté, un des objectifs prioritaires du satellite ODIN, lancé en 2001 est d'observer la couche d'ozone stratosphérique et son évolution tant temporelle que géographique. Avec *SMR* (un spectromètre submillimétrique) et en 4 ans de mission, ODIN a apporté des résultats scientifiques importants, notamment sur l'évolution des vortex polaires et leur impact sur l'évolution de la couche d'ozone. Et plus récemment, le satellite "Earth Observing System" (EOS) Aura, avec son instrument *MLS* (microwave limb sounder), lancé en juillet 2004, étudie les gaz à effet de serre et leur implication dans le réchauffement climatique. Il comporte deux canaux dans le térahertz (1.3 THz et 2.5 THz) destiné à mesurer les molécules HF et OH.

- **Atmosphères planétaires et cométaires.**

L'étude des atmosphères planétaires et cométaires est également un domaine très actif. On peut citer la mission CASSINI- HUYGENS, lancée en 1997 et arrivée en janvier 2005, dont le but est l'étude de Titan, satellite de Saturne. Effectivement, Titan a pour particularité d'être

enveloppé d'une atmosphère épaisse et brumeuse, riche en azote et contenant des composés carbonés qui pourraient nous fournir de précieux renseignements sur la manière dont la Terre est devenue habitable. Les instruments sont pour la plupart dans le domaine infrarouge, dont *DISR*, un spectromètre imageur. En effet, la composition chimique de cette atmosphère paraît en effet très similaire à celle de la Terre avant que la vie n'y fasse son apparition. La connaissance de telles planètes, leur structure thermique et nuageuse permettra de mieux en comprendre l'évolution.

Plus récemment, la mission ROSETTA (ESA), lancée en 2004, observera pour la première fois les molécules CO, H₂O et CH₃OH qui se trouveront éjectées et accélérées dans la queue de la comète 27P/Churyumov-Gerasimenko et ceci grâce à son instrument *MIRO* (Microwave Instrument on Rosetta Orbiter), qui est un instrument hétérodyne millimétrique et submillimétrique.

On peut aussi citer MAMBO (Mars Atmosphere Microwave Observer), projet de sondeur micro-onde sur orbiteur martien (prévu en 2007) qui a pour objectif la caractérisation de la dynamique et de la composition de l'atmosphère de Mars. Il devrait effectuer des analyses de certaines molécules clés (H₂O, CO, O₃, ...) par spectrométrie dans le domaine millimétrique.

- **Le milieu interstellaire.**

Enfin, le milieu interstellaire représente lui aussi un autre axe majeur des recherches effectuées par les astrophysiciens. Effectivement, le gaz interstellaire est l'un des ingrédients-clés de la formation des étoiles et plus généralement des galaxies. Depuis de nombreuses années, les radiotélescopes ont permis plusieurs études de ce milieu.

Aujourd'hui, les missions telles que SOFIA (fin 2006), FIRST ou ALMA vont permettre d'étudier ce milieu en ouvrant une nouvelle gamme spectrale : l'infrarouge lointain ou térahertz.

Le télescope spatial Herschel (lancement prévu en 2007) étudiera l'univers à travers la lumière des portions infrarouge lointain et sub-millimétrique du spectre. Dix pays participent à sa construction. Son miroir de 3,5 mètres de diamètre collectera la lumière d'objets distants et peu connus, comme les galaxies nouvellement nées et situées à des millions d'années-lumière, et la focalisera sur l'instrument *HIFI*, un spectromètre infrarouge lointain hétérodyne à très haute résolution.

ALMA, dont la construction a débuté en juillet 2003 et qui devrait être actif en 2008, sera quant à lui le plus puissant interféromètre au monde aux longueurs d'onde millimétriques et sub-millimétriques. Il permettra de détecter des sources mille fois plus faibles qu'avec les télescopes actuels. Pour les astronomes américains, japonais et européens, c'est le projet prioritaire en astronomie au sol pour la prochaine décennie. Selon les plans actuels, ce télescope, implanté sur le site d'Atacama au Chili, comportera 64 antennes de 12 mètres de diamètre chacune. Il devrait fonctionner aux longueurs d'onde de 0,35 à 10 millimètres.

Dans ces trois domaines proches que sont l'étude de la terre, des atmosphères planétaires et cométaires et du milieu interstellaire, il apparaît clairement que les missions futures s'orientent vers le domaine spectral couvrant le millimétrique et le submillimétrique. Le spectre électromagnétique permet de situer cette région spectrale. (*Voir figure 1*)

Analyser à distance la lumière émise par les objets très éloignés représente la seule méthode pour les étudier. Il est donc nécessaire d'utiliser la spectroscopie pour étudier ces milieux. En effet, indépendamment de son intérêt propre, la spectroscopie constitue un outil de base dans de nombreux domaines pour sonder le milieu auquel on s'intéresse. Elle permet en effet de mesurer de manière non intrusive de nombreuses propriétés du milieu étudié (température, pression, composition, ...). Pour effectuer ces mesures, tous les domaines du spectre électromagnétique sont utilisés : millimétrique, sub-millimétrique, infrarouge, visible, ultraviolet. Chaque région apporte son lot d'informations souvent complémentaires avec celles des autres régions.

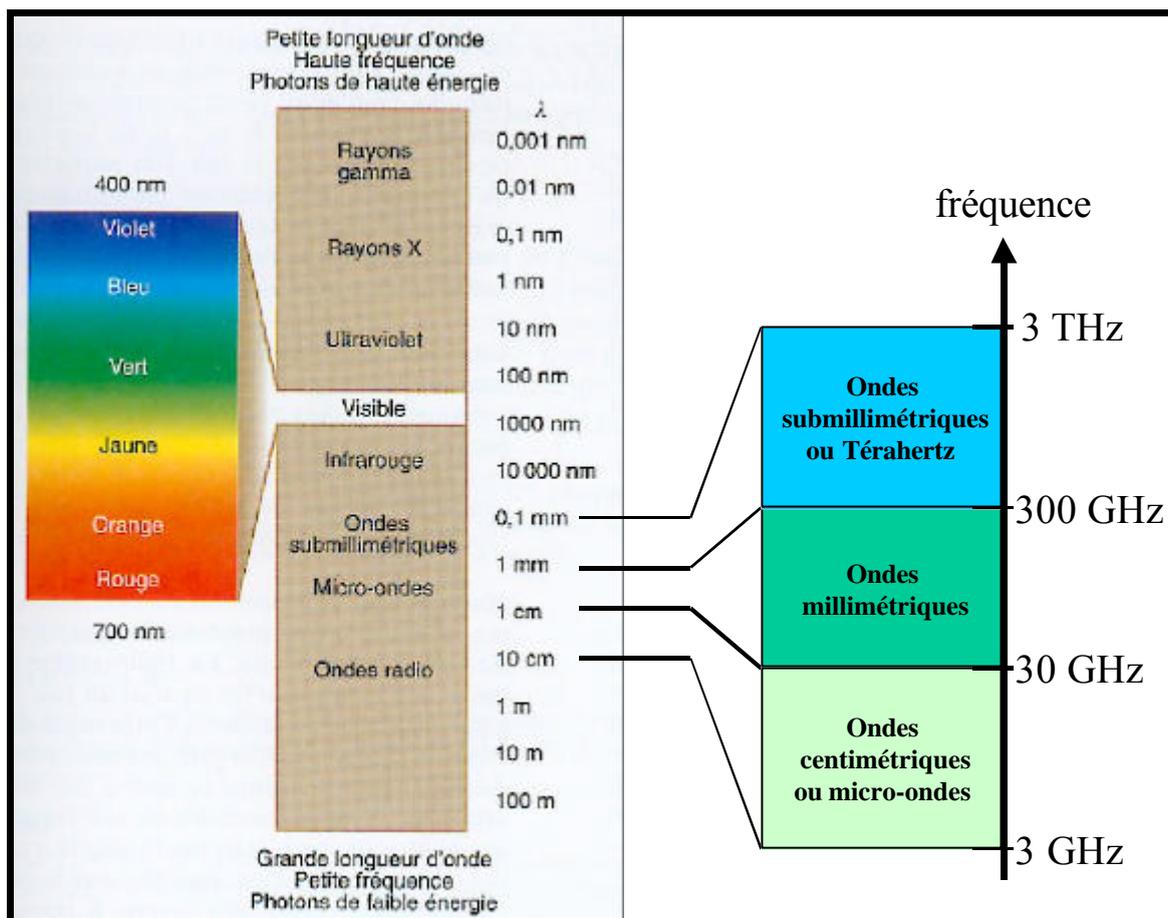


Figure 1 : Le spectre électromagnétique.

En particulier, la spectroscopie d'absorption en phase gazeuse, de rotation pure et de vibration rotation à haute résolution apporte des données précises sur la structure interne d'une molécule : on obtient ainsi une véritable signature spectrale de la molécule. Cependant ceci nécessite une approche quantique sophistiquée afin de pouvoir analyser cette empreinte. On peut alors obtenir un ensemble de paramètres spectroscopiques précis pour une molécule et comparer des empreintes interstellaires aux spectres de référence.

Mon travail de thèse s'est donc orienté vers l'étude en laboratoire de plusieurs molécules : Allier un ensemble de techniques expérimentales afin de pouvoir enregistrer des spectres à haute résolution dans différentes gammes de fréquences allant de l'infrarouge au submillimétrique, analyser ces spectres en utilisant l'approche théorique appropriée, et définir un ensemble de paramètres de la molécule étudiée.

Le tableau suivant reprend les molécules identifiées dans le milieu interstellaire.

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
CH ⁺	CH	C ₂ S	C ₂ H	I-C ₃ H	C ₄ H	C ₅ H	C ₆ H	C ₇ H	C ₈ H	CH ₃ COCH ₃	HC ₉ N	C ₆ H ₆	HC ₁₁ N
CN	C ₂	C ₂ O	C ₃	c-C ₃ H	C ₅	C₂H₄	CH ₃ CCH	C ₆ H ₂	CH ₃ C ₄ H				
CN ⁺	SiC	c-SiC ₂	HCN	C ₃ N	HC₃N	C ₅ O	HC ₅ N	CH ₂ OHCHO	HC ₇ N				
CS	CO	HNC	CH ₂	C ₃ O	H ₂ CCC	C ₅ N	CH ₂ CHCN	CH ₃ C ₃ N	C ₂ H ₅ OH				
CP	CO ⁺	HOC ⁺	OCS	C ₃ S	HNCCC	H ₂ CCCC	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₃	CH ₃ OCH ₃				
NO	OH	CO ₂	HCS	SiC ₃	HCCNC	H ₂ C ₃ N ⁺	CH ₃ NH ₂	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CH ₂ CN				
NS	OH ⁺	MgCN	HCO ⁺	HC ₂ N	H ₂ CCO	CH ₃ CN	c-C ₂ H ₄ O	HCO₂CH₃					
AlF	PN	AlNC	HCO	C ₂ H ₂	SiC ₄	CH ₃ NC							
NaCl	S ₂	NaCN	HCS ⁺	H ₂ CO	HCOOH	CH ₃ OH							
HS ⁺	NH	H ₂ O	CO ₂ ⁺	H ₂ CS	CH ₄	CH ₃ SH							
KCl	SO	H ₂ O ⁺	MgNC	CH ₃	CH ₂ NH	NH ₂ CHO							
N ₂ ⁺	SO ⁺	H ₂ S	N ₂ O	HOCO ⁺	CH ₂ CN	HC ₂ CHO							
HS ⁺	SiO	H ₂ S ⁺	HN ₂ ⁺	H ₂ CN	H ₃ CO ⁺								
H ₂	TiO	HNO	H ₃ ⁺	HCNH ⁺	c-C ₃ H ₂								
HF	FeO	SO ₂	NH ₂	HNCO	NH ₂ CN								
SiS	HCl			HNCS	NH ₄ ⁺								
SiH	SiN			NH ₃	SiH ₄								
AlCl				H ₃ O ⁺									

Tableau 1 : Molécules identifiées dans l'espace interstellaire.

Les trois principales molécules étudiées durant mon doctorat sont le cyanoacétylène HC₃¹⁵N, l'éthylène C₂H₄ et le formiate de méthyle H¹³COOCH₃, et ont principalement un intérêt astrophysique. J'ai également participé à l'étude de molécules d'intérêt atmosphérique que sont l'ozone O₃ et le chlorure de vinyle H₂C=CHCl ainsi qu'à l'étude de l'acide difluoroborique BF₂OH.

Dans cette première partie, je vous présenterai donc les différentes études menées sur ces molécules ainsi que les différents spectromètres utilisés.

Chapitre 1 :

Les spectromètres des domaines
infrarouge, centimétrique et
millimétrique.

1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de Wuppertal.

1.1. Principe du spectromètre.

Le fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier est basé sur le principe de l'interféromètre de Michelson. Un tel interféromètre est composé d'un collimateur, d'une séparatrice réfléchissante à 50% et de deux miroirs, dont l'un est mobile. La figure suivante le représente.

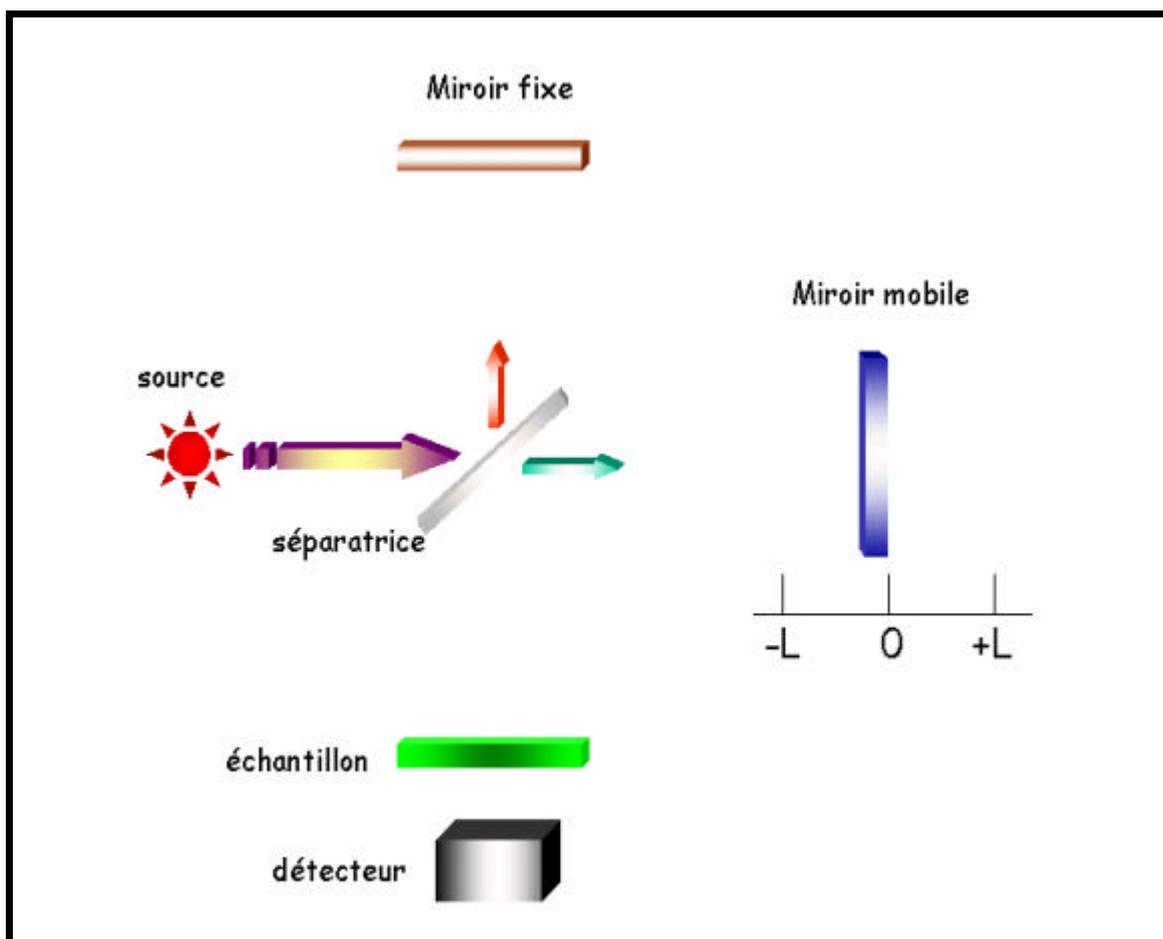


Figure 2 : Schéma de l'interféromètre de Michelson.

Le faisceau émis par la source est rendu parallèle par la lentille collimatrice et divisé ensuite en deux parties égales par la séparatrice. Les deux faisceaux qui en résultent traversent les deux bras de l'interféromètre, sont réfléchis par les miroirs, reviennent à la séparatrice, puis interfèrent. Les faisceaux qui interfèrent étant parallèles, la figure d'interférence pourra être observée à l'infini ou dans le plan focal d'une lentille convergente.

On envoie à l'entrée une onde monochromatique d'amplitude A . Le signal de sortie sera la superposition des ondes qui ont parcouru les deux bras de l'interféromètre :

$$V = A_1 \cos \left[\mathbf{w} \left(t - \frac{2L_F}{c} \right) \right] + A_2 \cos \left[\mathbf{w} \left(t - \frac{2L_M}{c} \right) + \mathbf{f} \right] \quad (1)$$

L_F et L_M sont les deux longueurs des deux bras de l'interféromètre. \mathbf{f} est le déphasage entre les deux signaux et c est la vitesse de la lumière. Le détecteur placé à la sortie de l'interféromètre étant un détecteur quadratique, sa réponse sera proportionnelle à la puissance moyenne reçue :

$$I = \langle V^2 \rangle = \frac{A_1^2 + A_2^2}{2} + A_1 A_2 \cos \left[\frac{2\mathbf{w}(L_F - L_M)}{c} + \mathbf{f} \right] \quad (2)$$

Notons pour la suite $x = 2(L_F - L_M)$, x représentant le double du déplacement du miroir mobile par rapport à la position symétrique.

Envoyons maintenant à l'entrée un signal polychromatique. L'intensité totale sur le détecteur sera la somme des contributions de tous les nombres d'ondes contenus dans le signal d'entrée :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\mathbf{n}) d\mathbf{n} + \int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{n}) \cos[(2\mathbf{p} \mathbf{n} x) + \mathbf{f}(\mathbf{n})] d\mathbf{n} \quad (3)$$

Le produit $A_1 A_2$ a été remplacé par $A(\mathbf{n})$ et $\frac{(A_1^2 + A_2^2)}{2}$ par $B(\mathbf{n})$. $I(x)$ représente l'interférogramme enregistré par le spectromètre. Deux cas se présentent à nous selon la valeur nulle ou non de $f(\mathbf{n})$. Si le déphasage est nul, alors :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\mathbf{n}) d\mathbf{n} + \int_{-\infty}^{\infty} A_p(\mathbf{n}) \cos(2\mathbf{p} \mathbf{n} x) d\mathbf{n} \quad (4)$$

où $A_p(\mathbf{n})$ sont les fonctions paires. Si l'on utilise la notation d'Euler, on obtient :

$$\cos(2\mathbf{p} \mathbf{n} x) = \frac{e^{i2\mathbf{p} \mathbf{n} x} + e^{-i2\mathbf{p} \mathbf{n} x}}{2} \quad (5)$$

et le fait que

$$\int_{-\infty}^{\infty} A_p(\mathbf{n}) e^{i2\mathbf{p} \mathbf{n} x} d\mathbf{n} = \int_{-\infty}^{\infty} A_p(\mathbf{n}) e^{-i2\mathbf{p} \mathbf{n} x} d\mathbf{n} = F\{A_p(\mathbf{n})\}(x) \quad (6)$$

où $F\{A_p(\mathbf{n})\}(x)$ est la transformée de Fourier de la fonction $A_p(\mathbf{n})$, calculée au point x , on obtient :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\mathbf{n}) d\mathbf{n} + F\{A_p(\mathbf{n})\}(x) \quad (7)$$

L'interférogramme sera donc ce cas (au terme $\int_{-\infty}^{+\infty} B(\mathbf{n}) d\mathbf{n}$ près) la transformée de Fourier de la partie paire de la fonction $A_p(\mathbf{n})$. Le terme $\int_{-\infty}^{+\infty} B(\mathbf{n}) d\mathbf{n}$ constitue la composante continue du signal.

Dans le cas où le déphasage n'est pas nul, on obtient :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\mathbf{n}) d\mathbf{n} + F\{A_p(\mathbf{n}) e^{if(\mathbf{n})}\}(x) \quad (8)$$

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. L'interférogramme obtenu doit être inversé pour en extraire le signal initial. D'après les propriétés mathématiques de la transformée de Fourier, $F\{F\{f(\mathbf{n})\}\} \approx f(\mathbf{n})$. Donc pour obtenir la distribution spectrale initiale, il suffit donc de faire une transformation de Fourier sur l'interférogramme obtenu.

1.2. Spectromètre de Wuppertal.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre *Bruker IFS 120 HR*. Cet appareil peut être utilisé en absorption ou en émission, pour des mesures dans un domaine spectral très large : de 10 à 40000 cm^{-1} ; Pour les mesures en absorption, il comporte trois sources différentes. Plusieurs filtres pouvant être sélectionnés automatiquement sont disponibles pour n'utiliser que certaines régions spectrales.

Les miroirs de l'interféromètre sont de type coins de cube, afin d'assurer une autocorrection à tout déplacement. La figure ci-dessous est un dessin schématisant les trajets dans les deux bras de l'interféromètre :

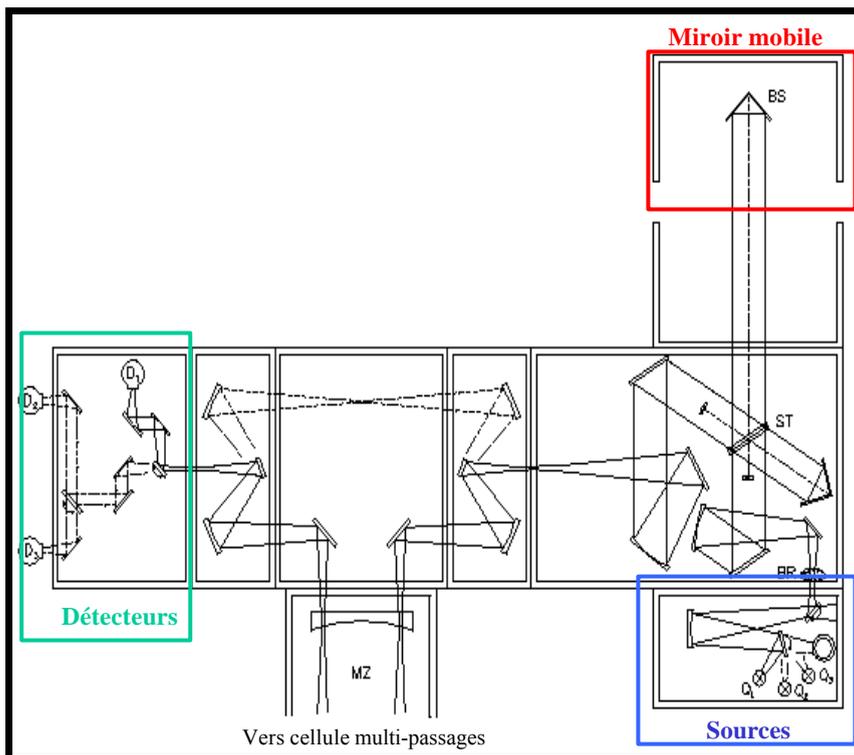


Figure 3 : Schéma du spectromètre Bruker IFS 120 HR.

L'utilisation d'une cellule à gaz à réflexions multiples permet une interaction du signal sur une distance beaucoup plus longue avec le gaz. Le schéma suivant nous montre son principe :

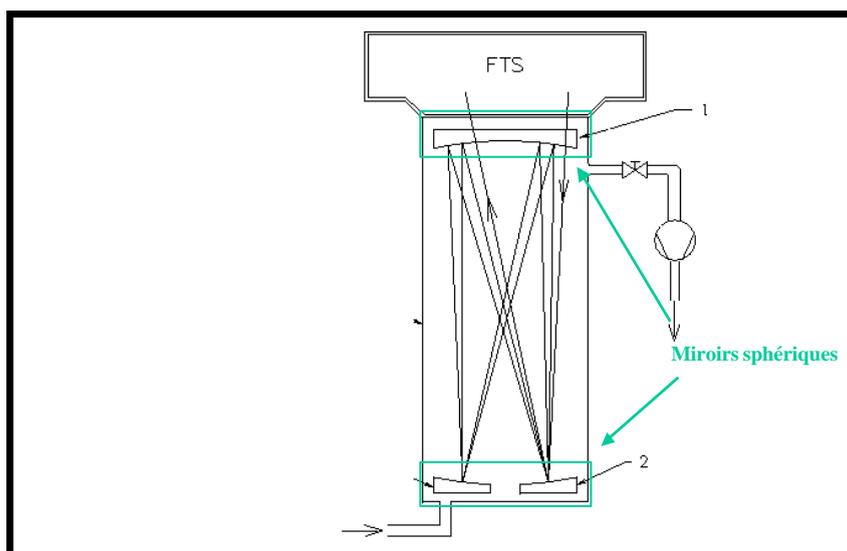


Figure 4 : Schéma de la cellule à multiples passages.

1.3. Restrictions expérimentales et sources d'erreurs.

Comme le montre l'équation (7), pour obtenir le spectre initial à partir de l'interférogramme $I(x)$ enregistré, il suffit de faire la transformée de Fourier sur $I(x)$ soit :

$$A(\mathbf{n}) = 4 \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\mathbf{n} \cdot x) dx \quad (9)$$

où x représente la différence de marche. En pratique, on est limité par une différence de marche maximale x_{\max} . Cela revient à multiplier l'interférogramme par une fonction porte. On peut montrer facilement que le spectre ainsi reconstitué par la transformée de Fourier inverse est la convolution entre le spectre vrai $A(\mathbf{n})$ et la fonction d'appareil :

$$B(\mathbf{n}) = \frac{\sin(2\mathbf{n} \cdot x_{\max})}{2\mathbf{n} \cdot x_{\max}} \quad (10)$$

Dans le cas d'une raie monochromatique, cela a pour effet un élargissement de la raie obtenue et la présence d'une série de maxima secondaires pouvant masquer d'autres raies plus faibles. De plus, la réalité veut que la fonction d'appareil ne soit pas symétrique, ce qui entraîne une erreur systématique sur tous les nombres d'ondes. L'enregistrement de molécules de référence, dont les nombres d'ondes vrais sont connus avec précision dans des tables d'étalonnage permet de connaître ce facteur correctif et l'on obtient :

$$\mathbf{n}_{\text{vrai}} = \mathbf{n}_{\text{obs}}(1 + \mathbf{e}) \quad (11)$$

En conclusion, on peut remarquer qu'un seul balayage permet l'enregistrement du spectre entier. Ce spectromètre utilisé à Wuppertal présente une très haute résolution (de l'ordre de la largeur Doppler d'une raie), ce qui permet l'obtention de spectres très détaillés. La résolution du spectre obtenu ($\Delta\mathbf{n}$) dépend uniquement de la différence de marche maximale x_{\max} et est donnée par la formule :

$$\Delta n = \frac{1}{2x_{\max}} \quad (12)$$

La cellule du spectromètre est soit une cellule en verre d'une longueur de 28 centimètres placée à l'intérieur de l'interféromètre ou une cellule multi passages de longueur 80 centimètres permettant un trajet effectif de 22.4 mètres. La précision absolue des nombres d'ondes est estimée pour des raies d'intensité moyenne en prenant compte de la résolution et du rapport signal sur bruit. Elle est meilleure que $0.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ en dessous de 2000 cm^{-1} , meilleure que $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ entre 2000 cm^{-1} et 5000 cm^{-1} et enfin meilleure que $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ au-dessus de 5000 cm^{-1} .

Après avoir présenté le spectromètre utilisé dans le laboratoire du professeur Hans Bürger à Wuppertal, passons maintenant à une autre utilisation de la transformée de Fourier en spectroscopie. Il s'agit du spectromètre à transformée de Fourier micro-onde de Kiel.

2. Spectromètre à transformée de Fourier micro-ondes de Kiel.

2.1. Principe du spectromètre.

Cette technique utilise l'interaction d'un champ électrique micro-onde avec les moments dipolaires individuels des molécules. Par une impulsion micro-onde de durée et de puissance appropriée, un moment dipolaire macroscopique est créé. Cette densité de moment dipolaire émet des radiations micro-ondes contenant les fréquences des résonances moléculaires. L'intensité des micro-ondes émises diminue dans le temps comme le moment dipolaire par l'augmentation du désordre ou de la relaxation dû aux collisions moléculaires et autres effets.

La figure ci-dessous à gauche montre le signal émis dans le domaine temporel. Sa transformée de Fourier sur la droite révèle le spectre des résonances moléculaires, lesquelles sont dues à des transitions rotationnelles dans le domaine micro-onde.

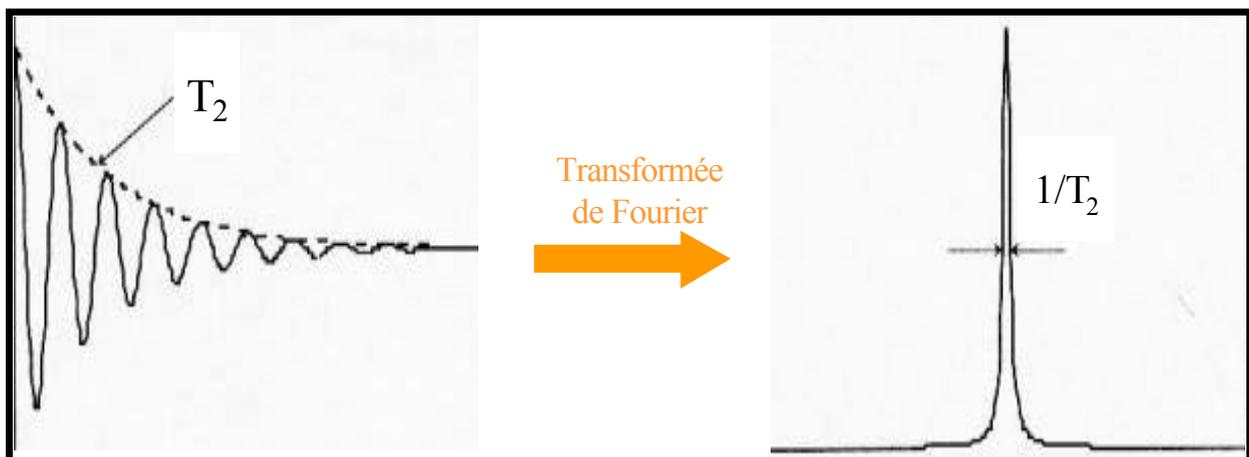


Figure 5 : Réponse temporelle à une impulsion micro-onde d'un gaz ainsi que sa transformée de Fourier. T_2 représente le temps caractéristique de retour à zéro.

2.2. Considérations théoriques.

Une expérience de spectroscopie à impulsion micro-onde se déroule en deux étapes : une phase d'excitation ou de préparation du gaz et une phase de détection. Ces phénomènes sont appelés respectivement nutation et précession optiques.

Leur description rigoureuse s'effectue dans le cadre de la théorie de Schrödinger dépendante du temps. Comme de nombreux articles^{1, 2} abordent en détail ces phénomènes, nous ne présenterons ici que les résultats fondamentaux.

Sous l'effet d'une intense impulsion micro-onde d'amplitude E et de pulsation ω , proche d'une transition moléculaire de pulsation ω_0 , la population n et la polarisation macroscopique P d'un gaz formé de molécules polaires de dipôle \mathbf{m} oscillent dans le temps. Leur évolution est menée par les équations suivantes :

$$\begin{cases} n = n_0 \cos(\Omega t) \\ P(t) = -i \mathbf{m} n_0 \sin(\Omega t) \end{cases} \quad (13)$$

n est le nombre de molécules susceptibles d'absorber l'onde électromagnétique de l'impulsion micro-onde. n_0 est la valeur de n en l'absence de champ et à la température d'équilibre du gaz. Ω est appelée pulsation de Rabi et correspond à la fréquence de nutation des dipôles autour de l'axe défini par le champ électrique de l'onde excitatrice :

$$\Omega = \frac{\mathbf{m} E_0}{\hbar} \quad (14)$$

\mathbf{m} est le moment dipolaire moléculaire. La nutation optique est un moyen d'action sur la polarisation macroscopique du milieu. L'équation (13) indique que la polarisation P oscille dans le temps sous l'effet du champ électrique de l'impulsion micro-onde. Comme n_0 et \mathbf{m} sont des constantes, la polarisation est maximale pour des valeurs de t et Ω telles que :

$$\sin(\Omega t) = 1 \quad (15)$$

Soit

$$\Omega t = \frac{m E_0 t}{\hbar} = (2k + 1) \frac{P}{2} \quad (16)$$

La valeur $k = 0$ correspond au premier maximum de la polarisation. Cette condition est appelée condition de l'impulsion $\frac{P}{2}$ et indique une relation entre l'amplitude et la durée du créneau micro-onde qui maximise la polarisation du gaz. Lorsque la condition de l'impulsion $\frac{P}{2}$ est remplie, les dipôles de toutes les molécules sont alignés et génèrent une polarisation macroscopique maximale du milieu.

Lorsque la polarisation macroscopique d'un gaz n'est pas nulle et que le gaz n'est plus soumis à une quelconque excitation, sa polarisation décroît de façon exponentielle tout en oscillant à la fréquence propre du gaz, c'est-à-dire à la fréquence de la transition moléculaire excitée. C'est la précession optique. La polarisation du gaz s'écrit :

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \cos(\omega_0 t) \quad (17)$$

T_2 est rappelons-le le temps de relaxation caractéristique du retour à zéro de la polarisation macroscopique. Son ordre de grandeur est de l'ordre de quelques centaines de microsecondes. Lorsque l'on fait la transformée de Fourier de ce signal, on obtient directement la fréquence de la transition moléculaire étudiée.

2.3. Spectromètres de Kiel.

Au nombre de deux, ces spectromètres permettent de couvrir les gammes de fréquences appelées la bande $X-Ku$ et la bande K soit respectivement les régions allant de 8 à 18 GHz et

de 18 à 26,4 GHz. L'ensemble des spectromètres est présenté en détails dans différents articles^{3, 4, 5}.

Les sources utilisées sont des synthétiseurs et des carcinotrons ou *BWO* (*BackwardWave Oscillator*). Les cellules, de longueurs variant entre 8 mètres et 36 mètres, permettent une interaction maximale avec le gaz étudié. Afin de générer l'impulsion micro-onde en satisfaisant les conditions de l'impulsion $\frac{P}{2}$, on utilise parfois (pour la bande *K* dans notre cas) des amplificateurs TWT (*Traveling Wave Tube*) qui peuvent produire de grands champs électriques. Effectivement, la radiation doit être puissante, de l'ordre de + 30 dBm à + 40 dBm pour polariser l'ensemble moléculaire en peu de temps (<500ns).

L'avantage de ces spectromètres est d'une part la précision des mesures. L'intensité des raies est proportionnelle au moment dipolaire et non pas à son carré. Cela permet donc d'étudier des molécules de plus faibles moments dipolaires. Ne nécessitant pas de fortes pressions et la largeur Doppler étant plus petite à ces fréquences-là (quelques kHz), les raies sont très fines, permettant une résolution de quelques kiloHertz. La résolution est limitée non pas par la technique mais par la largeur Doppler des raies. Travaillant avec des pressions de l'ordre de 0.1 mTorr, cela nous donne un ordre de grandeur de 1 à 10 kHz pour l'incertitude sur la mesure de raies isolées. Pour la sensibilité d'un tel spectromètre, elle a été estimée à quelques 10^{-11} cm^{-1} sur des mesures de raies d'OCS⁶.

3. Spectromètre à modulation Stark d'Oslo.

3.1. Principe de l'effet Stark.

Dans le cas le plus simple du rotateur rigide, où les deux noyaux de la molécule sont reliés par une tige rigide, sans masse,

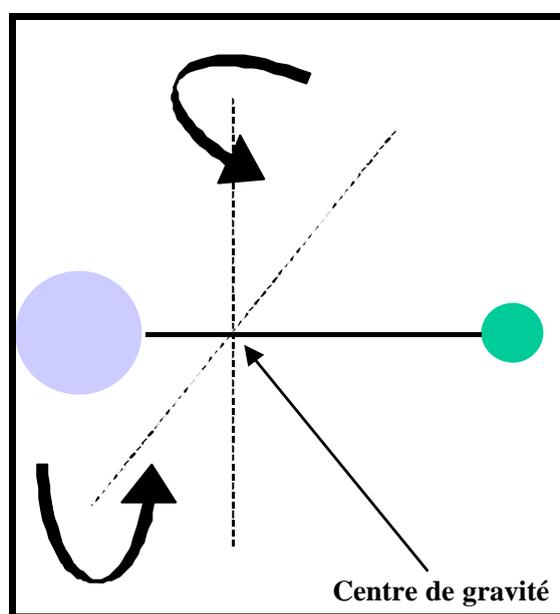


Figure 6 : Rotation d'une molécule autour d'axes perpendiculaires à la liaison.

le moment cinétique est donné par la relation :

$$P_J = [J(J+1)]^{1/2} \hbar \quad (18)$$

J étant le nombre quantique de rotation. Il existe une quantification spatiale du moment cinétique de rotation, sur l'axe z telle que :

$$P_z = M_J \hbar \quad (19)$$

où $M_J = -J, \dots, J-1, J$. Par conséquent, en l'absence de champ électrique, chaque niveau d'énergie rotationnel est dégénéré $(2J+1)$ fois. En présence d'un champ électrique \mathbf{e} , la dégénérescence est partiellement levée.

3.2. La modulation Stark.

L'application d'une tension périodique carrée dans le guide d'onde contenant le gaz, va provoquer un effet Stark alternatif, dépendant du temps⁷. Cela introduit alors une modulation de l'énergie micro-onde dans le voisinage des raies d'absorption. Amplifié, puis détecté, ce signal est différent de la simple absorption de la raie du fait de l'effet Stark induit, mais permet d'augmenter la sensibilité de l'appareil.

Pour réaliser le champ électrique, on dispose en travers du guide une électrode métallique isolée que l'on porte à un certain potentiel comme le montre la figure suivante⁸ :

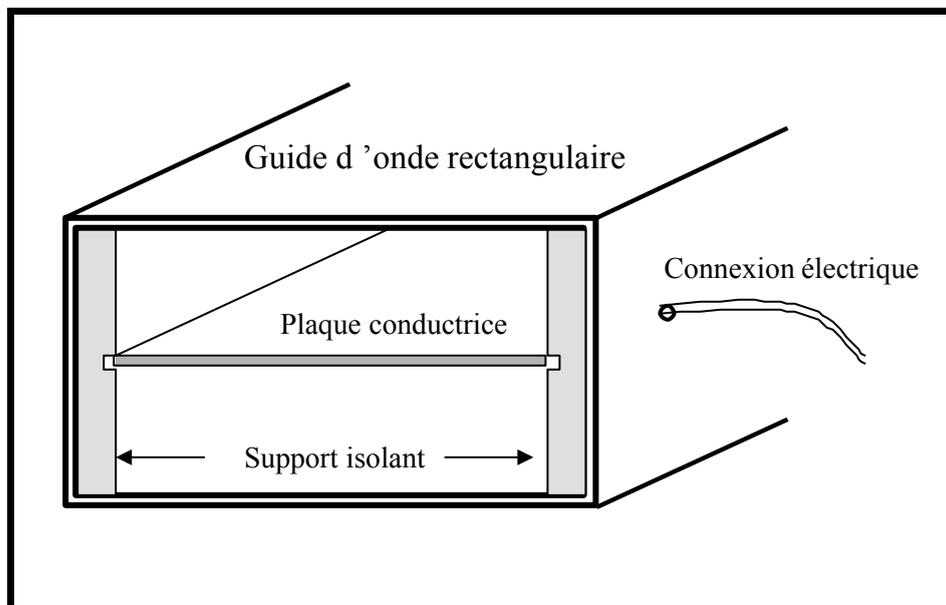


Figure 7 : Guide d'onde à effet Stark.

Dans cette configuration, le champ électrique a la même direction que le champ électrique de l'onde électromagnétique. Donc un champ électrique carré de fréquence ω est appliqué à l'électrode dans le guide d'onde de telle façon qu'il vaut soit zéro soit e Volt/cm. Durant la moitié du cycle où $V = 0$, le gaz absorbe l'énergie micro-onde à la fréquence de la raie⁹.

Durant l'autre moitié du cycle, la raie d'absorption est soit élargie soit divisée à cause de l'effet Stark précédemment présenté. L'absorption durant la seconde partie du cycle à la fréquence non perturbée est donc réduite. Par conséquent, une partie de l'énergie micro-onde à la fréquence de la raie sans champ électrique est modulée à la fréquence de modulation ω .

Cette partie modulée est ensuite amplifiée et détectée par une détection synchrone. Pour les composantes Stark, l'effet est inverse car la partie absorbée par le gaz des composantes Stark a lieu quand le champ vaut e .

3.3. Le spectromètre d'Oslo.

La source utilisée est un synthétiseur opérant entre 2 et 26,5 GHz. Un ensemble de multiplicateurs actifs dont le principe sera présenté ultérieurement est utilisé afin de couvrir la gamme allant de 2 à 62 GHz.

Le générateur de la modulation Stark a été développé à l'université de Oslo. La fréquence de modulation est de 50 kHz et la tension appliquée de 500V (valeur usuelle pour ne pas faire apparaître plusieurs composantes Stark). La cellule fait trois mètres de long et peut être refroidie à la neige carbonique. La pression utilisée lors des différentes études menées se situe vers 1 Pascal.

L'effet Stark de ce spectromètre permet l'élargissement des raies étudiées sans faire apparaître les différentes composantes Stark, ce qui facilite l'analyse des spectres. Cet appareil peut donc détecter des coefficients d'absorption de 10^{-10} cm^{-1} .

4. Spectromètres millimétriques de Lille.

4.1. Sources de rayonnement.

Les sources de rayonnement utilisées au laboratoire ont été de deux types différents. D'une part, une diode Gunn de gamme 74-80 GHz et un ensemble de carcinotrons ou *BackwardWave Oscillators* ISTOK ou Thomson permettant de couvrir la gamme s'étendant de 170 à 700 GHz.

- **La diode Gunn.**

La diode Gunn fait partie de la famille des "TED" (*Transferred Electronic Devices*); elle utilise en effet la mobilité différentielle négative des électrons dans le GaAs (Arséniure de Gallium). Cette mobilité différentielle est causée par le transfert d'électrons d'une bande d'énergie à haute mobilité à une bande d'énergie à basse mobilité.

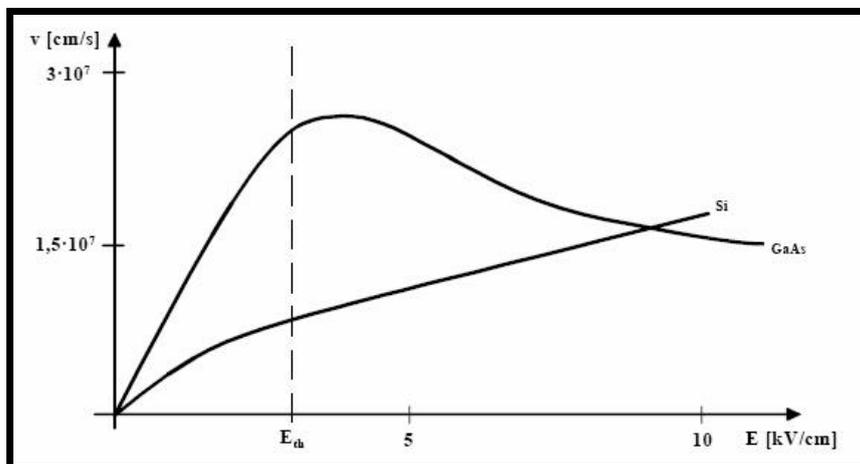


Figure 8 : Mobilité des porteurs dans le Si et le GaAs.

Dans un barreau de GaAs polarisé dans la région de mobilité différentielle, des charges de polarité identiques s'attirent et s'accumulent exponentiellement. Toute une série de modes peuvent apparaître dans une diode Gunn. Nous ne parlerons ici que du principal, "le transit time mode". Un domaine (zone à excès d'électrons), généré à la cathode, croît

exponentiellement en se déplaçant vers l'anode sous l'effet du champ électrique appliqué au barreau, jusqu'à ce que la tension à ses bornes soit telle que le champ en dehors du domaine tombe au dessous du seuil E_{th} . Le domaine "mûr" disparaît quand il est collecté à l'anode, et le champ dans le barreau remonte au-dessus du seuil E_{th} . Un nouveau domaine est généré à la cathode, et ainsi de suite. De courtes impulsions de courant apparaissent ainsi, espacées approximativement par le temps de transit des domaines. Aux bornes de la diode, le courant et la tension sont déphasés de telle sorte que la diode présente une résistance négative.

Si on place la diode Gunn dans une cavité résonnante appropriée, on forme un oscillateur délivrant un signal à la fréquence de résonance de la cavité. La figure suivante montre le principe de l'oscillateur.

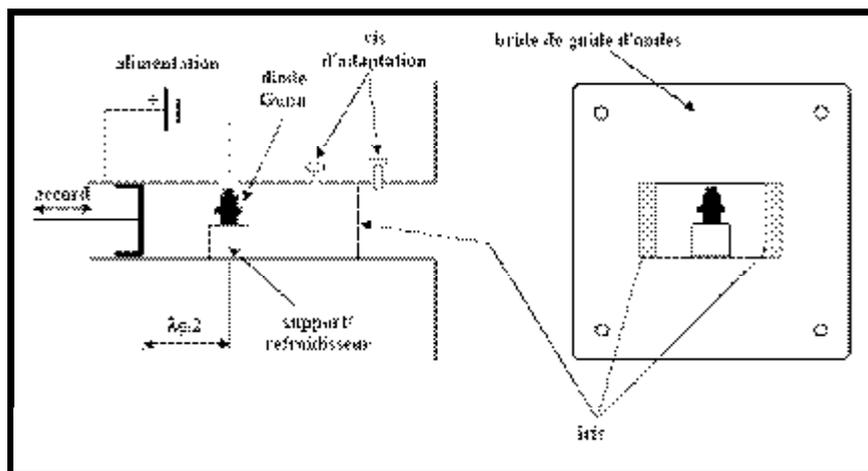


Figure 9 : Oscillateur à diode Gunn en guide d'ondes.

Notre diode Gunn couvre la gamme de 74 à 80 GHz. Il est possible d'utiliser les harmoniques 2, 3 et 4 de cette diode grâce à une diode Schottky placée dans un guide croisé, ce qui permet de couvrir certaines régions spectrales jusqu'à 320 GHz, comme l'indique le tableau suivant :

Diode Gunn	Harmonique 1	Harmonique 2	Harmonique 3	Harmonique 4
Gamme de fréquences (GHz)	74-80	148-160	222-240	296-320

Tableau 2 : gamme de fréquences de la diode Gunn.

- **Le carcinotron ou *BackwardWave Oscillator*.**

Le carcinotron est un générateur d'onde fonctionnant sur le principe suivant : un faisceau monocinétique d'électrons circule parallèlement à une grille. La modulation du potentiel de la grille crée un champ électrique variable, dont la fréquence est liée au pas de la grille.

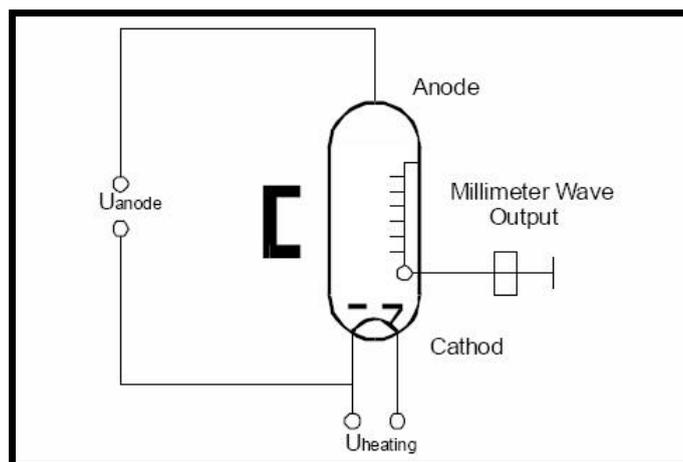


Figure 10 : Principe de fonctionnement du Carcinotron.

Nous possédons un carcinotron de marque Thomson permettant de couvrir la gamme 340-475 GHz. Trois tubes russes de marque ISTOK permettent eux de couvrir les gammes 170-270, 270-370 et 500-700 GHz.

Que ce soit la diode Gunn ou un carcinotron, la fréquence ne peut pas être connue de manière très précise, ce qui nous oblige à la comparer à une fréquence connue, l'harmonique d'un synthétiseur 2-20 GHz, référencé au signal 10 MHz issu d'un étalon de fréquence GPS ayant une exactitude de 10^{-12} . Un dispositif expérimental permettant cette stabilisation doit être alors mis en place.

4.2. La stabilisation des sources millimétriques.

Toutes les sources décrites précédemment nécessitent donc un asservissement en fréquence afin de permettre leur utilisation en spectroscopie.

La stabilisation consiste à comparer la fréquence de la source de rayonnement n_R à celle de la source de stabilisation n_S . Pour cela, on utilise un élément non-linéaire, une diode Schottky qui permet de mélanger ses deux fréquences et d'obtenir en sortie un signal à la fréquence $n_R - n_S$.

Celui-ci est alors comparé sur un synchronisateur de phase à un signal à 320 MHz provenant d'un synthétiseur HP 10 MHz. La source est stabilisée lorsque :

$$n_R - n_S = 320 \text{ MHz} \quad (20)$$

Cette synchronisation permet en faisant varier la fréquence du synthétiseur de faire varier celle de la source de rayonnement. L'harmonique n nécessaire pour stabiliser la diode Gunn est assez faible pour avoir encore assez de puissance en sortie de la diode Schottky. Par contre, pour les carcinotrons ISTOK et Thomson, la puissance des harmoniques n'est pas suffisante. Cela nous a obligé à utiliser deux boucles de stabilisation afin de stabiliser les tubes. Le carcinotron est stabilisé à l'aide d'un harmonique de diode Gunn, elle-même stabilisée par un synthétiseur HP 2-20 GHz comme le montre le schéma suivant.

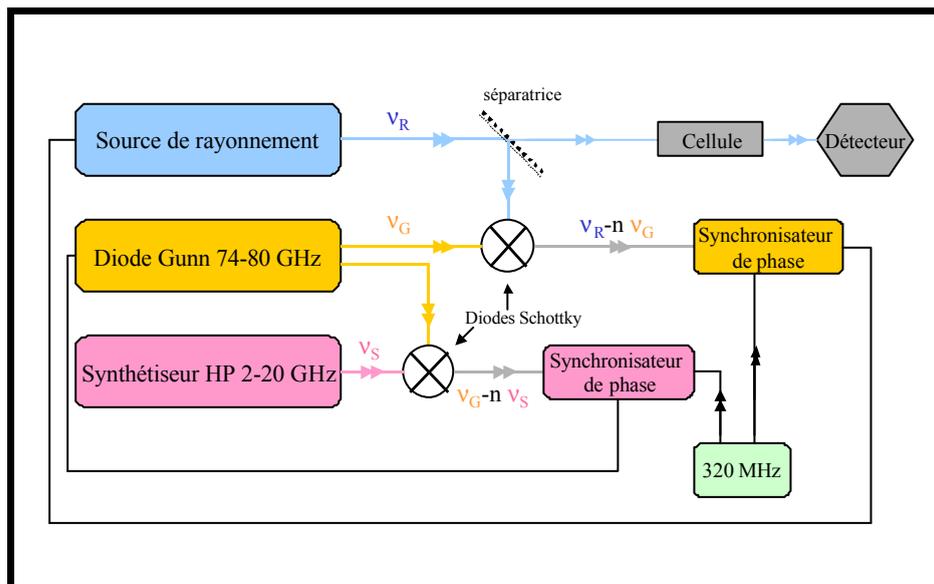


Figure 11 : Stabilisation d'un carcinotron par double boucle de stabilisation.

Récemment, l'utilisation de multiplicateurs de fréquences (un doubleur, un quadrupleur et un sextupleur) a permis de limiter la stabilisation à une seule boucle de stabilisation. Ces multiplicateurs actifs sont de marque Millitech et pour illustrer le fonctionnement, voici le tableau reprenant les gammes de fréquence d'entrée et de sortie d'un sextupleur ainsi que les puissances en entrée et en sortie.

Multiplicateur actif (Millitech)			
<i>Fréquence d'entrée (GHz)</i>	<i>Puissance (dBm)</i>	<i>Fréquence de sortie (GHz)</i>	<i>Puissance (dBm)</i>
12.500	+10	75	7.51
12.833	+10	77	7.48
13.167	+10	79	7.41
13.500	+10	81	6.25
13.833	+10	83	7.22
14.500	+10	87	7.69
14.833	+10	89	8.68
15.167	+10	91	9.01
15.500	+10	93	8.78
15.833	+10	95	7.86
16.167	+10	97	6.37
16.667	+10	100	4.40

Tableau 3 : Caractéristique du sextupleur.

La figure suivante montre le changement qui a permis de faciliter la stabilisation des sources de rayonnement en apportant un gain de temps et de performance.

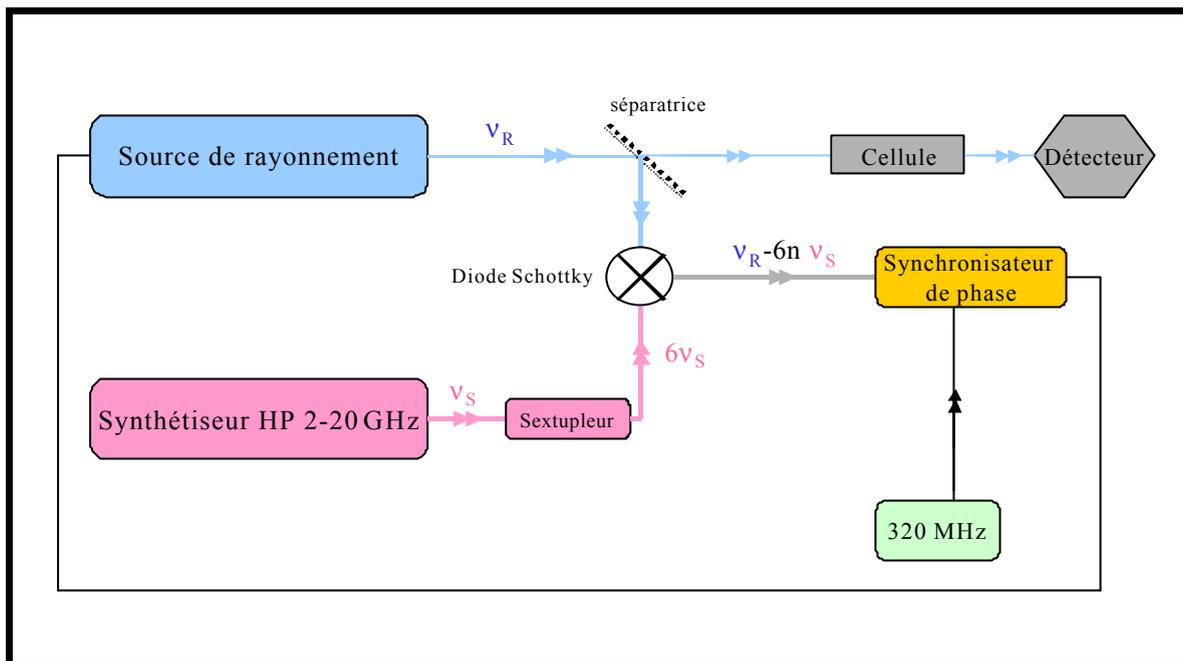


Figure 12 : Stabilisation d'un carcinotron avec le sextupleur.

Dorénavant, en utilisant les multiplicateurs actifs, un synthétiseur HP de gamme 2-20 GHz permet de couvrir la gamme jusqu'à 100 GHz. Cette nouvelle source de rayonnement permettrait d'alléger le montage expérimental. De plus, lorsqu'on utilise une boucle de stabilisation, on ne peut enregistrer qu'un spectre de 15 MHz en faisant varier la fréquence du synthétiseur 10 MHz. A chaque changement de fréquence, on doit retrouver le battement et le stabiliser. En utilisant le synthétiseur comme source, accompagné du sextupleur, on n'a plus besoin de stabilisation et on peut ainsi enregistrer de longs spectres sans devoir intervenir sur le spectromètre.

La résolution des spectromètres millimétriques de Lille est de l'ordre de 500 kHz. Elle correspond essentiellement à la résolution Doppler. Au niveau sensibilité, les sources sont puissantes (quelques mW), ce qui donne une sensibilité de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1} . La précision des mesures est de 30 à 50 kHz pour des raies isolées.

Nous venons de voir les différentes sources dans le domaine millimétrique utilisées à Lille ainsi que les améliorations permises par de nouveaux instruments que sont les multiplicateurs actifs. La détection est ici une détection directe. Voyons le principe de fonctionnement d'une telle détection.

4.3. La détection synchrone : modulation de fréquence.

Dans l'optique d'observer des raies de très faibles intensités, une ancienne technique de détection est souvent utilisée : la détection synchrone. Montrons l'intérêt de la détection synchrone appliquée à la chaîne de mesure issue du détecteur. Le détecteur est ici un bolomètre de marque QMC dont le cristal InSb est refroidi à la température de l'hélium liquide.

Une méthode de détection consiste à soumettre le système sous étude à une excitation sinusoïdale de la forme $A\cos(\omega t)$ et à mesurer l'amplitude et la phase du signal de sortie, comme le montre la figure suivante.

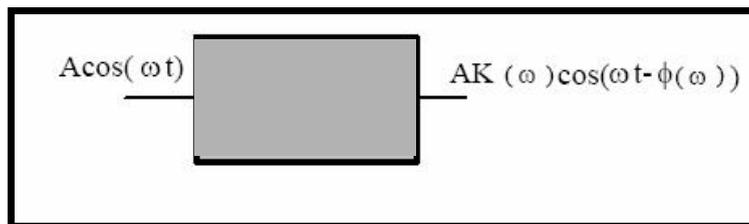


Figure 13 : Relevé de la fonction de transfert d'un système linéaire.

Cette méthode est applicable dans la mesure où le rapport signal sur bruit en sortie est suffisamment élevé pour permettre une mesure facile de $K(\omega)$ et $\phi(\omega)$. Pour la détection synchrone, quand le rapport signal sur bruit est faible, l'idée de base consiste à ramener la quantité à mesurer à la fréquence zéro, là où rien ne limite la réalisation de filtre à bande passante équivalente de bruit étroite. Pour ramener l'information contenue à la fréquence f vers la fréquence zéro, il suffit de multiplier le signal par $\cos(\omega t)$ comme le montre la *figure 15*. Le mot synchrone vient du fait que l'on "remultiplie" par un signal de même fréquence que l'excitation et surtout de même phase ou de phase connue.

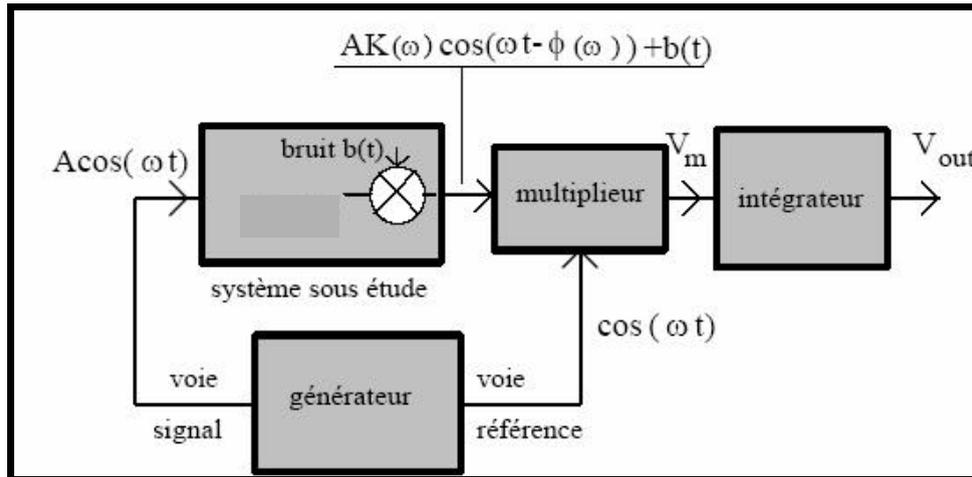


Figure 14 : Schéma de principe d'un détecteur synchrone idéal.

En sortie du multiplieur et de l'intégrateur supposé parfait les signaux V_m et V_{out} s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned}
 V_m(t) &= [A K(\omega) \cos(\omega t - f(\omega)) + b(t)] \cos(\omega t) \\
 V_{out}(t) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T V_m(t) dt
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

Si le bruit $b(t)$ est à valeur moyenne nulle, le signal V_{out} devient :

$$\begin{aligned}
 V_{out} \rightarrow V_{out1} &= \frac{A K(\omega)}{2} \cos(f(\omega)) + \frac{A K(\omega)}{2} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \cos(2\omega t - f(\omega)) dt \\
 &= \frac{A K(\omega)}{2} \cos(f(\omega))
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

A priori la détection synchrone permet donc d'extraire un signal de fréquence connue noyé dans le bruit, le rapport signal/bruit ainsi obtenu étant alors beaucoup plus intéressant que celui obtenu par simple filtrage, le bruit généré par le détecteur étant transféré vers une gamme de fréquences beaucoup moins bruyante.

Sur les spectromètres millimétriques de Lille, nous utilisons donc une détection synchrone. La modulation du signal est appliquée au synthétiseur 10 MHz. La fréquence de modulation (FM) est de 5 kHz et la profondeur de modulation (PM) de l'ordre de quelques centaines de

millivolts. La détection synchrone peut être effectuée à plusieurs harmoniques et nous utilisons l'harmonique 2 qui nous donne donc des profils de raies en dérivée seconde de gaussienne. Pour mieux illustrer cela, reprenons le signal issu du bolomètre $F(\mathbf{n})$ d'une raie d'absorption à la fréquence \mathbf{n} .

Si le signal est modulé, il s'écrit en fait :

$$F(\mathbf{n} + PM \cos(FMt)) \quad (23)$$

Cette modulation étant faible, on peut faire un développement limité, ce qui nous donne :

$$F(\mathbf{n} + PM \cos(FMt)) = F(\mathbf{n}) + PM \cos(FMt) \frac{dF(\mathbf{n})}{d\mathbf{n}} + \frac{(PM \cos(FMt))^2}{2} \frac{d^2 F(\mathbf{n})}{d\mathbf{n}^2} + \dots \quad (24)$$

La détection va multiplier ce signal par $\cos(h \times FMt)$ et moyenner le signal. h est l'harmonique de la détection synchrone. Si on utilise $h = 2$, il ne reste que la dérivée seconde de $F(\mathbf{n})$ en sortie de la détection synchrone. Les raies ont donc une forme de dérivée seconde de gaussienne. L'intérêt est de diminuer le bruit en $1/f$. L'acquisition des données est assurée à l'aide d'un programme développé au laboratoire par Lucien Constantin. Ce logiciel gère les communications avec les synthétiseurs et la détection synchrone, via l'interface GPIB et la carte digitale d'acquisition.

Nous venons donc de voir les différents spectromètres que j'ai découverts et utilisés durant mon doctorat. Je vais maintenant enchaîner sur les études des molécules d'intérêt astrophysique.

Références :

- ¹ : J. C. McGurk, T. G. Schmalz, W. H. Flygare, *Adv. Chem. Phys.*, **25**, 1 (1974).
- ² : H. Dreizler, *Mol. Phys.*, **59**,1 (1986).
- ³ : G. Bestmann, H. Dreizler, H. Mäder, U. Andresen, *Z. Naturforsch.*, **35a**, 392 (1980).
- ⁴ : G. Bestmann, H. Dreizler, E. Fliege, W. Stahl, *J. Molec. Struct.*, **97**, 215 (1983).
- ⁵ : W. Stahl, G. Bestmann, H. Dreizler, U. Andresen, R. Schwarz, *Rev. Sci. Instrum.*, **56**, 1759 (1985).
- ⁶ : V. Meyer, W. Jäger, R. Schwarz and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.*, **46a**, 445 (1991).
- ⁷ : K. B. McAfee Jr., R. H. Hughes, E. Bright Wilson Jr., *Rev. Sci. Instrum.*, **20**, 821 (1949).
- ⁸ : E. Dakin, J. Coles, *Phys. Rev.*, **70**, 560 (1946).
- ⁹ : "Microwave Spectroscopy", C. H. Townes & A. L. Schawlow, Dover Publications, New-York, 1975.

Chapitre 2 :

Les molécules d'intérêts
astrophysique et/ou
atmosphérique.

1. L'éthylène : H₂C=CH₂.

L'éthylène est employé principalement comme intermédiaire dans la fabrication d'autres produits, particulièrement plastiques. Il peut être polymérisé pour produire le polyéthylène, plastique le plus répandu au monde. Dans l'agriculture, c'est une hormone employée pour accélérer la maturité des fruits et des fleurs¹.

Du point de vue astrophysique, l'éthylène est un petit hydrocarbure. Il est présent en quantités importantes dans différents milieux comme les atmosphères planétaires et cométaires ainsi que dans les enveloppes circumstellaires des étoiles carbonées. Il a été découvert dans les atmosphères de Saturne², Jupiter³ et Titan^{4, 5, 6} ainsi que les nuages interstellaires IRC+10216⁷ et CRL618⁸. Il est photodissocié par le rayonnement VUV galactique ambiant et les radicaux formés jouent un rôle primordial dans la chimie complexe du carbone interstellaire.

L'éthylène est une molécule plane de symétrie D_{2h} ne possédant pas de spectre de rotation pure car elle n'a pas de moment dipolaire permanent. Le tableau suivant présente les différentes vibrations de l'éthylène.

Symétrie	N°	Infrarouge	Raman
Ag	1	inactive	3026.4
Ag	2	inactive	1622.6
Ag	3	inactive	1342.2
Au	4	inactive	inactive
B1g	5	inactive	3102.5
B1g	6	inactive	1236
B1u	7	949.3	inactive
B2g	8	inactive	943
B2u	9	3105.5	inactive
B2u	10	826	inactive
B3u	11	2988.66	inactive
B3u	12	1443.5	inactive

Ref. : Shimanouchi. T,

Tables of molecular vibrational frequencies consolidated Volume 1, National bureau of Standards, 1972, 1-160.

Tableau 4 : Modes de vibration de l'éthylène.

Notre étude s'est concentrée sur les états $\nu_7=1$ et $\nu_8=1$. Avant de vous montrer le but de notre travail, je vais présenter les différentes études menées sur ces deux états.

La bande ν_7 est en interaction de Coriolis avec ν_{10} et avec ν_4 et cette triade a été étudiée en 1997 avec le spectromètre sub-Doppler à bandes latérales de Lille entre 900 et 1100 cm^{-1} . Sur la base de données précises (la précision sur la mesure des fréquences était comprise entre 10 et 60 kHz), une analyse globale de l'état fondamental et des états ν_7 , ν_{10} et ν_4 a été menée en tenant compte des interactions de Coriolis jusqu'à l'ordre trois⁹. Je décrirai plus en détail ce principe d'analyse, ainsi que le modèle utilisé dans notre étude dans les paragraphes suivants.

Cette précédente étude a donc permis d'obtenir les paramètres de l'état fondamental et des trois niveaux de vibration cités jusqu'aux paramètres sextiques de distorsion centrifuge. De plus l'ensemble des trois niveaux est en très faible interaction de Coriolis avec l'état $\nu_{12}=1$. Cette bande a été mesurée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier¹⁰ entre 1380 et 1500 cm^{-1} et peut être analysée en négligeant ces interactions.

D'autre part, la bande ν_8 est inactive en infrarouge. En spectroscopie à haute résolution Raman ν_3 a été étudiée en tenant compte des interactions de Coriolis avec les états ν_8 ¹¹. De plus, l'étude menée sur la bande $\nu_7+\nu_8$ et la bande chaude de ν_7 , $\nu_7+\nu_8 \leftarrow \nu_8$ a permis d'obtenir par différence de fréquences la pseudo transition de l'état ν_8 vers le fondamental. L'incertitude sur les données est là de 0.001 cm^{-1} (30 MHz). Les paramètres de l'état ν_8 sont donc mal connus et cela peut se comprendre du fait de son inactivité en infrarouge.

Cependant la proximité de l'état $\nu_7=1$ et $\nu_8=1$ (ils sont séparés de 8.9 cm^{-1}) fait que les transitions permises entre ses deux états tombent dans les domaines micro-ondes et millimétriques et elles sont donc mesurables avec la précision micro-onde. Ce genre de mesure a déjà été effectué par Lafferty¹² sur les bandes ν_4 et ν_5 de D-C \equiv C-D et a été plus tard appliqué à plusieurs molécules : H-C \equiv C-C \equiv C-H¹³ et C₃¹⁴ (transition de l'état fondamental vers un état excité). Cette méthode permet donc d'obtenir des paramètres très précis et surtout permet de détecter ces molécules non polaires par radioastronomie.

1.1. L'analyse et le modèle.

Dans cette partie, je vais aborder le modèle utilisé pour l'analyse de ce problème. Cela va me conduire à rappeler plusieurs aspects de la théorie des hamiltoniens de rotation-vibration. Effectivement, l'étude d'une molécule de N atomes se réduit classiquement en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer¹⁵. Le problème se ramène à l'étude des mouvements de rotation et de vibration des noyaux.

1.1.1. De l'énergie classique à l'hamiltonien quantique de rotation-vibration.

L'hamiltonien moléculaire H_{rv} , donnant les énergies rovibrationnelles E_{rv} par la résolution de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(H_{rv} - E_{rv})\psi_{rv} = 0 \text{ (où } \psi_{rv} \text{ sont les fonctions d'onde rovibrationnelles)}$$

peut s'écrire : $H_{rv} = T_N + V_N$ (où T_N est l'énergie cinétique des noyaux et V_N l'énergie potentielle)

Dans l'étude de ce problème, on définit un système d'axes mobiles ($G ; x, y, z$) où G est le centre de masse de la molécule. Sur les $3N$ coordonnées des N noyaux, 3 concernent la translation, 3 la rotation et il reste $3N-6$ coordonnées pour la vibration. L'utilisation d'axes mobiles permet de séparer la vibration et la rotation, bien que par la suite il restera toujours des termes d'interaction. L'étude de la vibration des noyaux s'aborde en considérant leurs mouvements petits par rapport aux distances entre atomes. En définissant $3N-6$ coordonnées normales q_i au lieu des $3N$ coordonnées cartésiennes, par changement de variable, l'hamiltonien total de vibration peut s'écrire :

$$H_v = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{p_i^2}{\hbar} + V(q_i) \text{ (où } p_i \text{ est le moment conjugué de } q_i : p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \text{)} \quad (25)$$

w_i représente la pulsation de la vibration i . Le premier terme est l'énergie cinétique de vibration et le second l'énergie potentielle. Le terme $V(q_i)$ est développable en série de Mac-Laurin tel que :

$$V(q_i) = V^0 + V^1 + V^2 + \dots \quad (26)$$

avec

- $V^0 = \frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} w_i^2 q_i^2$ terme harmonique résultant d'un développement à l'ordre zéro.

- V^1, V^2, \dots représentant l'anharmonicité du potentiel.

Il ressort que le problème de vibration revient à étudier $3N-6$ oscillateurs harmoniques H_v couplés par des termes d'anharmonicité V_{anh} :

$$H_v = \sum_{i=1}^{N-6} H_{v_i} + V_{anh} \text{ où } H_{v_i} = \frac{\hbar}{2} \left(w_i \left(\frac{p_i^2}{\hbar^2} + q_i^2 \right) \right) \text{ et } V_{anh} = V^1 + V^2 + \dots \quad (27)$$

Pour la rotation, il faut repartir du trièdre $(G ; x, y, z)$ mobile, qui permet de considérer les mouvements d'ensemble lents par rapport aux mouvements internes des noyaux. Pour le choisir, plusieurs choix sont possibles et les plus connus sont ceux définis par Eckart¹⁶, Flügge et Weiginy¹⁷ et Hougen¹⁸. Dans les conditions de définitions d'Eckart, cela aboutit à la forme suivante de l'hamiltonien de rotation :

$$H_r = \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\vec{P} - \vec{P}_I)_a \cdot (\vec{\mu})_{ab} \cdot (\vec{P} - \vec{P}_I)_b \text{ avec } a, b = x, y, z \quad (28)$$

\vec{P} représente le vecteur moment cinétique total de la molécule. \vec{P}_I est le vecteur résultant des moments cinétiques internes par rapport au trièdre $(G ; x, y, z)$. Il dépend des coordonnées normales et peut s'écrire :

$$\vec{P}_I = \sum_{ij}^{N-6} \vec{x}_{ij} \left(\frac{?_j}{?_i} \right)^{\frac{1}{2}} q_i p_j \quad (29)$$

où la composante x_{ij}^a de \vec{x}_{ij} est appelée coefficient de couplage de Coriolis. On remarque donc que les mouvements de rotation ne peuvent pas être découplés des mouvements de vibration.

$\vec{\mu}$ est le tenseur symétrique inverse de tenseur instantané \vec{I} tel que $\vec{I} \cdot \vec{\mu} = 1$. $\vec{\mu}$ est développable en série par rapport aux coordonnées normales de vibrations :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_1 + \dots = \vec{\mu}_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \dots \quad (30)$$

L'hamiltonien de rotation-vibration s'écrit alors :

$$H_{rv} = \frac{1}{2} (\vec{P} \cdot \vec{P}_I) \cdot (\vec{\mu}) \cdot (\vec{P} \cdot \vec{P}_I) + \frac{\hbar}{2} \sum_i ?_i \left(\frac{p_i^2}{\hbar^2} + q_i^2 \right) + V_{anh} \quad (31)$$

1.1.2. Développement en série de l'hamiltonien.

D'une manière générale, la résolution rigoureuse de l'équation aux valeurs propres de l'énergie de rotation-vibration est impossible. On est contraint de rechercher des solutions approximatives et la plus habituelle des solutions consiste en la méthode des perturbations.

On développe H_{rv} en série de perturbations :

$$H_{rv} = H_0 + H_1 + H_2 + \dots \text{ avec } H_2 \ll H_1 \ll H_0 \quad (32)$$

$$H_0 = H_0^v + H_0^r \quad \text{avec} \quad H_0^r = \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu} \cdot \vec{P} \quad (33) \text{ énergie de rotation d'un rotateur rigide.}$$

et $H_0^v = \frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{p_i^2}{\hbar^2} + q_i^2 \right)$ énergie de 3N-6 oscillateurs harmoniques indépendants.

et $H_{pert} = H_1 + H_2 + \dots = H_{rv} - H_0$

et grâce à l'expression de $\vec{\mu}$ et de V_{anh} on obtient :

$$H_1 = -\frac{1}{2}(\vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_l + \vec{P}_l \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}) + \frac{1}{2}(\vec{P} \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P}) + V^1 \quad (34)$$

$$H_2 = -\frac{1}{2}(\vec{P} \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P}_l + \vec{P}_l \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P}) + \frac{1}{2}(\vec{P} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P}) + \frac{1}{2}(\vec{P}_l \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_l) + V^2$$

C'est cette forme développée que l'on appelle l'hamiltonien de départ non transformé.

1.1.3. Transformation de réduction du hamiltonien de rotation-vibration d'un rotateur asymétrique.

Dans la méthode des perturbations stationnaires, la matrice du hamiltonien H_{rv} n'est généralement pas diagonale dans la base des vecteurs propres du problème simplifié du hamiltonien H_0 . Dans la mesure où les éléments non diagonaux peuvent être considérés comme petits, la matrice H_{rv} peut être diagonalisée par approximations successives. C'est ce que permet la transformation de contact de Van Vleck¹⁹. Après un rappel rapide de la solution du problème de la détermination des valeurs propres et vecteurs propres de la matrice H_0 , je rappellerai brièvement le principe des transformations de contact qui aboutissent à l'hamiltonien réduit de Watson en absence de résonance.

H_0 se décompose en la somme d'un hamiltonien de rotation H_0^{rot} du rotateur rigide et de vibration H_0^{vib} de 3N-6 oscillateurs harmoniques. Un état propre de H_0 est donc le produit d'un état propre de H_0^{vib} et d'un état propre de H_0^{rot} , soit :

$$\begin{aligned}
|v_1 \dots v_i \dots v_{3N-6}, J, K_{-1}, K_{+1}\rangle_0 &= |v_1 \dots v_i \dots v_{3N-6}\rangle_0 \otimes |J, K_{-1}, K_{+1}\rangle_0 \\
H_0^{vib} |v_1 \dots v_i \dots v_{3N-6}\rangle_0 &= E_0^{vib} |v_1 \dots v_i \dots v_{3N-6}\rangle_0 \quad \text{avec} \quad E_0^{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6} \nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (35) \\
H_0^{rot} |J, K_{-1}, K_{+1}\rangle_0 &= E_0^{rot} |J, K_{-1}, K_{+1}\rangle_0
\end{aligned}$$

E_0^{rot} ne peut pas s'écrire de façon explicite du fait qu'elle résulte d'une diagonalisation de H_0^{rot} dans la base $|J, K\rangle$ des états propres de P^2 et P_z . Une notation traditionnelle consiste à utiliser A, B, C ($A = B = C$), qui sont les constantes de rotation. Ce choix définit les axes principaux d'inertie a, b, c . K_a et K_c associés aux projections de P sur l'axe a de moindre inertie et c de plus grande inertie ne sont pas de bons nombres quantiques mais ils le deviennent dans la limite des rotateurs symétriques K_{-1} ($B=C$) et K_{+1} ($A=B$). Dans ces conditions, J, K_{-1}, K_{+1} détermine un état propre de H_0^{rot} .

Voyons maintenant la transformation de Van Vleck dit vibrationnelle. Tout d'abord, on écrit l'hamiltonien H_{rv} de l'expression développée en ordonnant les termes suivant leur ordre de grandeur.

$$H_{rv} = H_0 + \nu H_1 + \nu^2 H_2 + \dots \quad (36)$$

Puis on applique la transformation suivante : $H' = e^{iS} H e^{-iS} = H'_0 + \nu H'_1 + \nu^2 H'_2 + \dots$

Le choix de l'opérateur S doit être tel que $H_0 = H'_0$ et l'hamiltonien H'_1 doit être bloc diagonal dans l'état de vibration considéré. En utilisant la méthode utilisée par Nielsen, on obtient en choisissant la transformation $T = e^{\pm i \nu S}$:

$$\begin{aligned}
H^{(1)} &= H_0^{(1)} + \nu H_1^{(1)} + \nu^2 H_2^{(1)} + \dots \\
\text{avec} \quad H_0^{(1)} &= H_0 \quad , \quad H_1^{(1)} = H_1 + i[S, H_0] \quad , \quad H_2^{(1)} = H_2 + i[S, H_1] - \frac{1}{2}[S, [S, H_0]] \quad (37) \\
\text{avec} \quad [S, H_n] &= S H_n - H_n S
\end{aligned}$$

Les fonctions S sont choisies telles que $i[SH_0 - H_0S] = -H_1$. En conséquence, après une transformation vibrationnelle, la matrice est factorisée au premier ordre mais ne l'est pas aux ordres suivants. En conclusion, on peut écrire ce qu'il reste sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle v_i | H_0^{(1)} + H_2^{(1)} | v_i \rangle = & A(v_i)P_z^2 + B(v_i)P_x^2 + C(v_i)P_y^2 \\ & + \sum_{a,\beta,\gamma,d=x,y,z} t_{a\beta\gamma d}(v_i) P_a P_\beta P_\gamma P_d + E(v_i) \end{aligned} \quad (38)$$

correspondant à une représentation particulière ($a=z$, $b=x$, $c=y$). Les constantes de rotation effectives $A(v_i)$ diffèrent d'un état de vibration à l'autre et se mettent sous la forme :

$$A(v_i) = A_e - \sum_i a_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (39)$$

et les constantes $t_{abcd}(v_i)$ sont appelées constantes de distorsion centrifuge. $E(v_i)$ est un terme purement vibrationnel ne contribuant qu'à la détermination du centre de bande de la vibration v_i . Dans l'expression précédente de l'hamiltonien, ne nous intéressons maintenant qu'à la partie rotationnelle. En utilisant les règles de commutation des opérateurs P_a , $[P_x, P_y] = P_x P_y - P_y P_x = -i\hbar P_z$, on obtient : $H^{rot(1)} = H_0^{rot(1)} + H_2^{rot(1)}$ avec :

$$\begin{aligned} H_0^{rot(1)} = & \left(A(v_i) + 3t_{xyxy} - 2t_{yzyz} - 2t_{zxzx} \right) P_z^2 \\ & + \left(B(v_i) + 3t_{yzyz} - 2t_{zxzx} - 2t_{xyxy} \right) P_x^2 \\ & + \left(C(v_i) + 3t_{zxzx} - 2t_{xyxy} - 2t_{yzyz} \right) P_y^2 \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} H_2^{rot(1)} = & t_{xxxx} P_x^4 + t_{yyyy} P_y^4 + t_{zzzz} P_z^4 + (t_{xxyy} + 2t_{xyxy}) (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2) \\ & + (t_{yyzz} + 2t_{yzyz}) (P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_y^2) + (t_{zzxx} + 2t_{zxzx}) (P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_z^2) \end{aligned}$$

Cet hamiltonien peut se présenter sous une forme plus standard dite de Kivelson et Wilson. Dans cette forme, tous les termes contenant les mêmes puissances des composantes de P sont regroupés en un seul terme et l'hamiltonien s'écrit alors :

$$H^{v_i, v_i} = \sum_{p,q,r=0}^{\infty} h_{pqr}^{v_i} (P_x^p P_y^q P_z^r + P_z^r P_y^q P_x^p) \quad (41)$$

Si le calcul des valeurs propres de $H^{rot(1)}$, en supposant les paramètres h_{pqr} connus ne pose pas de problème, il en va autrement du problème inverse. Il se pose alors la question de savoir quelles sont les constantes ou combinaisons de constantes qui peuvent être déterminées à partir de l'expérience. C'est J.K.G. Watson^{20, 21, 22, 23} qui a développé une théorie générale de la distorsion centrifuge dont je me contenterai de rappeler les principes. L'hamiltonien de départ est choisi de la manière précédente et Watson a utilisé une transformation unitaire :

$$U = e^{iS} = e^{iS_1} \cdot e^{iS_3} \cdot e^{iS_5} \quad \text{avec} \quad S_{2m-1}^{(v_i)} = \sum_{\substack{a \quad ? \\ a+\beta+\gamma=2m-1}} s_{a\beta\gamma}^{(v_i)} (P_x^a P_y^\beta P_z^\gamma + P_z^\gamma P_y^\beta P_x^a) \quad (43)$$

L'hamiltonien ainsi transformé se présente sous la forme :

$$H^{(?, ?)} = U^{-1} H^{?, ?} U = \sum_{p+q+r \text{ pair}} h_{pqr}^{(?, ?)} (P_x^p P_y^q P_z^r + P_z^r P_y^q P_x^p) \quad (44)$$

Parmi tous les coefficients $h_{pqr}^{(?, ?)}$, Watson sélectionne ceux qui subissent une petite variation suite à la transformation. Leur choix n'est pas unique. Ce choix est réalisé en calculant la valeur des coefficients $s_{abg}^{(v_i)}$ pour que les éléments de matrice non nuls de l'hamiltonien transformé soient du type $\langle K | K \rangle$ et $\langle K | K \pm 2 \rangle$. C'est une forme particulière de l'hamiltonien transformé H' que Watson appelle forme réduite et que nous utiliserons. Je n'ai rappelé que les principes généraux de la théorie de Watson. Je renvoie pour cela le lecteur aux articles originaux. Cependant, je donne néanmoins l'hamiltonien pour l'état vibrationnel v_i jusqu'aux termes sextiques de distorsion centrifuge :

$$\begin{aligned}
H_{red}^{v_i, v_i} = E(v_i) + & \left[A(v_i) - \frac{1}{2}(B(v_i) + C(v_i)) \right] P_z^2 + \frac{1}{2}(B(v_i) + C(v_i)) P^2 + \frac{1}{4}(B(v_i) - C(v_i)) Z_{(0)} \\
& - ?_J(v_i) P^4 - ?_{JK}(v_i) P^2 P_z^2 - ?_K(v_i) P_z^4 - d_J(v_i) P^2 Z_{(0)} - \frac{1}{2} d_K(v_i) (P_z^2 Z_{(0)} - Z_{(0)} P_z^2) \\
& + H_J(v_i) P^6 + H_{JK}(v_i) P^4 P_z^2 + H_{KJ}(v_i) P^2 P_z^4 + H_K(v_i) P_z^6 \\
& + h_J(v_i) P^4 Z_{(0)} + h_{JK}(v_i) Z_{(2)} + h_{KJ}(v_i) Z_{(4)}
\end{aligned} \tag{45}$$

$$avec Z_{(i)} = (P_x^2 - P_y^2) P_z^i + P_z^i (P_x^2 - P_y^2)$$

1.2. Les résonances.

Les diverses transformations aboutissant à la forme réduite de Watson reposent au départ sur l'hypothèse de la possibilité d'un développement utilisant la méthode des perturbations stationnaires. L'énergie peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
E(v, J, K_{-1}, K_{+1}) = E^0(v, J, K_{-1}, K_{+1}) + & \langle vJK_{-1}K_{+1} | H_{rv} - H_0 | vJK_{-1}K_{+1} \rangle \\
& + \sum_{v'J'K'_{-1}K'_{+1}} \frac{\langle vJK_{-1}K_{+1} | H_{rv} - H_0 | v'J'K'_{-1}K'_{+1} \rangle}{[E^0(v) - E^0(v')]^2}
\end{aligned} \tag{46}$$

Cependant, s'il existe des termes de couplage tels que :

$$\langle vJK_{-1}K_{+1} | H_{rv} - H_0 | v'J'K'_{-1}K'_{+1} \rangle \cong E^0(v) - E^0(v') \tag{47}$$

alors les niveaux sont dit résonnants. En pratique, cette possibilité se rencontre lorsque la quantité $E^0(v) - E^0(v')$ est accidentellement faible et devient de l'ordre de éléments des opérateurs de couplage. Il y a une condition : les deux états de rotation-vibration doivent être de même symétrie. Il existe deux types de résonances, les résonances vibrationnelles et les résonances de type rotation-vibration. Les opérateurs de vibration sont ceux de V_{anh} définis précédemment et les résonances sont celles de Fermi et de Darling et Dennison. Les résonances rovibrationnelles ont lieu elles par l'intermédiaire des opérateurs de couplage mixtes de vibration et de rotation de $H_{rv} - H_0$ dont le développement est donné par H_{pert} . Les

opérateurs de ce type conduisent à ce que l'on appelle l'interaction de Coriolis. Il est intéressant de comprendre en quoi consiste une résonance de Coriolis. Pour illustrer cela, je prendrais une molécule triatomique de symétrie C_{2v} possédant donc trois modes de vibration Q_1, Q_2, Q_3 .

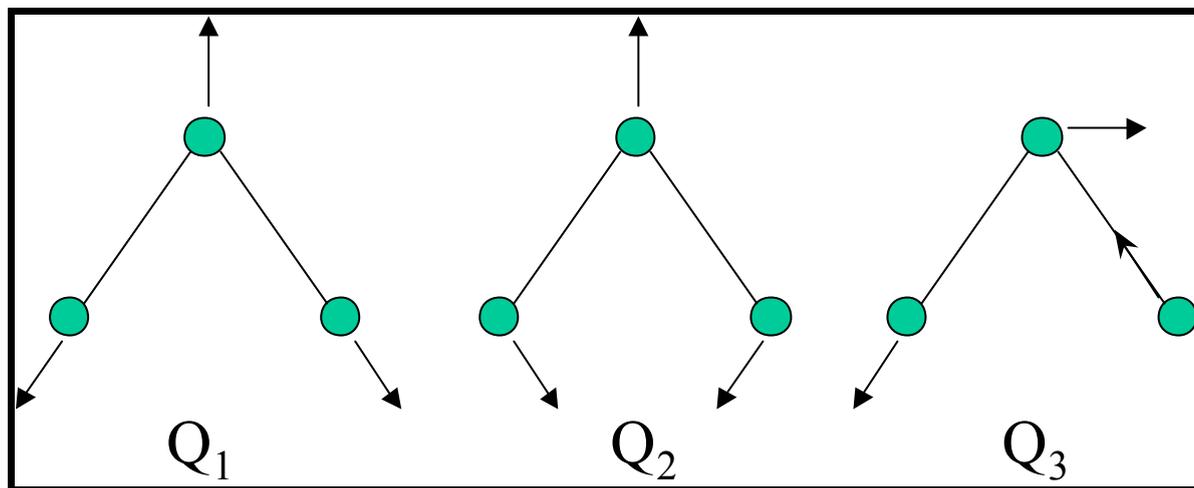


Figure 15 : Modes de vibration d'une molécule triatomique de symétrie C_{2v} .

La rotation de la molécule autour de son axe perpendiculaire au plan moléculaire crée une force de Coriolis qui agit sur chaque mode de vibration. La force qui agit sur Q_3 tend à exciter le mode Q_2 avec la fréquence ω_3 du mode Q_3 . Il suffit alors que la fréquence ω_2 soit proche de ω_3 pour qu'une résonance apparaisse. Pour résonner, les deux modes de vibration doivent être de symétrie différentes, ce qui implique selon la condition de résonance que les niveaux de rotation soient eux aussi de symétrie différente. Une conséquence de cette règle permet de préciser que les deux états vibrationnels couplés doivent être excités par un nombre de quanta différents d'une vibration à l'autre d'un nombre impair. En pratique les éléments de couplage sont de la forme $\langle v_i = n | H_{rv} - H_0 | v_j = n \pm 1 \rangle$.

Cela va entraîner une modification dans le traitement de l'hamiltonien. On part toujours de la formule donnée par l'équation (32) mais dans son développement, il faudra prendre garde d'isoler les termes de couplage qui ne peuvent plus être considérés comme négligeables.

Il faut donc imaginer de nouvelles transformations de contact. Celles-ci, dite modifiées ont été envisagées par Herman, Schaffer²⁴, Nielsen²⁵ et détaillées par L.E. Snyder²⁶. Le principe est le suivant. L'existence d'éléments de matrice ne pouvant plus être considérés comme petits nécessite en quelque sort d'isoler l'ensemble de deux vibrations résonnantes ν_1 et ν_2 . La matrice relative à ce bloc de résonance s'écrit :

$$\begin{pmatrix} H_{11}^{kw} & H_{12}^{(1)} \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{kw} \end{pmatrix} \quad (48)$$

Chacun des H_{ii}^{kw} consiste en l'hamiltonien de Kivelson et Wilson. Les H_{ij} quant à eux sont représentés par les opérateurs de couplage :

$$H_{ij} = \langle \nu_i | H_1^{(1)} + H_2^{(1)} | \nu_j \rangle \quad (49)$$

La transformation de réduction rotationnelle proposée par J. K. G. Watson est toujours utilisable sur le bloc de résonance. Et on obtient alors toujours une matrice relative au bloc de résonance de la forme :

$$\begin{pmatrix} H_{11}^w & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}^w \end{pmatrix} \quad (50)$$

Chacun des H_{ii}^w consiste en un rotateur déformable de Watson défini dans la partie précédente, développé jusqu'aux termes sextiques de distorsion centrifuge. Les termes H_{ij} sont eux appelées les hamiltoniens d'interaction de Coriolis développés jusqu'aux termes de résonances du troisième ordre. Pour les trois types d'interaction de Coriolis, il s'écrit selon les notations de Willemot^{27, 28} :

$$\begin{aligned} H_{ij}^g = & i t_{ij}^{g'} J_g + t_{ij}^{g'g''} (J_{g'} J_{g''} + J_{g''} J_{g'}) + t_{ij}^{g'g''g'''} (J_{g'}^3 J_{g''} + J_{g''} J_{g'}^3) \\ & + t_{ij}^{g'g''g'''} (J_{g'} J_{g''}^3 + J_{g''}^3 J_{g'}) + t_{ij}^{gg'g''} (J_g^2 J_{g'} J_{g''} + J_{g'} J_{g''} J_g^2) \end{aligned} \quad (51)$$

avec $g, g', g'' = a, b, c$

Nous venons de voir donc les différentes théories qui permettent d'arriver au modèle que l'on va utiliser afin de traiter le cas de l'éthylène. Dans la partie suivante, on va donc appliquer ce modèle aux états concernés ν_7 et ν_8 de l'éthylène.

1.3. L'analyse globale de l'éthylène.

La figure suivante présente donc les différentes interactions qui concernent les états ν_7 et ν_8 , qui ont été présentés dans la première partie de l'éthylène.

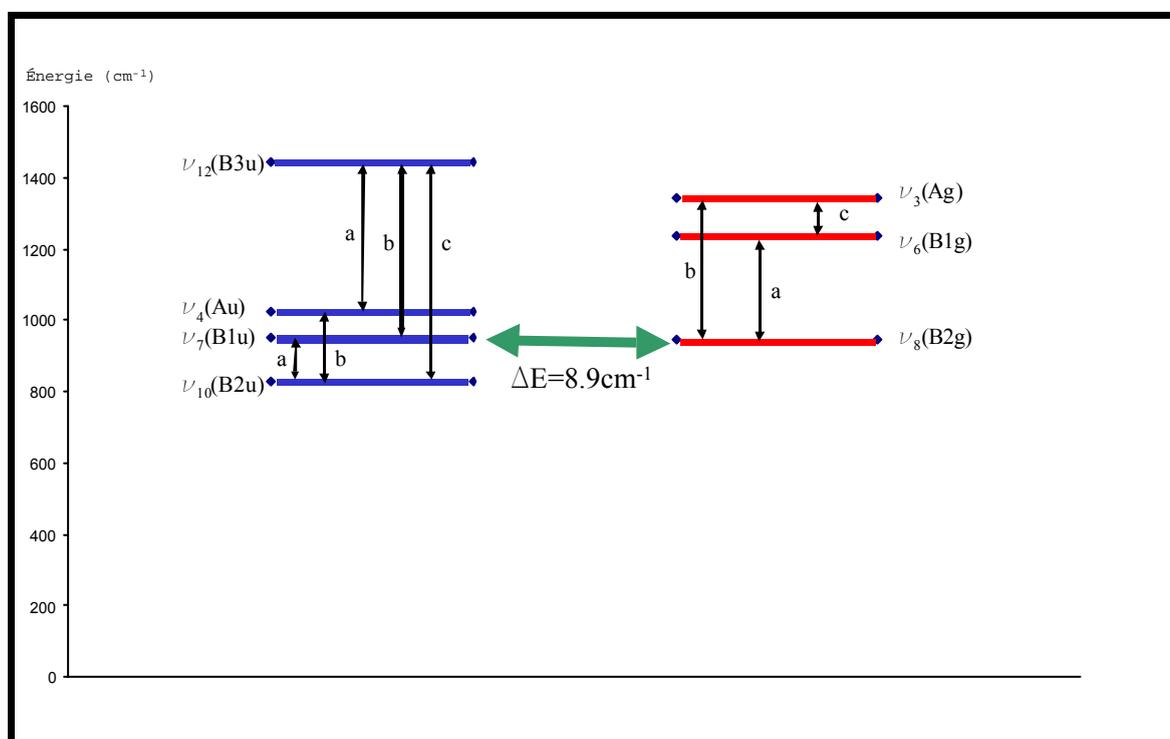


Figure 16 : Niveaux de vibration de l'éthylène autour de 1000 cm^{-1} .

Les deux matrices relatives à ces résonances sont :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{n}_{10} & \mathbf{n}_7 & \mathbf{n}_4 & \mathbf{n}_{12} \\ \mathbf{H}_{10,10}^w & \mathbf{H}_{10,7}^a & \mathbf{H}_{10,4}^b & \mathbf{H}_{10,12}^c \\ & \mathbf{H}_{7,7}^w & & \mathbf{H}_{7,12}^b \\ & & \mathbf{H}_{4,4}^w & \mathbf{H}_{4,12}^a \\ & & & \mathbf{H}_{12,12}^w \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \nu_8 & \nu_6 & \nu_3 \\ \mathbf{H}_{8,8}^w & \mathbf{H}_{8,6}^a & \mathbf{H}_{8,3}^b \\ & \mathbf{H}_{6,6}^w & \mathbf{H}_{6,3}^c \\ & & \mathbf{H}_{3,3}^w \end{pmatrix} \quad (52)$$

Le programme de moindres-carrés du professeur André Fayt de l'université catholique de Louvain permet ensuite l'analyse simultanée de ces deux matrices. Dans l'analyse globale, des données de différentes origines sont utilisées. D'une part les nouvelles transitions entre les états vibrationnels $\nu_7=1$ et $\nu_8=1$ mesurées durant mon travail ont été identifiées jusqu'à $J=21$ et $K_a=8$. Le spectre synthétique est d'ailleurs présenté sur le schéma suivant.

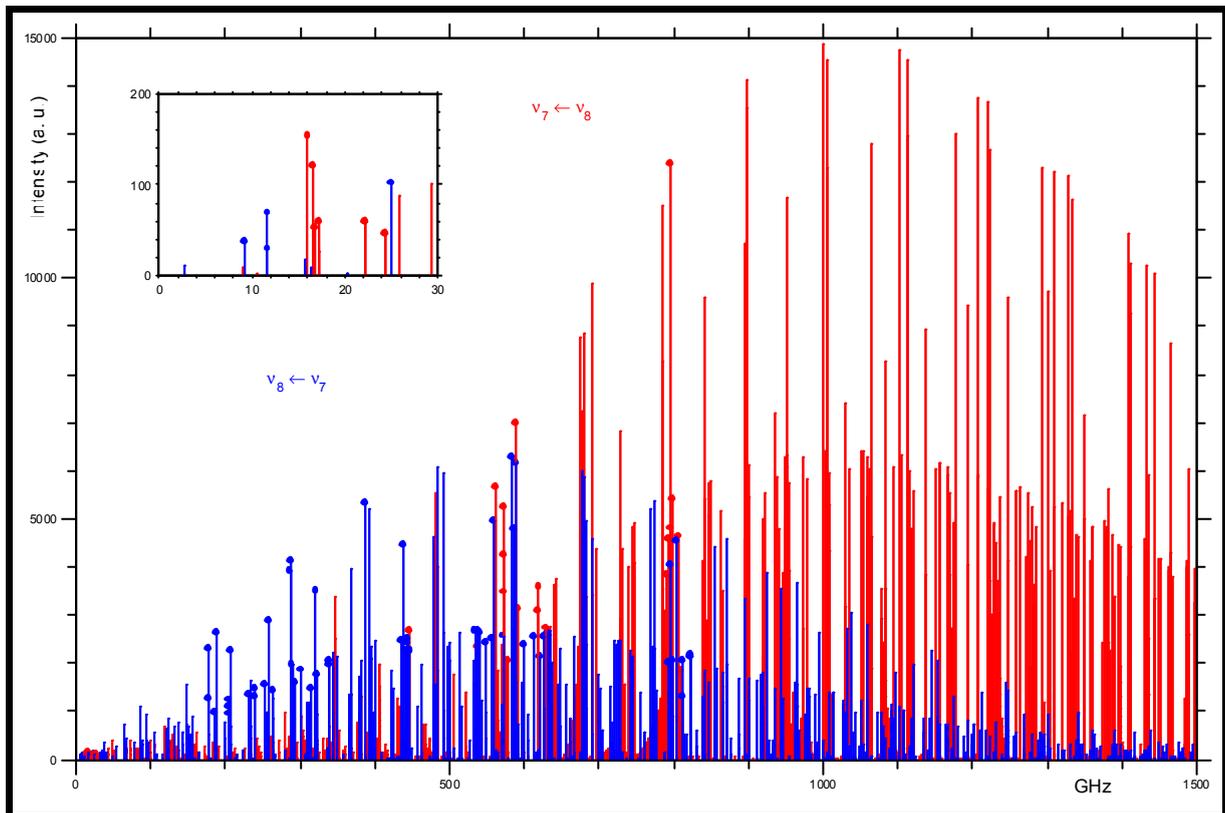


Figure 17 : Spectre synthétique des transitions entre les niveaux $\nu_7=1$ et $\nu_8=1$.

Les raies cerclées représentent les raies mesurées expérimentalement. Les mesures ont commencé à Lille. Les raies étant assez peu intenses, l'identification a été laborieuse et il

fallait enregistrer avec et sans gaz pour être sûr d'avoir affaire à l'éthylène. Le spectre suivant représente une raie mesurée à 588 GHz (sans chauffage, avec une pression de 30 mtorr).

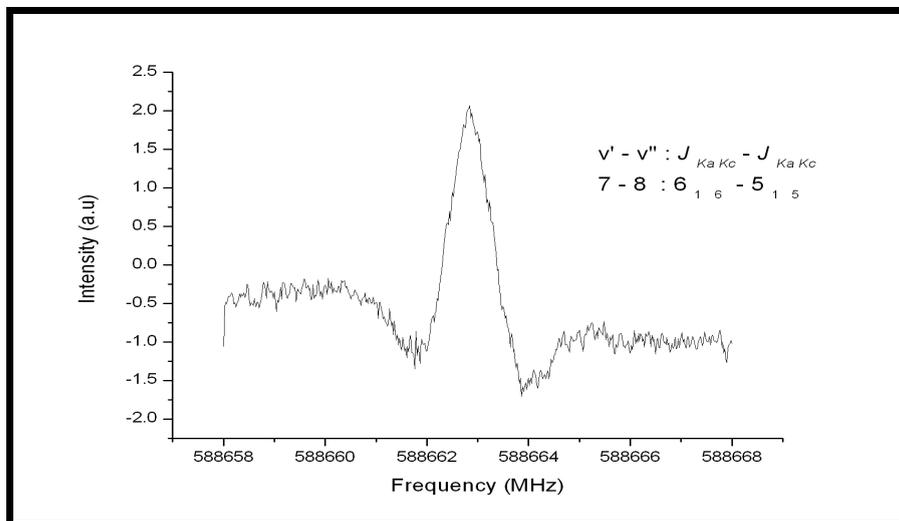


Figure 18 : Raie de l'éthylène mesurée à T° ambiante (Lille).

On peut remarquer le bruit présent (malgré un nombre d'acquisitions de l'ordre de 8) afin de se rendre compte de la faible intensité des raies. Ensuite, nous avons effectué une série de mesures sur Kiel avec le spectromètre à transformée de Fourier micro-ondes. La sensibilité de la technique utilisée a permis d'obtenir de bons résultats, comme le montre la raie suivante (sans chauffage avec une pression de 0.3 Pa) :

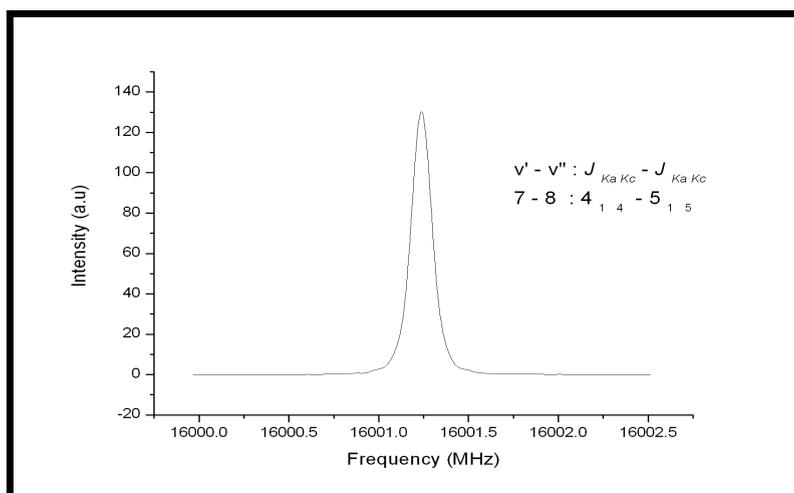


Figure 19 : Raie de l'éthylène en transformée de Fourier (Kiel).

Les raies de Lille ayant déjà subi une première analyse, l'identification fut plus facile. Enfin, j'ai réalisé une série de mesures à Cologne vers 800 GHz avec un carcinotron. Les mesures ont nécessité un chauffage de la cellule, les raies étant trop faibles et trop proches du bruit à température ambiante.

Pour les bandes ν_4 , ν_7 et ν_{10} , 5500 raies issues des spectres mesurés par transformée de Fourier ou avec des diodes Laser ont été introduites dans l'analyse avec la précision expérimentale, qui est de $2.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Environ 200 raies mesurées à l'aide du spectromètre sub-Doppler à bandes latérales de Lille avec une précision de $5.10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ont aussi été utilisées.

La bande $\nu_8=1$ (10^{-3} cm^{-1}) a été obtenue par l'analyse de la combinaison entre la bande $\nu_7+\nu_8$ et la bande chaude $\nu_7+\nu_8\leftarrow\nu_8$. 300 raies de la bande ν_3 ont été prises d'un travail en spectroscopie Raman. Leur précision est de $6.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Pour l'état $\nu_{12}=1$ qui est assez éloigné des autres, l'interaction de Coriolis est assez faible. Pour cette raison, les constantes rotationnelles ainsi que le centre de bande ont été fixé aux valeurs de Tan & al. L'état $\nu_6=1$ ne présente lui aucune mesure expérimentale. L'ensemble des transitions est résumé dans le tableau suivant.

Infrarouge						
Band	N^a	J_{\max}	K_a max	précision (cm^{-1})	Région spectrale (cm^{-1})	
ν_{10}	980	39	16	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	800-1076	
ν_7	3939	41	18	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	800-1092	
	201	34	11	$6.7 \cdot 10^{-7}$	924-1080	
	13	39	7	$5 \cdot 10^{-6} - 15 \cdot 10^{-6}$	938-1049	
ν_4	559	36	11	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	825 – 1091	
ν_8	476	27	11	$5 \cdot 10^{-4}$	b	
ν_3	303	30	14	$4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	1343 - 1347	
Micro-ondes, millimétrique, submillimétrique						
Bande	N^a	J_{\max}	K_a max	précision (kHz)	Région spectrale (GHz)	Ref. ^c
$\nu_7-\nu_8$	13	11	7	1	8-26	Kiel
$\nu_7-\nu_8$	57	18	6	50	170-631	Lille
$\nu_7-\nu_8$	17	22	8	100	790-824	Köln
^a Nombres de raies. ^b analyse de la combinaison entre la bande $\nu_7+\nu_8$ et la bande chaude $\nu_7+\nu_8 \leftarrow \nu_8$ ^c Ce travail.						

Tableau 5 : Ensemble des raies de l'analyse globale.

Les trois tableaux suivants présentent les paramètres obtenus à la suite de l'analyse globale de tous ces états ainsi que de l'état fondamental ²⁹. Les paramètres des états ν_4 , ν_7 et ν_{10} sont proches de ceux déterminés précédemment, la plus grande variation étant de 5% pour quelques constantes sextiques. Pour l'état $\nu_3=1$, les paramètres sont mieux déterminés que

ceux obtenus par Bermejo & al, ceci du fait d'avoir tenu compte de toutes les interactions de Coriolis. Et finalement, pour la première fois des paramètres précis sont obtenus pour l'état $v_8=1$.

A	4.8646201954 (464)
B	1.0010565039 (119)
C	0.8280459778 (117)
$10^6 \cdot D_J$	1.4702286(406)
$10^6 \cdot D_{JK}$	10.2319954(3678)
$10^6 \cdot D_K$	86.486844(1953)
$10^6 \cdot d_J$	0.2816829(149)
$10^6 \cdot d_K$	10.161652(1391)
$10^9 \cdot F_J$	0.0024347 (503)
$10^9 \cdot F_{JK}$	0.194771(3364)
$10^9 \cdot F_{KJ}$	-0.45941(1185)
$10^9 \cdot F_K$	6.24752(1300)
$10^9 \cdot f_J$	0.00112776 (1669)
$10^9 \cdot f_{JK}$	0.110854(2077)
$10^9 \cdot f_K$	3.7555(1030)

Tableau 6 : Paramètres moléculaires (cm^{-1}) pour l'état fondamental.

	$\nu_4 = 1$	$\nu_7 = 1$	$\nu_{10} = 1$	$\nu_{12} = 1$	$\nu_3 = 1$	$\nu_6 = 1$	$\nu_8 = 1$
ν	1025.58928930	948.77090510	825.92643145	1442.443	1343.30841540	1225.41468850	939.86058133
s	0.00012836	0.00000020	0.00008782		0.00010019	0.09907972	0.00000030
A	4.83967600	4.86702423	4.87528514	4.8584406	4.87528759	4.91834926	4.8325397
s	0.00000412	0.00128255	0.00128312		0.00000914	0.00062814	0.00016695
B	0.99832117	1.00126775	1.00058469	1.001479	1.00067770	0.99464765	0.99679228
s	0.00003361	0.00000112	0.00003324		0.00000420	0.00035321	0.00001151
C	0.82813460	0.82945984	0.82648000	0.8264808	0.82621102	0.83087571	0.82872263
s	0.00000228	0.00000352	0.00000252		0.00001153	0.00031408	0.00001319
$10^6 \cdot D_j$	1.5524740	1.4500542	1.3808668	1.466900	1.6185911	1.4150906	1.4484634
s	0.0006886	0.0000477	0.0008151		0.0061842		0.0003975
$10^6 \cdot D_{jk}$	7.7780725	9.8059999	12.8983612	10.232137	9.5686002	10.2321	6.1288429
s	0.1121464	0.0401490	0.1074865		0.5534203		0.2804596
$10^6 \cdot D_k$	78.6925444	101.3649887	71.7715382	86.47984	90.0436189	95.9652103	79.9787366
s	0.1065278	0.1031052	0.1372011		0.5618166		0.3761387
$10^6 \cdot d_j$	0.3196895	0.2669451	0.2430640	0.281683	0.1942561	0.2816836	0.2632753
s	0.0002688	0.0000248	0.0005173		0.0033619		0.0000774
$10^6 \cdot d_k$	11.2413307	9.5645216	7.5240317	10.15900	13.6623744	10.15904	15.2095569
s	0.0856045	0.0466050	0.0723841		0.4134764		0.6345610
$10^9 \cdot F_j$	0.002518	0.001793	0.002065	0.00245	0.002483	0.00246	0.002281
s	0.000087	0.000048	0.000185		0.000222		0.000096
$10^9 \cdot F_{jk}$	0.201933	0.144922	0.221839	0.184473	0.205406	0.184473	0.220608
s	0.009719	0.003875	0.006431		0.016800		0.013255
$10^9 \cdot F_{kj}$	-0.4642090	-0.3501920	-0.4135000	-0.424319	-0.4501040	-0.424349	-0.5297050
s	0.0376770	0.0330110	0.0341100		0.0381080		0.0364150
$10^9 \cdot F_k$	6.217815	7.084123	5.464641	6.21000	6.758035	6.21	3.834720
s	0.088430	0.290859	0.292050		0.387722		0.294602
$10^9 \cdot f_j$	0.000993	0.000823	0.001168	0.001098	0.001122	0.001098	0.000984
s	0.000095	0.000018	0.000095		0.000098		0.000052
$10^9 \cdot f_{jk}$	0.100079	0.085999	0.098995	0.113844	0.111910	0.113844	0.082133
s	0.008341	0.002312	0.006904		0.009761		0.007249
$10^9 \cdot f_k$	3.944995	2.397887	3.872099	3.459264	3.508252	3.459264	2.160509
s	0.239239	0.104210	0.183440		0.327854		0.257800

s = écart-type du paramètre.

Tableau 7 : Paramètres moléculaires (cm^{-1}) pour les états excités de l'éthylène.

Paramètre	Valeur	σ	Paramètre	Valeur	σ
$x_{7,10}^a$	-4.4090873	0.0178680	$x_{7,12}^b$	-1.7314	fixée
$h_{7,10}^{bc}$	0.0000327	0.0000258	$h_{7,12}^{ca}$	0.0038110	0.0003632
$10^6 \cdot t_{7,10}^{bbbc}$	0.0243176	0.0039258	$x_{10,12}^c$	0.1237	fixée
$10^6 \cdot t_{7,10}^{bccc}$	-0.0238194	0.0021704	$h_{10,12}^{ab}$	0.0065863	0.0004082
$10^6 \cdot t_{7,10}^{bcaa}$	-3.0735288	0.2056848	$x_{6,8}^a$	-5.3711644	0.0044293
$x_{4,10}^b$	-1.7961562	0.0018691	$h_{6,8}^{bc}$	-0.0041763	0.0002638
$h_{4,10}^{ca}$	-0.0103490	0.0001339	$x_{3,8}^b$	0.7414266	0.0008874
$10^6 \cdot t_{4,10}^{ccca}$	-0.0407267	0.0067719	$h_{3,8}^{ca}$	0.0316626	0.0016935
$10^6 \cdot t_{4,10}^{caaa}$	6.9289160	0.2943078	$x_{3,6}^c$	0.5856094	0.0008862
$10^6 \cdot t_{4,10}^{bbca}$	-2.3299255	0.0651983	$h_{3,6}^{ab}$	0.0071642	0.0001965
$h_{4,7}^{ab}$	0.0069308	0.0001119	$10^6 \cdot t_{3,6}^{bbba}$	1.7381803	0.2201368
$10^6 \cdot t_{4,7}^{baaa}$	-0.3608252	0.1404125	$10^6 \cdot t_{3,6}^{baaa}$	15.8410288	1.7624010
$10^6 \cdot t_{4,7}^{bccca}$	-0.0220158	0.0023426	$10^6 \cdot t_{3,6}^{bccca}$	4.0390963	0.4964435
$x_{4,12}^a$	-5.2622	fixée			

σ : écart-type.

Tableau 8 : Paramètres d'interaction de Coriolis.

Références :

- ¹ : "Ethylene in plant biology", F. B. Abeles, Academic Press, New York, 1973.
- ² : T. Encrenaz, M. Combes, Y. Zeau, L. Vappillon, J. Berenze, *Astron. Astrophys.*, **45**, 355 (1975).
- ³ : T. Kostiuk, F. Espenak, M. J. Mumma, *Infrared Phys.*, **29**, 199 (1989).
- ⁴ : R. Hanel & al., *Science*, **212**, 192 (1981).
- ⁵ : W. Maguire & al., *Nature*, **292**, 683 (1981).
- ⁶ : W. E. Blass & al., *JQRST*, **71**, 47 (2001).
- ⁷ : L. Betz, *Astrophys. J.*, **244**, 103 (1981).
- ⁸ : J. Cernicharo, *Astrophys. J.*, **546**, 127 (2001).
- ⁹ : E. Rusinek, H. Fichoux, M. Khelkhal, F. Herlemont, J. Legrand, A. Fayt, *J. Mol. Spectrosc.*, **189**, 64 (2000).
- ¹⁰ : T. L. Tan, S. Y. Lau, P. P. Ong, K. L. Goh, H. H. Teao, *J. Mol. Spectrosc.*, **203**, 310 (2000).
- ¹¹ : D. Bermejo & al., *Mol. Phys.*, **102**, 1659 (2004).
- ¹² : W. Lafferty, R. D. Suenram, D. R. Johnson, *J. Mol. Spectrosc.*, **64**, 147 (1977).
- ¹³ : K. Matsumura, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, **96**, 219 (1982).
- ¹⁴ : R. Gendriesch, K. Pehl, T. Giesen, G. Winnewisser and F. Lewen, *Z. Naturforsch.*, **58a**, 129 (2003).
- ¹⁵ : M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Der Phys.*, **84**, 457 (1927).
- ¹⁶ : C. Eckart, *Phys. Rev.*, **47**, 552 (1935).
- ¹⁷ : S. Flügge, A. Weiguny, *Z. Physik.*, **171**, 171 (1963).
- ¹⁸ : J. T. Hougen, P. R. Bunker, J. W. C. Jones, *J. Mol. Spectrosc.*, **34**, 136 (1970).
- ¹⁹ : J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **33**, 467 (1929).
- ²⁰ : J. K. G. Watson, *Mol. Phys.*, **15**, 479 (1968).
- ²¹ : J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.*, **48**, 181 (1968).
- ²² : J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1935 (1967).
- ²³ : J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4517 (1968).
- ²⁴ : R. C. Herman, W. H. Schaffer, *J. Chem. Phys.*, **16**, 453 (1948).

²⁵ : H. H. Nielsen, *Phys. Rev.*, **68**, 181 (1945).

²⁶ : L. E. Snyder, T. H. Edwards, *J. Mol. Spectrosc.*, **31**, 347 (1969).

²⁷ : Thèse d'état d'Edmond Willemot, 1984, Lille.

²⁸ : I.Cauuet & al., *J. Mol. Spectrosc.*, **139**, 191 (1990).

²⁹ : F. Willaert, J. Demaison, L. Margulès, H. Mäder, H. Spahn, T. Giesen, A. Fayt., *Mol. Phys.*, *sous presse*.

2. Le cyano-acétylène HC_3^{15}N .

Parmi les composés qui jouent probablement un rôle déterminant dans la chimie pré-biotique, le cyanoacétylène HC_3N est souvent considéré comme une molécule clé. Cette molécule est un exemple de longue chaîne carbonée : elle fait partie des cyanopolyynes HC_{2n+1}N , un groupe détecté dans le milieu interstellaire jusque $n=11$. Après une première détection radioastronomique dans SgrB2 en 1971¹, elle a été découverte dans de nombreux nuages interstellaires et détectée dans des états excités jusqu'à 1600 cm^{-1} . Elle a aussi été détectée dans des comètes, des atmosphères planétaires² et dans l'atmosphère de Titan³, le plus grand satellite de Saturne.

L'isotope naturel ^{14}N a été largement étudié⁴ entre 150 et 480 GHz et les spectres rotationnels dans des états vibrationnels excités jusqu'à 1750 cm^{-1} , ont été étudiés grâce à une analyse globale, terme dont j'expliquerai le principe par la suite. Les spectres rotationnels des isotopomères D, ^{13}C et ^{15}N ^{5, 6} ont aussi été étudiés jusque 500 GHz mais pour l'isotope ^{15}N , les mesures ayant été faites en abondance naturelle, l'étude s'est limitée aux premiers niveaux excités de basse énergie.

Mon travail a consisté en l'étude de cet isotopomère. Cette étude a porté sur des spectres moléculaires de rotation-vibration et de rotation pure. Dans un premier temps, je présenterai brièvement les différentes étapes donnant l'hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule linéaire à cinq atomes. Ensuite, l'intérêt de l'analyse globale par rapport aux autres types d'analyse sera expliqué. Enfin, le déroulement de notre étude ainsi que les résultats obtenus feront l'objet d'une dernière partie.

2.1. Energies rovibrationnelles des molécules linéaires.

Les molécules linéaires à cinq atomes ont sept modes de vibration ν_n ($n=1$ à 7 suivant la convention de Amat et Nielsen). Les modes ν_s ($s=1$ à 4) correspondent aux modes de

vibrations d'élongation non dégénérées, alors que les trois modes restant v_t ($t=5$ à 7) correspondent aux modes de vibration de pliage doublement dégénérés.

De la même manière que pour l'éthylène dans la partie précédente, l'obtention de l'hamiltonien qui nous intéresse consiste en une série d'approximations et de transformations. Je vais revenir sur l'ensemble de ces opérations en insistant sur la particularité des molécules linéaires.

L'hamiltonien exact de rotation-vibration des molécules polyatomiques a été exprimé pour la première fois dans le modèle semi-rigide de la molécule par Wilson et Howard⁷. Là encore, la création d'un hamiltonien approché, obtenu en considérant les mouvements de vibration des noyaux petits par rapport aux distances internucléaires, s'exprime comme un hamiltonien d'ordre zéro, correspondant au modèle de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide perturbé par des hamiltoniens d'ordre supérieurs. La démarche suivie est celle de Yamada⁸ qui propose dans son article un "hamiltonien effectif pour les molécules linéaires polyatomiques". La représentation matricielle de l'hamiltonien effectif possède des éléments diagonaux et non diagonaux. Les transformations de contact vont permettre de diagonaliser les hamiltoniens d'ordres supérieurs autant que possible.

Je vais maintenant détailler les différents termes diagonaux et non-diagonaux de la matrice utilisée pour notre analyse, en expliquant leurs origines, ce qui mettra en évidence les paramètres de notre molécule. Dans les formules suivantes, s représente les modes de vibrations non dégénérés et t les modes dégénérés.

2.1.1. Eléments diagonaux.

Les énergies rovibrationnelles diagonales proviennent de l'hamiltonien purement vibrationnel et de l'hamiltonien purement rotationnel, les transformations faisant apparaître les résonances anharmoniques, la distorsion centrifuge et les interactions rovibrationnelles:

$$E_{rv} = E_v^0 + B_v^0 [J(J+1) - l^2] - D_v^0 [J(J+1) - l^2]^2 + H_v^0 [J(J+1) - l^2]^3 \quad (53)$$

avec

$$\begin{aligned}
E_v^0 &= \sum_s \mathbf{w}_s v_s + \sum_{s \leq s'} x_{ss'}^0 v_s v_{s'} + \sum_{t \leq t'} x_{l_t l_{t'}}^0 l_t l_{t'} + \sum_{s \leq s' \leq s''} y_{ss's''}^0 v_s v_{s'} v_{s''} + \sum_{s,t \leq t'} y_{sl_t l_{t'}}^0 v_s l_t l_{t'} \\
&+ \sum_{s \leq s' \leq s'' \leq s'''} z_{ss's''s'''} v_s v_{s'} v_{s''} v_{s'''} + \sum_{s \leq s', t \leq t'} z_{ss'l_t l_{t'}} v_s v_{s'} l_t l_{t'} + \sum_{t \leq t' \leq t'' \leq t'''} z_{l_t l_{t'} l_{t''} l_{t'''}} l_t l_{t'} l_{t''} l_{t'''} \\
B_v^0 &= B_0 - \sum_s \mathbf{a}_s^0 v_s + \sum_{s \leq s'} \mathbf{g}_{ss'}^0 v_s v_{s'} + \sum_{t \leq t'} \mathbf{g}_{l_t l_{t'}}^0 l_t l_{t'} + \sum_{s \leq s' \leq s''} \mathbf{e}_{ss's''} v_s v_{s'} v_{s''} + \sum_{s,t \leq t'} \mathbf{e}_{sl_t l_{t'}} v_s l_t l_{t'} \quad (54) \\
D_v^0 &= D_0 + \sum_s \mathbf{b}_s^0 v_s + \sum_{s \leq s'} \mathbf{b}_{ss'} v_s v_{s'} + \sum_{t \leq t'} \mathbf{b}_{l_t l_{t'}} l_t l_{t'} \\
H_v^0 &= H_0 + \sum_s H_s v_s
\end{aligned}$$

Cette notation n'est pas celle standard, mais le passage de l'une à l'autre est facile. l_i est le nombre quantique pouvant valoir les valeurs de $-v_i, -v_i+2, \dots, v_i$, caractéristique des molécules linéaires. Les termes B, D, H sont respectivement les constantes de rotation, les constantes quartiques et sextiques de distorsion centrifuge. Les termes x, y, z représentent les constantes d'anharmonicité et enfin les $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{g}, \mathbf{e}$ montrent la dépendance vibrationnelle des constantes de rotation. On se limite à cet ordre de développement dans le cas de notre étude.

2.1.2. Eléments non diagonaux en L : résonances de type- l .

Les éléments non diagonaux en L viennent des résonances de type- l . Il existe deux sortes de résonances, la résonance rotationnelle de type- l et la résonance vibrationnelle de type- l . La résonance rotationnelle a un effet assez spectaculaire : le dédoublement des états où $|l_t|=1$ jusqu'alors dégénérés. Quant à la résonance vibrationnelle, elle vient du fait que lorsque deux modes de vibration dégénérés sont excités, il existe des termes non diagonaux provenant des hamiltoniens d'ordres supérieurs.

Les principaux termes de résonance rotationnelle de type- l sont :

$$\langle l_t | H | l_t \pm 2 \rangle = \frac{1}{4} q_t [(v_t \mp l_t)(v_t \pm l_t + 2)]^{1/2} \times F_{\pm}(J, l) \times F_{\pm}(J, l \pm 1) \quad (55)$$

avec

$$q_t = q_t^0 + \sum_s q_{t,s}^0 (v_s - \mathbf{d}_{st}) + q_{tll} (l \pm 1)^2 + \sum_{s \leq s'} q_{t,ss'} (v_s - \mathbf{d}_{st})(v_{s'} - \mathbf{d}_{s't}) + q_{tll_7} (l_7 \pm 1)^2 + \left[q_{tJ}^0 + \sum_s q_{tJ,s} (v_s - \mathbf{d}_{st}) \right] J(J+1) + q_{tJJ} [J(J+1)]^2 \quad (56)$$

où \mathbf{d} est le symbole de Kronecker et $F_{\pm}(J, l) = [J(J+1) - l(l \pm 1)]^{1/2}$

Nous avons besoin de considérer les termes de résonance rotationnelle de type- l d'ordres supérieurs qui s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle l_t | H | l_t \pm 4 \rangle &= \frac{1}{4} u_t [(v_t \mp l_t)(v_t \pm l_t + 2)(v_t \mp l_t - 2)(v_t \pm l_t + 4)]^{1/2} \\ &\quad \times F_{\pm}(J, l) \times F_{\pm}(J, l \pm 1) \times F_{\pm}(J, l \pm 2) \times F_{\pm}(J, l \pm 3) \\ \langle l_t, l'_t | H | l_t \pm 2, l'_t \pm 2 \rangle &= \frac{1}{4} u_{tt'} [(v_t \mp l_t)(v_t \pm l_t + 2)(v_{t'} \mp l'_t)(v_{t'} \pm l'_t + 2)]^{1/2} \\ &\quad \times F_{\pm}(J, l) \times F_{\pm}(J, l \pm 1) \times F_{\pm}(J, l \pm 2) \times F_{\pm}(J, l \pm 3) \\ \langle l_t, l'_t | H | l_t \pm 4, l'_t \mp 2 \rangle &= \frac{1}{8} q_{tt'} [(v_t \mp l_t)(v_t \pm l_t + 2)(v_{t'} \mp l'_t - 2)(v_t \pm l_t + 4)(v_{t'} \pm l'_t)(v_{t'} \mp l'_t + 2)]^{1/2} \\ &\quad \times F_{\pm}(J, l) \times F_{\pm}(J, l \pm 1) \end{aligned} \quad (57)$$

Les termes principaux de résonance vibrationnelle de type- l sont :

$$\langle l_t, l'_t | H | l_t \pm 2, l'_t \pm 2 \rangle = \frac{1}{4} r_{tt'} [(v_t \pm l_t)(v_t \mp l_t + 2)(v_{t'} \mp l'_t)(v_{t'} \pm l'_t + 2)]^{1/2} \quad (58)$$

avec

$$r_{tt'} = r_{tt'}^0 + \sum_s r_{tt',s} v_s + r_{tt'J} J(J+1) \quad (59)$$

2.1.3. Eléments non diagonaux en V : résonances accidentelles.

Les résonances anharmoniques et de Coriolis ne sont présentes que dans le cas où des niveaux de nombres quantiques v_s différents sont "accidentellement" proches l'un de l'autre. Quand on débute l'étude d'une molécule, il est important de concevoir un modèle. Le modèle utilisé, qui fut défini pour l'isotope ^{14}N , sera celui de Yamada et Creswell⁹, que l'on peut voir sur la figure suivante.

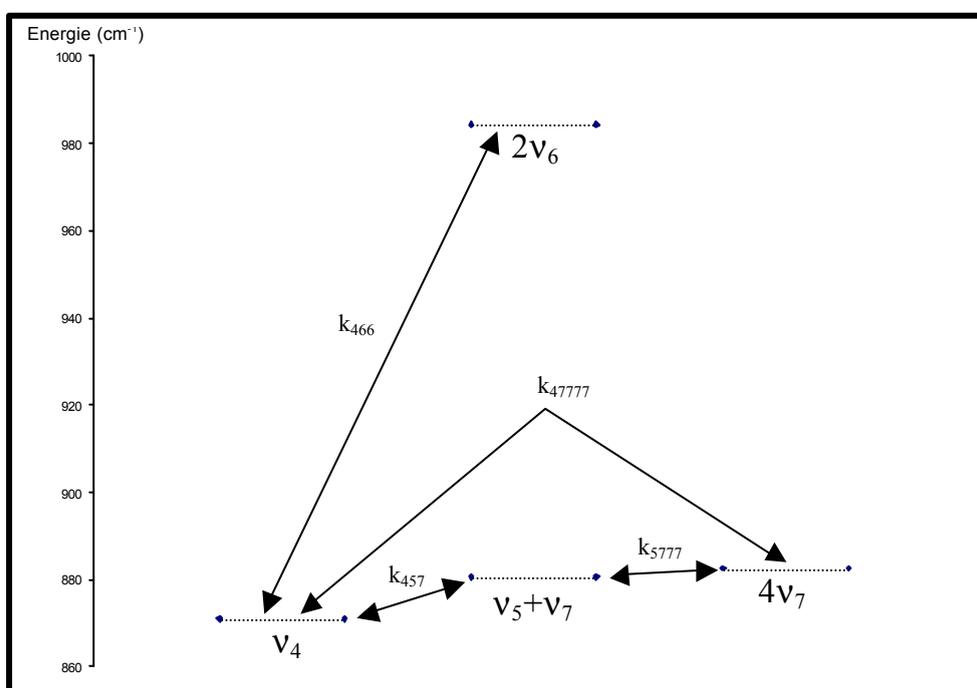


Figure 20 : Interaction anharmonique pour HCCC^{14}N .

La résonance anharmonique de premier ordre entre v_4 et $2v_6$ est donnée par :

$$\begin{aligned}
 W_{466} &= \langle v_4, v_6' | H | v_4 + 1, (v_6 - 2)^l \rangle \\
 &= -\frac{1}{2\sqrt{2}} \left\{ k_{466}^0 + \sum_s k_{466,s} (v_s - 2d_{s6}) + k_{466J} [J(J+1) - l^2] \right\} \times [(v_4 + 1)(v_6 + l_6)(v_6 - l_6)]^{1/2} \quad (60)
 \end{aligned}$$

La résonance anharmonique de premier ordre entre v_4 et $v_5 + v_7$ est donnée par :

$$\begin{aligned}
W_{457} &= \langle v_4, v_5^{l_5}, v_7^{l_7} | H | v_4 + 1, (v_5 - 1)^{l_5 \pm 1}, (v_7 - 1)^{l_7 \mp 1} \rangle \\
&= -\frac{1}{4\sqrt{2}} \left\{ k_{457}^0 + \sum_s k_{457,s} (v_s - \mathbf{d}_{s5} - \mathbf{d}_{s7}) + k_{457J} [J(J+1) - l^2] \right\} \times [(v_4 + 1)(v_5 \mp l_5)(v_7 \pm l_7)]^{1/2} \quad (61)
\end{aligned}$$

La résonance anharmonique de second ordre entre v_5 et $3v_7$ est donnée par :

$$\begin{aligned}
W_{5777} &= \langle v_5^{l_5}, v_7^{l_7} | H | (v_5 - 1)^{l_5 \pm 1}, (v_7 + 3)^{l_7 \mp 1} \rangle \\
&= -\frac{1}{8} \left\{ k_{5777}^0 + \sum_s k_{5777,s} (v_s - \mathbf{d}_{s5}) + k_{5777J} [J(J+1) - l^2] \right\} \quad (62) \\
&\quad \times [(v_5 \mp l_5)(v_7 \pm l_7 + 2)(v_7 \mp l_7 + 2)(v_7 \mp l_7 + 4)]^{1/2}
\end{aligned}$$

La résonance anharmonique de troisième ordre entre v_4 et $4v_7$ est donnée par :

$$\begin{aligned}
W_{47777} &= \langle v_4, v_7^{l_7} | H | v_4 + 1, (v_7 - 4)^{l_7} \rangle \\
&= -\frac{1}{4\sqrt{2}} \left\{ k_{47777}^0 + \sum_s k_{47777,s} (v_s - 4\mathbf{d}_{s7}) + k_{47777J} [J(J+1) - l^2] \right\} \quad (63) \\
&\quad \times [(v_4 + 1)(v_7 - l_7)(v_7 + l_7)(v_7 - l_7 - 2)(v_7 + l_7 - 2)]^{1/2}
\end{aligned}$$

Par rapport à l'étude faite sur le cyanoacétylène ^{14}N , André Fayt a ajouté un nouveau type de résonance anharmonique du second ordre :

$$\begin{aligned}
W_{tt't'} &= \langle v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}}, v_{t''}^{l_{t''}} | H | (v_t + 2)^{l_t}, (v_{t'} - 1)^{l_{t'} \pm 1}, (v_{t''} - 1)^{l_{t''} \mp 1} \rangle \\
&= \frac{1}{8} k_{tt't'} [(v_t + l_t + 2)(v_t - l_t + 2)(v_{t'} \mp l_{t'})(v_{t''} \pm l_{t''})]^{1/2} \\
W'_{tt't'} &= \langle v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}}, v_{t''}^{l_{t''}} | H | (v_t + 2)^{l_t \pm 2}, (v_{t'} - 1)^{l_{t'} \pm 1}, (v_{t''} - 1)^{l_{t''} \mp 1} \rangle \\
&= \frac{1}{8} k'_{tt't'} [(v_t \pm l_t + 2)(v_t \pm l_t + 4)(v_{t'} \pm l_{t'})(v_{t''} \pm l_{t''})]^{1/2} \quad (64)
\end{aligned}$$

avec $t=6$, $t'=5$ et $t''=7$, de tels termes rendent compte de l'interaction entre $2v_6$ et v_5+v_7 .

Enfin un nouveau type de résonance anharmonique est prise en compte :

$$\begin{aligned}
W_{ntt't'} &= \langle v_n, v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}} | H | (v_n + 1), (v_t - 2)^{l_t}, (v_{t'} + 2)^{l_{t'}} \rangle \\
&= \frac{1}{4\sqrt{2}} k_{ntt't'} [(v_n + 1)(v_t + l_t)(v_t - l_t)(v_{t'} + l_{t'} + 2)(v_{t'} - l_{t'} + 2)]^{1/2} \\
W'_{ntt't'} &= \langle v_n, v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}} | H | (v_n + 1), (v_t - 2)^{l_t \pm 2}, (v_{t'} + 2)^{l_{t'} \mp 2} \rangle \\
&= \frac{1}{8\sqrt{2}} k'_{ntt't'} [(v_n + 1)(v_t \mp l_t)(v_t \mp l_t - 2)(v_{t'} \mp l_{t'} + 2)(v_{t'} \mp l_{t'} + 4)]^{1/2}
\end{aligned} \tag{65}$$

avec $n=4$, $t=5$ et $t'=7$, de tels termes rendent compte de l'interaction entre v_4+2v_7 et $2v_5$.

Associé aux classiques résonances anharmoniques, nous avons aussi à considérer des termes d'ordres supérieurs qui sont à la fois non diagonaux en v et non diagonaux en l de la forme :

$$\begin{aligned}
\langle v_n, v_t^{l_t} | H | v_n + 1, (v_t - 2)^{l_t \pm 2} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} O_{ntt'} [(v_n + 1)(v_t \mp l_t)(v_t \mp l_t - 2)]^{1/2} F_{\pm}(J, l) F_{\pm}(J, l \pm 1) \\
\langle v_n, v_t^{l_t} | H | v_n + 1, (v_t - 4)^{l_t \pm 2} \rangle &= -\frac{1}{4\sqrt{2}} O_{ntt'} [(v_n + 1)(v_t \pm l_t)(v_t \mp l_t)(v_t \mp l_t - 2)(v_t \mp l_t - 4)]^{1/2} \\
&\quad \times F_{\pm}(J, l) F_{\pm}(J, l \pm 1)
\end{aligned} \tag{66}$$

$$\begin{aligned}
\langle v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}} | H | (v_t + 1)^{l_t \pm 1}, (v_{t'} - 3)^{l_{t'} \pm 1} \rangle &= \frac{1}{4} O_{t't't'} [(v_t \pm l_t + 2)(v_{t'} + l_{t'})(v_{t'} - l_{t'})(v_{t'} \mp l_{t'} - 2)]^{1/2} \\
&\quad \times F_{\pm}(J, l) F_{\pm}(J, l \pm 1) \\
\langle v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}} | H | (v_t + 1)^{l_t \pm 1}, (v_{t'} - 3)^{l_{t'} \mp 3} \rangle &= \frac{1}{4} O_{t't't'} [(v_t \pm l_t + 2)(v_{t'} \pm l_{t'})(v_{t'} \pm l_{t'} - 2)(v_{t'} \mp l_{t'} - 4)]^{1/2} \\
&\quad \times F_{\mp}(J, l) F_{\mp}(J, l \pm 1)
\end{aligned} \tag{67}$$

Dans l'étude que nous avons menée, nous avons dû prendre en compte les termes O_{466} , O_{4777} , O_{5777} , O'_{5777} .

Enfin il reste les résonances de Coriolis. Les termes d'interaction de Coriolis entre v_6 et $2v_7$ sont donnés par, avec $t=6$ et $t'=7$:

$$\begin{aligned}
\langle v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}} | H | (v_t + 1)^{l_t \pm 1}, (v_{t'} - 2)^{l_{t'}} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} C_{t't'}^a [(v_t \pm l_t + 2)(v_{t'} + l_{t'})(v_{t'} - l_{t'})]^{1/2} F_{\pm}(J, l) \\
\langle v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}} | H | (v_t + 1)^{l_t \pm 1}, (v_{t'} - 2)^{l_{t'} \pm 2} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} C_{t't'}^b [(v_t \mp l_t + 2)(v_{t'} \mp l_{t'})(v_{t'} \mp l_{t'} - 2)]^{1/2} F_{\pm}(J, l)
\end{aligned} \tag{68}$$

Enfin, l'interaction de Coriolis entre v_5 et v_6+v_7 est donné avec $t=5$, $t'=6$ et $t''=7$:

$$\begin{aligned}
\langle v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}}, v_{t''}^{l_{t''}} | H | (v_t + 1)^{l_t \pm 1}, (v_{t'} - 1)^{l_{t'} \pm 1}, (v_{t''} - 1)^{l_{t''} \mp 1} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} C_{t't''}^a [(v_t \pm l_t + 2)(v_{t'} \mp l_{t'})(v_{t''} \pm l_{t''})]^{1/2} F_{\pm}(J, l) \\
\langle v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}}, v_{t''}^{l_{t''}} | H | (v_t + 1)^{l_t \pm 1}, (v_{t'} - 1)^{l_{t'} \mp 1}, (v_{t''} - 1)^{l_{t''} \pm 1} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} C_{t't''}^b [(v_t \pm l_t + 2)(v_{t'} \pm l_{t'})(v_{t''} \mp l_{t''})]^{1/2} F_{\pm}(J, l) \\
\langle v_t^{l_t}, v_{t'}^{l_{t'}}, v_{t''}^{l_{t''}} | H | (v_t + 1)^{l_t \mp 1}, (v_{t'} - 1)^{l_{t'} \pm 1}, (v_{t''} - 1)^{l_{t''} \pm 1} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} C_{t't''}^c [(v_t \mp l_t + 2)(v_{t'} \mp l_{t'})(v_{t''} \mp l_{t''})]^{1/2} F_{\pm}(J, l)
\end{aligned} \tag{69}$$

Voici donc les différents éléments matriciels qui caractérisent l'hamiltonien de rotation-vibration que nous utilisons lors de notre analyse de HC_3^{15}N .

2.1.4. Symétrie des fonctions d'onde et base symétrisée.

Il est important de donner une dénomination à chaque niveau d'énergie selon l'effet que certaines opérations de symétrie ont sur la fonction d'onde du niveau. En effet, les transitions permises entre niveaux dépendant de leur symétrie, cette dénomination permet d'interpréter plus facilement les spectres expérimentaux. La symétrie des fonctions rotationnelles et rovibrationnelles permet de déterminer une nouvelle base sur laquelle sera développé l'hamiltonien de rotation-vibration. Cette base symétrisée ou base de Wang est définie par une combinaison linéaire des fonctions de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide. L'ensemble des calculs a été développé par Corinne Vigouroux dans son travail de doctorat¹⁰. Je rappellerai ici la dénomination des niveaux rovibrationnels ainsi que les règles de sélection.

Comme nous n'analysons pas encore les modes de vibration d'élongation, nous utilisons la notation $v_4, v_5, v_6, v_7, l_5, l_6, l_7$ X X avec X=e ou f pour les états symétriques et antisymétriques dans la base de Wang. Les états e ou f sont des combinaisons de (l_5, l_6, l_7) et $(-l_5, -l_6, -l_7)$. En

exemple l'état $v_7=1$ peut avoir $l_7=1$ ou $l_7=-1$, soit respectivement un état symétrique $(0,0,0,1,001e)$ et un état antisymétrique $(0,0,0,1,001f)$. On utilise aussi dans le cas où $l = \sum_i l_i$

la notation suivante :

$$l = 0 \text{ état } \Sigma$$

$$l = \pm 1 \text{ état } \Pi$$

$$l = \pm 2 \text{ état } \Delta$$

$$l = \pm 3 \text{ état } \Phi$$

Dans la base symétrisée, les éléments matriciels ne sont non nuls que lorsqu'ils couplent des niveaux de même parité. En conclusion, pour les transitions rovibrationnelles, les niveaux $e(f)$ ne sont en interaction qu'avec les niveaux $e(f)$.

Les règles de sélection sont les suivantes pour les transitions rotationnelles pures (dans un même niveau de vibration) :

$$e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f : \Delta J = \pm 1$$

$$e \leftrightarrow f : \Delta J = 0$$

Les règles de transition pour les transitions rovibrationnelles sont :

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

$$e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f : \Delta J = \pm 1 \text{ branche R et P}$$

$$e \leftrightarrow f : \Delta J = 0 \text{ branche Q}$$

La connaissance de ces règles de sélection nous permet ainsi de mieux appréhender l'analyse des différents spectres expérimentaux. Dans la partie suivante, je vais expliquer en quoi consiste l'analyse globale.

2.2. Les différentes méthodes d'analyse.

L'analyse de données spectroscopiques, c'est-à-dire l'attribution et la reproduction par un modèle théorique des observations expérimentales se fait à l'aide de la méthode bien connue des moindres-carrés. Cette méthode statistique consiste à trouver le jeu de paramètres utilisés dans le modèle théorique qui minimise la somme des carrés des écarts réduits :

$$\sum_i \frac{(F_i^{obs} - F_i^{calc})^2}{s_i^2} \quad (70),$$

F_i^{obs} étant la fréquence expérimentale observée pour une $i^{\text{ème}}$ transition, F_i^{calc} la fréquence de cette transition calculée par le modèle et s_i l'incertitude liée à la fréquence expérimentale. Tout le travail consiste à trouver le modèle qui permettra d'obtenir un bon accord statistique pour l'ensemble des données expérimentales. Voyons les trois principaux types d'analyse, leurs avantages et limites.

2.2.1. L'analyse bande par bande ou niveau par niveau.

C'est une analyse très courante et qui est suffisante dans le cas des niveaux isolés ou peu perturbés. Il s'agit de reproduire uniquement les données relatives à un seul état de vibration. Si l'on considère une transition rovibrationnelle, l'énergie des niveaux peut s'écrire :

$$E_v = B_v [J(J+1) - l^2] - D_v [J(J+1) - l^2]^2 + H_v [J(J+1) - l^2]^3 + \dots \quad (71)$$

Les paramètres sont alors des paramètres effectifs, décrivant le comportement en $J(J+1)$ d'un seul niveau donné. Cette méthode est avantageuse car elle permet de traiter rapidement et simplement de nombreuses bandes de vibration. Cependant, en cas de fortes perturbations (résonances), les paramètres n'ont aucune signification physique et l'inconvénient principal

est l'incapacité à prédire les énergies des niveaux non observés et donc de limiter l'attribution aux bandes de vibration les plus visibles expérimentalement.

2.2.2. L'analyse locale.

Il s'agit cette fois d'utiliser un modèle permettant d'analyser simultanément les données relatives à une polyade, c'est-à-dire un groupe de niveaux que l'on sait être en interaction. Le modèle le plus utilisé est celui de l'hamiltonien effectif décrit dans la première partie. Les résonances de type- l sont prises en compte ainsi que certaines résonances accidentelles. Les paramètres effectifs obtenus sont cette fois des paramètres moléculaires de l'hamiltonien effectif. Les prédictions concernant les énergies rovibrationnelles des niveaux d'une autre polyade sont donc meilleurs que lors de l'analyse bande par bande. Cette seconde polyade est analysée à l'aide de nouveaux paramètres mais cette fois on peut comparer les deux jeux de paramètres et vérifier leur cohérence.

Le temps de calcul est raisonnable et on peut reproduire parfaitement les données expérimentales même lors de perturbations. Cependant, les polyades à plus haute énergie contiennent plus de niveaux et nécessitent plus de paramètres. De plus, certaines résonances n'apparaissent que dans des polyades supérieures et l'introduction de ces nouvelles résonances va modifier les paramètres.

2.2.3. L'analyse globale.

Dans une analyse globale, toutes les données expérimentales concernant tous les niveaux rovibrationnels de la molécule sont ajustées simultanément à l'aide d'un seul modèle. On utilise toujours l'hamiltonien décrit dans la première partie. On prend toutes les résonances de type- l ainsi que les résonances accidentelles. On crée également une structure en polyades de tous les niveaux d'énergie. Et on traite toutes les polyades ensemble et les paramètres obtenus sont valables pour l'ensemble des niveaux de la molécule. Les avantages d'une telle analyse sont évidents.

D'une part on obtient une parfaite cohérence de l'analyse sur l'ensemble des données. D'autre part les paramètres sont de vrais paramètres moléculaires effectifs. Les prédictions concernant de nouvelles transitions sont en général très bonnes. Bien entendu, de tels avantages nécessitent plus d'efforts. Il faut construire le modèle, c'est-à-dire déterminer la structure en polyade en fonction des résonances. Pour chaque polyade, il faut définir les termes diagonaux et non diagonaux de la matrice en fonction des nombres quantiques et des paramètres. Un programme a été mis en œuvre au sein de l'université de Louvain dans la cadre du doctorat de Bernard Coveliers¹¹ pour les molécules linéaires à cinq atomes puis développé par Corinne Vigouroux pour les molécules à six atomes. C'est à l'aide de ce programme que s'est déroulée l'étude du cyanoacétylène.

2.3. Déroulement de l'étude d' HC_3^{15}N .

J'ai mené cette étude en collaboration avec André Fayt de l'université de Louvain. Le cyanoacétylène ^{15}N est donc une molécule linéaire possédant 7 modes de vibration. Sur le schéma suivant, je représente ces 7 niveaux de vibration.

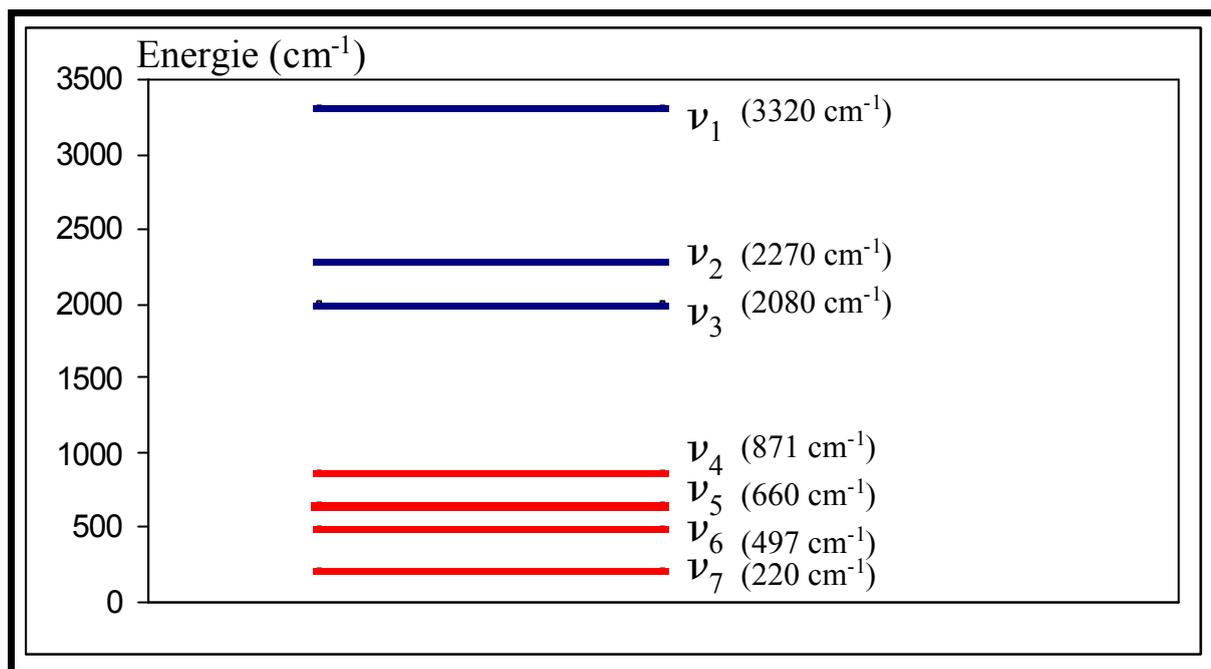


Figure 21 : Niveaux de vibration de $HC_3^{15}N$.

On peut remarquer que le mode de vibration ν_7 est très bas en énergie (220 cm^{-1}). En montant en énergie, les niveaux de vibration sont rapidement nombreux et peuvent être en résonance.

Pour mener à bien l'étude de cette molécule, j'ai utilisé plusieurs programmes informatiques afin d'analyser les données expérimentales (les spectres infrarouges provenant du laboratoire de Wuppertal et les spectres micro-ondes et millimétriques que j'ai enregistrés dans plusieurs gammes de fréquences).

2.3.1. Programmes utilisés.

Le premier programme nommé CMZ (construction de la matrice Z) permet la construction de l'hamiltonien. Il crée tous les éléments matriciels. Ceci nécessite donc de donner comme fichier d'entrée trois informations : les paramètres de départ, la liste des niveaux dont on veut construire la polyade ainsi que la liste des résonances accidentelles choisies. En sortie, on obtient la liste de tous les niveaux. Chaque niveau est désigné par ses nombres quantiques v et l , sa polyade et sa place dans la polyade. Un autre fichier de sortie contient la liste de tous les éléments matriciels.

Le programme ROVIB est ensuite utilisé pour faire l'analyse globale. Ses fichiers d'entrée sont composés des données expérimentales attribuées ainsi que les fichiers de sortie du programme CMZ. Le fichier de sortie du programme ROVIB nous donne alors l'écart –type de l'ajustement, les valeurs finales des paramètres et leur écart-type ainsi que le tableau de toutes les transitions mesurées avec la fréquence calculée associée. Mon premier travail a été d'analyser les spectres infrarouges à l'aide de ces programmes. Pour cela, j'ai bénéficié de toute l'expérience d'André Fayt, qui m'a aidé lors de séjours à Louvain, à analyser quelques bandes de vibrations.

2.3.2. Attribution des données infrarouges.

Un ensemble de 22 spectres a été enregistré à l'université de Wuppertal par transformée de Fourier (FTIR) sur un interféromètre à haute résolution Bruker IFS 120 (avec une résolution moyenne de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Ces spectres couvrent la gamme allant de 160 cm^{-1} à 11000 cm^{-1} avec différentes pressions de gaz (de 20 à 800 Pa) et différentes longueurs de cellule (de 0.28 à 22.4 m) ¹².

Le programme ROVIB peut calculer, à partir de paramètres de départ les énergies de tous les niveaux rovibrationnels désirés pour chaque valeur de J . Les paramètres de départ étaient soit ceux des études menées précédemment sur HC_3^{15}N , soit les paramètres de l'isotope naturel. Un autre programme, nommé SPI (spectre calculé avec intensités), permet la prédiction des fréquences des transitions rovibrationnelles entre n'importe lesquels des niveaux dont les énergies sont calculées. Les fichiers d'entrée doivent contenir les Δv_i correspondant aux transitions considérées, les deux polyades voulues et la gamme de J désirée. Ensuite, le programme DIL (diagramme molécules linéaires) permet de comparer les spectres observés et calculés. DIL établit un diagramme dont voici un exemple sur la figure suivante.

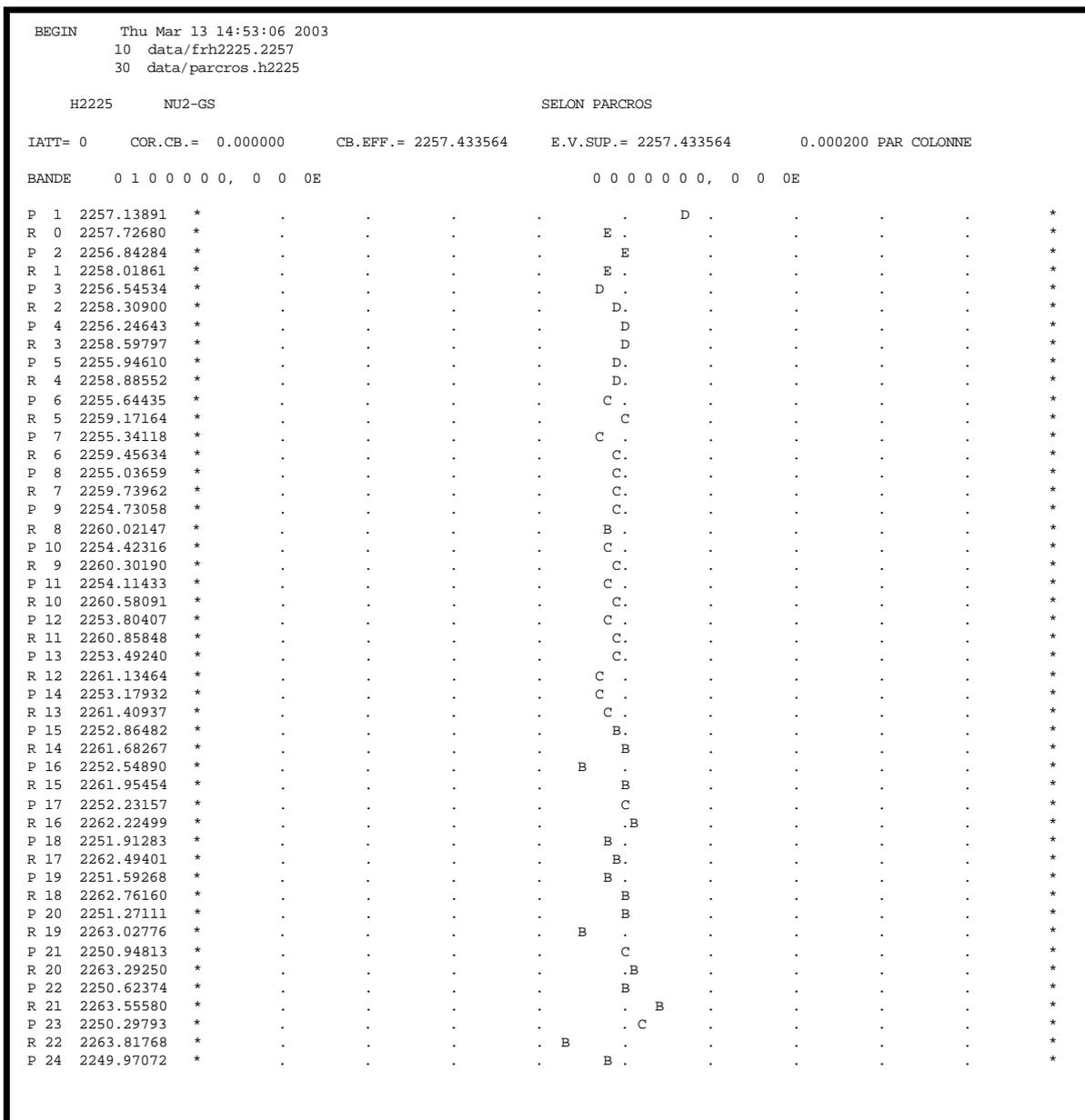


Tableau 9 : Diagramme de la bande n₂ par le programme DIL.

Ce diagramme créé par DIL concerne une bande parfaitement prédite. Les nombres quantiques v_i et l_i des niveaux supérieurs et inférieurs sont rappelés en début de graphique, ainsi qu'à leur droite la résolution du graphique (ici $\approx 2.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Cette résolution donne le décalage en fréquence par colonne, et permet d'estimer l'écart entre les points expérimentaux et les fréquences calculées qui correspondent au milieu, selon l'horizontale, du diagramme. Les fréquences augmentent vers la droite du graphique. Ainsi dans notre exemple, on a

demandé un diagramme de 100 colonnes de $2.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à un écart maximal de $\pm 0.010 \text{ cm}^{-1}$ autour de la fréquence prédite.

Chaque ligne correspond à une transition, les valeurs de J augmentant de haut en bas du graphique. Les fréquences observées apparaissent comme des lettres qui donnent une information supplémentaire sur l'intensité de la raie expérimentale (la lettre "A" correspondant au plus intense, et l'intensité décroissant quand on parcourt l'alphabet). On constate sur ce diagramme que, dans notre exemple, il y a accord parfait entre les fréquences prédites et expérimentales.

Le dernier programme utilisé, PEN (plot des énergies), permet de dessiner les énergies des niveaux en fonction de $J(J+1)$. Il lit les énergies calculées par ROVIB des niveaux désirés et le fichier des transitions expérimentales, ce qui permet de visualiser les niveaux qui ont été accessibles expérimentalement. Les courbes représentent les énergies calculées, en trait plein pour les niveaux de symétrie e et en pointillés pour les niveaux f . Les points représentent les informations expérimentales sur les niveaux. On remarque, le graphe étant dessiné en fonction de $J(J+1)$, que la pente de l'énergie d'un niveau correspond à sa constante de rotation effective B_v , et que sa courbure correspond à sa distorsion centrifuge D_v .

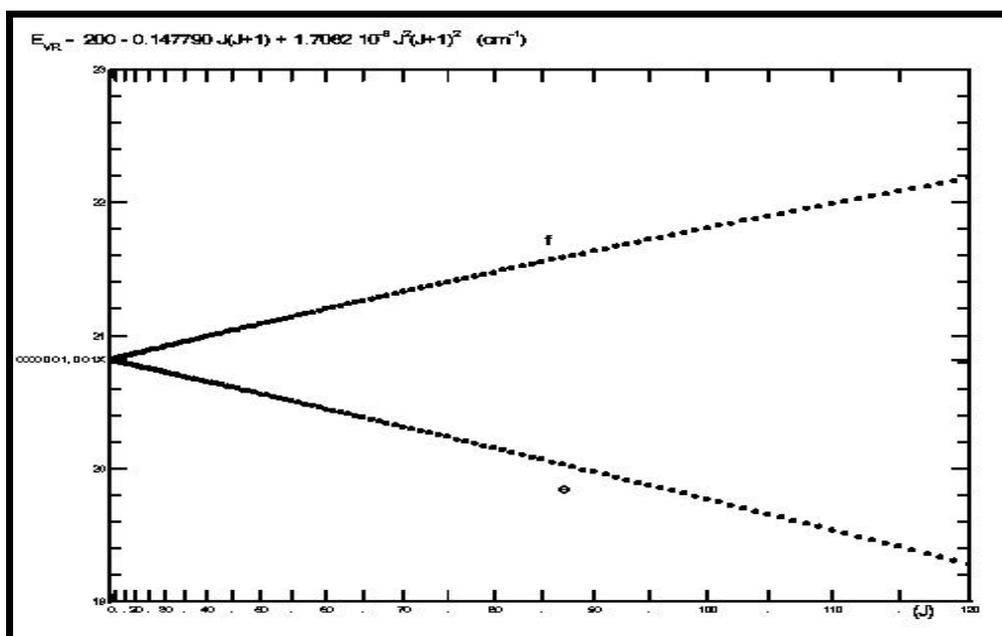


Figure 22 : Energies rovibrationnelles réduites des niveaux ν_7 de HCCC^{15}N par PEN.

On peut ainsi voir ici le dédoublement de type- l dû à la résonance rotationnelle de type- l entre les sous-niveaux e et f . Il provient essentiellement du paramètre q_7 . On voit également que l'état v_7 est isolé. Il représente d'ailleurs la première polyade.

Ainsi on attribue des nouvelles bandes de vibration, ce qui permet de déterminer un certain nombre de paramètres. La stratégie est donc de monter en énergie et de s'intéresser à chaque polyade, de définir l'ensemble des niveaux à analyser, de prendre en compte les interactions possibles et les résonances. C'est bien sûr avec toute l'expérience d' André Fayt que cela a pu être possible. Je vais illustrer le genre de problèmes rencontrés avec un exemple pris sur l'analyse de la seconde polyade.

Donc pour des énergies plus hautes, on arrive dans des polyades où figurent plusieurs niveaux. Un premier problème auquel je me suis heurté était de connaître l'ensemble des transitions possibles au sein d'une polyade et dans quels spectres infrarouges ou bandes de vibration je pouvais avoir des informations utiles sur les niveaux étudiés. Prenons le cas du niveau $2v_7$. En reprenant les notations précédemment établies, on se rend compte qu'il y a trois sous-niveaux :

niveau Σ : 0002,000e
niveaux Δ : 0002,002e
 0002,002f

Le niveau Σ est accessible à partir du niveau fondamental dans la bande froide $2v_7$ mais pas les niveaux Δ car la règle de sélection est $\Delta l_i = 0, \pm 1$. Par contre, en allant chercher dans la bande v_7 la première bande chaude $v_7 \leftarrow 2v_7$, on peut avoir des informations sur les niveaux Δ : partant de l'état v_7 ($l=1$), les niveaux Δ ($l=2$) peuvent être atteints, la règle de sélection est respectée.

Un second problème réside dans la coexistence de plusieurs niveaux au sein d'une polyade. Cela amène parfois les niveaux à se croiser comme le montre l'exemple suivant.

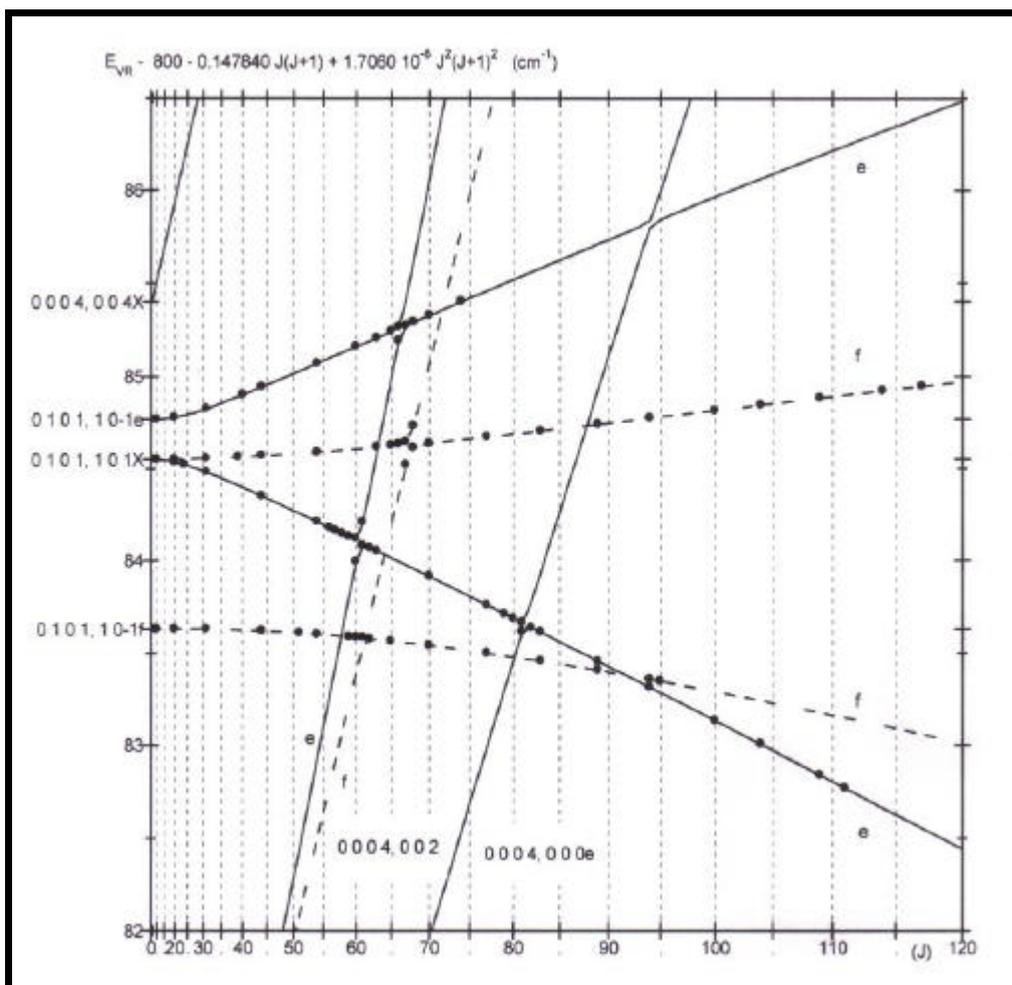


Figure 23 : Spectre analysé représentant plusieurs niveaux en interaction pour les niveaux v_5+v_7 avec $4v_7$ (notation des niveaux $v_4, v_5, v_6, v_7, l_5 l_6 l_7 X X$ avec $X=e$ ou f) avec PEN.

Les croisements entre niveaux rendent compte des paramètres d'interaction qui peuvent alors être déterminés. Un grand nombre de spectres de rotation-vibration ont ainsi été attribués. Durant mes séjours à Louvain, j'ai analysé plusieurs régions spectrales comprises entre 200 et 1400 cm^{-1}).

Ceci a permis de déterminer un jeu de paramètres de la molécule avec les spectres infrarouges. Il me faut maintenant passer à l'analyse des spectres de rotation pure, correspondant aux domaines micro-ondes et millimétriques, dans le but d'apporter de nouvelles informations et de compléter celles déjà obtenues grâce à l'infrarouge.

2.3.3. Obtention et attribution des données micro-ondes et millimétriques.

A partir des énergies des niveaux, calculées par le programme ROVIB, le programme SMW pour calcul des spectres millimétriques permet de calculer les spectres de rotation pure. Le résultat est disponible sous la forme d'une liste de fréquences associées chacune au niveau qui lui est supposé attribué (nombres quantiques et symétrie e ou f).

J'ai ainsi pu mesurer dans une grande gamme de fréquences (8 – 1000 GHz) un très grand nombre de transitions de rotation pure. L'ensemble des mesures effectuées, ainsi que les spectromètres utilisés, sont regroupés dans le tableau suivant.

Lieu	Gamme de fréquences	Spectromètres	Précision des mesures
Kiel (Allemagne)	8-18 GHz 18-26 GHz	Transformée de Fourier micro-onde en guide d'onde	5 kHz
Lille	220-320 GHz	3 ^{ème} et 4 ^{ème} harmonique d'une diode Gunn (74-80 GHz)	50 kHz
	350-600 GHz	Carcinotron de marque russe ISTOK et de marque française (Thomson)	50 kHz
Cologne (Allemagne)	800-820 GHz	Carcinotron ISTOK	30 kHz
Lille	760-1100 GHz	Laser moléculaire à bandes latérales	150 kHz

Tableau 10 : Liste des différentes mesures effectuées sur $HC_3^{15}N$.

L'analyse de ces spectres m'a permis d'attribuer des transitions de rotation pure à des fréquences mesurées. La précision micro-onde et millimétrique étant excellente par rapport à celle de l'infrarouge, pour un niveau donné, les données introduites dans l'analyse globale permettent de mieux déterminer les paramètres relatifs à ce niveau. Par exemple, pour l'état fondamental, les données rotationnelles permettent une très bonne détermination du paramètre H_0 , ce que ne permettent pas les données infrarouges.

Certaines bandes chaudes de vibration sont trop faibles pour être détectées dans les spectres infrarouges. C'est le cas de la bande chaude $2 \nu_7 \leftarrow 3 \nu_7$ dans la bande ν_7 . Cependant, grâce aux spectres millimétriques, les quatre sous-niveaux de $3 \nu_7$ ont été attribués.

Dans le domaine micro-ondes, les transitions entre niveaux de symétrie différente ont été mesurées et elles permettent une meilleure détermination des paramètres q responsables des dédoublements l . Ceci rend bien compte de l'intérêt de toutes les régions spectrales.

Avec l'aide d'André Fayt, qui continuait à attribuer de nouvelles données infrarouges et à faire avancer l'analyse globale, je continuais la recherche de transitions rotationnelles d'un plus grand nombre de niveaux. Cela était d'autant plus intéressant que l'on se situait au niveau des croisements. Prenons un cas simple. Sur le schéma suivant, on peut voir le fichier PEN des niveaux $3\nu_7$ et ν_5 .

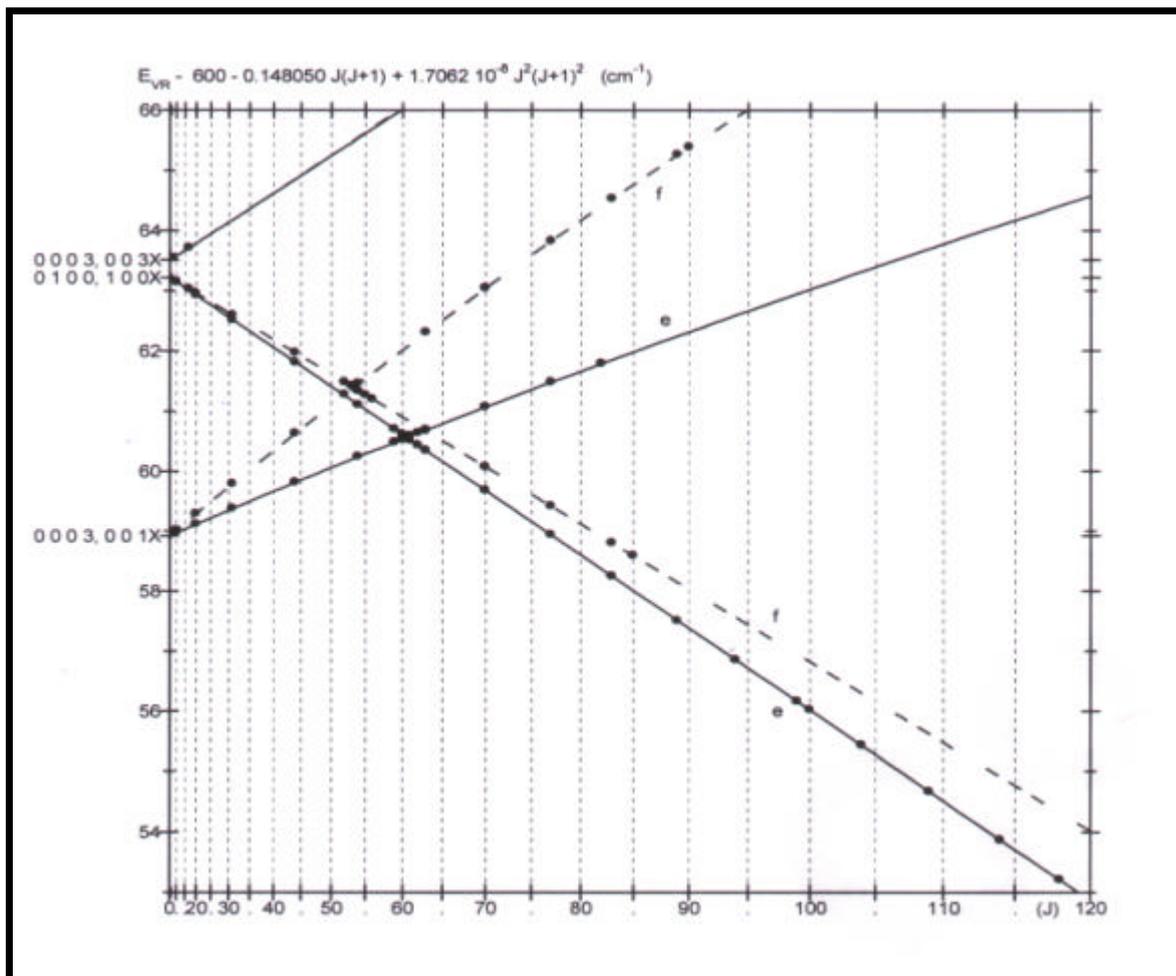


Figure 24 : Energies des niveaux $3v_7$ et v_5 (avec PEN).

On peut voir sur ce schéma les différentes interactions entre les niveaux $3v_7$ et v_5 . Il y a un croisement des niveaux $3v_7, 001f$ et $v_5, 100f$ vers $J=55$ et un croisement des niveaux $3v_7, 001e$ et $v_5, 100e$ vers $J=60$. Nous avons déjà rencontré ce phénomène lors de l'attribution des données infrarouges : pour le croisement des niveaux e , le diagramme DIL, sur le tableau 11, montre une répulsion due au paramètre k_{5777} aux environs de $J=60$.

Ce phénomène s'est ensuite précisé dans le domaine millimétrique. Les transitions rotationnelles sont prédites avec le paramètre k_{5777} déduit de l'analyse infrarouge. A l'approche des valeurs de J autour du croisement, mes mesures expérimentales des transitions rotationnelles se trouvent fortement décalées par rapport aux fréquences calculées. Le fait d'attribuer ces données expérimentales et de les intégrer à l'analyse globale rend meilleure la détermination du paramètre k_{5777} .

L'étude de cette molécule a été menée jusqu'à 1600 cm^{-1} ^{12, 13}. Tous les niveaux ont été étudiés, les deux figures suivantes représentant ces niveaux.

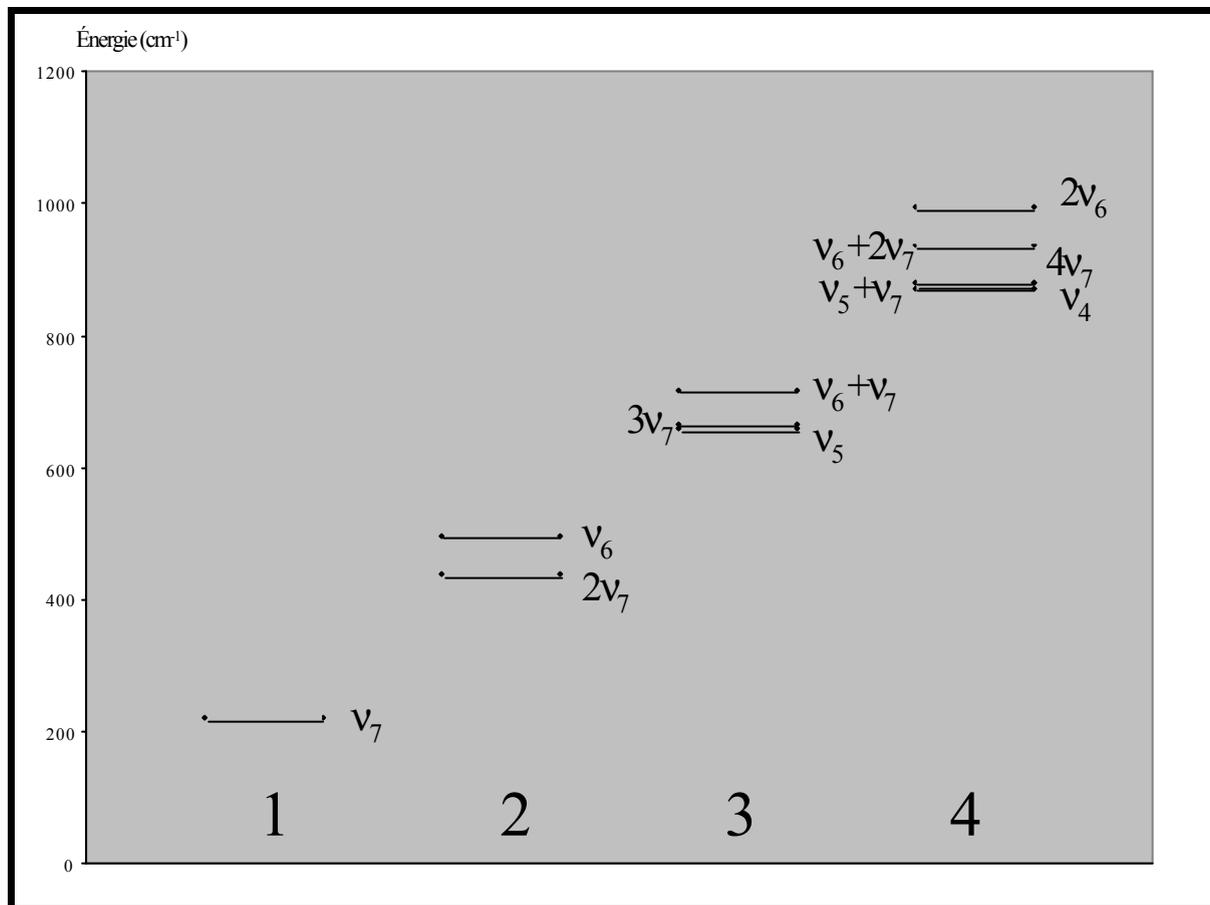


Figure 25. : 4 premières polyades analysées.

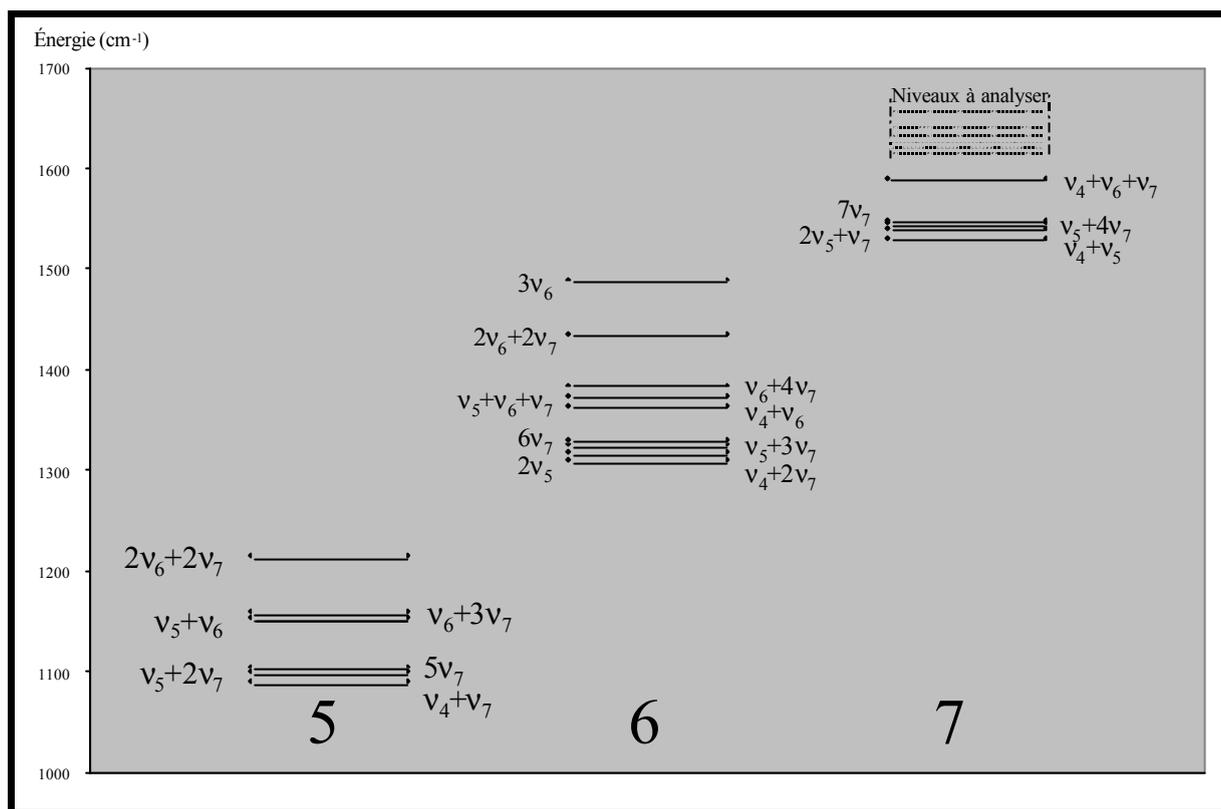


Figure 26 : 3 polyades suivantes analysées.

A la fin de cette étude, l'analyse globale nous donnait un écart-type réduit de 0,69, ce qui montre que le choix des incertitudes expérimentales est correct. Le jeu final de paramètres est disponible dans le tableau 12.

En conclusion, l'étude de cette molécule linéaire m'aura permis de me familiariser avec différents programmes d'analyse globale, de mieux comprendre la spectroscopie de rotation-vibration. Il est à signaler que l'étude est encore en cours. Un grand nombre de croisements ont déjà été observés expérimentalement, ainsi que la détermination de plusieurs niveaux dans le domaine millimétrique, mais il reste quelques attributions à donner afin de compléter le second article en préparation.

Paramètres diagonaux vibrationnels					
Paramètre	Valeur (cm ⁻¹)	Ecart-type	Paramètre	Valeur (cm ⁻¹)	Ecart-type
ω_4	871.174442	0.048577	x_{1717}	0.742894	0.000131
ω_5	659.918255	0.000058	y_{477}	-61.554652	0.306930 10 ⁻⁰³
ω_6	497.210508	0.000036	y_{577}	-1.239677	0.081304 10 ⁻⁰³
ω_7	220.644670	0.000130	y_{667}	18.857880	0.666994 10 ⁻⁰³
x_{46}	1.190971	0.095896	y_{677}	1.409787	0.015348 10 ⁻⁰³
x_{47}	3.540360	0.004282	y_{777}	7.822666	0.031758 10 ⁻⁰³
x_{55}	-1.712875	0.000030	y_{41717}	19.668342	0.066385 10 ⁻⁰³
x_{56}	0.236010	0.000035	y_{51717}	2.057595	0.055657 10 ⁻⁰³
x_{57}	0.183060	0.002192	y_{61617}	0.636296	0.044202 10 ⁻⁰³
x_{66}	-0.623496	0.012015	y_{61717}	0.115236	0.010327 10 ⁻⁰³
x_{67}	-0.290868	0.000070	y_{71517}	1.540513	0.084535 10 ⁻⁰³
x_{77}	-0.421295	0.000106	y_{71616}	-17.447985	0.664056 10 ⁻⁰³
x_{1515}	5.163555	0.000022	y_{71617}	0.666954	0.017371 10 ⁻⁰³
x_{1516}	0.018036	0.000024	y_{71717}	-7.304882	0.100734 10 ⁻⁰³
x_{1517}	0.620570	0.002188	z_{77777}	-0.119308	0.004088 10 ⁻⁰³
x_{1616}	1.064599	0.012015	z_{77177}	0.148336	0.013660 10 ⁻⁰³
x_{1617}	0.559746	0.000073	z_{17777}	-0.020237	0.006467 10 ⁻⁰³

Paramètres diagonaux rotationnels							
Paramètre	Valeur	Ecart-type	Unité	Paramètre	Valeur	Ecart-type	Unité
B_0	4416.752386	0.000114	MHz	ϵ_{4177}	1.615260	0.435155	kHz
α_4	10.509928	0.012885	MHz	ϵ_{5177}	-1.779729	0.090984	kHz
α_5	-1.621859	0.001016	MHz	ϵ_{6177}	1.937861	0.073194	kHz
α_6	-9.021256	0.000513	MHz	ϵ_{7157}	0.733425	0.129153	kHz
α_7	-14.009014	0.000312	MHz	ϵ_{7177}	-0.513274	0.018305	kHz
γ_{47}	-0.253324	0.001642	MHz	D_0	0.511465	0.000023	kHz
γ_{55}	-0.014188	0.000319	MHz	β_4	0.000970	0.000245	kHz
γ_{56}	0.003844	0.000395	MHz	β_5	0.001383	0.000069	kHz
γ_{57}	0.001637	0.000738	MHz	β_6	0.010067	0.000019	kHz
γ_{66}	-0.015933	0.003160	MHz	β_7	0.022527	0.000034	kHz
γ_{67}	0.040274	0.000446	MHz	β_{47}	-1.280052	0.222218	Hz
γ_{77}	-0.001665	0.000154	MHz	β_{55}	0.224064	0.048611	Hz
γ_{1515}	-0.103669	0.000214	MHz	β_{67}	0.240534	0.019790	Hz
γ_{1516}	0.022873	0.000799	MHz	β_{77}	0.089008	0.007997	Hz
γ_{1517}	-0.015171	0.000824	MHz	β_{167}	-0.129024	0.026396	Hz
γ_{1616}	-0.014503	0.003201	MHz	β_{177}	-0.037353	0.009895	Hz
γ_{1717}	0.000663	0.000136	MHz	H_0	0.040816	0.001420	mHz
ϵ_{577}	0.471836	0.098104	kHz	H_{v7}	0.048307	0.001697	mHz
ϵ_{777}	-0.121458	0.017190	kHz				

Tableau 12 : Paramètres de la molécule d'HC₃¹⁵N.

Résonances rotationnelles de type- <i>l</i>			
Paramètre	Valeur	Ecart-type	Unité
q_5	-2.394528	0.000374	MHz
q_{5v6}	-0.014983	0.000631	MHz
q_{5v7}	-0.018963	0.000646	MHz
q_{5J}	1.195764	0.057695	Hz
q_6	-3.387198	0.000266	MHz
q_{6v5}	-0.004699	0.000982	MHz
q_{6v7}	-0.028224	0.000207	MHz
q_{6J}	1.790005	0.032413	Hz
q_7	-6.207808	0.000002	MHz
q_{7v4}	0.020916	0.002298	MHz
q_{7v5}	0.013413	0.001889	MHz
q_{7v6}	-0.060355	0.001477	MHz
q_{7v7}	-0.020370	0.000534	MHz
q_{7v57}	-1.318984	0.292022	kHz
q_{7v77}	0.316270	0.059656	kHz
q_{7J}	15.057277	0.001250	Hz
q_{7J5}	-0.413469	0.075598	Hz
q_{7J6}	0.272725	0.049202	Hz
q_{7J7}	0.272214	0.019940	Hz
q_{7JJ}	-0.051702	0.000206	mHz
q_{775}	-1.249989	0.144597	kHz
u_{77}	-0.072629	0.006886	Hz
u_{57}	0.198588	0.043501	Hz

Résonances vibrationnelles de type- <i>l</i>			
Paramètre	Valeur	Ecart-type	Unité
r_{56}	9.780954	0.001023	GHz
r_{56J}	19.818330	1.181629	kHz
r_{57}	8.017977	0.129140	GHz
r_{57v7}	0.075649	0.005045	GHz
r_{57J}	-25.596639	1.082270	kHz
r_{67}	-11.792228	0.001213	GHz
r_{67v6}	-0.672556	0.022379	GHz
r_{67v7}	0.194901	0.002602	GHz
r_{67v77}	-6.801910	1.145343	MHz
r_{67J}	-17.248053	1.162232	kHz

Tableau 13 : Paramètres de la molécule d' $HC_3^{15}N$.

Résonances anharmoniques			
Paramètre	Valeur	Ecart-type	Unité
k_{45577}	0.153437	0.001198	cm^{-1}
k'_{45577}	0.078738	0.026004	cm^{-1}
k_{457}	-8.159003	0.069156	cm^{-1}
k_{457v7}	0.065301	0.007302	cm^{-1}
k_{457J}	1.185123	$0.181272 \cdot 10^{-05}$	cm^{-1}
k_{466}	70.955660	0.081880	cm^{-1}
k_{466v6}	-0.699139	0.095666	cm^{-1}
k_{466v7}	-0.662303	0.005809	cm^{-1}
k_{466J}	-2.127951	$0.102274 \cdot 10^{-05}$	cm^{-1}
O_{466}	0.253390	$0.026355 \cdot 10^{-05}$	cm^{-1}
k_{47777}	0.429211	0.002773	cm^{-1}
$k_{47777v7}$	-0.013987	0.000825	cm^{-1}
k_{47777J}	0.234450	$0.023858 \cdot 10^{-05}$	cm^{-1}
O_{47777}	0.040107	$0.007135 \cdot 10^{-05}$	cm^{-1}
k_{5777}	0.028372	0.000183	cm^{-1}
k_{5777v6}	0.003479	0.000139	cm^{-1}
k_{5777v7}	0.000167	0.000090	cm^{-1}
k_{5777J}	0.255025	$0.006493 \cdot 10^{-05}$	cm^{-1}
O_{5777}	0.026625	$0.000835 \cdot 10^{-05}$	cm^{-1}
O_{5777v6}	-0.011436	$0.001495 \cdot 10^{-05}$	cm^{-1}
O'_{5777}	-0.050239	$0.001625 \cdot 10^{-05}$	cm^{-1}
k_{6657}	2.215014	0.089050	cm^{-1}
Résonances de Coriolis			
Cb_{567}	1.299801	$0.326749 \cdot 10^{-03}$	cm^{-1}
Cc_{567}	4.992067	$0.156957 \cdot 10^{-03}$	cm^{-1}
Ca_{677}	-0.549471	$0.080177 \cdot 10^{-03}$	cm^{-1}
Cb_{677}	-6.292287	$0.034721 \cdot 10^{-03}$	cm^{-1}
Cb_{677v7}	0.035153	$0.002555 \cdot 10^{-03}$	cm^{-1}

Tableau 14 : Paramètres de la molécule d' HC_3^{15}N .

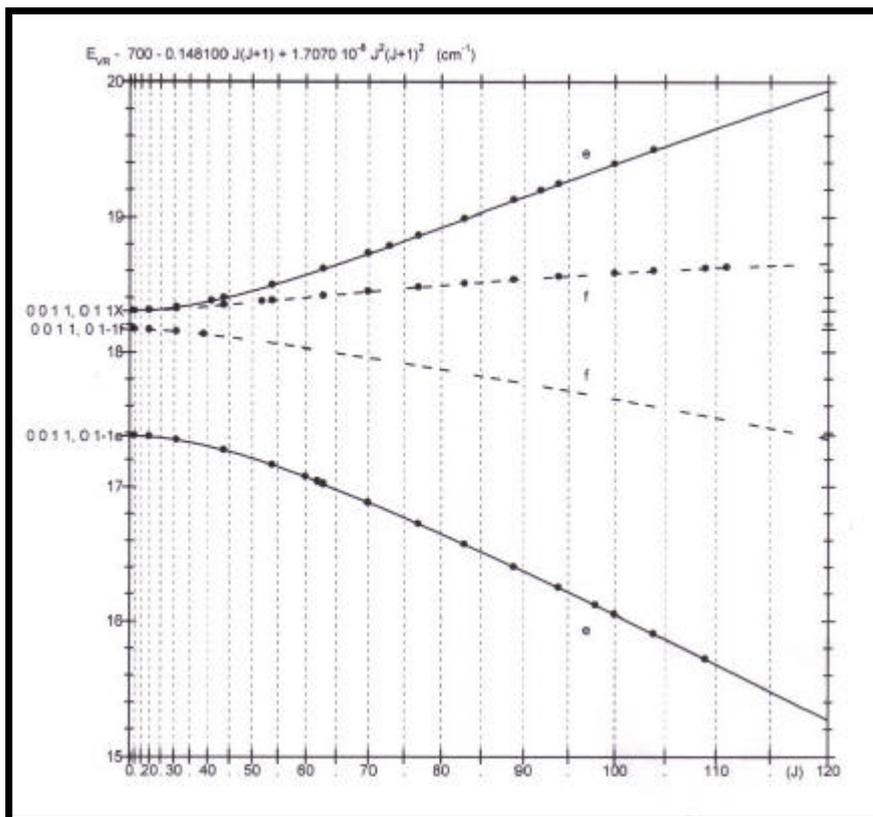


Figure 27 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 715 et 720 cm^{-1} .

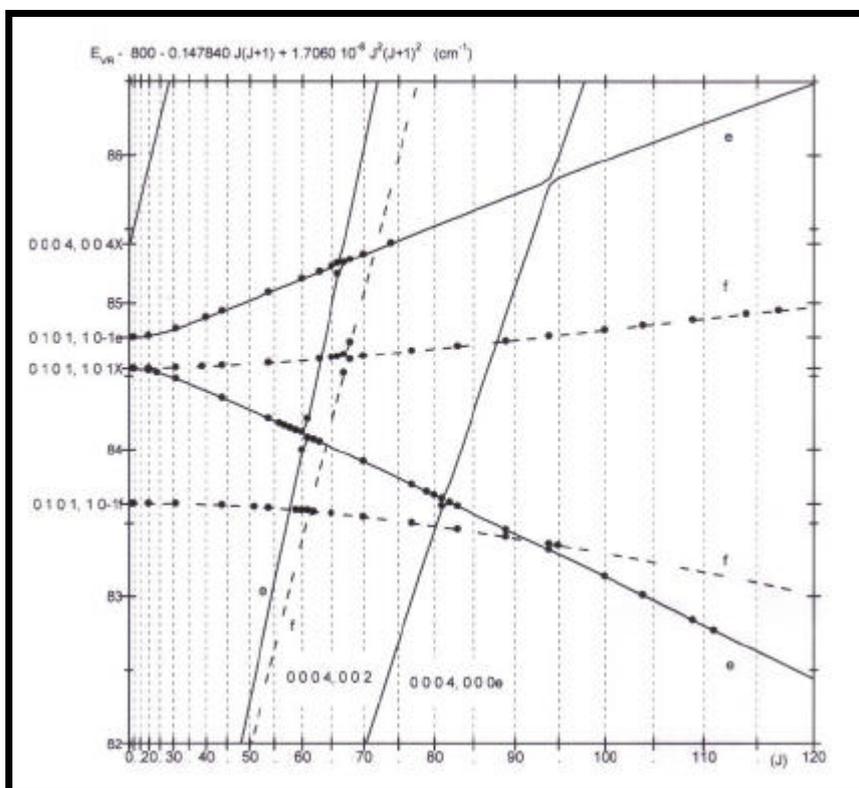


Figure 28 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 882 et 887 cm^{-1} .

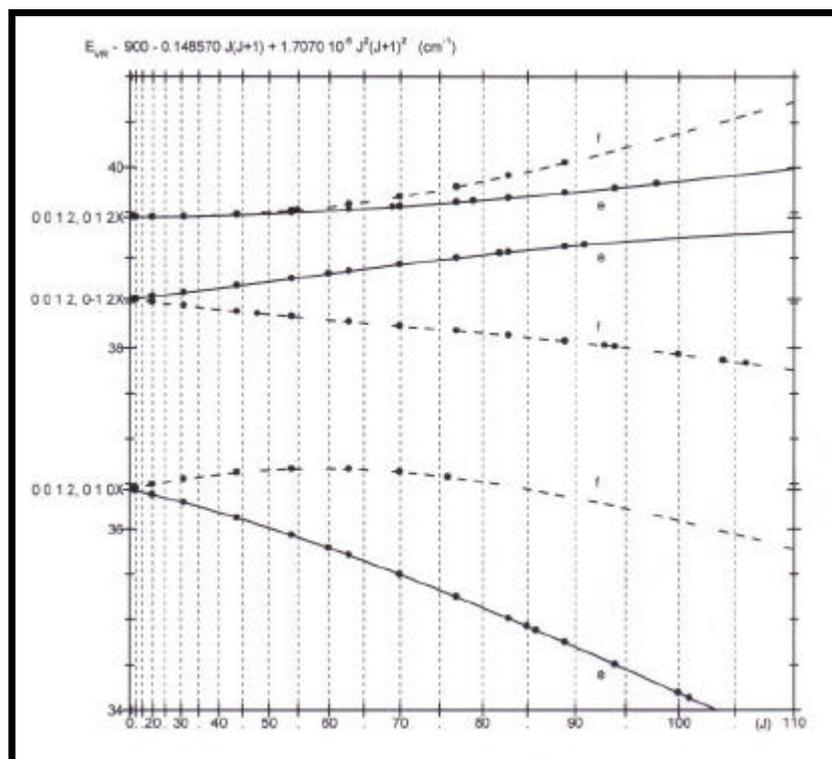


Figure 29 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 934 et 941 cm^{-1} .

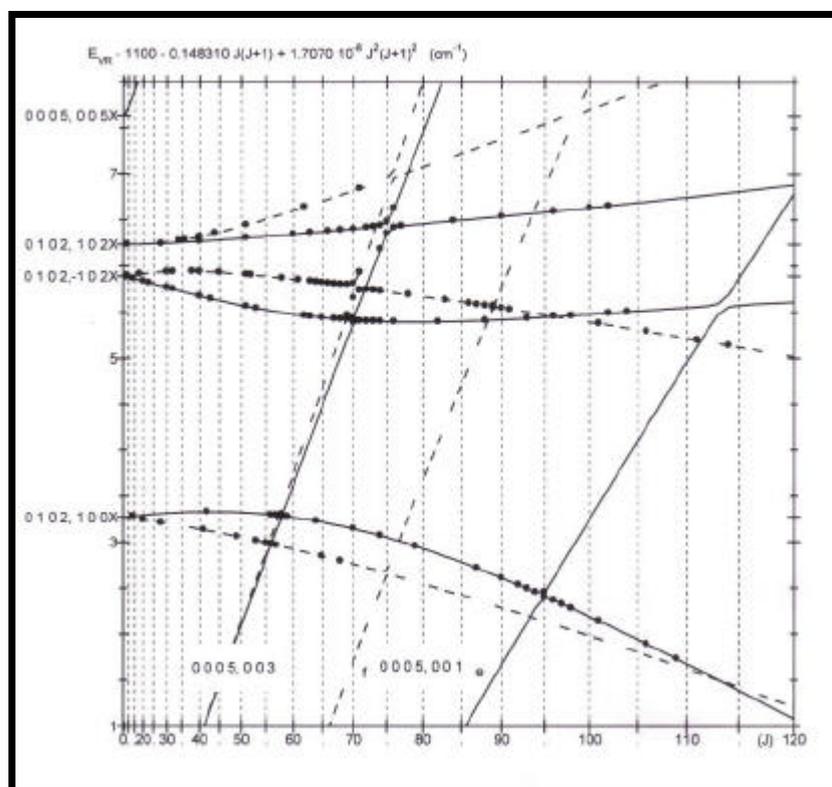


Figure 30 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 1101 et 1108 cm^{-1} .

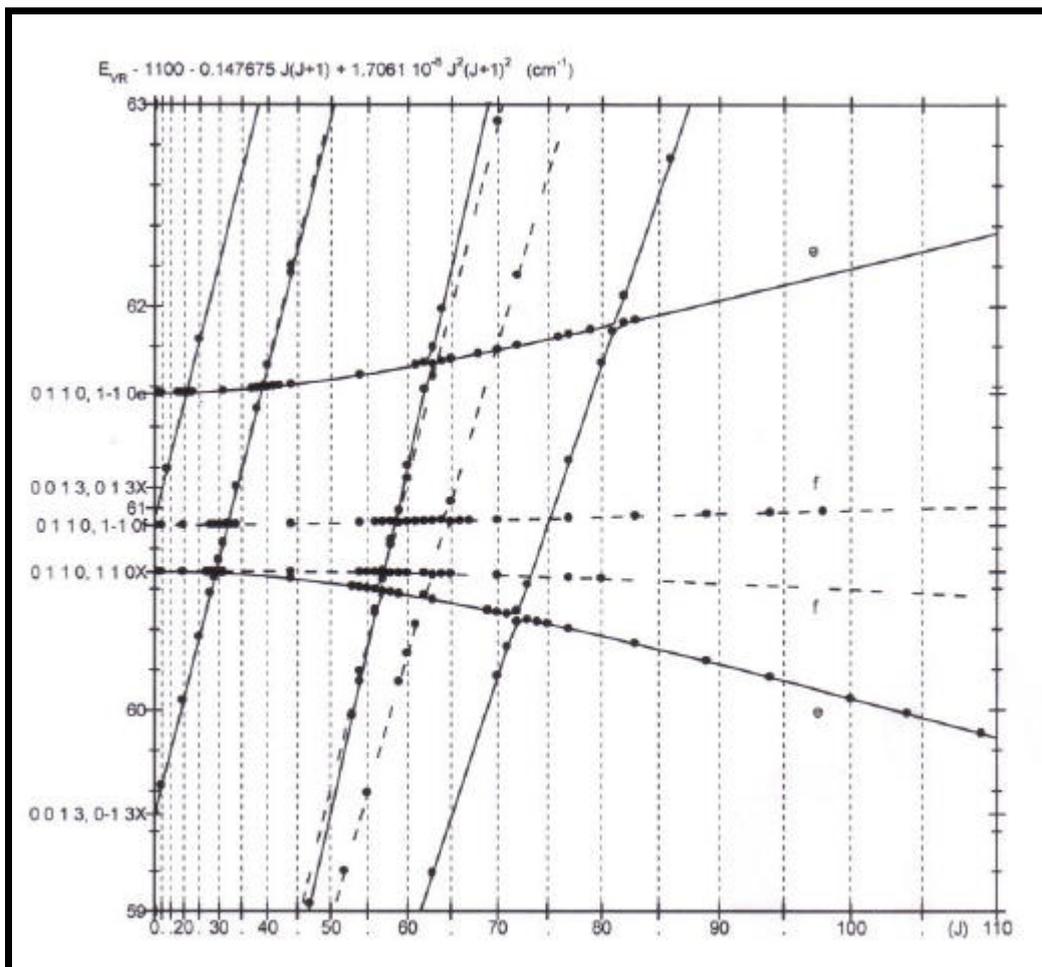


Figure 31 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 1159 et 1163 cm^{-1} .

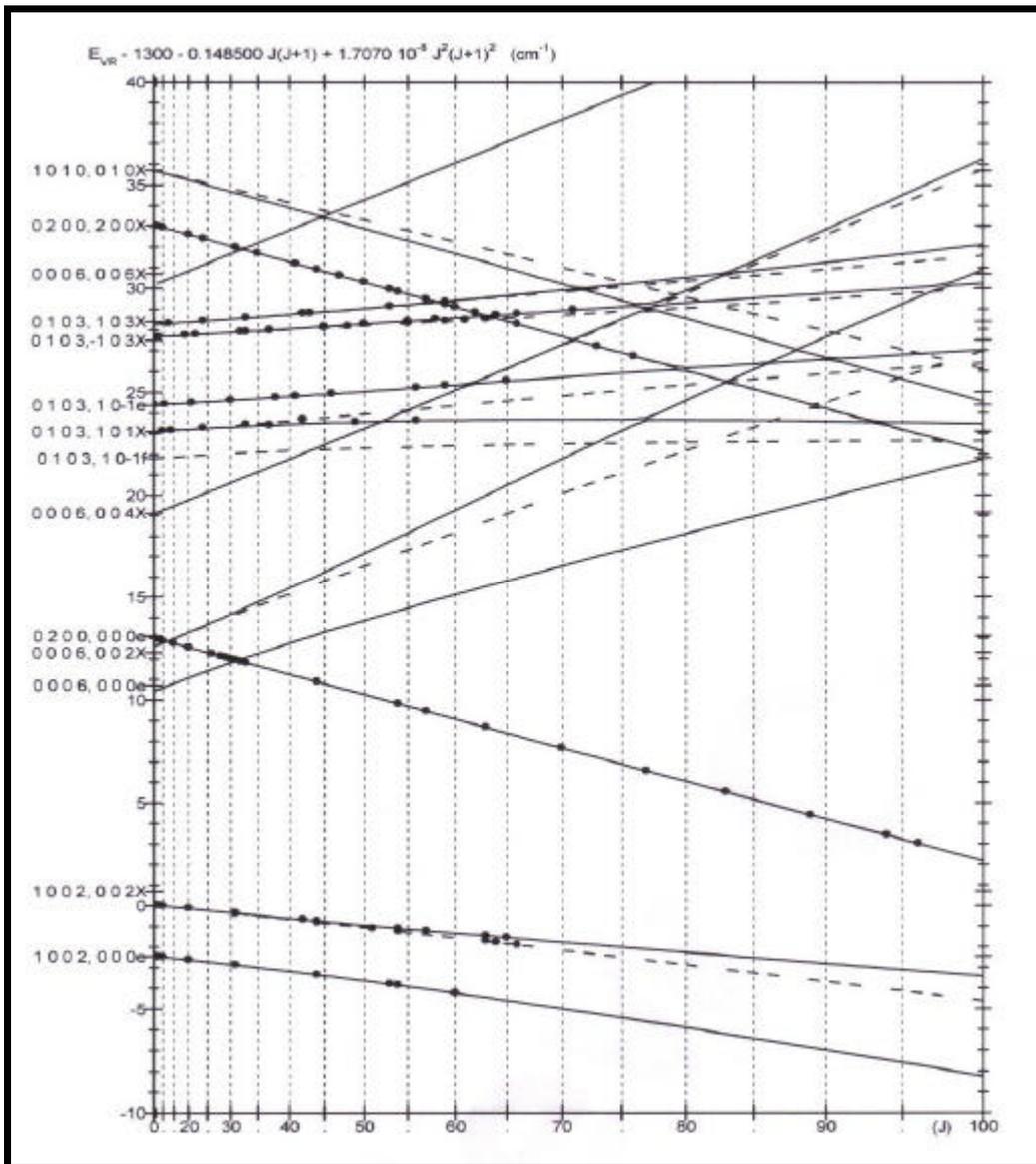


Figure 32 : Energies réduites des états en dépendance de $J(J+1)$ entre 1290 et 1340 cm^{-1} .

Références :

- ¹ : B. E. Turner, *Astrophys. J.*, **163**, L35 (1971).
- ² : D. Bockelée-Morvan & al, *Astron. Astrophys.*, **353**, 1101 (2000).
- ³ : V. G. Kuinde, A. C. Aikin, R. A. Hanel, D. E. Jenningo, W. C. Maguire, R. E. Samuelson, *Nature*, **292**, 686 (1981).
- ⁴ : L. Mbosei, A. Fayt, P. Drean, J. Cosleou, *J. Mol. Struct.*, **271**, 517 (2000).
- ⁵ : R. A. Creswell, G. Winnewisser, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.*, **65**, 420 (1977).
- ⁶ : S. Thorwith, H. S. P. Müller, G. Winnewisser, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **3**, 1236 (2001).
- ⁷ : E. B. Wilson, J. B. Howard, *J. Chem. Phys.*, **4**, 260 (1936).
- ⁸ : K. M. T. Yamada & al., *J. Mol. Spectrosc.*, **112**, 347 (1985).
- ⁹ : K. M. T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.*, **116**, 384 (1986).
- ¹⁰ : Thèse de Corinne Vigouroux, 2002, Louvain.
- ¹¹ : Thèse de Bernard Coveliers, 1992, Louvain.
- ¹² : A. Fayt, C. Vigouroux, F. Willaert, L. Margulès, L. Constantin, J. Demaison, G. Pawelke, E. B. Mkadmi, H. Bürger, *J. Mol. Struct.*, **695-696**, 295(2004).
- ¹³ : F. Willaert, A. Fayt, J. Demaison, H. Mäder, G. Pawelke, E. B. Mkadmi, H. Bürger, H. Spahn, T. Giesen, *in preparation*.

3. Le formiate de méthyle $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$

Le formiate de méthyle ^{12}C est une molécule abondante dans de nombreux nuages interstellaires ^{1, 2}. Cependant, son mécanisme de formation n'est pas encore connu ³. Son spectre de rotation est très dense et intense, ce qui a mené à l'identification d'un grand nombre de raies spectrales interstellaires. Ceci est assez remarquable car le spectre rotationnel du formiate de méthyle est compliqué par la rotation interne du groupement méthyle qui a pour effet de séparer chaque raie rotationnelle en un doublet (caractérisé par les notations de symétrie *A* et *E*) ⁴.

Comme la molécule est légère et que la barrière de la rotation interne n'est pas haute, ces dédoublements sont importants et les fréquences de transition sont difficiles à calculer avec précision. Pour cette raison, l'identification du formiate de méthyle interstellaire n'a été possible que grâce au travail en laboratoire, ce qui a permis l'attribution de 3000 raies jusqu'à 608 GHz dans l'état fondamental de vibration ^{5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13}. Plus récemment, le spectre du premier état excité de torsion a été observé dans la gamme 7-200 GHz ¹³. L'espèce monosubstituée DCOOCH_3 a aussi été étudiée jusqu'à 337 GHz ¹⁴ contrairement aux isotopologues ^{13}C , ceci empêchant leur identification dans l'espace interstellaire.

Le mécanisme de formation de cette molécule dans le milieu interstellaire n'est pas bien connu. Pour l'instant, les deux mécanismes retenus sont d'une part la réaction entre le méthanol (CH_3OH) et le formaldéhyde (H_2CO) et d'autre part la réaction du cation méthyle et de l'acide formique (HCOOH). Or ces réactions ne peuvent pas produire assez de formiate de méthyle pour expliquer son abondance dans le milieu interstellaire. Les précurseurs sont tous présents ainsi que leurs différents isotopologues et la détection du $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ pourrait amener de nouveaux éléments pour comprendre la formation du formiate de méthyle, les précurseurs énumérés ci-dessus ayant été identifiés dans le milieu interstellaire. Nous avons donc entrepris de mesurer le spectre de $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ depuis les micro-ondes jusqu'au domaine submillimétrique.

Un autre intérêt du formiate de méthyle est qu'il s'agit d'un bon exemple de molécule pour étudier la rotation interne. Après une explication du phénomène de la rotation interne, je présenterais les deux méthodes d'analyse possibles, la méthode PAM (principal axis method) et la méthode IAM (internal axis method) ainsi que leurs avantages et inconvénients. Enfin, j'enchaînerais sur notre étude, les problèmes rencontrés et les différents résultats obtenus.

3.1. La rotation interne.

3.1.1. Illustration.

En 1936, Kemp et Pitzer¹⁵ ont conclu que la rotation relative des deux groupements méthyle dans l'éthane n'était pas entièrement libre mais limitée par une barrière de potentiel. La figure suivante représente les deux configurations de l'éthane où les deux groupements méthyles sont en position éclipsée ou décalée l'un par rapport à l'autre.

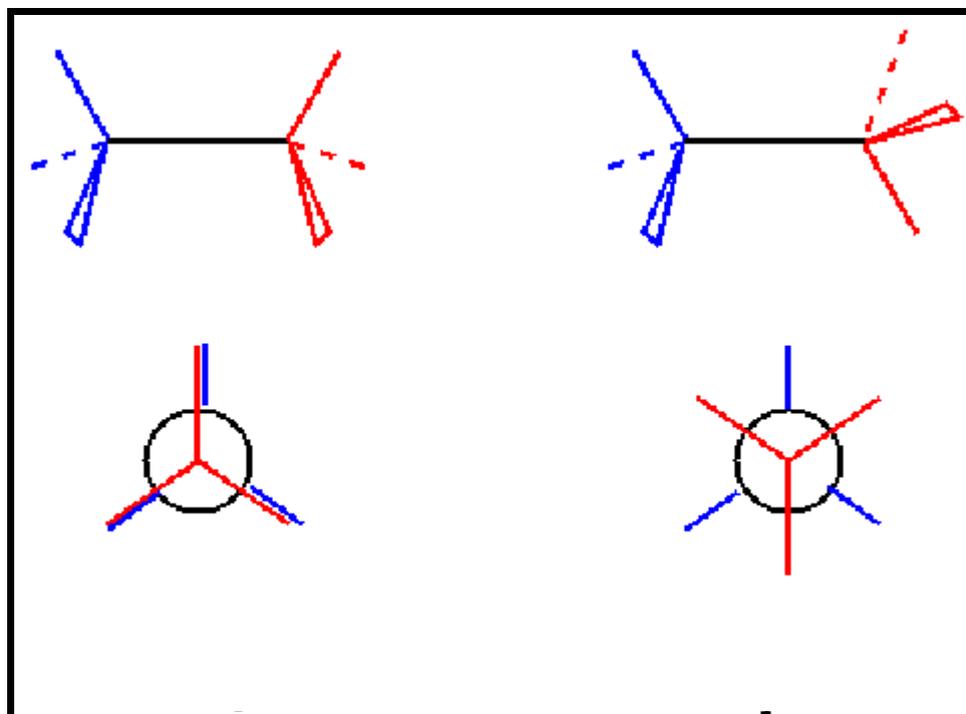


Figure 33 : Conformations éclipsée et décalée de l'éthane.

α représente l'angle de torsion entre les deux groupements méthyle, c'est-à-dire l'angle entre les deux plans définis l'un par la liaison C-C et une liaison C-H du premier groupement méthyle et l'autre défini par la liaison C-C et une liaison C-H du deuxième groupement méthyle. Le potentiel $V(\alpha)$ peut être représenté de la sorte :

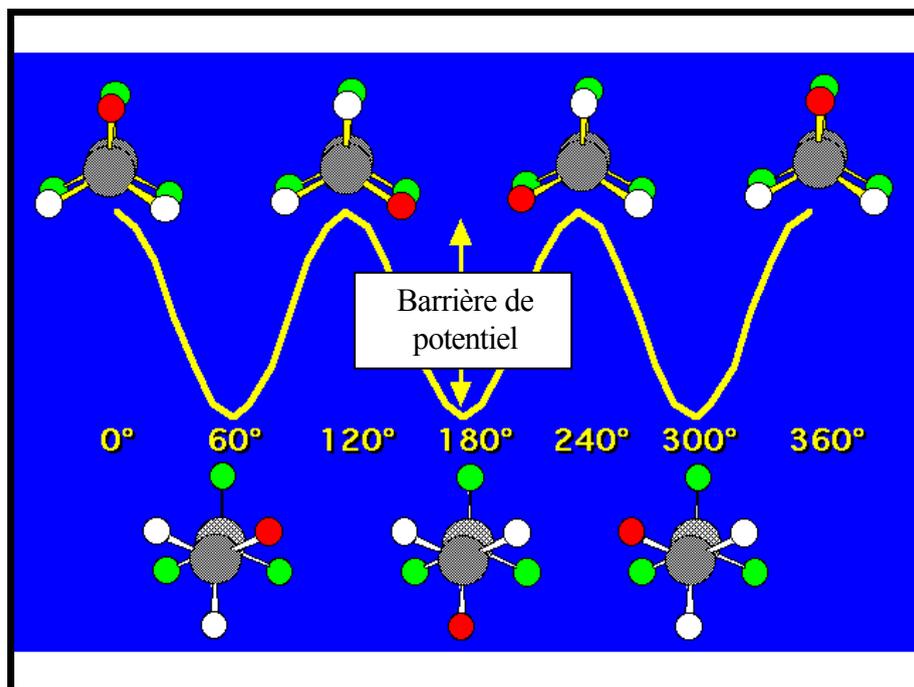


Figure 34 : Potentiel de l'éthane en fonction de α .

La position éclipsée correspond à un maximum de l'énergie tandis que la position étoilée est un minimum d'énergie. L'énergie entre ces deux positions est appelée la barrière de potentiel.

3.1.2. La fonction potentielle.

Dans le cas de l'éthane, il y a trois conformations identiques lorsque α varie entre 0 et 2π . La fonction potentielle est donc une fonction périodique en α , qui se répète trois fois dans le cas de l'éthane ainsi que pour le formiate de méthyle. Une telle fonction peut s'écrire de la manière suivante :

$$V(\mathbf{a}) = \frac{V_N}{2}(1 - \cos(N\mathbf{a})) + \frac{V_{2N}}{2}(1 - \cos(2N\mathbf{a})) + \dots \quad (72)$$

où N représente le nombre de configurations identiques lorsque α varie de 0 à 2π . Dans notre cas, $N=3$ et le premier terme est suffisant si on se limite à l'état fondamental de torsion. On obtient donc :

$$V(\mathbf{a}) = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\mathbf{a}) \quad (73)$$

3.1.3. Les niveaux d'énergie de torsion.

Si la variation du potentiel est donnée par la fonction précédente, l'équation de Schrödinger à une dimension s'écrit :

$$-F \frac{d^2 U(\mathbf{a})}{d\mathbf{a}^2} + \left[\frac{V_3}{2}(1 - \cos(3\mathbf{a})) - E \right] U(\mathbf{a}) = 0 \quad (74)$$

α est l'angle de torsion, V_3 la hauteur de la barrière et $F = \frac{\hbar^2}{2I}$ où I est le moment d'inertie réduit du groupement méthyle. Les solutions de cette équation différentielle conduisent aux valeurs propres E et aux fonctions propres de torsion $U(\mathbf{a})$.

On considère alors deux cas limites :

1^{er} cas : $V_3 \rightarrow 0$

C'est le cas de la rotation libre. L'équation devient alors :

$$\frac{d^2 U(\mathbf{a})}{d\mathbf{a}^2} + \frac{E}{F} U(\mathbf{a}) = 0$$

Ceci est l'équation décrivant un rotateur autour d'un axe de rotation. La solution est de la forme :

$$U(\mathbf{a}) = A e^{i m \mathbf{a}} = \frac{P}{\sqrt{2}} (\cos(m\mathbf{a}) + i \sin(m\mathbf{a})) \quad (75)$$

Les conditions aux limites nous donnent :

$$U(\mathbf{a}) = U(\mathbf{a} + 2\mathbf{p})$$

soit

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Les états du rotateur libre sont doublement dégénérés sauf pour $m=0$. Les fonctions $U(\alpha)$ sont aussi les fonctions propres de l'opérateur moment cinétique $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{a}}$, les valeurs propres de p étant $m\hbar$. Ainsi, pour les états m , les deux valeurs possibles de p sont $|m|\hbar$ et $-|m|\hbar$ correspondant aux deux directions de la rotation interne.

2^{ème} cas : $V_3 \rightarrow \infty$

Dans ce cas où la barrière est infinie, les mouvements internes ne sont plus que de petites oscillations dans le puits de potentiel. La fonction cosinus peut être développée pour des petites valeurs de α .

$$\cos(3\mathbf{a}) = 1 - \left(\frac{9}{2}\right)\mathbf{a}^2 + \left(\frac{27}{8}\right)\mathbf{a}^4 + \dots \quad (76)$$

et alors

$$V(\mathbf{a}) = \left(\frac{9}{4}\right)V_3\mathbf{a}^2 - \left(\frac{27}{16}\right)V_3\mathbf{a}^4 + \dots \quad (77)$$

Avec une approximation harmonique, on ne conserve que le premier terme et ainsi l'équation s'écrit :

$$\frac{d^2U(\mathbf{a})}{d\mathbf{a}^2} + \frac{1}{F} \left[E - \frac{1}{2} \left(\frac{9}{2} V_3 \right) \mathbf{a}^2 \right] U(\mathbf{a}) = 0 \quad (78)$$

On obtient là l'équation de l'oscillateur harmonique et les solutions sont de la forme :

$$E_v = 3(V_3 F)^{1/2} \left(v + \frac{1}{2} \right) \text{ où } v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (79)$$

Les niveaux d'énergie de torsion s'approximent alors à ceux de l'oscillateur harmonique. Dans la limite d'une barrière infinie, chaque état de torsion est triplement dégénéré. Effectivement, la rotation interne est une oscillation de torsion dans n'importe lequel des trois puits de potentiel. Par contre, dans le cas d'une barrière finie, ce n'est plus le cas car la probabilité de l'effet tunnel devient non nulle. L'effet tunnel est un effet purement quantique. Effectivement, si $V_3 > E_v$, il n'y a aucune possibilité de passage d'un potentiel à l'autre car le système n'a pas assez d'énergie pour surmonter la barrière. En mécanique quantique, la molécule peut passer d'une configuration à l'autre en passant à travers la barrière, c'est l'effet tunnel. Ceci va alors scinder les états de torsion triplement dégénérés en deux niveaux, un état non dégénéré désigné comme l'état *A* et un état doublement dégénéré noté état *E*. Les corrélations entre la limite de l'oscillateur harmonique et du rotateur libre sont montrées en figure suivante :

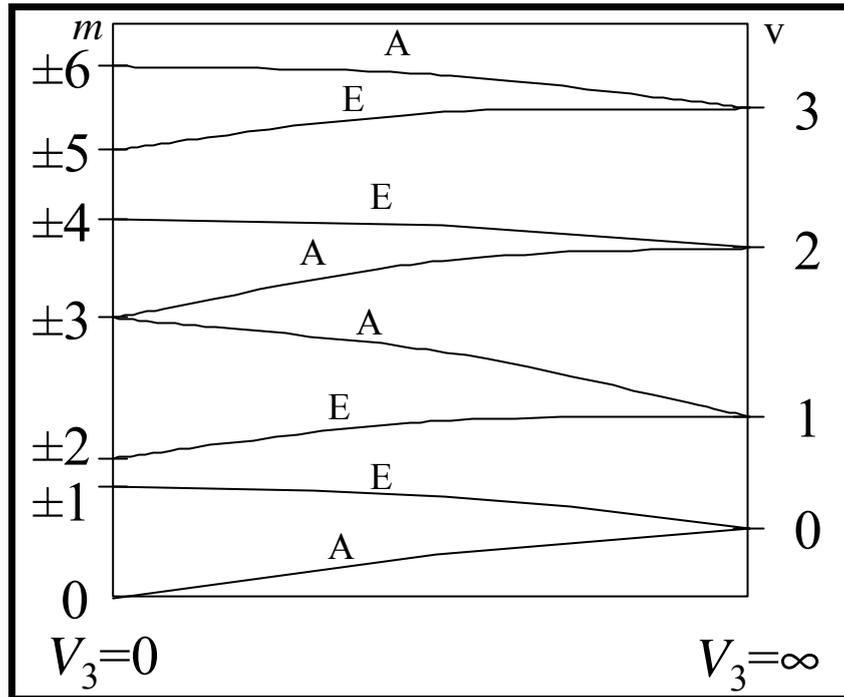


Figure 35 : Niveaux d'énergie de torsion pour la rotation interne.

Chaque niveau triplement dégénéré à la limite de l'oscillateur harmonique se scinde en deux. Pour les états du rotateur libre, avec m un multiple de trois, la dégénérescence $\pm m$ est levée. Les règles de sélection nous donnent que les transitions possibles sont : $A \leftrightarrow A$ et $E \leftrightarrow E$.

Les aspects qualitatifs des niveaux d'énergie de torsion ont été présentés mais une discussion quantitative afin de connaître des valeurs intermédiaires de la barrière nécessite de considérer les solutions de l'équation différentielle. A cause du choix de la fonction potentielle, l'équation peut être transformée de la manière suivante : On pose

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{a}) &= M(x) & 3\mathbf{a} + \mathbf{p} &= 2x \\
 E &= \left(\frac{9}{4}\right) Fb & V_3 &= \left(\frac{9}{4}\right) Fs \quad (80)
 \end{aligned}$$

L'équation devient

$$\frac{d^2 M(x)}{dx^2} + (b - s \cos^2 x) M(x) = 0 \quad (81)$$

b est la valeur propre, s est un paramètre lié à la hauteur de la barrière. $M(x)$ est une fonction de Mathieu.

Les conditions aux limites nous donnent :

$$M(x) = M(x + 3p) \quad (82)$$

Les fonctions de Mathieu qui respectent les conditions aux limites sont celles avec une période de p en x ($\frac{2p}{3}$ en a) et celle avec une période de $3p$ en x ($2p$ en a). Les solutions avec une période de p sont associées aux valeurs propres non dégénérées et les solutions avec une période de $3p$ aux valeurs propres doublement dégénérées. Pour faire la distinction entre les différentes fonctions d'ondes et les différentes valeurs propres, les nombres v et s sont introduits. Les solutions sont ordonnées en termes croissants. Les plus petites valeurs propres (dégénérées et non dégénérées) sont quantifiées par $v=0$. Les suivantes par $v=1$. Les niveaux dégénérés et non dégénérés, pour une valeur de v donnée, sont considérés comme les sous-niveaux de torsion. v est le nombre quantique principal de torsion. L'indice $s = 0, \pm 1$ est utilisé pour distinguer les sous-niveaux: les états non dégénérés A ($s = 0$) et les états doublement dégénérés E ($s = \pm 1$).

La figure suivante représente les niveaux d'énergie de torsion sur la courbe de potentiel.

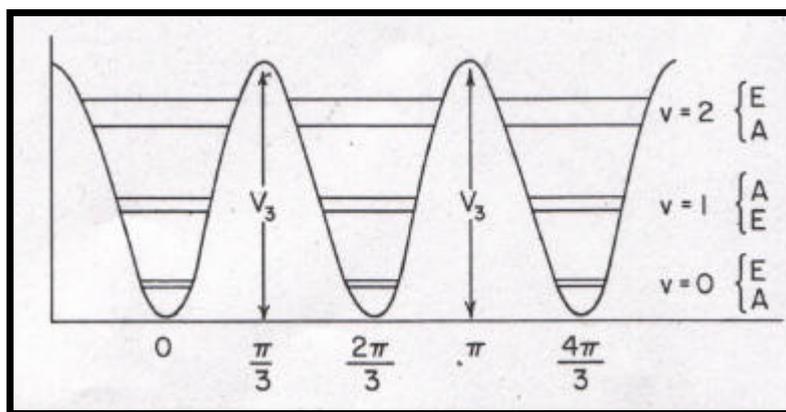


Figure 36 : Représentation de la fonction potentiel et des niveaux de torsion.

Nous venons de voir la manière dont on peut expliquer qualitativement et quantitativement le dédoublement des transitions rotationnelles. Passons maintenant aux différentes méthodes d'analyse de ce problème.

3.2. L'hamiltonien pour la rotation interne.

De la même manière que pour l'éthylène et le cyanoacétylène, on part de l'hamiltonien de Watson standard, qui peut s'écrire sous la forme :

$$H^v = \sum_{gg'} R_{gg'}^v P_g P_{g'} + \frac{1}{4} \sum_g \sum_{g'} \sum_{g''} \sum_{g'''} t_{gg'g''g'''} P_g P_{g'} P_{g''} P_{g'''} + \dots \quad (83)$$

On reconnaît les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge. Ceci représente donc l'hamiltonien de rotation dans un état vibrationnel v donné. Dans la suite de cette partie, on ne considèrera que la rotation. On posera que toutes les vibrations autres que la torsion sont de petite amplitude et que leur influence sera suffisamment prise en compte par les paramètres effectifs comme les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge.

Cela signifie donc que dans le cas du formiate de méthyle, la toupie CH_3 peut effectuer une rotation interne sans aucune déformation de la molécule. Dans ce cas, l'hamiltonien (dit corps rigide-toupie rigide) peut s'écrire^{18, 19} :

$$H = H_r + F(p - \mathbf{P})^2 + V(\mathbf{a}) \quad (84)$$

où H_r est l'hamiltonien du rotateur rigide, p est l'opérateur moment cinétique pour la rotation interne et

$$\mathbf{P} = \sum_g \mathbf{r}_g P_g \quad (g = x, y, z) \quad (85)$$

Les paramètres F et r_g peuvent être exprimés en fonction du tenseur d'inertie inverse I^{-1} , du moment d'inertie du groupement méthyle selon son axe de symétrie I_a et les cosinus directeurs I_g entre l'axe de la rotation interne et les axes principaux :

$$r_g = I_a \sum_{g'} I_{g'g} I_{g'g}^{-1} \quad \text{et} \quad F = \frac{h^2}{8p^2 \left(1 - \sum_g r_g I_g \right) I_a} \quad (86)$$

Le potentiel s'exprime toujours :

$$V(\mathbf{a}) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos(3\mathbf{a}))$$

Les paramètres rendant compte de la rotation interne sont donc V_3 , I_a , et les cosinus directeurs I_g . Deux méthodes d'approche ont été développées pour traiter le problème de la rotation interne. Ces méthodes diffèrent dans le choix du système d'axes et elles mènent à un formalisme mathématique différent. Sur la figure suivante, on peut voir une schématisation de la molécule avec le système d'axes principaux et l'axe de la toupie CH_3 .

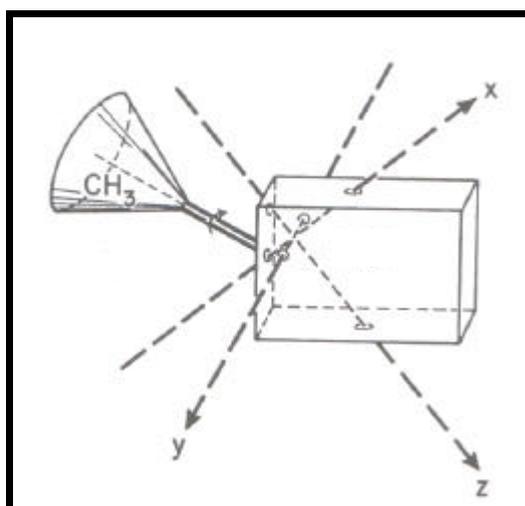


Figure 37 : Modèle de la molécule du formiate de méthyle.

3.2.1. La méthode PAM.

Cette méthode a été introduite par Wilson¹⁶ et Crawford¹⁷. Dans cette méthode, on travaille dans le système d'axes principaux (x, y, z) . Dans ce cas-là, I^{-1} est diagonal et un hamiltonien rotationnel effectif peut être obtenu pour chaque état vibrationnel. L'hamiltonien de départ est celui du corps rigide et de la toupie rigide. Il peut être divisé en trois :

$$H = H_R + H_T + H_{TR} \quad (87)$$

avec

$$\begin{aligned} H_R &= H_r + F\mathbf{P}^2 \\ H_T &= Fp^2 + \frac{1}{2}V_3(1 - \cos(3\mathbf{a})) \\ H_{TR} &= -2Fp\mathbf{P} \end{aligned} \quad (88)$$

Les deux premiers termes représentent respectivement les parties rotationnelles et torsionnelles et le terme H_{TR} représente le couplage entre les moments cinétiques de rotation et de rotation interne. La base de vecteurs propres de la rotation est $|JKM\rangle$ et celle de torsion est $|v\mathbf{s}\rangle$. La base complète sera donc le produit direct de ces deux bases soit $|v\mathbf{s}JKM\rangle$. Dans cette base, les hamiltoniens H_R et H_T sont blocs diagonaux. Par contre, l'hamiltonien H_{TR} possède des éléments non-diagonaux. En utilisant la méthode de perturbations suivie d'une transformation de Van Vleck, on obtient un hamiltonien effectif qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$H_{v\mathbf{s}}^{PAM} = H_R + F \sum_n W_{v\mathbf{s}}^{(n)} \mathbf{P}^n + \dots \quad (89)$$

Les coefficients $W_{v\mathbf{s}}^{(n)}$ peuvent s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}
W_{\nu\mathbf{s}}^{(0)} &= \frac{E_{\nu\mathbf{s}}}{F} & W_{\nu\mathbf{s}}^{(1)} &= -2\langle \nu\mathbf{s} | p | \nu\mathbf{s} \rangle \\
W_{\nu\mathbf{s}}^{(2)} &= 1 + 4F \sum_{\substack{\nu' \\ \nu' \neq \nu}} \frac{|\langle \nu\mathbf{s} | p | \nu'\mathbf{s} \rangle|}{E_{\nu\mathbf{s}} - E_{\nu'\mathbf{s}}}
\end{aligned} \tag{90}$$

Dans ce traitement par perturbation, l'approximation suivante a été faite : les différences entre les énergies rotationnelles ont été négligées par rapport aux différences entre les énergies de torsion, c'est-à-dire : $E_{\nu\mathbf{s}R} - E_{\nu'\mathbf{s}R'} \approx E_{\nu\mathbf{s}} - E_{\nu'\mathbf{s}}$. C'est vrai lorsque la barrière de potentiel est très grande. Dans les autres cas, comme celui du formiate de méthyle, l'erreur peut être corrigée par le développement en séries de Taylor du dénominateur. Cette méthode a été décrite par Herschbach¹⁸ et Stelman²¹ et nécessite d'introduire d'autres coefficients de perturbation dans l'hamiltonien effectif qui s'écrit finalement :

$$H_{\nu\mathbf{s}}^{PAM} = H_R + F \sum_n W_{\nu\mathbf{s}}^{(n)} \mathbf{P}^n + \frac{1}{2} W_{\nu\mathbf{s}}^{(d)} [[\mathbf{P}, H_R], \mathbf{P}] + \dots \tag{91}$$

les coefficients $W_{\nu\mathbf{s}}$ ont été calculés et sont tabulés pour $n=d=1, \dots, 6$. Cependant, dans notre cas, de plus grands ordres sont nécessaires et Van Eijck et al²⁵ ont développé un calcul qui permet de calculer les coefficients pour des ordres plus élevés.

L'avantage principal de la méthode PAM est que le calcul de la matrice de l'hamiltonien est plutôt simple. Cependant la convergence de l'équation (89) est lente. Donc pour un calcul numérique, on va préférer la méthode IAM dont je vais vous présenter le principe.

3.2.2. La méthode IAM.

Cette méthode a été développée par Nielsen²² et Dennison²³. Elle utilise un autre système d'axes que celui des axes principaux de la molécule. En effet, l'axe de symétrie du groupement CH_3 est choisi comme l'un des axes. Dans ce cas, on obtient :

$$\mathbf{P} = \mathbf{r}P_z \tag{92}$$

Ainsi, l'hamiltonien corps rigide-toupie rigide s'écrit pour cette méthode :

$$\begin{aligned}
 H &= H_r + F(p - \mathbf{P})^2 + V(\mathbf{a}) \\
 H^{IAM} &= H_r + F(p - \mathbf{P}_z)^2 + V(\mathbf{a}) \\
 H^{IAM} &= H_r + F(p - \mathbf{rK})^2 + V(\mathbf{a})
 \end{aligned} \tag{93}$$

L'équation aux valeurs propres peut s'écrire :

$$\left[F(p - \mathbf{rK})^2 + V(\mathbf{a}) \right] \mathbf{y}_{KvS}(\mathbf{a}) = E_{KvS} \mathbf{y}_{KvS}(\mathbf{a}) \tag{94}$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien H non nuls sont :

$$\langle JKMvS | H | JK'Mv'S \rangle = E_{KvS} \mathbf{d}_{KK'} \mathbf{d}_{vv'} + \langle JKM | H_r | JK'M \rangle \langle KvS | K'v'S \rangle \tag{95}$$

Pour $K = K'$, on a $\langle KvS | K'v'S \rangle = \mathbf{d}_{vv'}$ et pour $K \neq K'$, ce n'est vrai qu'en première approximation. Woods²⁴ a montré, avec l'approximation $\langle KvS | K'v'S \rangle = \mathbf{d}_{vv'}$ que la méthode IAM est équivalente à la méthode PAM avec $n \rightarrow \infty$ mais sans la correction de dénominateur.

Mais alors que les corrections de dénominateur sont difficiles à calculer, le calcul exact des intégrales $\langle KvS | K'v'S \rangle$ est plus facile. Les éléments avec $v \neq v'$ sont petits et une simple transformation de Van Vleck permet de traiter leur influence.

Van Eijck et al²⁵ obtiennent alors :

$$E_{KvS} = F \sum_{n=0}^{\infty} W_{vS}^{(n)} r^n K^n$$

$$\langle KvS | KvS \rangle = 1$$

$$\langle KvS | K'vS \rangle = 1 - \frac{1}{2} r^2 (K - K')^2 W_{vS}^{(d)} + r^3 (K - K')^2 (K + K') W_{vS}^{(e)}$$

$$\langle KvS | K'v'S \rangle = \frac{2Fr(K - K') \langle vS | p | v'S \rangle}{E_{vS}^{(0)} - E_{vS}^{(0)}}$$
(96)

Dans notre cas, il a été décidé d'utiliser la méthode IAM, avec un programme développé par Jean Demaison à Lille. Voyons son application dans notre étude sur le formiate de méthyle ^{13}C .

3.3. L'étude du formiate de méthyle.

3.3.1. Détails expérimentaux.

Dans l'ensemble de notre étude, nous avons employé un échantillon de $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ enrichi (99% ^{13}C) obtenu chez Aldrich. Dans un premier temps, à l'université de Oslo, j'ai pu mesurer le spectre micro-onde dans la gamme 7-62 GHz avec le spectromètre à modulation Stark. La précision de mesure était meilleure que 100 kHz. Une pression de 5 mTorr à température ambiante a permis d'enregistrer des spectres denses et intenses.

Quant aux mesures millimétriques et submillimétriques, j'ai utilisé les spectromètres millimétriques de Lille. Ils sont composés de deux carcinotrons permettant de couvrir la gamme de 300 à 700 GHz. Pour la plupart des raies, une précision de 50 kHz était obtenue. L'enregistrement des spectres n'a pas posé de gros problèmes, les raies étant assez intenses. Par contre, c'est l'analyse de ces spectres qui a été plus délicate.

3.3.2. Analyse des transitions de type-A.

Nous sommes partis des constantes rotationnelles obtenues par Curl⁵, sur des mesures réalisées entre 8 et 31 GHz. Elles sont reprises dans le tableau suivant.

$\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$	Constantes	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)
	Transitions			
	A	19802.81	6865.29	5262.63
	E	19798.20	6864.24	5262.63

Tableau 15 : Constantes rotationnelles de l'état fondamental du formiate de méthyle ^{13}C .

Ces constantes nous ont permis de réaliser une première prédiction approximative des fréquences de transition. Les transitions de type-A ainsi attribuées ont été ajustées avec un hamiltonien standard de Watson, qui fait intervenir les constantes de rotation et de distorsion centrifuge.

Nous avons débuté avec les transitions mesurées à Oslo et nous avons ensuite pu identifier les spectres à plus haute fréquence. Ceci nous a permis d'attribuer un grand nombre de raies allant jusqu'à des valeurs de J et K élevées ($J_{\text{max}}=57$ $K_{\text{max}}=24$).

On a donc dû développer l'hamiltonien de Watson jusqu'aux termes déciques²⁶ de distorsion centrifuge pour obtenir un bon ajustement de toutes les données. Dans ce premier cas, ne traitant que les transitions de type-A, la contribution de la rotation interne est contenue dans les constantes effectives obtenues.

Elle apporte une certaine contribution aux constantes de rotation et de distorsion centrifuge. De ce fait, la convergence est lente car les effets de la rotation interne sont importants. Cependant cela nous a permis d'attribuer plus de 291 raies avec un écart type de 77 kHz et 19 paramètres ont été obtenus. L'ensemble des paramètres est disponible dans le tableau 17.

3.3.3. L'analyse de la rotation interne.

La prochaine étape a été d'attribuer les raies des transitions de type-*E*. Pour cela, une valeur des dédoublements a été calculée en utilisant les paramètres de rotation interne de l'espèce ^{12}C . A partir de cela, les transitions *E* ont pu être attribuées. Bien que l'intensité d'une transition de type-*A* était la même que celle de la transition de type-*E* correspondante (si celle-ci est dégénérée), l'analyse était parfois délicate. Effectivement, le dédoublement *A-E* pouvait être de plusieurs centaines de MHz et la puissance des sources pouvant fortement varier sur cette plage de fréquences, il était parfois difficile d'attribuer la transition *E* correspondante. De plus, pour des grandes valeurs de *K*, la dégénérescence $\pm m$ des niveaux *E* était levée comme le montrent les spectres suivants.

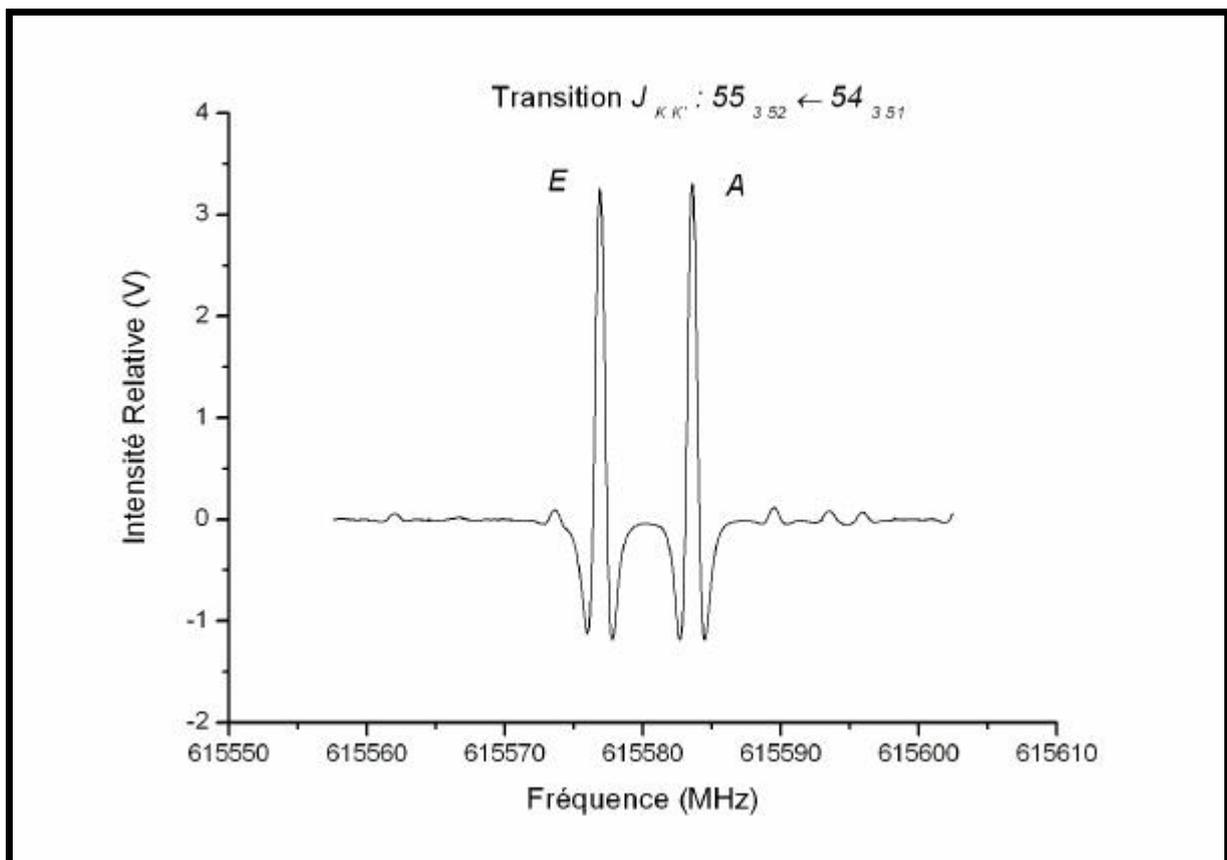


Figure 38 : Spectre expérimental de la molécule de Formiate de méthyle.

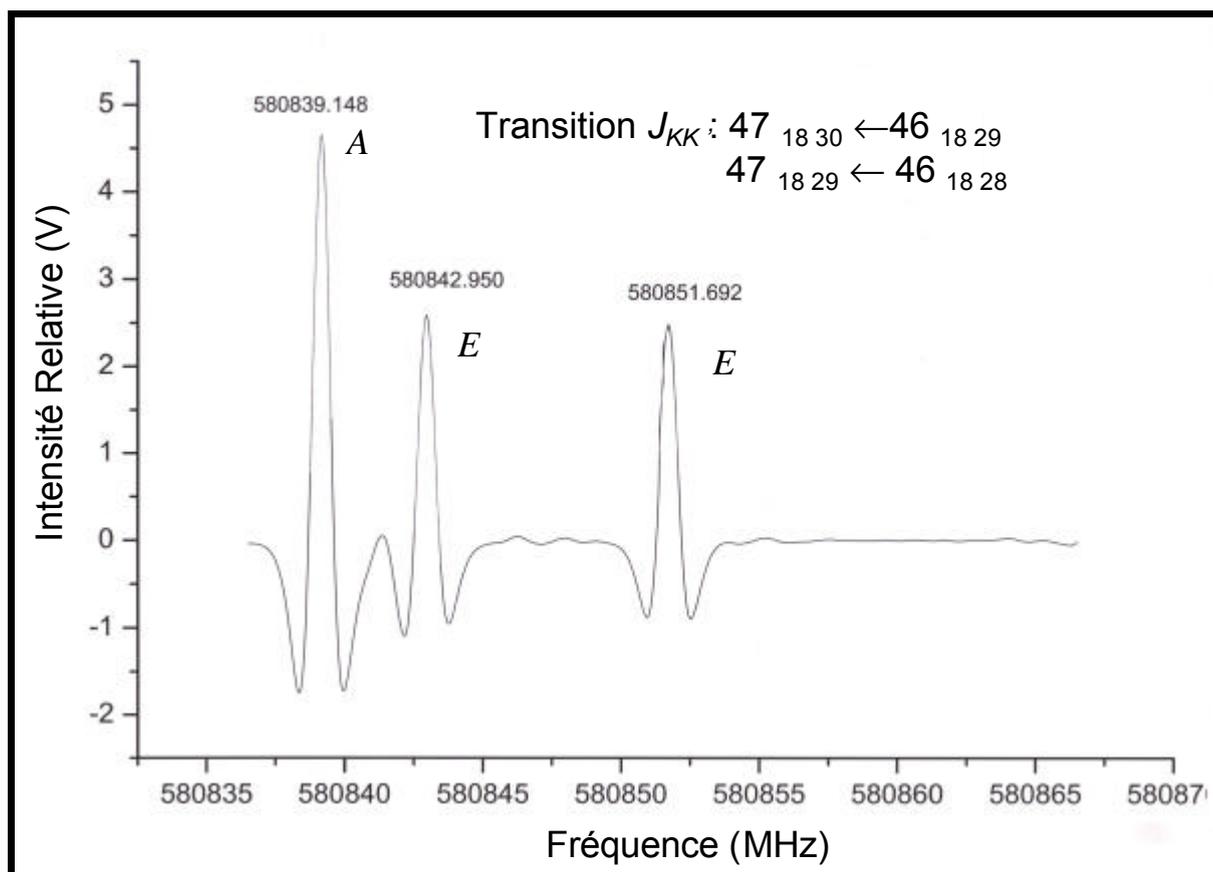


Figure 39 : Spectre expérimental de la molécule de Formiate de méthyle.

Pour obtenir les paramètres moléculaires, le programme de moindres carrés développé par Jean Demaison au laboratoire, basé sur la méthode IAM, a été utilisé. L'hamiltonien de torsion est d'abord développé sur son propre système d'axes et diagonalisé pour chaque valeur de K et les valeurs propres sont gardées pour calculer les intégrales de torsion définies dans la partie précédente. L'hamiltonien rotationnel est alors ajouté. Les termes quartiques et sextiques de distorsion centrifuge sont définis dans le système d'axes principaux et ajoutés à l'hamiltonien. Les éléments non diagonaux en ν subissent une transformation de Van Vleck. Les valeurs propres des matrices $2J+1$ par $2J+1$ sont alors directement calculées par diagonalisation de la matrice. Les fonctions de bases sont celles définies par Van Eijck :

$$\frac{1}{p\sqrt{2}} e^{ia(3k+s)} \quad (97)$$

et dans notre cas, en prenant k variant de -8 à $+8$, cela a permis d'obtenir de bons résultats. Pour la transformation de Van Vleck, prendre en compte les termes jusqu'à $v=2$ est suffisant pour obtenir des résultats stables.

A la fin de notre étude, nous possédions un ensemble de 480 transitions (284 raies de type-A et 196 raies de type-E). Ces données ont été soumises à l'ajustement global afin de déterminer les paramètres rotationnels et les paramètres de la rotation interne. Dans le but d'obtenir un ajustement raisonnable, quelques raies à hautes valeurs de J et K ont dû être éliminées. Ceci n'est pas si surprenant. Nous nous sommes placés dans l'approximation où l'on peut négliger les autres vibrations. Cependant, le formiate de méthyle est une molécule très flexible avec deux vibrations à basse fréquence : le pliage de C-O-C à 318 cm^{-1} et la torsion de la liaison C-O à 332 cm^{-1} . Rappelons que la torsion du groupe méthyle est à 130 cm^{-1} .

Le résultat de l'ajustement est disponible dans la première colonne du tableau 18. L'écart-type est de 344 kHz. C'est plus important que la précision expérimentale qui est de l'ordre de 50 kHz mais c'est encore raisonnable et les paramètres sont bien déterminés. Il est important de noter que le modèle utilisé est assez rudimentaire parce qu'il ne prend pas en compte les interactions entre la rotation interne et les autres vibrations.

Pour essayer de mieux prédire les raies de type-E, on a essayé de n'utiliser que les raies de type-E en utilisant toujours le même programme de moindres-carrés. L'ajustement est meilleur et plus de paramètres sont déterminés. On a été très satisfait de voir que les paramètres étaient proches de ceux de l'ajustement global. Finalement, on a décidé également de faire cela avec les raies de type-A. La cohérence de ces différents jeux de paramètres indique que notre analyse est satisfaisante. On peut voir les différents jeux de paramètres dans l'annexe 2.

Il est intéressant de comparer les paramètres du tableau 17 avec ceux du tableau 18. Pour les constantes rotationnelles, la différence entre les deux jeux de paramètres provient des trois termes suivants : le second ordre $W_{0A}^{(2)}$, le quatrième ordre $W_{0A}^{(4)}$ et les corrections de dénominateur $W_0^{(d)}$. On obtient :

$$\Delta A = A^A - A^{(global)} = Fr_a^2 W_{0A}^{(2)} - 2Fr_a^2 r_b^2 W_{0A}^{(4)} + r_b^2 (C - A) W_0^{(d)}$$

$$\Delta B = B^A - B^{(global)} = Fr_b^2 W_{0A}^{(2)} - 2Fr_a^2 r_b^2 W_{0A}^{(4)} + r_a^2 (C - A) W_0^{(d)} \quad (98)$$

$$\Delta C = C^A - C^{(global)} = 0 + 3Fr_a^2 r_b^2 W_{0A}^{(4)} + [r_a^2 (B - C) + r_b^2 (A - C)] W_0^{(d)}$$

Les valeurs calculées à partir des valeurs tabulées des coefficients W sont comparées aux valeurs de expérimentales dans le tableau suivant. On remarque que pour avoir un bon accord, il est nécessaire de prendre en compte la correction de dénominateur.

	2 nd ordre	4 ^{ème} ordre	Dénominateur	Total	Expérimental
DA	3.602	0.003	-0.719	2.89	2.84
DB	0.725	0.003	-0.394	0.33	0.29
DC	0	-0.004	1.113	1.11	1.09

Tableau 16 : Contributions de la rotation interne aux constantes rotationnelles de l'état fondamental du formiate de méthyle.

En conclusion, on peut dire que l'étude menée sur cet isotopologue ²⁷ du formiate de méthyle nous permet maintenant d'avoir de bonnes prédictions du spectre rotationnel de cette molécule et ainsi permettre sa détection interstellaire jusqu'à 700 GHz.

Paramètre	Unité	valeur
A	MHz	19 802.29381(644)
B	MHz	6 865.44182(139)
C	MHz	5 262.50261(127)
D_J	kHz	6.02231(113)
D_{JK}	kHz	-17.0181(142)
D_K	kHz	80.735(107)
d_J	kHz	1.904361(267)
d_K	kHz	7.3075(171)
F_J	Hz	0.012679(246)
F_{JK}	Hz	1.4770(266)
F_{KJ}	Hz	4.7263(576)
f_J	Hz	0.0065802(736)
f_{JK}	Hz	0.90604(381)
f_K	Hz	10.581(263)
L_{JK}	mHz	-0.10607(541)
L_{JK}	mHz	-2.6549(456)
l_{KJ}	mHz	-1.3722(578)
l_K	mHz	-10.929(255)
P_{KJ}	mHz	0.0008102(281)

Tableau 17 : Paramètres moléculaires pour les transitions A du $H^{13}COOCH_3$.

Paramètre	Unité	ajustement global	ajustement des transitions A	Ajustement des transitions E
A	MHz	19799.451(17)	19799.462(11)	19799.372(17)
B	MHz	6865.1534(16)	6865.1490(12)	6865.1415(18)
C	MHz	5261.4087(25)	5261.3955(15)	5261.3800(48)
V ₃	cal/mol	1174.1(14)	1174.0894 ^a	1175.7(26)
∠(i,a)	deg	52.299(52)	52.29905 ^a	52.114(98)
I _a	uÅ ²	3.1316(44)	3.13159 ^a	3.1596(66)
D _J	kHz	5.89779(37)	5.89672(31)	5.89583(56)
D _{JK}	kHz	-26.4351(67)	-26.4791(56)	-26.640(11)
D _K	kHz	81.60(16)	83.02(18)	79.26(29)
d _J	kHz	1.83897(14)	1.83944(11)	1.84594(687)
d _K	kHz	9.008(18)	9.184(23)	9.210(49)
F _{JK}	Hz	-0.0510(17)	-0.0613(15)	0.0760(87)
F _{KJ}	Hz			-0.989(41)
f _J	Hz			0.00139(16)
f _{JK}	Hz		0.0250(48)	0.1036(82)
f _K	Hz			1.66(17)
N ^b		480	287	241
s ^c	kHz	381	241	256

^a fixé à la valeur de l'ajustement global.
^b nombre de transitions introduites dans l'ajustement.
^c écart-type de l'ajustement.

Tableau 18 : Paramètres moléculaires pour H¹³COOCH₃.

Références :

- ¹ : F. J. Lovas, *J. Phys. Chem. Ref Data*, **21**, 181 (1992).
- ² : F. J. Lovas, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/micro/table5/start.pl>
- ³ : A. Horn, H. Møllendal, O. Sekiguchi, E. Uggerud, H. Roberts, E. Herbst, A. A. Viggiano, T. D. Fridgen, *Astrophys. J.*, **611**, 605 (2004).
- ⁴ : "Microwave Molecular Spectra", W. Gordy, R. L. Cook, Wiley, New York, 1984.
- ⁵ : R. F. Curl, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1529 (1959).
- ⁶ : R. D. Brown, J. G. Crofts, F. F. Gardner, P. D. Godfrey, B. J. Robinson, J. B. Whiteoak, *Astrophys. J.*, **197** 29(1975).
- ⁷ : A. Bauder, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 583 (1979).
- ⁸ : J. Demaison, D. Boucher, A. Dubrulle, B. P. Van Eijck, *J. Mol. Spectrosc.*, **102**, 260 (1983).
- ⁹ : G. M. Plummer, E. Herbst, F. C. DeLucia, G. A. Blake, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **55**, 633 (1984).
- ¹⁰ : G. M. Plummer, E. Herbst, F. C. De Lucia, G. A. Blake, *Astrophys.J.Suppl. Ser.*, **60**, 949 (1986).
- ¹¹ : L. C. Oesterling, S. Albert, F. C. De Lucia, K. V. L. N. Sastry, E. Herbst, *Astrophys. J.*, **521**, 255 (1999).
- ¹² : Y. Karakawa, K. Oka, H. Odashima, K. Takagi, S. Tsunekawa, *J. Mol. Spectrosc.*, **210**, 196 (2001).
- ¹³ : K. Ogata, H. Odashima, K. Takagi, S. Tsunekawa, *J. Mol. Spectrosc.*, **225**, 14 (2004).
- ¹⁴ : L. C. Oesterling, D. W. Ferguson, E. Herbst, F. C. De Lucia, *J. Mol. Spectrosc.*, **172**, 469 (1995).
- ¹⁵ : J. D. Kemp, K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **4**, 749 (1936).
- ¹⁶ : E. B. Wilson Jr., *Chem. Rev.*, **27**, 17 (1940).
- ¹⁷ : B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.*, **8**, 273 (1940).
- ¹⁸ : D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **31**, 91 (1959).
- ¹⁹ : C. C. Lin and J. D. Swalen, *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 841 (1959).
- ²⁰ : "Rotational spectra and molecular structure" , J. E. Woolrab, Academic press, New York 1967.

- ²¹ : D. Stelman, *J. Chem. Phys.*, **41**, 211 (1964).
- ²² : H. H. Nielsen, *Phys. Rev.*, **40**, 445 (1932).
- ²³ : D. G. Burkhand, D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, **94**, 408 (1951).
- ²⁴ : R. C. Woods, *J. Mol. Spectrosc.*, **21**, 4 (1966).
- ²⁵ : B. P. Van Eijck, J. Van Opheusden, M. M. M. Van Schaik, E. Van Zoeren, *J. Mol. Spectrosc.*, **86**, 465 (1981).
- ²⁶ : "Vibrational Spectra and Structure" , J. K. G. Watson, J.R. Durig, Ed, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- ²⁷ : F. Willaert, J. Demaison, E. Alekseev, H. Møllendal, *J. Mol. Spectrosc.*, *en préparation*.

4. Les molécules d'intérêt atmosphérique.

4.1. Le chloroéthylène $H_2C=CHCl$.

Le monochlorure de vinyle est largement utilisé comme monomère dans la fabrication de matières plastiques (PVC et copolymères). Il est aussi utilisé dans les synthèses organiques et en tant que réfrigérant. Il trouve également de nombreuses applications dans la fabrication de produits utilisés dans le bâtiment, l'industrie automobile, l'isolation des câbles et fils électriques, les tuyauteries, l'équipement industriel et ménager. Son utilisation est d'autre part fortement liée aux industries du caoutchouc, du papier et du verre. La majeure partie du chlorure de vinyle dans l'environnement provient de l'industrie du plastique et en particulier de la dégradation du PVC.

C'est un organochloré cancérigène et l'exposition à de fortes concentrations peut être à l'origine de la "maladie du chlorure de vinyle" entraînant une hypertrophie du foie et de la rate ainsi que des troubles respiratoires.

Dans l'atmosphère, il réagit avec le radical hydroxyl (OH) et l'ozone pour former du formaldéhyde, du monoxyde de carbone, de l'acide chlorhydrique et de l'acide formique. Il est aussi considéré pour être un porteur du chlore vers la troposphère et la stratosphère. Cela fait donc de lui une menace pour la couche d'ozone.

4.1.1. Etude.

L'analyse des spectres rovibrationnels d'une molécule permet d'accéder à des paramètres tels que la structure géométrique et le champ de force (harmonique et anharmonique). Néanmoins ces paramètres sont difficiles à obtenir à partir des seules données expérimentales. La détermination d'une structure à l'équilibre nécessite l'étude de tous les états de vibration fondamentaux de la molécule et ceci pour plusieurs isotopes. On doit alors souvent se

contenter de structures approchées. Les calculs de chimie quantique se présentent comme une alternative intéressante.

Mais pour les structures, en dehors de quelques liaisons simples, il existe peu d'études systématiques réalisées notamment avec les calculs de haut niveau actuellement utilisables, qui permettent d'estimer la précision et la fiabilité de ces calculs. Dans ce travail ont été combinées les deux approches précédentes et il a été confirmé que les structures les plus fiables sont des structures mixtes obtenues à partir des moments d'inertie expérimentaux et des constantes de ro vibration calculées *ab initio*.

Effectivement, pour le chlorure de vinyle, l'étude suivante a été menée. D'une part, un calcul de la structure *ab initio* de la molécule a été effectué (méthode CCSD(T) avec les excitations simples et doubles et un traitement perturbatif des triples). D'autre part, un calcul des différentes structures dépendantes des masses a été fait à l'aide des constantes rotationnelles de 20 isotopes. Enfin, la structure semi-expérimentale a pu être calculée, en utilisant les constantes de l'état fondamental corrigées avec les constantes d'interaction de rotation-vibration *ab initio*.

J'ai participé à la détermination de la structure expérimentale. Afin de vérifier la qualité du calcul du champ de force anharmonique *ab initio* qui sera utilisé pour déterminer la structure semi-expérimentale, il est utile d'avoir les centres de bandes expérimentales, les constantes sextiques de distorsion centrifuge de l'état fondamental et les constantes α d'interaction de rotation-vibration.

Les études précédentes ont permis d'attribuer toutes les vibrations fondamentales^{1, 2, 3}, à l'aide d'un spectre basse résolution. Les spectres de moyenne résolution de quelques bandes ont été analysés prenant en compte les interactions de Coriolis⁴. Enfin, De Lorenzi, Giorgianni et al ont analysé le spectre infrarouge haute résolution des bandes de vibration ν_i ($i=5, 6, 7, 8, 10, 11$) et Enomoto et Asashina² ont analysé les bandes de vibrations ν_i ($i=1$ à 4). Cependant, les paramètres des états ν_9 et ν_{12} n'ont pas encore été étudiés.

4.1.2. Résultats.

Tandis que la bande $\nu_{12}=1$ était étudiée au LISA à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 120 HR, j'ai étudié pour ma part le spectre rotationnel de l'état $\nu_9=1$ en utilisant le spectromètre à modulation Stark d'Oslo. L'incertitude des mesures est de 100 kHz sur les raies isolées mais quelques raies se chevauchaient avec des raies plus intenses de l'état fondamental.

L'ensemble des transitions mesurées est disponible dans le tableau suivant.

Fréquences expérimentales pour l'état $\nu_9=1$							
J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	<i>Exp.</i>	<i>e-c</i>
2	0	2	1	0	1	22925.02	0.10
2	1	2	1	1	1	22340.32	-0.18
2	1	1	1	1	0	23520.11	0.28
3	0	3	2	0	2	34374.23	-0.05
3	1	3	2	1	2	33507.04	-0.17
4	1	4	3	1	3	44670.02	0.30
4	1	3	3	1	2	47027.82	-0.23
5	0	5	4	0	4	57220.81	0.10
5	1	5	4	1	4	55826.57	-0.13
5	3	3	4	3	2	57343.37	0.29
5	1	4	4	1	3	58775.98	1.90
5	3	2	4	3	1	57343.37	-0.28
6	0	6	5	1	5	21566.17	0.00
Paramètres moléculaires pour l'état $\nu_9=1$							
Paramètre	Valeur ^a						
A (MHz)	57053.7 (8)						
B (MHz)	6027.4308 (45)						
C (MHz)	5437.6751 (44)						
Δ_J^b (Hz)	6.69 (80)						
Δ_{JK} (kHz)	-41.3 (31)						
Ecart type (kHz)	147						
^a erreurs données entre parenthèses.							
^b les autres constantes de distorsion centrifuge sont fixés aux valeurs de l'état fondamental.							

Tableau 19 : Mesures expérimentales et paramètres moléculaires.

Les trois transitions $J=2 \leftarrow 1$ ont permis de déterminer les constantes d'interaction quadripolaire, qui sont d'ailleurs très proches des valeurs de l'état fondamental. Cela a donc permis de corriger les fréquences expérimentales de leur structure hyperfine. Les constantes de rotation de l'état $v_9=1$ ainsi que deux des constantes de distorsion centrifuge ont ainsi été obtenues et ont servi au calcul de la structure semi-expérimentale¹¹.

Références :

- ¹ : C. W. Gullikson, R. J. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.*, **1**, 158 (1957).
- ² : S. Enomoto, M. Asashina, *J. Mol. Spectrosc.*, **19**, 117 (1966).
- ³ : D. C. McKean, *Spectrochim. Acta A*, **31**, 1167 (1975).
- ⁴ : R. Elst, A. Oskam, *J. Mol. Spectrosc.*, **40**, 84 (1971).
- ⁵ : S. Giorgianni, P. Stoppa, A. De Lorenzi, *Mol. Phys.*, **92**, 301 (1997).
- ⁶ : S. Giorgianni, A. De Lorenzi, M. Pedrali, P. Stoppa, S. Ghersetti, *J. Mol. Spectrosc.*, **156**, 373 (1992).
- ⁷ : S. Giorgianni, A. De Lorenzi, P. Stoppa, A. Baldan, S. Ghersetti, *J. Mol. Spectrosc.*, **164**, 550 (1994).
- ⁸ : P. Stoppa, S. Giorgianni, S. Ghersetti, *Mol. Phys.*, **91**, 215 (1997).
- ⁹ : A. De Lorenzi, S. Giorgianni, R. Bini, *Mol. Phys.*, **96**, 101 (1999).
- ¹⁰ : A. De Lorenzi, S. Giorgianni, R. Bini, *Mol. Phys.*, **98**, 355 (2000).
- ¹¹ : J. Demaison, H. Møllendal, A. Perrin, J. Orphal, F. Kwabia Tchana, H. D. Ruldoph, F. Willaert, *J. Mol. Spectrosc.*, **232**, 174 (2005).

4.2. L'ozone O₃.

Toutes les formes de vie terrestre sont protégées par la couche d'ozone stratosphérique, une couche de l'atmosphère régie par des processus chimiques subtils à l'équilibre. Au niveau de la surface de la Terre, l'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique cause des augmentations du rayonnement ultraviolet nocives pour tous les organismes vivants. Cette couche protectrice serait menacée par la pollution, en particulier par les émissions de gaz CFC, qui montent dans la haute atmosphère et y catalysent la destruction de l'ozone.

Lors des canicules, on trouve de l'ozone en grande quantité dans les basses couches de l'atmosphère, surtout dans les centres urbains. Il y est principalement produit par la dégradation des gaz d'échappement des moteurs de voitures. Lors de fortes températures, son évacuation vers les couches supérieures de l'atmosphère est freinée pouvant entraîner des problèmes de santé chez les personnes fragiles.

L'ozone joue donc un rôle clé dans la chimie de notre atmosphère. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées sur cette molécule.

4.2.1. Etudes.

Le spectre infrarouge à haute résolution de l'ozone a été le sujet de nombreuses études et ceci afin de compléter le système S&MPO (Spectral and Molecular Properties of Ozone) accessible depuis Internet. Ce système contient toutes les informations sur la spectroscopie de l'ozone¹.

La fonction d'énergie potentielle a été déterminée expérimentalement² pour permettre de vérifier les hamiltoniens moléculaires de cette molécule, qui est de symétrie C_{2v}. La surface d'énergie potentielle *ab initio* a aussi été calculée³ permettant ainsi le calcul de niveaux d'énergie jusqu'à la dissociation.

Le spectre de rotation pure a été étudié dans les domaines micro-onde, millimétrique et infrarouge lointain^{4, 5, 6, 7, 8}. Mais malgré tout ce travail, les paramètres dérivés de l'état fondamental ne sont pas encore assez précis. Le but de l'étude a donc été de mesurer le plus complètement possible les paramètres de l'état fondamental.

4.2.2. Résultats.

L'ozone a été préparé à partir d'oxygène sec pur en utilisant la méthode de la décharge électrique. J'ai mesuré le spectre micro-ondes à Kiel, avec le spectromètre à transformée de Fourier. Une pression de 0.5 à 1 Pa était utilisée et la précision sur la fréquence centrale d'une raie était de 1 à 10 kHz, cela dépendant de l'intensité des raies. Combinant ces mesures avec celles que j'ai effectuées à Lille et un ensemble d'anciennes mesures^{4, 5, 6, 7, 8}, 27 paramètres de l'état fondamental ont été déterminés avec une meilleure précision qu'auparavant, comme le montre le tableau 20. Le premier tableau reprend l'ensemble des raies introduites dans l'ajustement.

N^a	J_{max}	K_{max}	Rang spectral (cm^{-1})	Précision	
				Best (kHz)	Moyenne (kHz)
4	72	12	0.34-20.7	100	100
166	33	4	1.4-4.2	10	43
78	54	20	50-135	40	80
16	66	17	52-122	37	47
888	58	22	7.9-147	6000	9108
14^b	67	10	0.30-0.85	0.1	1.08
252^c	65	12	5.7-22	50	58

^a nombre de raies.
^b mesures de Kiel.
^c mesures de Lille.

Tableau 20 : Ensemble des raies ajustées dans cette étude.

Paramètre	Unité	Ajustement 1 ^a	Incertitude	Ajustement 2 ^b	incertitude	1/2
$A-(B+C)/2$	MHz	93944.4358844	0.00373	93944.420905	0.000827	4.5
$(B+C)/2$	MHz	12591.809311	0.00049	12591.807644	0.000105	4.7
$(B-C)/4$	MHz	378.7233861	0.0000239	378.72334555	0.0000035	6.8
Δ_K	kHz	6345.47257	0.0574	6345.33204	0.0272	2.1
Δ_{JK}	kHz	-55.3702935	0.00693	-55.3991716	0.00199	3.5
Δ_J	kHz	13.6174639	0.000433	13.6158475	0.000116	3.7
δ_K	kHz	96.9296358	0.0118	96.9405723	0.00178	6.6
δ_J	kHz	2.09236252	0.0000394	2.09225421	0.00000845	4.7
H_K	Hz	1180.45289	0.416	1179.82369	0.233	1.8
H_{KJ}	Hz	-55.57863	0.0761	-55.83201	0.0303	2.5
H_{JK}	Hz	-0.14908876	0.00765	-0.14871507	0.00233	3.3
H_J	Hz	0.010515910	0.000158	0.009848289	0.0000518	3.1
h_K	Hz	71.56684	0.772	72.89644	0.211	3.7
h_{JK}	Hz	-0.2152926	0.00722	-0.2331342	0.00207	3.5
h_J	Hz	0.00531660	0.00000714	0.00530998	0.00000276	2.6
L_K	mHz	-319.8733	1.33	-319.4692	0.708	1.9
L_{KKJ}	mHz	17.19777	0.915	19.08584	0.300	3.1
L_{JK}	mHz	-1.373463	0.300	-1.679457	0.0868	3.5
L_{JJK}	mHz	-0.01187989	0.00164	-0.01094554	0.000586	2.8
L_J	mHz	-0.0001063805	0.0000178	-0.0000293325	0.00000654	2.7
l_K	mHz	-50.3543	15.8	-67.6183	4.47	3.5
l_{JK}	mHz	-0.0104364	0.0011	-0.0079477	0.000399	2.8
P_K	μ Hz	78.86896	1.05	78.81482	0.643	1.6
P_{KKJ}	μ Hz	-2.76729	0.476	-4.27346	0.294	1.6
P_{JJK}	μ Hz	0.0010269	0.000274	0.0013968	0.000101	2.7
p_K	μ Hz	-11.30930	2.11	-9.71426	0.983	2.1
p_{JK}	μ Hz	0.11405	0.0266	0.13647	0.00876	3.0

^a ajustement avec les anciennes études
^b avec nos mesures en supplément
1/2 rapport entre écart-type

Tableau 21 : Paramètres pour l'état fondamental de $^{16}\text{O}_3$.

Références :

- ¹ : S. N. Mikhailenko, Yu. L. Babikov, Vl. G. Tyuterev, A. Barbe , *Journal of Computational Technologies*, **64** (2002), <http://ozon.univ-reims.fr>, <http://ozone.iao.ru>
- ² : Vl. G. Tyuterev, S. Tashkun, P. Jensen, A. Barbe, T. Cours, *J. Mol. Spectrosc.*, **198**, 57 (1999).
- ³ : D. Babikov, B. K. Kendrick, R. B. Walker, R. T. Pack, P. Fleurat-Lesard, R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, **118**, 6298 (2003).
- ⁴ : H. M. Pickett, E. A. Cohen, J. S. Margolis, *J. Mol. Spectrosc.*, **110**, 186 (1985).
- ⁵ : J. C. Depannemaecker, B. Duterage, J. Bellet, *JQSRT*, **15**, 519 (1977).
- ⁶ : M. Carlotti, G. Di Lonardo, L. Fusina, A. Trombetti, A. Bonetti, B. Carli, F. Mencaraglia, *J. Mol. Spectrosc.*, 107, 84 (1984).
- ⁷ : M. Bellini, P. De Natale, G. Di Lonardo, L. Fusina, M. Inguscio, M. Prevedelli, *J. Mol. Spectrosc.*, **152**, 256 (1992).
- ⁸ : P. De Natale, L. Lorini, M. Inguscio, I.G. Nolt, J.H. Park, G. Di Lonardo, L. Fusina, P.A.R. Ade, A.G. Murray, *Appl. Opt.*, **36**, 8526 (1997).

Conclusion.

Dans cette première partie, nous avons donc présenté les différentes études menées sur des molécules d'intérêt atmosphérique et astrophysique. Ces études m'ont permis d'aborder plusieurs aspects de la spectroscopie moléculaire, comme les analyses de spectres, la théorie des hamiltoniens, la rotation interne, les méthodes d'ajustement, etc....

Les études menées sur l'éthylène, le cyano-acétylène et le formiate de méthyle vont permettre leurs détections dans le milieu interstellaire et dans les gammes de fréquences des nouvelles et futures missions spatiales. La connaissance de notre atmosphère sera elle aussi aidée par les études effectuées sur l'ozone et le chlorure de vinyle.

Les spectromètres que j'ai utilisés et qui couvrent la gamme spectrale allant de l'infrarouge à l'infrarouge lointain ont été présentés en insistant sur les performances de chacun d'entre eux. Enfin, nous avons pu découvrir les spécificités des sources millimétriques de Lille ainsi que les améliorations qu'elles ont subies.

Partie 2

Le spectromètre térahertz de Lille.

Introduction.

Le laboratoire a participé à l'étude des molécules d'intérêts atmosphérique et astrophysique dans le domaine millimétrique depuis les années 80. Avec les différents projets déjà cités comme HERSCHEL et SOFIA, le même travail en laboratoire est nécessaire dans le domaine térahertz. Le problème dans ce domaine reste la source de rayonnement.

Une technique possible consiste à partir d'une source millimétrique de créer des harmoniques pour atteindre le domaine submillimétrique. De tels multiplicateurs permettent d'atteindre des fréquences de 200 GHz à 2.7 THz avec une puissance qui baisse rapidement lorsque l'on monte en fréquence. Rothermel et al. reportent, à partir d'un klystron de 200 mW oscillant à 100 GHz des puissances de 1mW à 200 GHz jusque 0.1 μ W à 900 GHz ¹. Maestrini et al. font part de 75 μ W à 1200 GHz ² et Maiwald et al. de 100 nW à 2.7 THz ³.

Les carcinotrons, qui ont été développés par Thomson-CSF et ISTOK (Russie) permettent de couvrir, à l'aide de neuf tubes, les fréquences de 180 à 1500 GHz. Les puissances varient de 50 à 0.5 mW des basses fréquences aux hautes fréquences. Les tubes sont stabilisés en fréquence et permettent des mesures d'une précision de l'ordre de 50 kHz.

Au-dessus de 1000 GHz, une des techniques employées est le laser moléculaire. Ce type de laser présente plus d'une centaine de raies d'émission dans la bande de fréquence 500-2500 GHz avec des puissances de quelques dizaines de mW. La technique pour rendre ce laser accordable est la génération des bandes latérales ^{5, 6, 7} pour obtenir un signal utile quelques dizaines de μ W.

La différence de fréquence de lasers CO₂ est une technique apparue dans les années 80. Elle consiste en un mélange à trois ondes à l'aide d'une diode MIM (métal isolant métal) : deux lasers CO₂ et un générateur micro-ondes ^{8, 9, 10, 11}. La métrologie est excellente ainsi que la couverture spectrale (jusque 6 THz) mais la puissance est faible de l'ordre de 0.1 μ W.

Le photo mélange utilise un élément photoconducteur pour générer un rayonnement dans le domaine térahertz, en utilisant deux lasers dont la différence de fréquences tombe dans ce domaine. Les puissances reportées sont de 10 μ W à 300 GHz puis diminuent pour atteindre 1 nW à 3 THz ^{12, 13}.

Des travaux réalisés à Moscou font part d'une différence de fréquences de deux lasers CO₂ TEA sur un cristal non-linéaire de ZnGeP₂. Une puissance de l'ordre du watt à 3 THz pour une durée d'impulsion de 100 ns a été reportée ¹⁴.

La spectroscopie par transformée de Fourier est utilisée de l'infrarouge à l'infrarouge lointain. La précision de mesure est de l'ordre du MHz avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-3} cm⁻¹. L'utilisation du rayonnement synchrotron SOLEIL en spectroscopie d'absorption par transformée de Fourier sur la ligne AILES dans le domaine de l'infrarouge lointain est prévue ¹⁵.

Les impulsions infrarouge lointain subpicosecondes ont fait leur apparition avec celle des lasers femtosecondes. Cette technique utilise un semi-conducteur, sur lequel on crée un champ électrique à l'aide de deux électrodes. Si on irradie cela à l'aide d'un laser impulsif, on crée une impulsion qui peut présenter un spectre continu jusque 2 THz avec une puissance maximale autour de 500 GHz ^{16, 17}.

Il reste le laser à cascade quantique. L'idée dans ce composant est d'utiliser des transitions intersousbandes dans une suite de puits quantiques couplés, et ce afin que les électrons descendent la structure, une fois polarisée, en émettant un photon à chaque cellule élémentaire. Depuis la première démonstration du laser à cascade quantique dans le moyen infrarouge ($\lambda=4.2$ μ m) ^{18, 19} les performances de ce type de source se sont améliorées et son fonctionnement s'est récemment étendu jusqu'aux longueurs d'onde submillimétriques (4.4 THz) ²⁰.

Le tableau suivant reprend l'ensemble des sources avec si possible leurs gammes spectrales, la couverture, la sensibilité, la puissance et la précision.

Instrument	Domaine THz	Couverture (%)	Sensibilité exp. (cm ⁻¹)	Précision (MHz)	Puissance (μ W)
Transformée de Fourier	1-6	100	10 ⁻³	3	
Source mm multipliée	2.7	75	10 ⁻³ -10 ⁻⁵	0.02	0.1-1000
Carcinotrons	1.5	100	10 ⁻⁷	0.02	500-50000
Laser moléculaire	0.5-3	70	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶	0.06	1-30
Différence de fréquences CO ₂	0.6-6	60	10 ⁻⁵	0.03	0.1
Photomélangé	0.5-3	100	10 ⁻⁴	5	10
Impulsions subpicosecondes	0.1-1.5	100	10 ⁻³	500	
Laser Cascade quantique	4.4	Raies discrètes			

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques de spectromètres fonctionnant dans le domaine infrarouge lointain.

Durant ma thèse, j'ai dû me familiariser avec l'utilisation du spectromètre térahertz de Lille, un laser moléculaire à bandes latérales, afin de pouvoir participer à son amélioration. Dans une première partie, je présenterai les différents composants de ce spectromètre. J'enchaînerai sur les options prises par notre équipe afin de rendre plus performant son utilisation en spectroscopie ainsi que les moyens mis en place afin d'y arriver. Dans une dernière partie, les résultats obtenus permettront de débattre sur l'avenir du laser moléculaire en tant que source térahertz.

Chapitre 1 :

Le Spectromètre térahertz de

Lille: caractéristiques.

1. Génération de l'onde TéraHertz.

Un laser moléculaire est constitué d'une cellule en quartz, faite par la société VASSE, dans laquelle un gaz moléculaire est placé à faible pression (quelques millibars) et qui représente le cœur de l'émission térahertz.

Ce laser est optiquement pompé par un laser CO₂. Ce laser CO₂ est commercial (Edinburgh Instrument, PL6), très puissant (200W) et émet sur une centaine de raies dans les bandes à 9μm et 10μm. La cellule en quartz est composée de deux coupleurs, un d'entrée et un de sortie, distants de 2,7 mètres sur un diamètre de 38 mm, officiant ainsi comme guide d'onde pour l'onde infrarouge et l'onde térahertz. Le schéma suivant représente le montage utilisé :

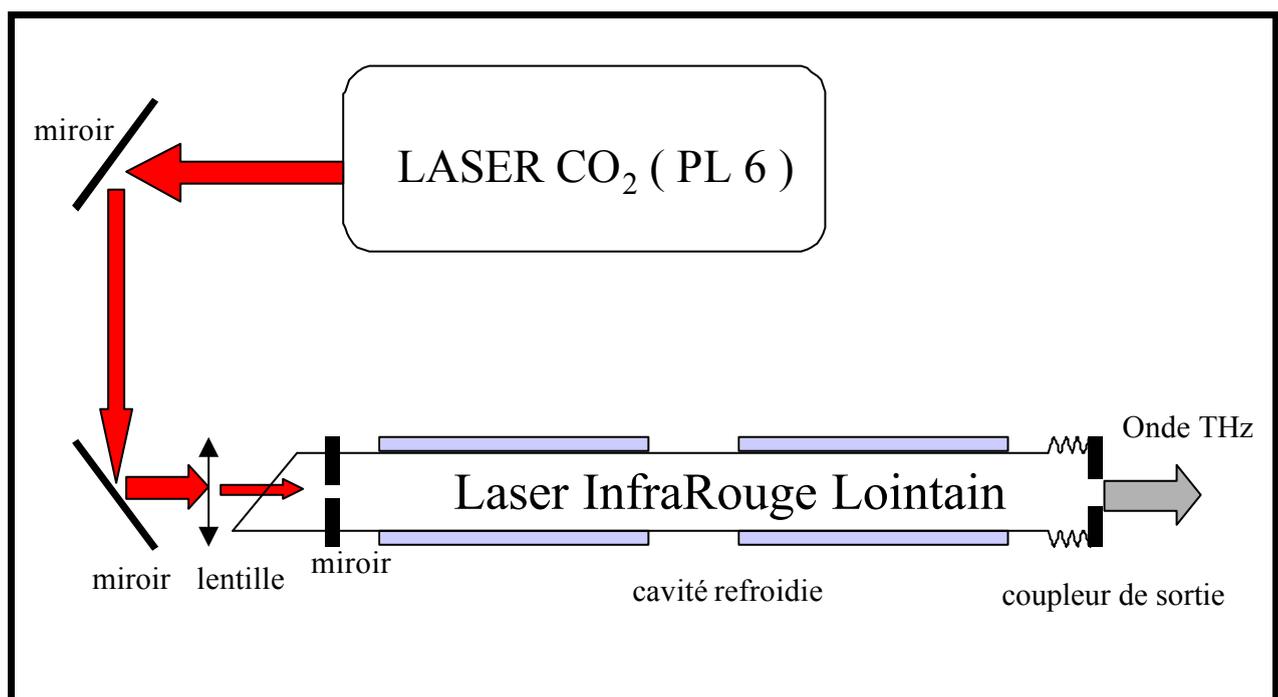


Figure 1 : Laser IRL moléculaire optiquement pompé.

Pour mieux comprendre comment ce système produit une onde térahertz, intéressons-nous aux phénomènes moléculaires qui se déroulent.

Prenons comme exemple un des gaz actifs, le méthanol CH_3OH . L'émission térahertz vient d'une transition rotationnelle du gaz actif. L'onde infrarouge du laser CO_2 excite la molécule de son état fondamental vers l'état excité d'élongation de la liaison C-O. Si les conditions sont correctes, ce processus crée une inversion de population entre deux niveaux rotationnels et le photon émis par cette transition rotationnelle présente une fréquence dans le térahertz. La molécule retourne alors dans son niveau fondamental avant de participer à nouveau au phénomène. On peut représenter également ce phénomène à partir des niveaux d'énergie :

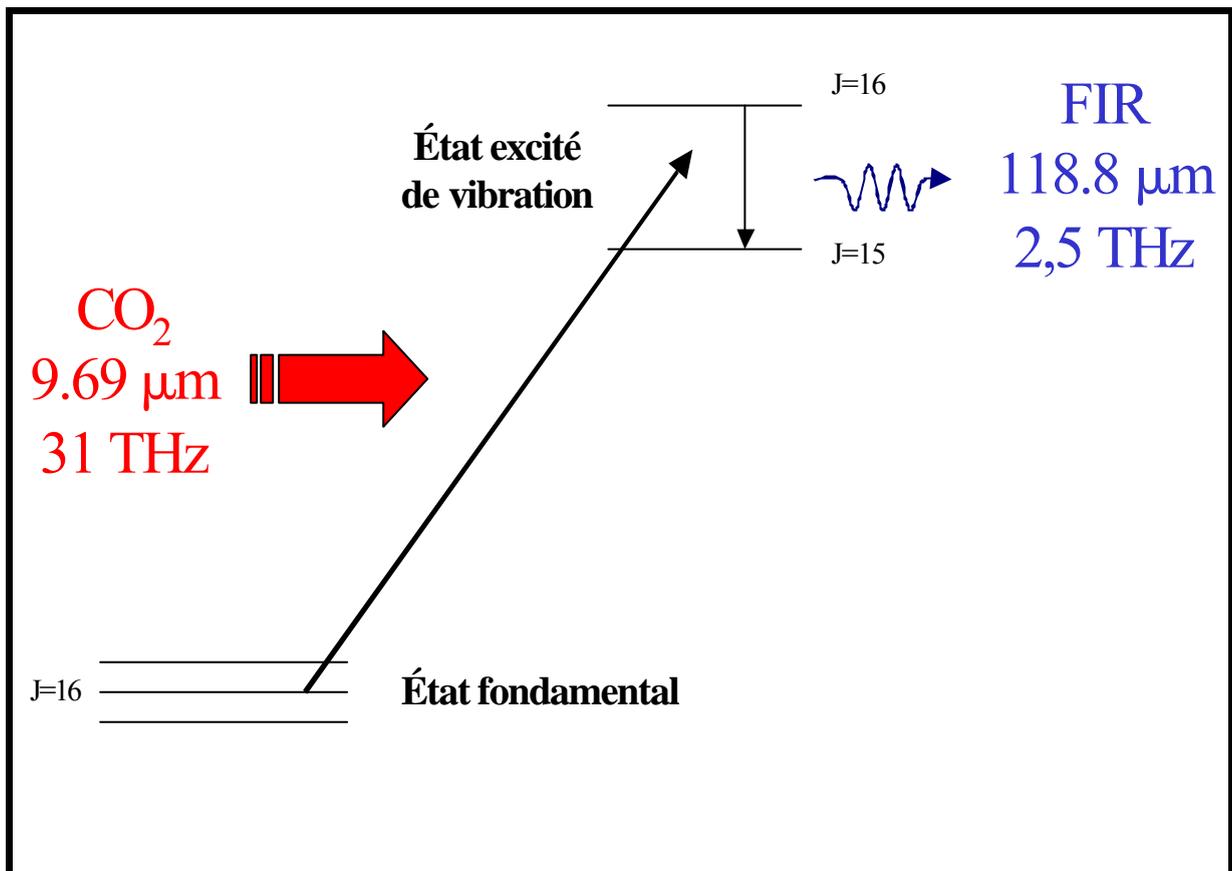


Figure 2 : Diagramme d'énergie schématisant l'émission laser de CH_3OH à 2,5 THz.

Avec la grande différence d'énergie entre les deux niveaux vibrationnels et entre les deux niveaux rotationnels, on peut s'attendre à ce que le processus soit peu efficace. Et c'est en fait le cas. Une grande partie de la radiation de pompe se transforme en chaleur. C'est pourquoi un système de refroidissement est nécessaire autour de la cellule. La limite théorique sans pertes pour l'efficacité est donnée par la formule suivante²¹ :

$$e = \frac{n_{THz}}{n_{IR}} \quad (1)$$

Pour l'exemple ci-dessous avec le méthanol permettant une émission vers 2,5 THz, cela donne 4%. Cependant, l'efficacité est plutôt entre 0.001 % et 0.1 %. On peut ainsi voir qu'effectivement la majorité de la radiation se transforme en chaleur. Le tableau suivant reprend l'ensemble des raies d'émission ainsi que les raies de pompe. En gras sont représentées les raies les plus couramment utilisées.

<i>Fréquence (GHz)</i>	<i>Longueur d'onde (nm)</i>	<i>Raie CO₂ & puissance (W)</i>		<i>Molécule active</i>	<i>Pression (mbar)</i>	<i>Puissance (mW)</i>	<i>Polarisation</i>
634.2220	472.693	10P20	75	CH₂CHF	0.3	>30	^
653.8214	458.523	9R38	45	HCOOH	0.7	5	⊥
672.3318	445.900	9R20	65	HCOOH	1	>30	
673.9974	444.797	10R20	75	CH ₂ CHF	0.3	>30	⊥
692.9514	432.631	9R20	40	HCOOH	0.8	>30	
693.7884	432.109	9R22	40	HCOOH	0.5	20	
716.1568	418.613	9R22	40	HCOOH	0.6	>30	
739.3403	405.486	9P16	80	HDCO	0.1	17.5	
759.5433	394.701	9P6	45	CH ₂ F ₂	0.3	6.2	⊥
761.6083	393.631	9R18	40	HCOOH	0.8	>30	
783.486	382.639	9P10	80	CH₂F₂	0.6	>30	
889.3414	337.094	10P38	65	CH₂CHF	0.2	6.2	^
902.0004	332.363	10P6	60	CH ₂ CHF	0.8	1.5	
991.7778	302.278	9R4	15	HCOOH	1.5	>30	⊥
1035.5527	289.500	9P4	45	CH ₂ F ₂	0.2	1.25	
1042.1504	287.667	9R34	45	CH ₂ F ₂	0.2	15	
1076.8428	278.399	10P8	95	D ₂ CO	0.2	8.7	
1100.8067	272.339	9P10	85	CH ₂ F ₂	0.5	6.2	
1101.1594	272.252	9R24	80	CH ₂ DOH	0.1	1.5	
1145.4301	261.729	9P38	45	CH ₂ F ₂	0.5	5	⊥
1160.0718	258.425	9P16	80	H ¹³ COOH	1	2.5	
1193.7273	251.140	10R38	45	CH ₃ OH	1	>30	⊥
1267.0815	236.601	9R6	40	CH₂F₂	0.7	>30	

<i>Fréquence (GHz)</i>	<i>Longueur d'onde (mm)</i>	<i>Raie CO₂ & puissance (W)</i>		<i>Molécule active</i>	<i>Pression (mbar)</i>	<i>Puissance (mW)</i>	<i>Polarisation</i>
1397.1186	214.579	9R34	45	CH ₂ F ₂	0.7	>30	⊥
1509.0402	198.664	9P38	95	CH ₃ OH	0.2	>30	⊥
1546.0834	193.904	9R22	45	CH ₂ F ₂	0.3	5	
1626.6026	184.306	9R32	45	CH₂F₂	0.2	>30	^
1838.8393	163.034	10R38	45	CH₃OH	1	22.5	
2522.7816	118.834	9P36	40	CH₃OH	1	>30	^
3105.9368	96.522	9R10	65	CH ₃ OH	2	>30	

Tableau 2 : Emissions Laser térahertz.

Ces raies du laser moléculaire sont référencées dans le livre de N. G. Douglas ²². Les mesures effectuées ont été réalisées avec un détecteur pyroélectrique ²³ et ne sont qu'indicatives. Afin de pouvoir travailler en spectroscopie, il faut pouvoir rendre le laser moléculaire accordable en fréquence. La façon choisie est de mélanger la fréquence fixe du laser avec la fréquence variable d'une autre source.

2. Diodes Schottky. Générations des bandes latérales.

La diode Schottky à l'arséniure de Gallium est le composant le plus largement utilisé pour réaliser le mélange aux fréquences micro-ondes et millimétriques.

2.1. Schéma électrique.

La jonction Schottky se compose de deux éléments : une électrode métallique où la concentration en électrons est importante et un élément semi-conducteur. Lorsqu'un métal rentre en contact avec un semi-conducteur de type n, les électrons de l'élément semi-conducteur, situés au voisinage du métal diffusent dans celui-ci et laissent donc dans le semi-conducteur sous le contact une région dépeuplée de porteurs libres. Le semi-conducteur acquiert une charge d'espace positive et il apparaît un champ électrique qui tend à freiner la diffusion des électrons. Il s'établit un équilibre lorsque le potentiel de barrière atteint une valeur comprise entre 0.5 et 1V.

Si on applique une tension extérieure entre le métal (anode) et le semi-conducteur (cathode), l'équilibre est rompu. Quand $V > 0$, le potentiel qui s'oppose au passage des électrons devient égal à la différence entre le potentiel de barrière et ce potentiel V . L'épaisseur de la zone déserte diminue et rien ne s'oppose plus au passage des électrons. Il apparaît alors un courant I circulant du métal vers le semi-conducteur qui peut s'exprimer sous la forme.

$$I = I_{SAT} \left(\exp \left(\frac{V_j}{h k T} \right) - 1 \right) \quad (2)$$

avec

k est la constante de Boltzmann

h facteur d'idéalité

V_j tension réelle appliquée à la jonction (3)

$$V_j = V - R_s I$$

R_s résistance parasite du substrat

Le schéma électrique équivalent est représenté sur le schéma suivant.

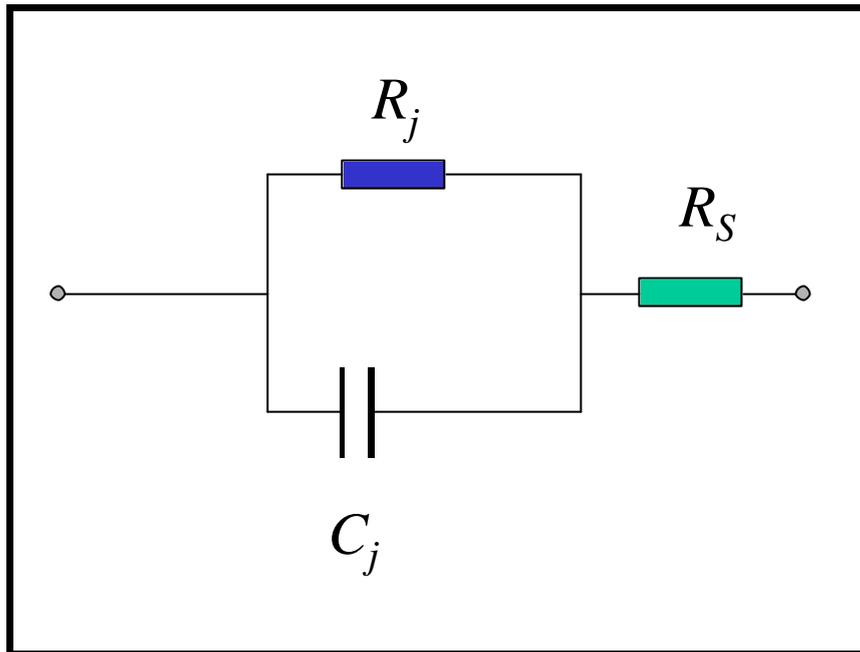


Figure 3 : Schéma électrique équivalent de la jonction Schottky.

La capacité de jonction de la diode C_j dépend de la tension aux bornes de la jonction par la relation

$$C_j = \frac{C_{j0}}{\sqrt{1 - \frac{V_j}{V_b}}} \quad (4)$$

avec

C_{j0} capacité de la jonction de la diode polarisée à 0V
 V_b tension de seuil de la diode (5)

Enfin, la résistance R_s est une résistance série parasite, due au contact ohmique et à la résistivité du substrat. Cette résistance est généralement considérée comme linéaire. Du point de vue de l'application mélangeur, la qualité d'une diode est directement liée à la minimisation des éléments parasites C_j et R_s . Un facteur de mérite important de la diode est sa fréquence de coupure qui est calculée à partir de la formule suivante :

$$f_c = \frac{1}{2pR_s C_{j0}} \quad (6)$$

La connaissance de R_s de C_j permet d'évaluer les performances de jonction. Les valeurs rencontrées sont de l'ordre de 2 à 8 fF pour les capacités à polarisation nulle et de 8 à 20 Ohms pour les résistances. La courbe « Courant Tension » de la diode permet d'évaluer la valeur de R_s . Un exemple de cette courbe est donné sur la figure suivante :

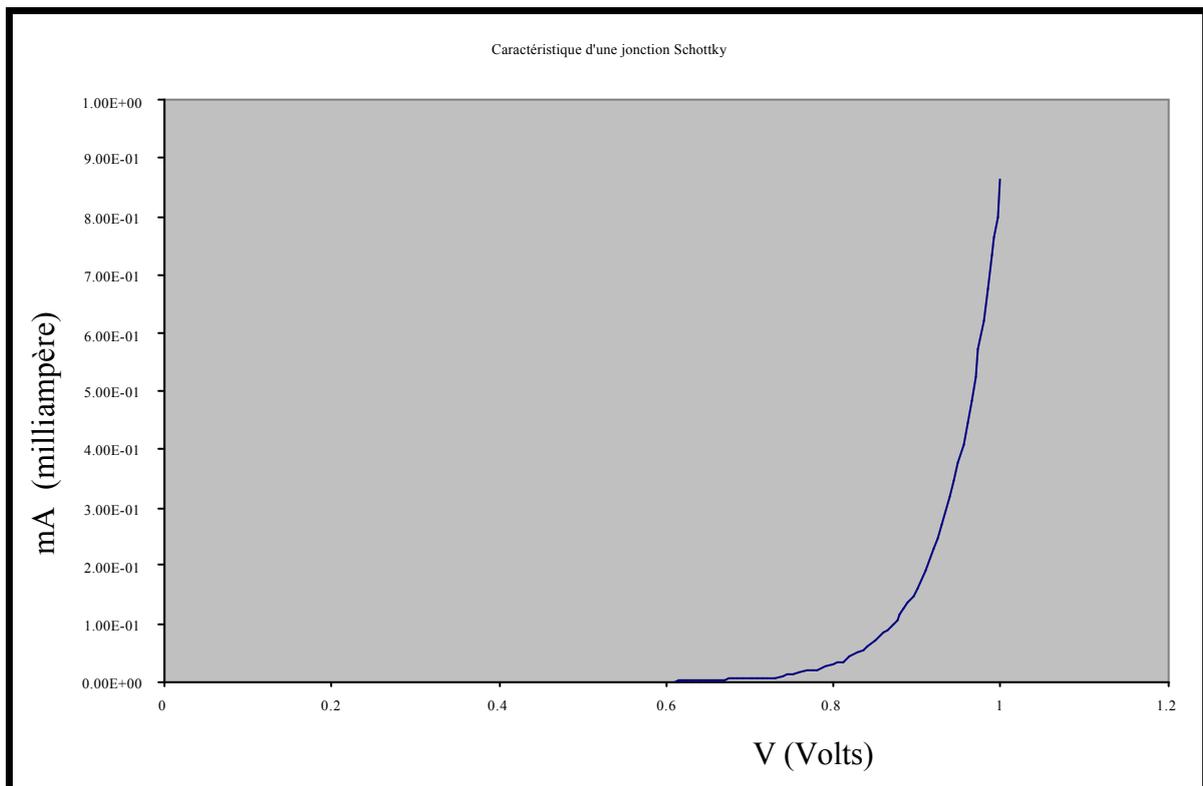


Figure 4 : Caractéristique $I=f(V)$ d'une jonction Schottky.

L'utilisation de la diode Schottky va être double dans notre expérience. Elle sert d'une part à générer les bandes latérales en tant que mélangeur et elle va aussi servir en tant que générateur d'harmoniques. Cette utilisation sera développée dans la partie sur la stabilisation du laser moléculaire. La courbe Courant-Tension de la jonction Schottky nous permet de comprendre ces deux phénomènes.

2.2. Générateur d'harmoniques.

La caractéristique $I=f(V)$ d'une diode Schottky est pratiquement exponentielle dans le domaine $V>0$. Le courant I peut donc être écrit sous la forme approchée suivante :

$$I = I_{SAT}(\exp(aV) - 1) \quad (7)$$

Il est possible de développer cette exponentielle en une série de puissances de V :

$$\exp(aV) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(aV)^n}{n!} \quad (8)$$

Si nous appliquons un signal sinusoïdal de très faible amplitude sur un élément non linéaire, le signal V_S de sortie se déduit du signal d'entrée par la relation approchée :

$$V_S = AV_E \text{ où } A \text{ est une constante} \quad (9)$$

Ce signal ne provoque qu'une petite excursion au voisinage du point de fonctionnement de la diode, et la réponse de la diode est alors quasiment linéaire. Une augmentation de l'amplitude du signal ou la superposition d'une polarisation continue provoque un déplacement du point de fonctionnement au-delà du coude, dans le domaine où la réponse de la diode est quasi-exponentielle. L'expression de la tension V_S ne se limite plus alors à un développement au premier ordre en fonction de V_E , mais on doit maintenant tenir compte d'un plus grand nombre de termes de la série de puissance de V_E :

$$V_S = AV_E + BV_E^2 + CV_E^3 + \dots \quad (10)$$

La diode fonctionne alors comme un générateur d'harmoniques; la production d'harmoniques 2, 3, ... étant due respectivement aux termes B, C,

2.3. Mélangeur.

Le schéma équivalent du mélangeur à diode est présenté sur la figure suivante :

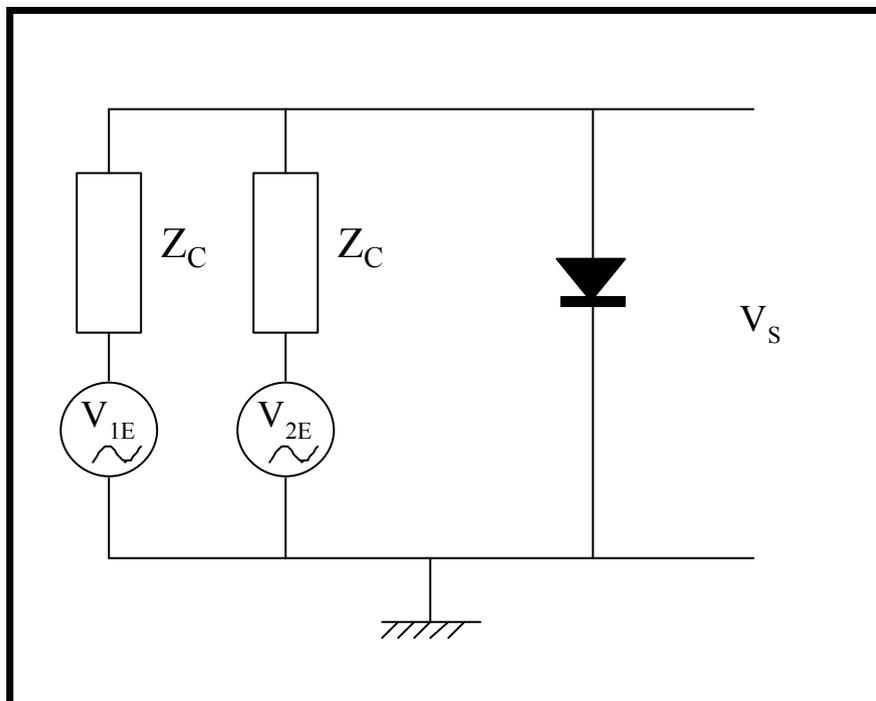


Figure 5 : Schéma électrique du mélangeur.

Si nous appliquons deux signaux V_1 et V_2 , de pulsations ω_1 et ω_2 , la tension V_S de sortie a pour expression :

$$\begin{aligned} V_S &= A[\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t)] + B[\cos(\omega_1 t) + \cos(\omega_2 t)]^2 + \dots \\ &= A\cos(\omega_1 t) + A\cos(\omega_2 t) + B\cos^2(\omega_1 t) + B\cos^2(\omega_2 t) + B\cos(\omega_1 t)\cos(\omega_2 t) + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Les deux premiers termes de ce développement correspondent à des composantes spectrales de pulsation ω_1 et ω_2 . Le troisième terme correspond à la génération des fréquences somme et différence de pulsation $\omega_1 + \omega_2$ et $\omega_1 - \omega_2$. La représentation suivante schématise la diode Schottky en tant que mélangeur.

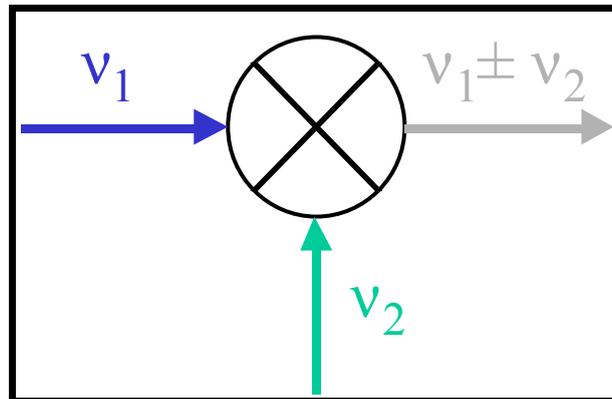


Figure 6 : Fonction mélangeur de la diode Schottky.

On a vu que polariser la diode servait pour l'application mélangeur. Cette polarisation est réalisée à l'aide d'un générateur de courant. Nos diodes sont donc munies de boîtes de polarisation qui réalisent plusieurs fonctions. Elles peuvent générer un courant variable de $1\mu\text{A}$ à 5mA , ce qui permet de tester la jonction en mesurant à chaque instant la tension aux bornes de celle-ci.

Dans le domaine submillimétrique, on utilise la transmission optique, c'est-à-dire le mode de propagation libre de préférence à une transmission guidée. Voyons maintenant la structure dans lesquelles sont placées les diodes Schottky ainsi que la manière de coupler le signal térahertz au signal du générateur des bandes latérales.

2.4. Structure mécanique.

Le couplage du rayonnement térahertz sur l'élément actif à diode Schottky est assuré par une antenne filaire placée dans une monture quasi-optique constituée d'un trièdre réflecteur. Ce

type de mélangeur, appelé mélangeur à structure ouverte en coin de cube est schématisé sur la figure suivante :

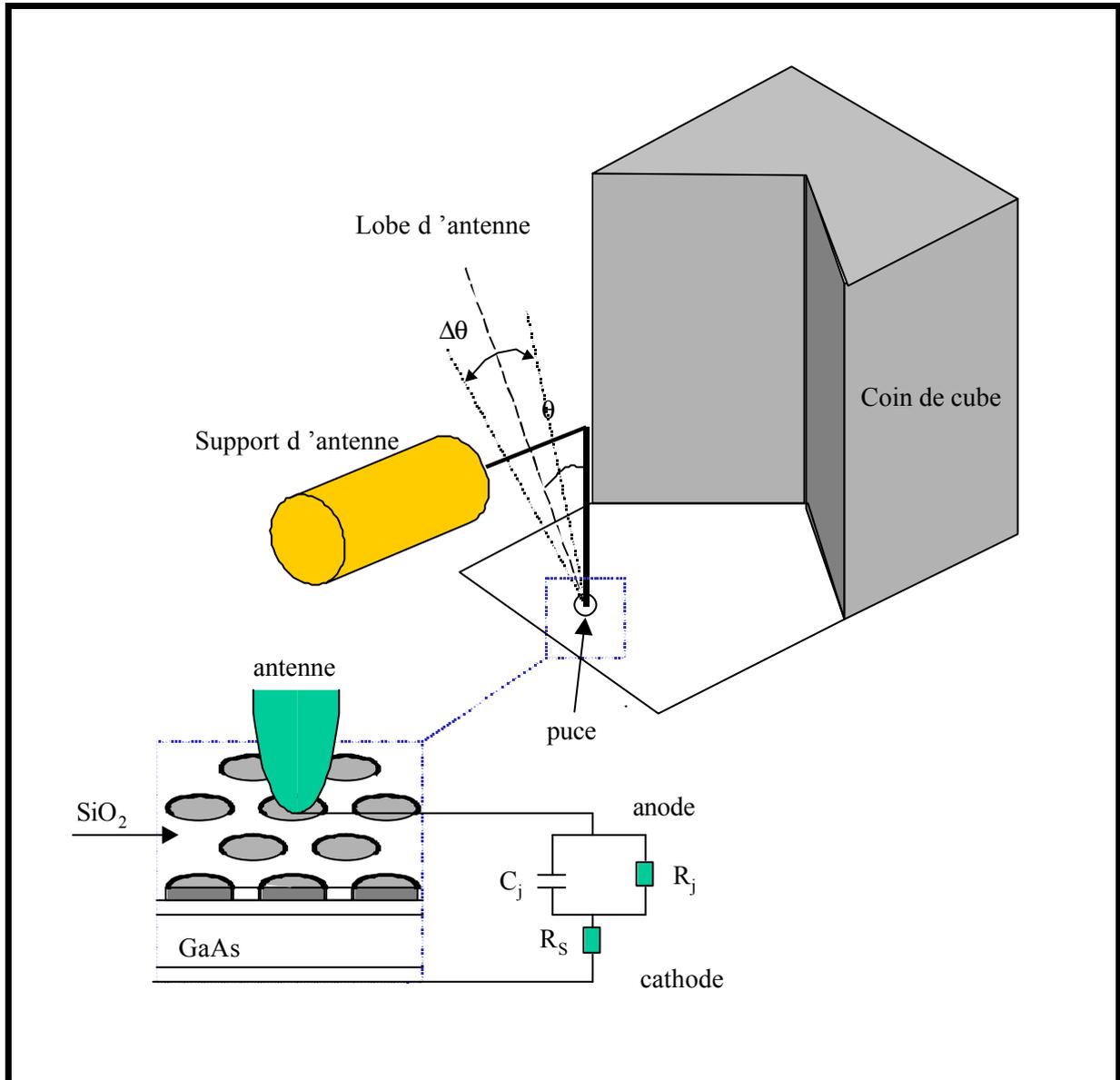


Figure 7 : Diode Schottky dans sa structure.

Des descriptions détaillées ont fait l'objet d'une partie des thèses de G. P. PIAU ²⁴ et F. X. BROWN ²⁵. Ils ont montré que le couplage du rayonnement térahertz à l'antenne du mélangeur est optimal lorsque l'angle θ entre l'antenne et la direction du faisceau incident est tel que $\theta = \theta_m$. θ_m repère la position du premier lobe d'antenne :

$$\mathbf{q}_m = \arccos\left(1 - 0.371 \frac{\mathbf{l}}{L}\right) \quad (12)$$

L représente la longueur de l'antenne et a été choisie égale à quatre fois la longueur d'onde. Dans ces conditions, on obtient un angle de 25° .

Le rayonnement doit être polarisé parallèlement au plan de symétrie du dièdre. Dans notre expérience, le faisceau térahertz incident est focalisé sur l'antenne du mélangeur par un miroir ellipsoïdal hors d'axe. Nous venons de voir que la polarisation de l'onde incidente devait être parallèle au plan de symétrie du dièdre. Ceci va nécessiter un dispositif optique complexe afin de réaliser au mieux ce couplage.

3. Dispositif optique.

La génération des bandes latérales demande au dispositif de coupler le rayonnement térahertz à l'antenne du mélangeur et de séparer le rayonnement des bandes latérales réémis par la diode Schottky de celui provenant du laser térahertz. Nous utilisons un dispositif interférométrique quasi-optique appelé diplexeur afin de réaliser cela. Le schéma suivant représente le dispositif optique mis en place.

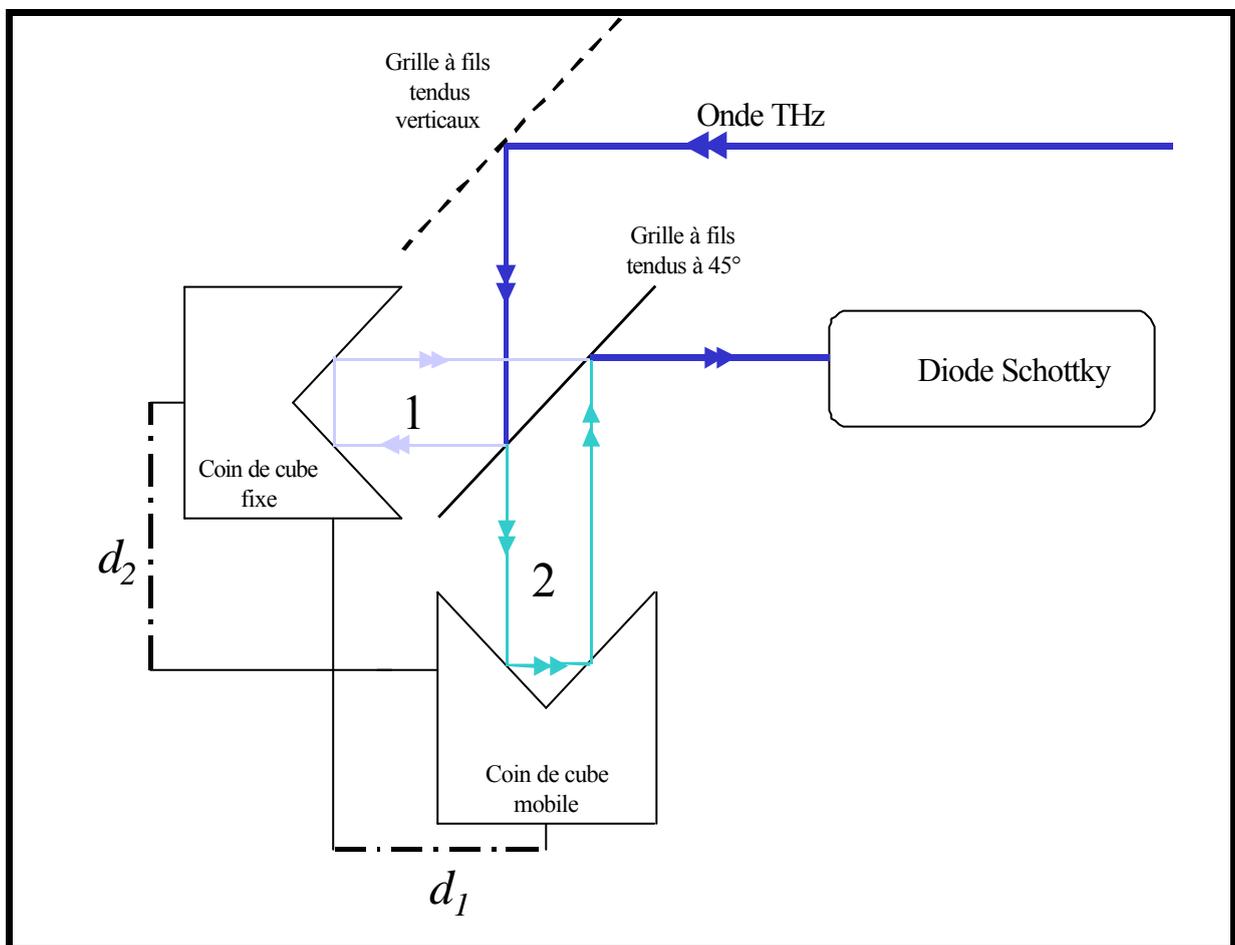


Figure 8 : Dispositif optique pour la génération des bandes latérales.

La théorie des grilles a été étudiée depuis bien longtemps²⁶. Ces grilles sont composées de fils tendus en tungstène d'une épaisseur a séparés d'une distance g . Elles agissent, pour des valeurs de a et g adéquates comme des séparatrices de polarisation. Dans un cas quasi-idéal,

la grille possède un facteur de transmission très grand pour la polarisation perpendiculaire à l'orientation des fils et un facteur de réflexion très élevé pour la polarisation parallèle à l'orientation des fils.

Nous avons utilisé au départ des grilles fabriquées au laboratoire. Cependant, au fil des années, les fils se sont abîmés. Nous avons acquis des grilles commerciales dont les caractéristiques sont reprises dans le tableau suivant :

Grille Microtech Instruments	Diamètre du fil (μm)	Espacement (μm)
G25-S	10	25

Tableau 3 : Caractéristiques des grilles utilisées.

Cette grille possède un coefficient de réflexion pour une onde polarisée perpendiculairement à l'orientation des fils compris entre 0.95 et 1 jusqu'à 2 THz. Voyons maintenant de quelle manière l'utilisation de la configuration de la figure 8 permet d'optimiser le couplage de l'onde térahertz à la diode ainsi que le retour des bandes latérales. Pour cela, nous allons considérer les grilles comme parfaites.

L'onde térahertz, que nous considérons avant la grille est polarisée de manière quelconque. Posons x et y les axes respectivement horizontal et vertical dans le plan perpendiculaire à la propagation de l'onde. Arrivant sur la première grille, nous n'allons nous intéresser qu'à la partie réfléchie. Donc, les fils étant verticaux, l'onde réfléchie peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ E_y \end{pmatrix} \quad (13)$$

où E_y représente le champ électrique de l'onde. La matrice de passage d'une grille verticale s'écrit donc, d'après les notations de Jones ²⁷ :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (14)$$

La matrice d'une rotation d'un angle q s'écrit :

$$R(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \cos \mathbf{q} & \sin \mathbf{q} \\ -\sin \mathbf{q} & \cos \mathbf{q} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Calculons maintenant le comportement en réflexion et en transmission de la grille tournée à 45° . Définissons q comme étant l'angle entre l'axe horizontal et l'axe des fils. Soit dans notre cas $q = 45^\circ$. Il suffit de calculer la matrice en transmission et en réflexion d'une grille ayant subi une rotation d'un angle de 45° . Pour cela, il nous faut définir un certain nombre de matrices.

$$\begin{aligned} \text{matrice du polariseur horizontal en réflexion : } P_{hr} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ // \quad \text{en transmission : } P_{ht} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\text{matrice inverse de rotation : } R^{-1}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \cos \mathbf{q} & -\sin \mathbf{q} \\ \sin \mathbf{q} & \cos \mathbf{q} \end{pmatrix}$$

Ainsi, on obtient :

$$\begin{aligned} \text{matrice de la grille à } 45^\circ \text{ en réflexion : } P_R(\mathbf{q}) &= R^{-1}(-\mathbf{q})P_{hr}R(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \cos^2 \mathbf{q} & \sin \mathbf{q} \cos \mathbf{q} \\ -\sin \mathbf{q} \cos \mathbf{q} & -\sin^2 \mathbf{q} \end{pmatrix} \\ \text{matrice de la grille à } 45^\circ \text{ en transmission : } P_T(\mathbf{q}) &= R^{-1}(\mathbf{q})P_{ht}R(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \sin^2 \mathbf{q} & -\sin \mathbf{q} \cos \mathbf{q} \\ -\sin \mathbf{q} \cos \mathbf{q} & \cos^2 \mathbf{q} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (17)$$

Il reste encore la matrice du coin de cube à définir et celle d'une propagation d'une onde sur une distance d soit :

$$\text{matrice du miroir : } M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \text{ matrice du coin de cube : } C = M^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

$$\text{matrice de propagation sur une distance } d : J(d, \mathbf{I}) = \begin{pmatrix} e^{\frac{i2pd}{l}} & 0 \\ 0 & e^{\frac{i2pd}{l}} \end{pmatrix}$$

Nous pouvons simuler dorénavant le comportement de l'onde laser à travers le diplexeur. Dans le tableau suivant sont calculées les deux expressions matricielles représentant les effets du diplexeur suivant les chemins 1 et 2 de l'onde térahertz.

$$D_1(d_1, \mathbf{I}_L) = P_R \left(-\frac{\mathbf{p}}{4} \right) \times J(d_1, \mathbf{I}_L) \times C \times J(d_1, \mathbf{I}_L) \times P_T \left(\frac{\mathbf{p}}{4} \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} e^{\frac{i4pd_1}{l}} \quad (19)$$

$$D_2(d_2, \mathbf{I}_L) = P_T \left(\frac{\mathbf{p}}{4} \right) \times J(d_2, \mathbf{I}_L) \times C \times J(d_2, \mathbf{I}_L) \times P_R \left(\frac{\mathbf{p}}{4} \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} e^{\frac{i4pd_2}{l}}$$

En sortie du diplexeur, les deux ondes interfèrent. On obtient alors, en posant :

$$\Delta = \frac{4\mathbf{p}(d_2 - d_1)}{\mathbf{I}_L}$$

$$\text{et } d = d_1$$

$$D(\Delta, \mathbf{I}_L) = \frac{1}{2} e^{\frac{i4pd}{l}} \begin{pmatrix} 1 + e^{i\Delta} & 1 - e^{i\Delta} \\ -1 + e^{i\Delta} & -1 - e^{i\Delta} \end{pmatrix} \quad (20)$$

Pour coupler au mieux le signal sur la diode Schottky, il faut que l'onde soit polarisée parallèlement à l'antenne. Dans notre configuration, cela signifie verticalement. Cela va nous amener à définir une condition sur Δ .

Effectivement, en considérant en entrée un signal polarisé verticalement, on aura en sortie :

si $\Delta = 2k\mathbf{p}$, une polarisation verticale

si $\Delta = (2k + 1)\mathbf{p}$, une polarisation horizontale (21)

si Δ quelconque, une polarisation circulaire

Ainsi, en faisant varier la longueur du bras mobile du diplexeur, on peut faire varier la polarisation de l'onde arrivant sur la diode et se mettre dans la meilleure configuration qui consiste à choisir une polarisation verticale pour l'onde de la porteuse laser soit :

$$d_2 - d_1 = \frac{k}{2} \mathbf{I}_L \quad (22)$$

La génération des bandes latérales s'ensuit. Les bandes latérales sont réémises suivant le chemin inverse. Elles sont au départ dans un état de polarisation verticale. Et de manière identique, vont traverser le diplexeur, caractérisé par la matrice D .

En sortie cependant, on ne désire plus avoir une polarisation verticale car cela renverrait les bandes latérales vers le laser par réflexion sur la grille 1. On veut au contraire que les bandes latérales traversent la grille 1 et pour cela la polarisation doit être horizontale. Pour cela, la condition devient :

$$d_2 - d_1 = \frac{2k' + 1}{4} \mathbf{I}_{BL} \quad (23)$$

Cela est calculé pour une seule des deux bandes latérales. En pratique, la position est optimisée pour recevoir le maximum de signal des bandes latérales sur le détecteur. Lorsque les deux conditions précédentes sont réalisées, on est dans une utilisation optimale du diplexeur. Il permet en même temps d'optimiser le couplage du rayonnement de la porteuse sur la diode et d'optimiser le retour des bandes latérales vers le système à étudier.

Une partie de la porteuse est réémise en même temps que les bandes latérales. Si on a réalisé les deux conditions précédentes, la porteuse est polarisée verticalement en sortie du diplexeur et sera donc réfléchi vers le laser en arrivant sur la grille 1.

Un coin de cube à 45° permet de changer la polarisation des bandes latérales pour leur permettre de se réfléchir sur la première grille et suivre le même chemin que le rayonnement de la porteuse. Le rayonnement des bandes latérales est polarisé verticalement mais pas la porteuse. L'utilisation d'un second diplexeur nous permet alors de changer la polarisation de la porteuse. Dans ce cas, les deux rayonnements traversent la cellule contenant le gaz à étudier et arrivent polarisés verticalement sur la diode de réception.

4.2. Principe de la détection hétérodyne.

Les diodes utilisées au départ étaient commerciales, de type Farran ou Millitech. Elles permettaient de coupler sur la diode uniquement le signal issu d'un synthétiseur via une connexion SMA connectée directement sur l'antenne. La plage des bandes latérales était ainsi de 2 à 20 GHz autour de la raie laser utilisée. Ainsi, lors de la première conversion, on se retrouve en sortie de la diode avec un signal à la fréquence du synthétiseur.

$$\mathbf{n}_{BL} = \mathbf{n}_L \pm \Delta \mathbf{n} \quad (24)$$

Le mélange entre ν_L et ν_{BL} donne un signal à la fréquence $\Delta \nu = \nu_{\text{synthétiseur}}$.

Sur la figure 9, on peut comprendre le rôle de la lame quart d'onde. Cette lame est en fait constituée d'un miroir et d'une grille tournée à 45°. Sa fonction est ainsi de pouvoir faire varier la polarisation de l'onde térahertz et de contrôler la quantité de l'onde que l'on désire envoyer pour les bandes latérales et pour la porteuse.

Le signal à la fréquence du synthétiseur est amplifié. Trois amplificateurs sont nécessaires pour couvrir la gamme 2-20 GHz. Après le premier étage d'amplification, un second changement de fréquence est effectué sur un mélangeur coaxial. Une deuxième source hyperfréquences à oscillateur YIG est utilisée comme oscillateur local. La fréquence du battement est maintenue constante à 585 MHz par un dispositif d'asservissement de la phase de la source YIG sur celle du synthétiseur générant les bandes latérales. Ce signal peut alors être amplifié et traité.

La figure suivante reprend les différentes étapes de cette détection :

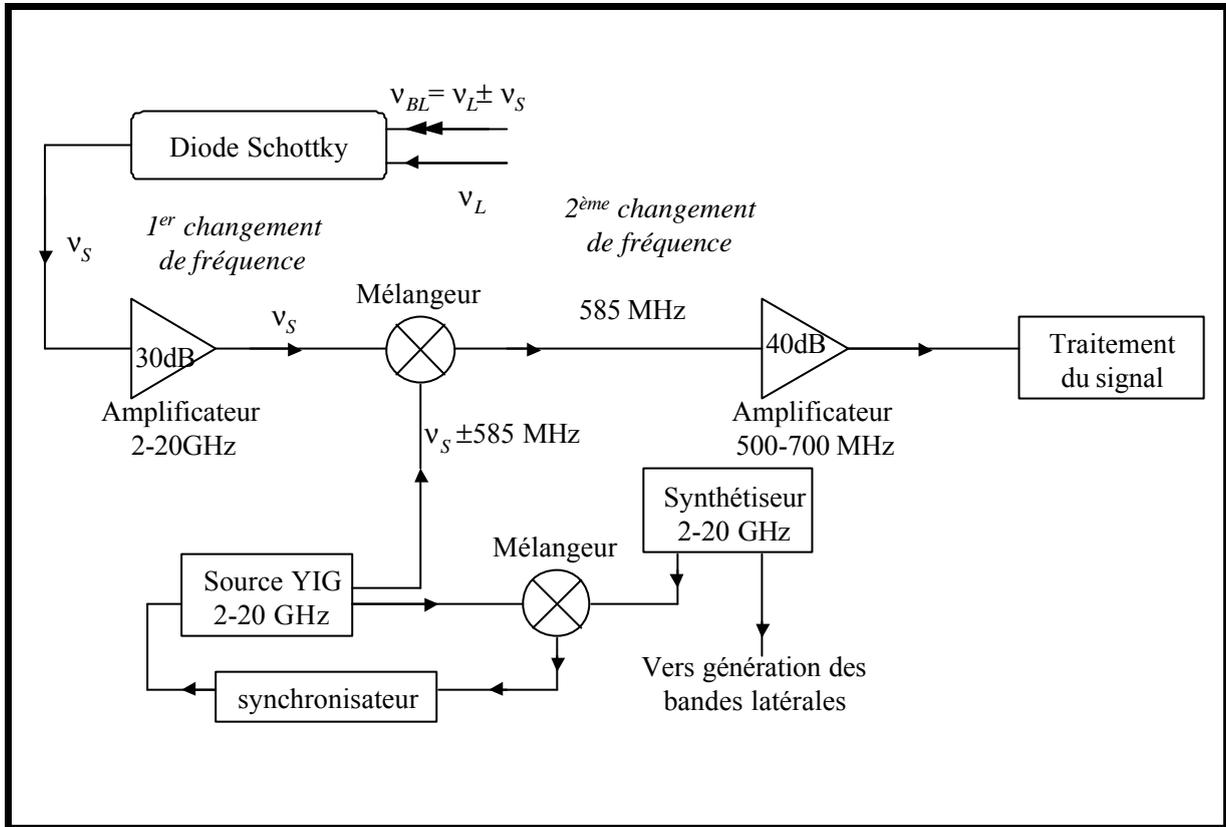


Figure 10 : Schéma du récepteur hétérodyne.

Afin de finir la présentation du spectromètre térahertz de Lille, il reste à décrire la stabilisation du laser moléculaire. Comme pour les tubes, nous devons comparer la fréquence du laser à celle d'une source connue.

5. Stabilisation du laser moléculaire.

Le principe reste le même que pour la stabilisation des tubes millimétriques. Une deuxième diode Schottky va récupérer une faible partie du rayonnement du laser que nous appellerons dorénavant porteuse. On utilise pour cela une nouvelle grille que nous installons sur le trajet optique du laser.

Cette grille étant installée sur un support pouvant subir une rotation, on peut choisir la quantité de rayonnement que l'on veut envoyer sur la diode. En reprenant le schéma du spectromètre en détection hétérodyne, on peut voir où se situe cette grille.

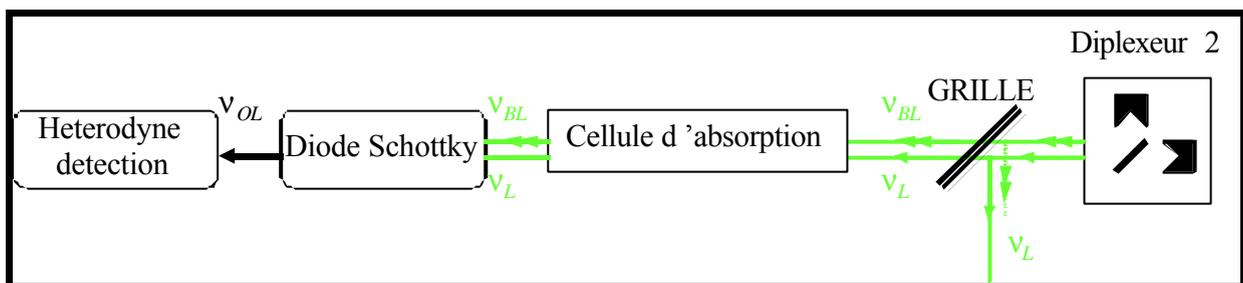


Figure 11 : Schéma de la grille pour la stabilisation.

La puissance de la porteuse permet de n'utiliser qu'une très faible partie du signal pour stabiliser le laser. Ainsi la plus grande partie du signal reste utile pour la spectroscopie. Voyons maintenant le schéma de la stabilisation.

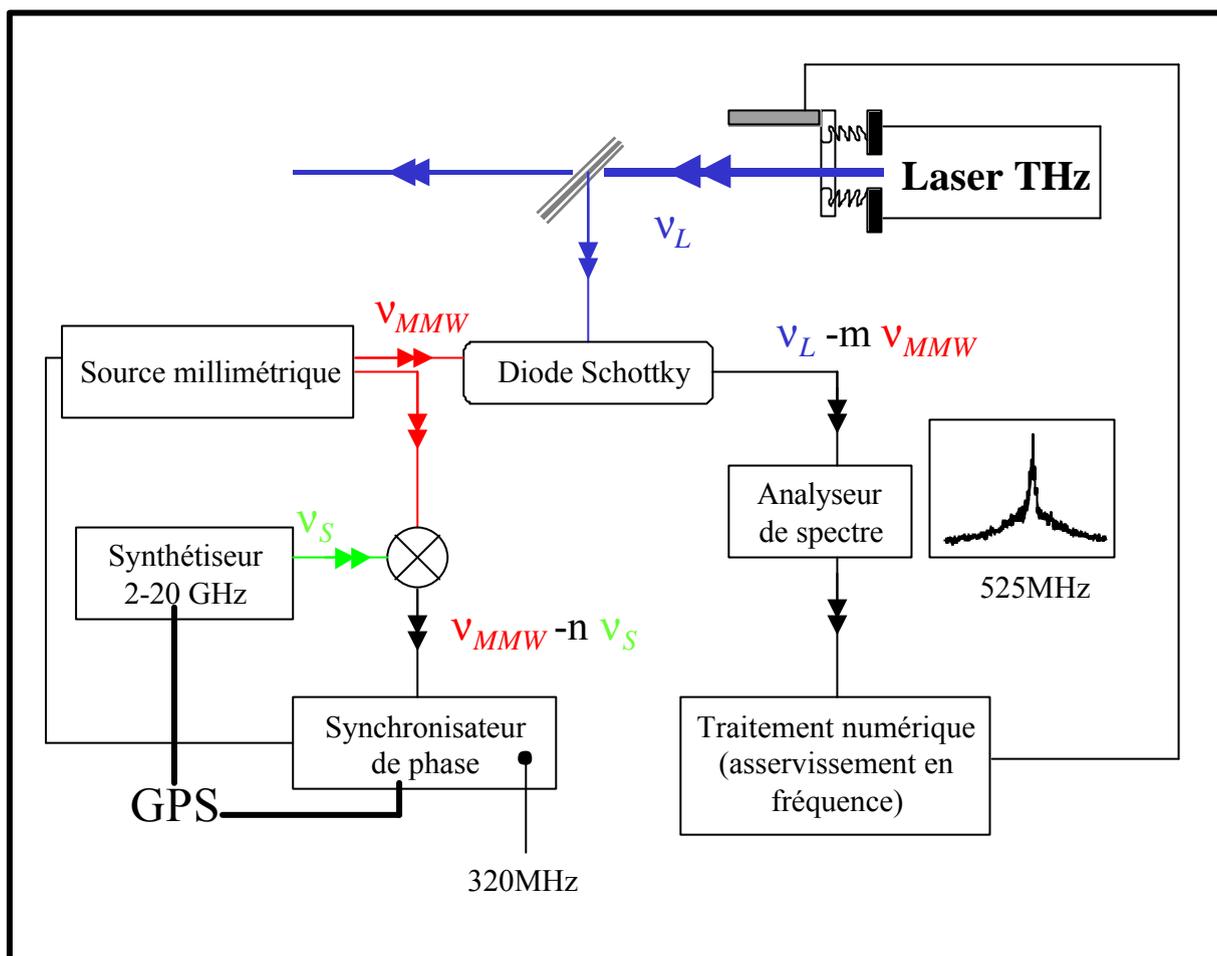


Figure 12 : Stabilisation du Laser infrarouge lointain.

La stabilisation de la fréquence du laser est assurée par une double boucle de stabilisation. Tout d'abord, une source millimétrique est verrouillée sur un synthétiseur 2-20 GHz. Un battement est réalisé à 320 MHz entre le signal de cette source millimétrique et un harmonique du signal du synthétiseur.

Le mélange entre le signal du Laser térahertz et celui de la source millimétrique est effectué sur une troisième diode Schottky. Les fonctions mélange et génératrice d'harmoniques de la diode Schottky sont alors utilisées pour créer un battement entre la fréquence du laser et un harmonique de la fréquence de la source millimétrique. La structure de la diode est alors différente de celle des diodes commerciales utilisées dans la configuration initiale.

Effectivement, pour envoyer la source millimétrique sur la diode, on ne peut pas utiliser un câble SMA, qui est utilisé pour envoyer le signal du synthétiseur pour les bandes latérales et pour récupérer le signal des bandes latérales en sortie de la diode de détection. Sur cette diode fabriquée au laboratoire, la propagation de l'onde millimétrique est assurée par un guide d'onde et le couplage se fait à l'aide d'un trou percé dans ce même guide. On peut voir sur le schéma suivant le principe de ce couplage.

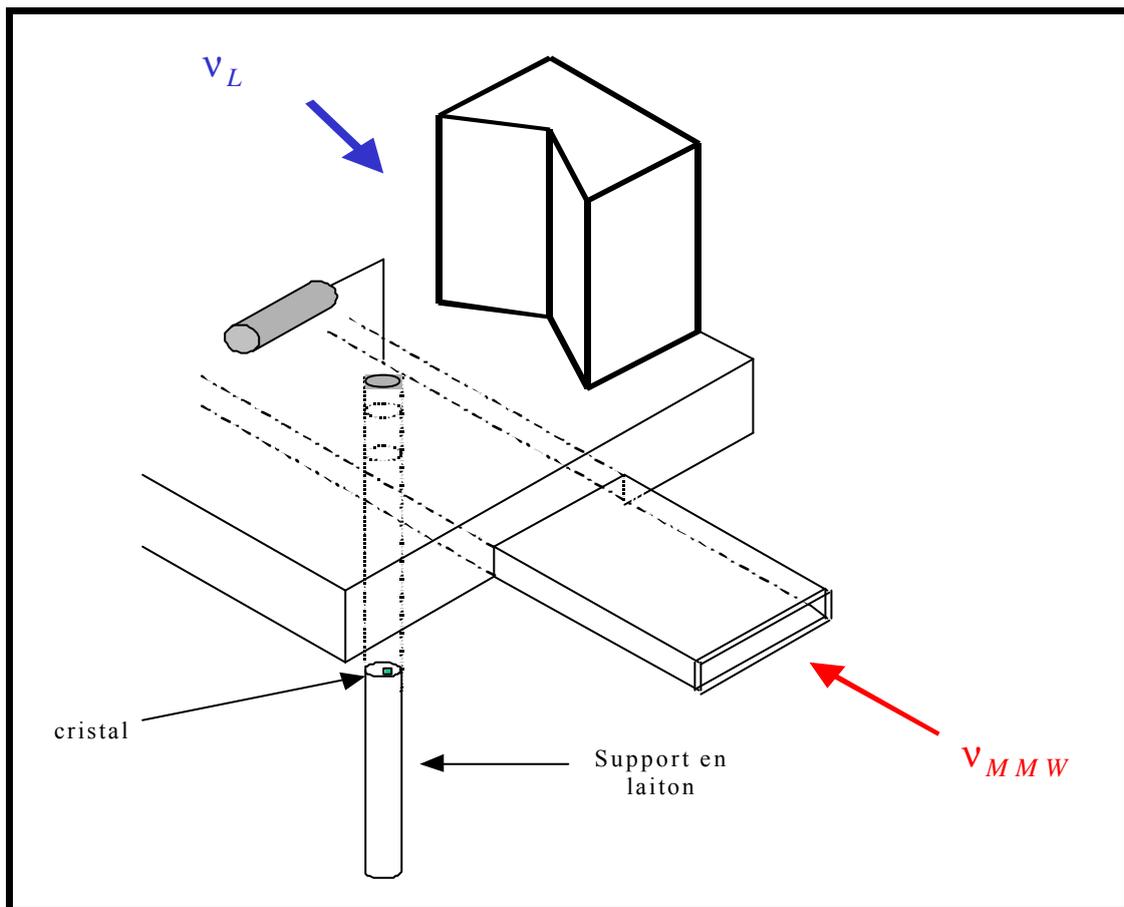


Figure 13 : Structure de la diode stabilisatrice.

Un battement à 525 MHz est réalisé, mesuré et traité numériquement. Lorsqu'il y a un décalage en fréquence du battement, une correction est envoyée au moteur pas à pas de la cavité du laser infrarouge lointain corrigeant la fréquence. Le pas du moteur est de $0.1 \mu\text{m}$, ce qui représente 20 kHz pour une fréquence du laser de 1 THz. La fréquence du laser est donc stabilisée à mieux que 40 kHz près. La source millimétrique utilisée pour stabiliser le laser est un klystron de gamme 74-80 GHz dont la pureté spectrale est nettement meilleure que le

carcinotron de gamme 118-178 GHz qui était utilisé auparavant. Pour illustrer la qualité de cette stabilisation, les deux figures suivantes reprennent deux battements réalisés à 900 et 1800 GHz.

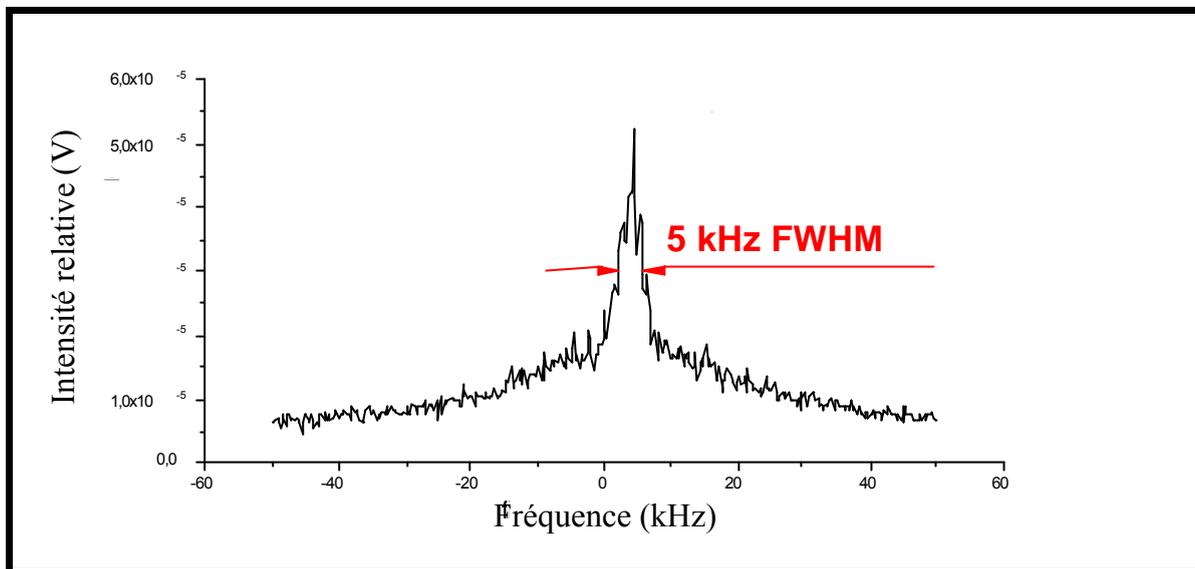


Figure 14 : Battement de la raie laser 889.3341 GHz avec le 11^{ème} harmonique du klystron.

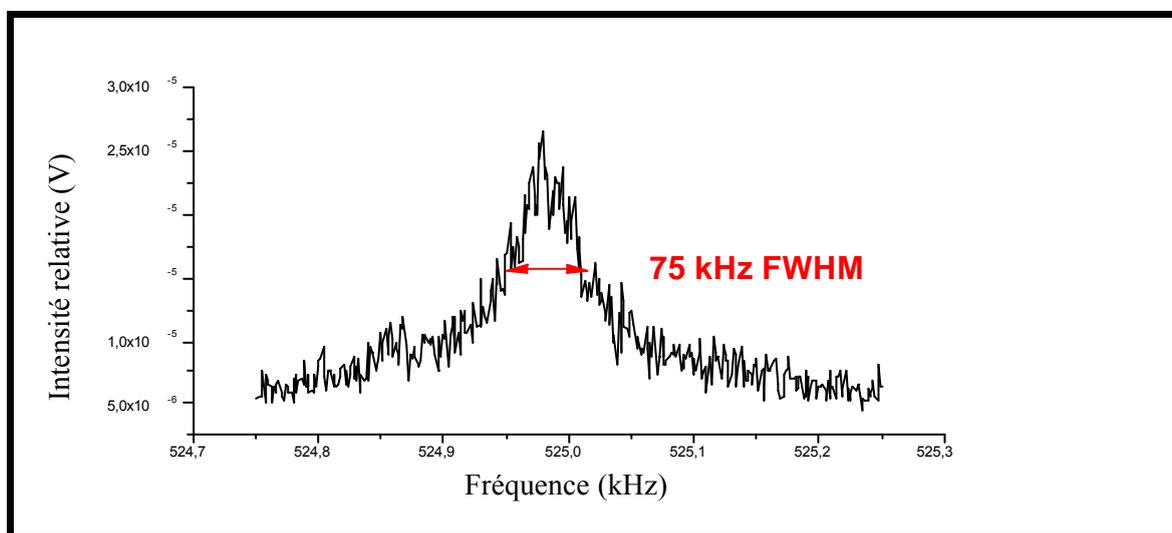


Figure 15 : Battement de la raie laser 1838.8393 GHz avec le 22^{ème} harmonique du klystron.

Le tableau qui suit reprend l'ensemble des raies laser avec leur fréquence stabilisée par le klystron.

Fréquence Klystron (MHz)	Harmonique n	Fréquence Synthétiseur (MHz)	Harmonique m	Fréquence (MHz)
79212,128	8	9861,516	8	634222,0240
84564,808	9	10530,601	8	761608,2720
78296,104	10	9747,013	8	783486,0400
80801,488	11	10060,186	8	889341,3680
79617,512	13	9912,189	8	1035552,6560
80125,032	13	9975,629	8	1042150,4160
79159,784	16	9854,973	8	1267081,5440
81303,880	20	10122,985	8	1626602,6000
83559,744	22	10404,968	8	1838839,3680
84075,224	30	10469,403	8	2522781,7200

Tableau 4 : Fréquences et harmoniques de stabilisation pour le laser moléculaire.

Les formules qui permettent de calculer les fréquences du klystron et du synthétiseur correspondantes pour stabiliser le laser moléculaire sont les suivantes :

$$n_L - nn_{Klystron} = 525 \text{ MHz}$$

$$n_{Klystron} - mn_{Synthétisar} = 320 \text{ MHz}$$

Le synthétiseur HP que nous utilisons permet de rentrer une fréquence au kHz près. On recalcule donc les fréquences du klystron et du laser moléculaire à partir de cette fréquence du synthétiseur.

La stabilisation représente un élément du spectromètre qui a donc été amélioré avant et pendant mon stage. Nous terminons ainsi la présentation du fonctionnement du spectromètre térahertz de Lille. La maîtrise des différents éléments de ce spectromètre a constitué une part importante mais nécessaire de mon doctorat. Dans la partie suivante, je vais pouvoir présenter les différentes modifications mises en place par l'équipe térahertz en expliquant les motivations de ces changements.

Chapitre 2 :

Développements du spectromètre.

1. Introduction.

Avant de présenter les différentes modifications, faisons le bilan des atouts et inconvénients de ce spectromètre à bandes latérales en détection hétérodyne.

- La couverture spectrale.

En utilisant le synthétiseur comme source génératrice des bandes latérales, la couverture spectrale est de 2 à 20 GHz de chaque côté des raies laser. Le schéma suivant représente cette couverture.

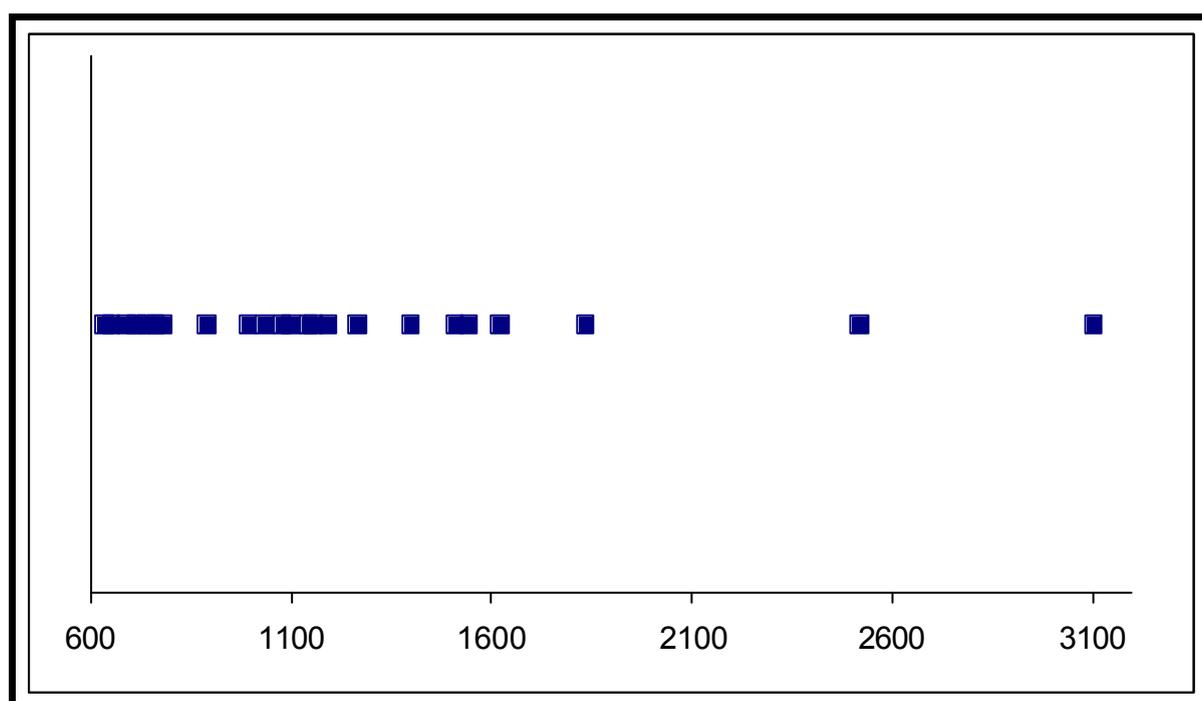


Figure 16 : Couverture spectrale entre 610 et 3125 GHz.

Elle représente ainsi 60% entre 0.5 et 1.5 THz et seulement 10% au-delà. D'une part, ceci est insuffisant et d'autre part cela nécessite d'utiliser chaque raie laser et pour certaines raies, il est assez difficile de faire fonctionner le laser CO₂ ou le laser moléculaire. Certaines émissions sont très instables et nécessitent un changement de gaz très fréquent.

C'est donc ce premier point que l'équipe térahertz a voulu changer. Pour cela, la solution la plus pratique était d'utiliser la même structure que la diode de stabilisation qui permet de coupler la raie laser à celle d'une source millimétrique. Nous verrons plus en détail la mise en œuvre de ce changement ainsi que les résultats obtenus.

- La détection bolométrique.

Le passage de la détection hétérodyne à la détection bolométrique peut avoir plusieurs avantages.

Premièrement, on peut voir que la détection hétérodyne nécessite une deuxième source de rayonnement de même gamme spectrale que la source génératrice des bandes latérales. Ceci est tout à fait envisageable lorsqu'il s'agit d'un synthétiseur mais semble beaucoup plus contraignant lorsqu'il s'agit de sources millimétriques. Le fait de vouloir augmenter la couverture spectrale pose donc un problème. Ainsi, passer à une détection directe des bandes latérales nous enlève ce problème en supprimant la seconde source nécessaire dans la détection hétérodyne.

Passons maintenant à la mise en œuvre de ces différentes modifications en insistant sur les avantages et inconvénients rencontrés.

2. Nouvelles diodes.

2.1. Diodes commerciales.

Les deux diodes utilisées lors de mon arrivée ainsi que leurs montures en coin de cube étaient des composants commerciaux standard d'origine Farran et Millitech. Rappelons le schéma équivalent de la diode ainsi que la voie hyperfréquence du coin de cube qui peut se représenter par la ligne de transmission suivante. Elle est constituée de trois parties : la diode Schottky, l'antenne et la structure du coin de cube.

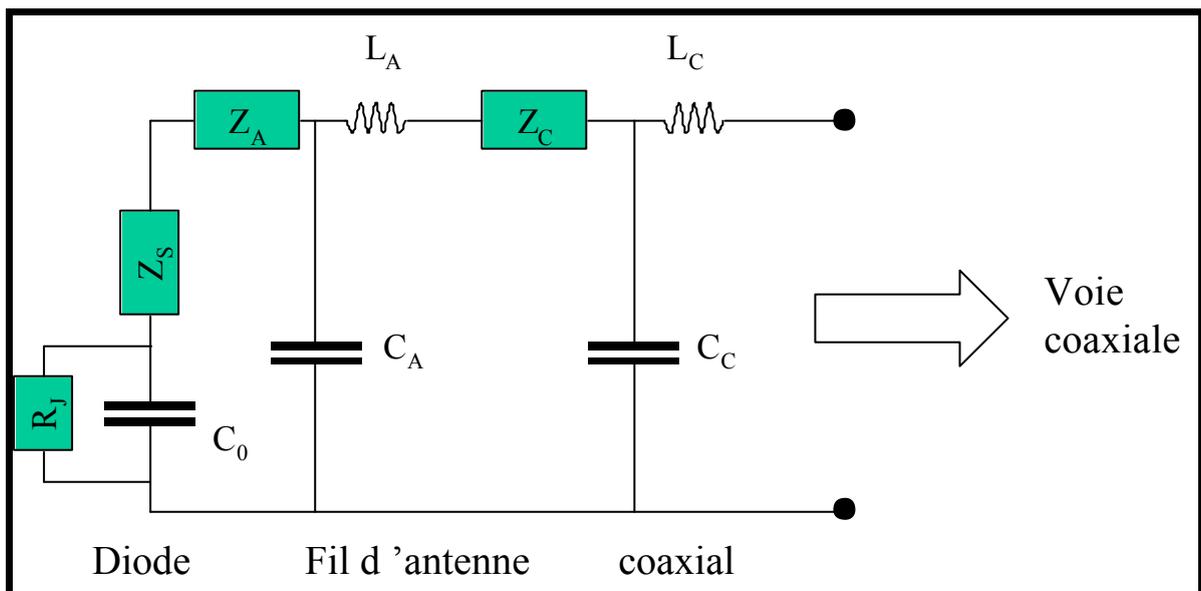


Figure 17 : Schéma équivalent de la ligne de transmission.

Les caractéristiques typiques de ces diodes sont :

$$\begin{aligned} R_J &= 14 - 17 \Omega \\ C_0 &= 2 - 8 \text{ fF} \\ d &> 1 \text{ mm} \text{ (} d \text{ diamètre de l'anode)} \end{aligned} \quad (25)$$

W. Chen a réalisé différentes mesures d'impédance et de puissance ²³. Il a ainsi montré que des diodes Schottky, à anodes submicroniques présentant une capacité très basse, sont beaucoup moins bruyantes. Elles permettent d'obtenir selon Röser ²⁸ de biens meilleurs résultats en tant que récepteur hétérodyne et en tant que mélangeur. Le tableau suivant présente quelques résultats obtenus sur des diodes à anodes submicroniques fabriquées par le *Semiconductor Device Laboratory* de l'université de Virginie par l'équipe de Thomas Crowe ²⁹.

Diodes	R_J (Ω)	C₀ (fF)	d (μm)
IT 12	33	0.4-0.5	0.5
IT 2	25	0.6-0.9	0.7
IT 17	13	0.8-1.1	0.8
Farran	14-17	2-8	>1

Tableau 5 : Comparaison des caractéristiques des diodes.

Au début de ma thèse a donc été décidé de changer les diodes commerciales par les diodes à anodes submicroniques, développées par l'équipe de Thomas Crowe ³⁰.

2.2. Structure faite au laboratoire.

Comme le montre le schéma suivant, qui représente le couplage entre la source micro-onde et l'antenne de la diode Schottky., la source est reliée par une ligne coaxiale à l'antenne de la diode Schottky. La structure représentée sur la figure suivante est commerciale de type Farran.

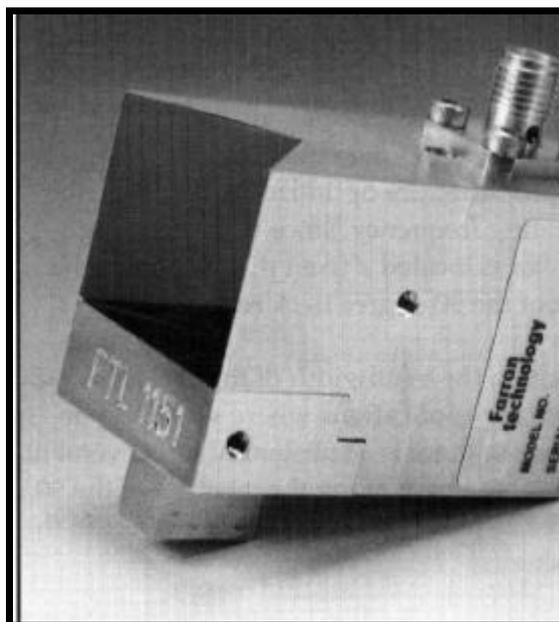


Figure 18 : Photographie d'une diode Farran.

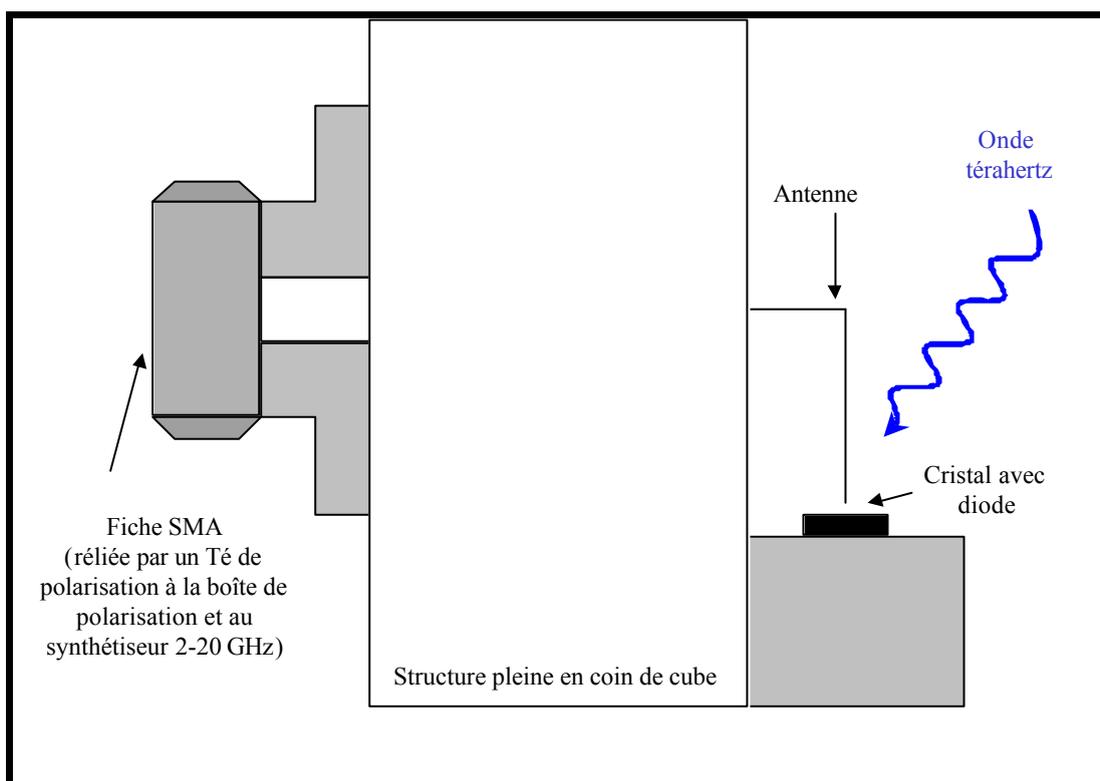


Figure 19 : Schéma de la diode génératrice des bandes latérales.

Les nouvelles diodes sont livrées sans leurs structures. La structure que nous avons décidé d'utiliser est la même que celle décrite pour la stabilisation du laser moléculaire, dont

plusieurs structures avaient été construites au laboratoire. De façon plus détaillée, elle se présente de la manière suivante.

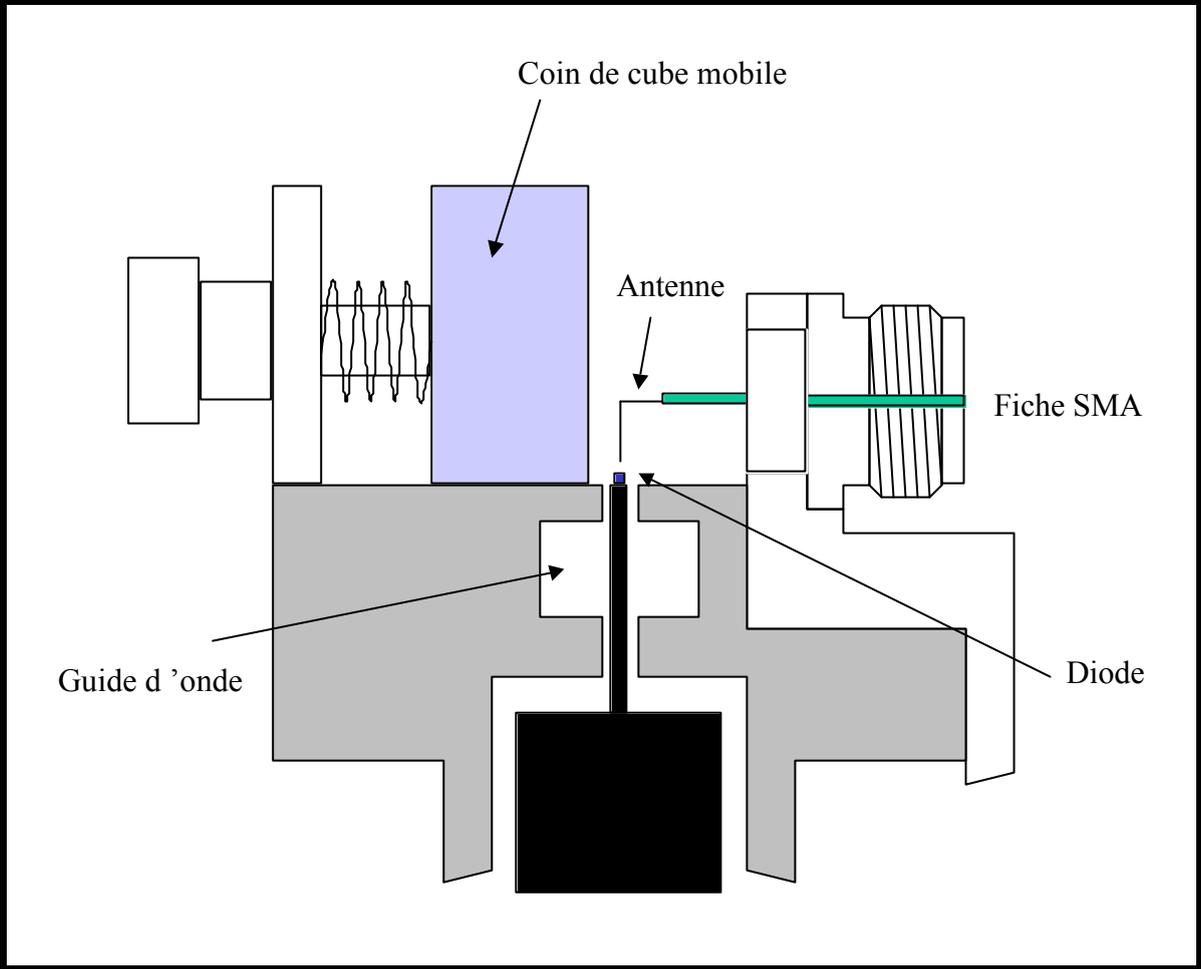


Figure 20 : Vue de côté de la structure de la nouvelle diode.

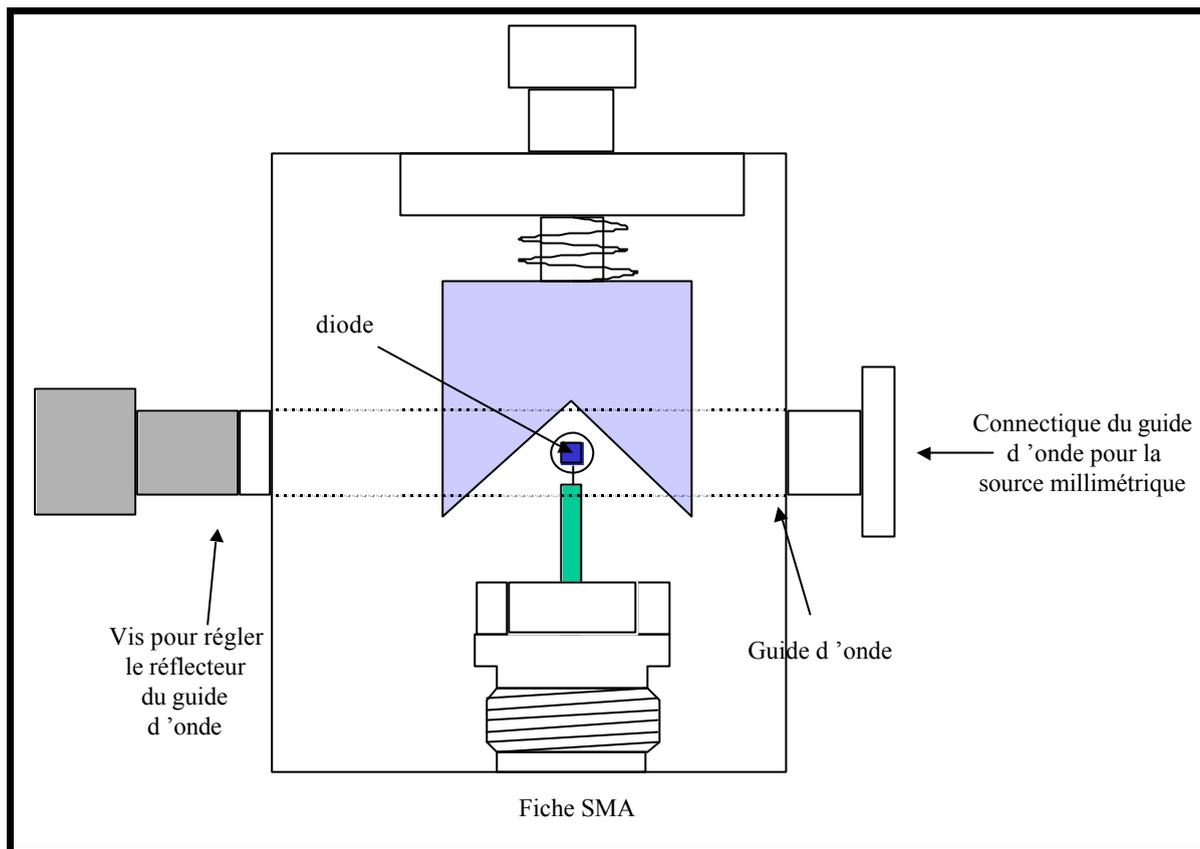


Figure 21 : Vue de dessus de la structure de la nouvelle diode.

Rappelons que le coin de cube permet de focaliser la radiation térahertz sur l'antenne de la diode. Dorénavant, en utilisant cette structure qui a été fabriquée par l'atelier de mécanique de l'UFR, on peut générer des bandes latérales avec le synthétiseur 2-20 GHz par la liaison coaxiale ainsi qu'avec des multiplicateurs actifs (quadrupleur, sextupleur) par guide d'onde. En adaptant sur une deuxième structure un guide d'onde adapté à de plus grandes fréquences, on pourra même utiliser des tubes ou carcinotrons. Ces nouvelles structures existaient déjà et nous avons amélioré la stabilité mécanique du support d'antenne.

2.3. Résultats.

Avant de présenter les résultats obtenus avec ces nouvelles diodes, je tiens à revenir sur le principe de fonctionnement de telles diodes. Pour fonctionner, le contact électrique s'effectue

à l'aide d'un fil conducteur (antenne) en tungstène sur les anodes. En utilisant les anodes submicroniques, le contact devient plus difficile à réaliser.

La méthode que nous utilisons pour contacter les diodes est composée de trois phases. La première étape consiste à couper un fil de tungstène de 12 μm de diamètre à une longueur de 1,5 mm. En le visualisant au microscope, on peut le plier à 0,4 mm. Ensuite, ce fil est collé sur le support métallique qui sert de contact avec la fiche SMA. L'antenne peut alors être taillée pour pouvoir entrer en contact avec l'anode. Effectivement, l'anode est submicronique alors que le fil fait 12 μm de diamètre. La deuxième étape est de mettre l'antenne et son support sur la structure de la diode. Il reste enfin à réaliser le contact. Sur la photographie suivante, on peut voir cette structure.

Le microscope nous permet de zoomer sur la diode et l'antenne mais celui-ci n'est pas assez puissant pour visualiser les anodes. On place l'antenne au-dessus de la diode et on remonte lentement la diode jusqu'à avoir le contact. Pour éviter l'encombrement, on peut reculer le coin de cube. On manie le support de l'antenne à l'aide de pinces spéciales qui permettent de le faire pivoter légèrement sur son axe. La caractéristique de la diode est directement visualisée sur un oscilloscope, nous permettant de voir lorsque le contact est fait. Lorsque le contact est réalisé, on rapproche le coin de cube au maximum et on replace la diode sur son support. Les contacts étant sensibles aux chocs mécaniques et électriques, j'ai pu m'initier à ce travail minutieux avec Laurent Margulès.

Les différentes photographies suivantes représentent la diode au microscope à balayage électronique de l'I. E. M. N, l'antenne et son support au microscope utilisé pour nos contacts.

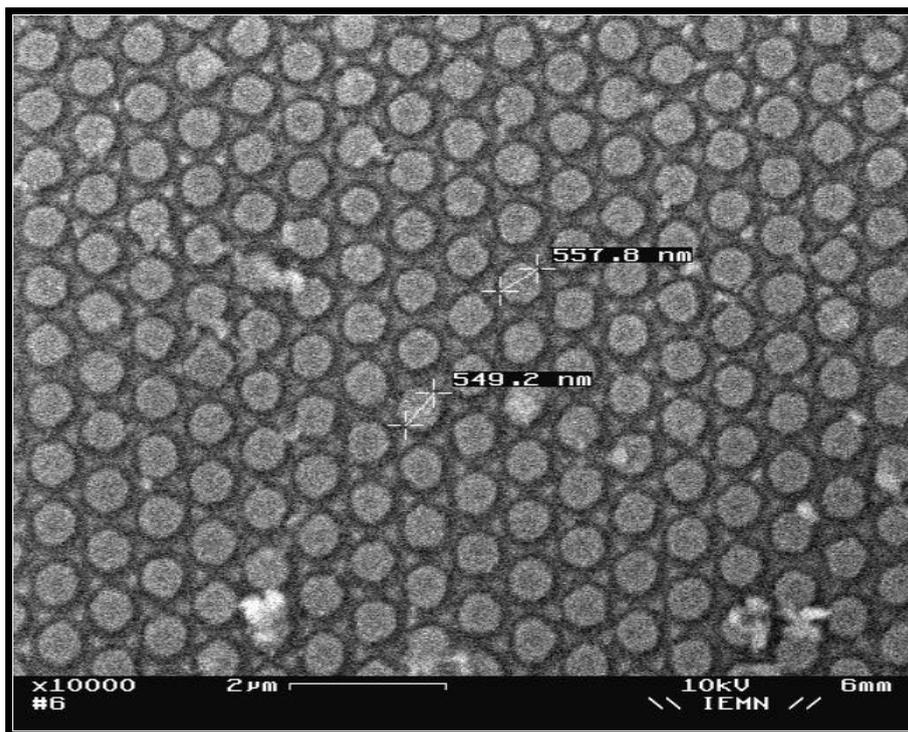


Figure 22 : Photographie au microscope à balayage électronique d'une diode IT 12.

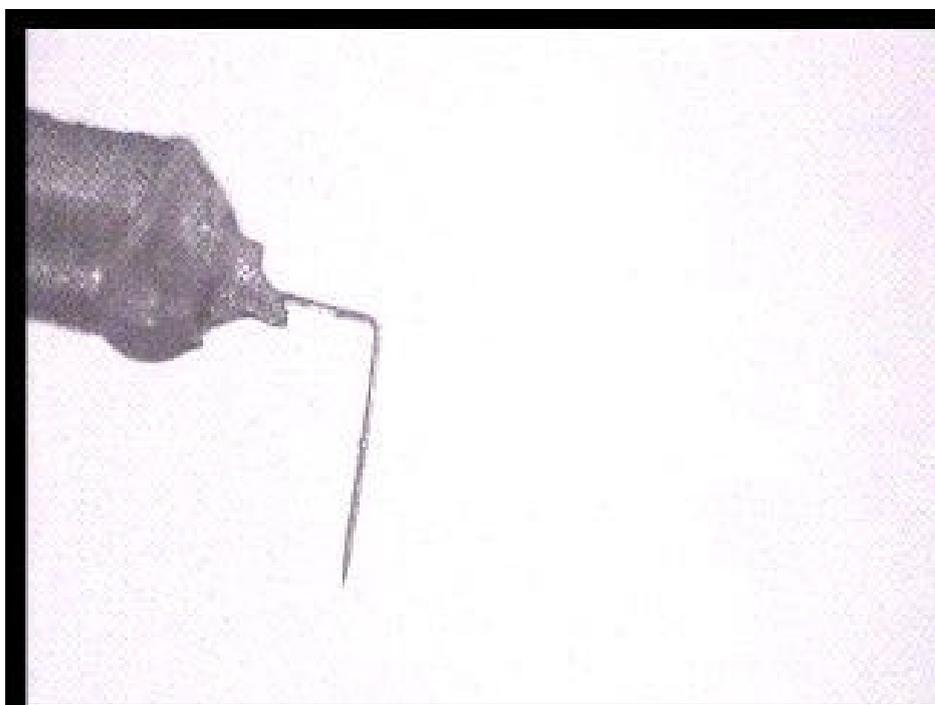


Figure 23 : Photographie au microscope d'une antenne collée sur son support.

La mise en place des diodes n'a posé aucun problème, que ce soit en détection ou en génération des bandes latérales. En détection hétérodyne, les bandes latérales sont visualisées sur un oscilloscope, en modulant le signal laser à l'aide d'un hacheur. Le but était surtout de mettre en place ces diodes et de passer en détection bolométrique. Une méthode précise, mise au point avec le bolomètre sera développée dans la partie suivante pour montrer l'efficacité de ces diodes.

En utilisant dorénavant ces diodes, on peut remplacer le synthétiseur par des sources couvrant des gammes plus importantes. Par exemple, en utilisant des multiplicateurs actifs (quadrupleur et sextupleur) disponibles dans notre équipe, on peut générer des bandes latérales de 2 à 100 GHz. La couverture devient totale entre 0.5 et 1.5 THz et cela en utilisant uniquement les raies laser les plus puissantes et les plus stables.

On peut désormais passer à la deuxième modification de notre spectromètre : le passage de la détection hétérodyne à la détection bolométrique.

3. Le passage à la détection bolométrique.

3.1. Le bolomètre.

Le bolomètre est le moyen de détection directe que nous avons décidé d'utiliser. Il se suffit à lui-même pour la détection du signal et peut être directement suivi d'une détection synchrone pour le traitement du signal de sortie. Il consiste en un cristal de InSb de 5mm^2 refroidi à 4K par de l'hélium liquide. Ce cristal, soumis à un rayonnement, va voir la mobilité de ses électrons changer. Cette modification est détectée par le système comme une modification de l'impédance du cristal qui génère par la suite un signal de sortie détectable.

Pour un détecteur, deux grandeurs sont importantes. La puissance équivalente de bruit (NEP, exprimée en $\text{W}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$). Elle permet de calculer l'absorption minimale qui peut être détectée par le bolomètre. Ensuite, la deuxième grandeur importante est la réponse, ou tension de sortie du détecteur pour une puissance de rayonnement incident donnée. Elle est exprimée en V/W . Selon la calibration donnée par le constructeur QMC, nous avons une réponse de 3,62 kV/W : ainsi, nous allons pouvoir mesurer la puissance du laser moléculaire et du signal des bandes latérales. Le bolomètre possède deux voies qui permettent de travailler pour l'une de 500 GHz à 1,5 THz et pour l'autre au-delà jusque 2,5 THz. La figure suivante représente la réponse spectrale du détecteur en fonction de la fréquence. La réponse spectrale d'un détecteur indique son rendement en fonction de la longueur d'onde.

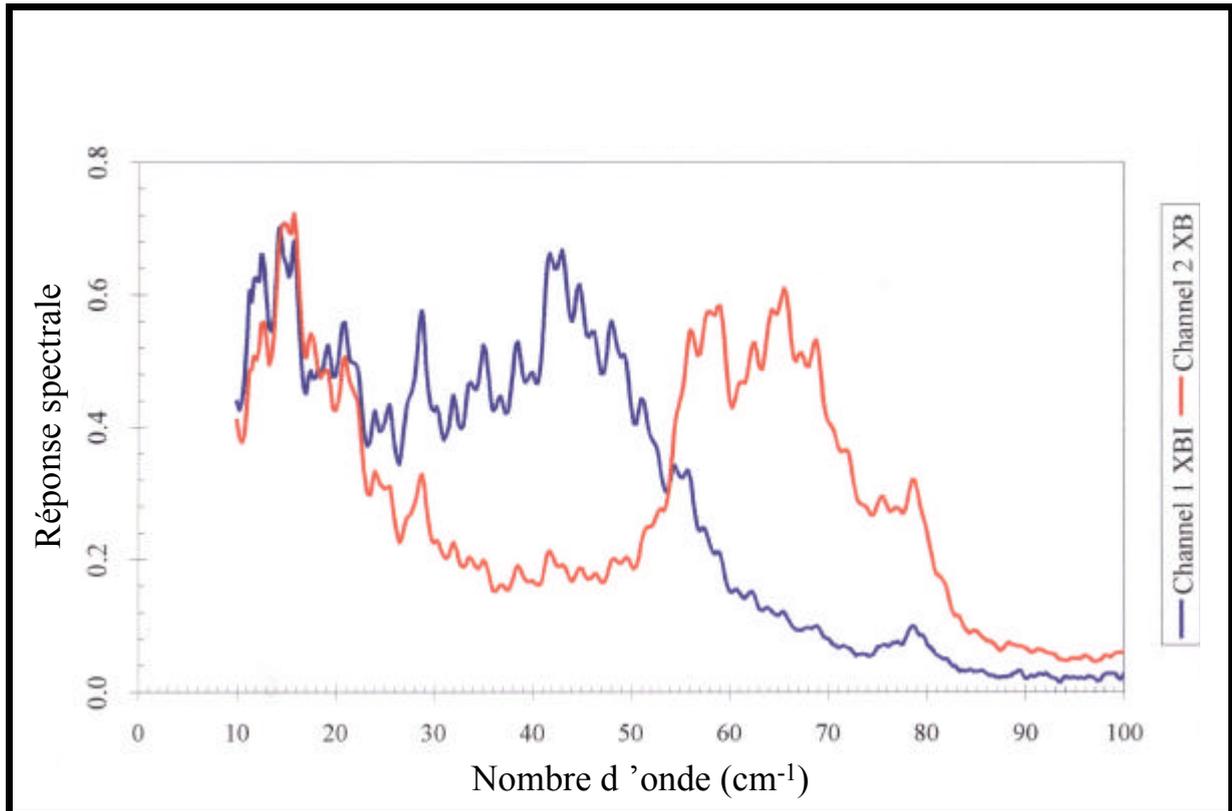


Figure 24 : Réponse spectrale du bolomètre.

3.2. Nouvelle configuration.

Le schéma représentant la configuration initiale du spectromètre est disponible sur la figure 9.

Les rôles des différents éléments ont été décrits dans le chapitre 1 de cette partie. Le deuxième diplexeur sert à ce que les deux signaux aient la même polarisation pour arriver après passage dans la cellule sur la diode de réception. L'efficacité de génération des bandes latérales, qui correspond au rapport entre la puissance incidente du laser sur la diode et la puissance des bandes latérales, est de l'ordre de 10^{-4} et n'a jamais été mesurée avec précision au laboratoire. Cependant, cela signifie que la porteuse laser est beaucoup plus puissante que les bandes latérales.

On s'est demandé s'il ne suffisait pas simplement de remplacer la diode de détection par le bolomètre. Mais connaissant les puissances disponibles du laser (voir tableau 1), le bolomètre serait ébloui par les deux signaux (Laser et bandes latérales). Nous avons fait le test sur

plusieurs raies laser et effectivement, le signal Laser saturate totalement le bolomètre. C'est pourquoi nous avons dû utiliser une nouvelle configuration décrite sur le schéma suivant.

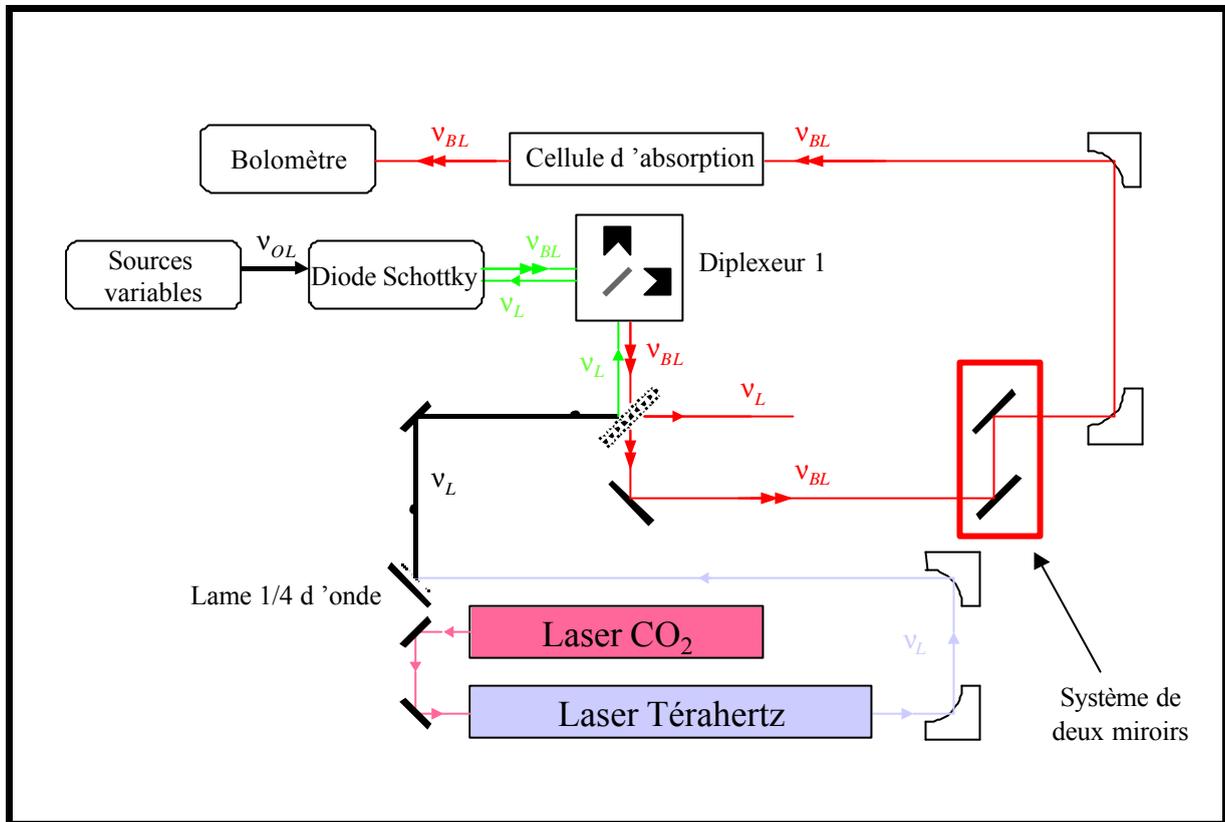


Figure 25 : Schéma de la nouvelle configuration.

En remplaçant le coin de cube par un miroir, on peut renvoyer les bandes latérales vers la détection avec un système de miroirs. Les grilles utilisées n'étant pas parfaites, une partie du signal de la porteuse laser, réfléchi sur la diode génératrice des bandes latérales, suit le même trajet que les bandes latérales et arrive sur le bolomètre. Avec cette nouvelle configuration, nous nous débarrassés du second diplexeur. Ensuite, remplacer la détection hétérodyne, qui représente une diode, un synthétiseur, une chaîne d'amplificateurs, un synchronisateur de phase, un synthétiseur 10 MHz par un simple bolomètre a diminué grandement l'encombrement autour du spectromètre.

Dans cette nouvelle configuration et dans un souci de mesurer avec précision l'efficacité de génération des bandes latérales, nous avons décidé de pouvoir mesurer d'une part le signal de

la porteuse et d'autre part celui des bandes latérales. Le système des deux miroirs encadrés sur la figure de la nouvelle configuration permet, en les ôtant d'envoyer le signal de la porteuse sur le bolomètre, comme l'illustre le schéma suivant. En changeant la polarisation de la porteuse avec la lame quart d'onde, on peut ainsi tout envoyer sur le bolomètre ou tout envoyer sur la diode des bandes latérales, ce qui optimise les bandes latérales sur le bolomètre. Ces deux mesures permettent ainsi de mesurer l'efficacité des nouvelles diodes.

3.3. Faisceaux gaussiens.

Les différentes notations utilisées pour ce rappel sont issues de l'article de Kogelnik et Li ³¹. La propagation d'un champ gaussien en espace libre (en coordonnées cylindriques, z étant l'axe de propagation) peut s'écrire :

$$\Phi(r, z) = \Phi_0 \left[\frac{w_0}{w(z)} \right] e^{\left[\frac{-r^2}{w^2(z)} \right]} e^{[-j(kz-g)]} e^{\left[\frac{-jkr^2}{R(z)} \right]}$$

où

$$\Phi(r, z) = \Phi_0 \left[\frac{w_0}{w(z)} \right] e^{\left[\frac{-r^2}{w^2(z)} \right]} e^{[-j(kz-g)]} e^{\left[\frac{-jkr^2}{R(z)} \right]}$$

w_0 : le rayon de ceinture à 1/e de l'amplitude du champ.

$w(z)$: le rayon du faisceau à la distance z de w_0 .

$R(z)$: le rayon de courbure du front d'onde.

g : le déphasage entre le faisceau gaussien et l'onde plane idéale.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Les faisceaux gaussiens peuvent être caractérisés par deux de ces paramètres dont les expressions théoriques sont :

$$\begin{aligned}
w^2(z) &= w_0^2 \left[1 + \left(\frac{Lz}{pw_0^2} \right) \right]^2 \\
R(z) &= z \left[1 + \left(\frac{pw_0^2}{Lz} \right) \right]^2 \quad (26) \\
\frac{1}{q} &= \frac{1}{R} - j \frac{L}{pw_0^2}
\end{aligned}$$

q est un paramètre complexe qui décrit l'évolution de l'intensité d'un faisceau gaussien.

Dans le domaine de fréquence térahertz, la divergence du faisceau est importante (le rayon de ceinture passe de 0.5 cm à 2.5 cm sur un parcours de 1m pour une fréquence de 1 THz). Dans l'optique de perdre le moins de signal par divergence, nous avons décidé de le focaliser. Pour les diodes, un système de miroirs paraboliques focalise le faisceau térahertz sur l'antenne. C'est au niveau du trajet optique que nous avons décidé de placer un système permettant de focaliser le signal sur le bolomètre.

Pour focaliser un signal, on peut utiliser une lentille ou un miroir parabolique. La représentation matricielle est la même pour ces deux éléments optiques. Des lentilles valables dans le domaine térahertz étant difficiles à fabriquer, on a décidé d'utiliser des miroirs. Cependant, pour illustrer schématiquement la focalisation effectuée par le miroir parabolique, on le considère comme une lentille. Sur le schéma suivant, on peut voir l'effet d'une lentille sur un faisceau gaussien. Le signal se retrouve focalisé en un point après la lentille.

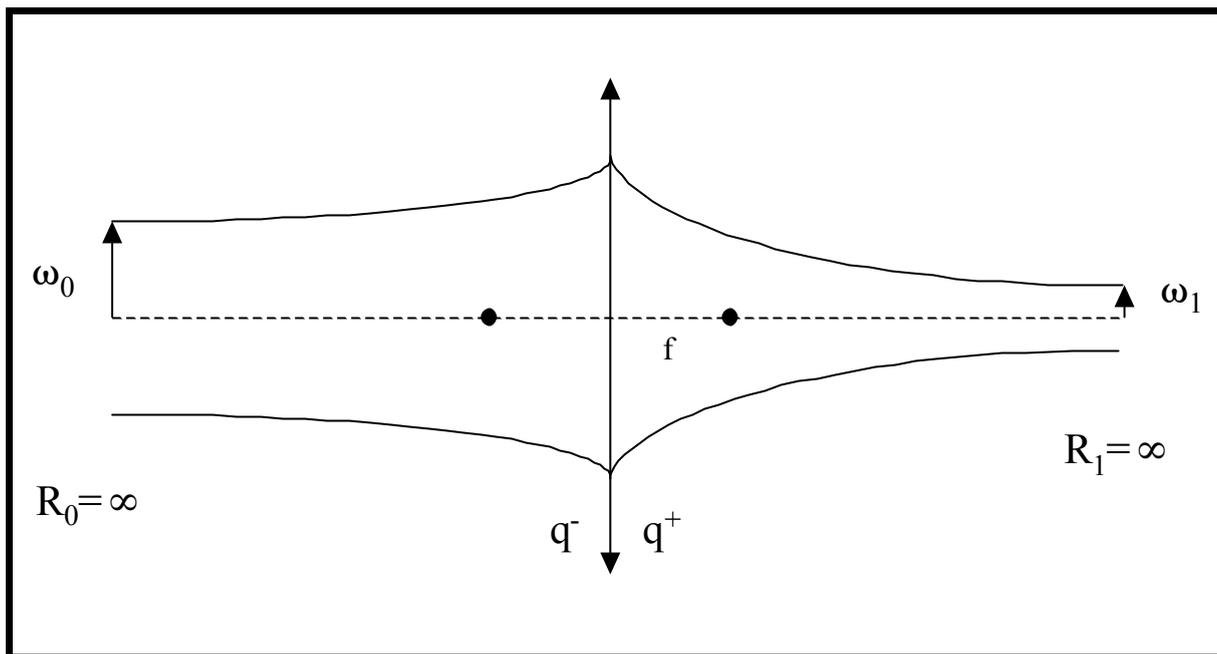


Figure 26 : Transformation d'un faisceau gaussien par une lentille de distance focale f .

Dans le cas de l'utilisation d'une lentille mince de distance focale f ou d'un miroir parabolique équivalent, les paramètres du faisceau, de part et d'autre de la lentille, sont liés par la relation :

$$\frac{1}{q^+} = \frac{1}{q^-} - \frac{1}{f} \quad (27)$$

Cependant, la focalisation par une seule lentille provoque une divergence importante au-delà du point de focalisation. L'utilisation de deux lentilles permet d'améliorer cette situation.

Nous avons donc construit, avec l'atelier de mécanique de l'UFR des miroirs paraboliques de focale 12 cm et 24 cm, valeurs choisies sur la base des dimensions du spectromètre et des différents endroits possibles pour les installer. On peut les placer en configuration télescope, qui consiste à envoyer le "waist" du faisceau gaussien à l'infini. En jouant sur la distance entre les deux miroirs, on peut ainsi focaliser le signal où l'on désire, comme l'illustre le schéma suivant.

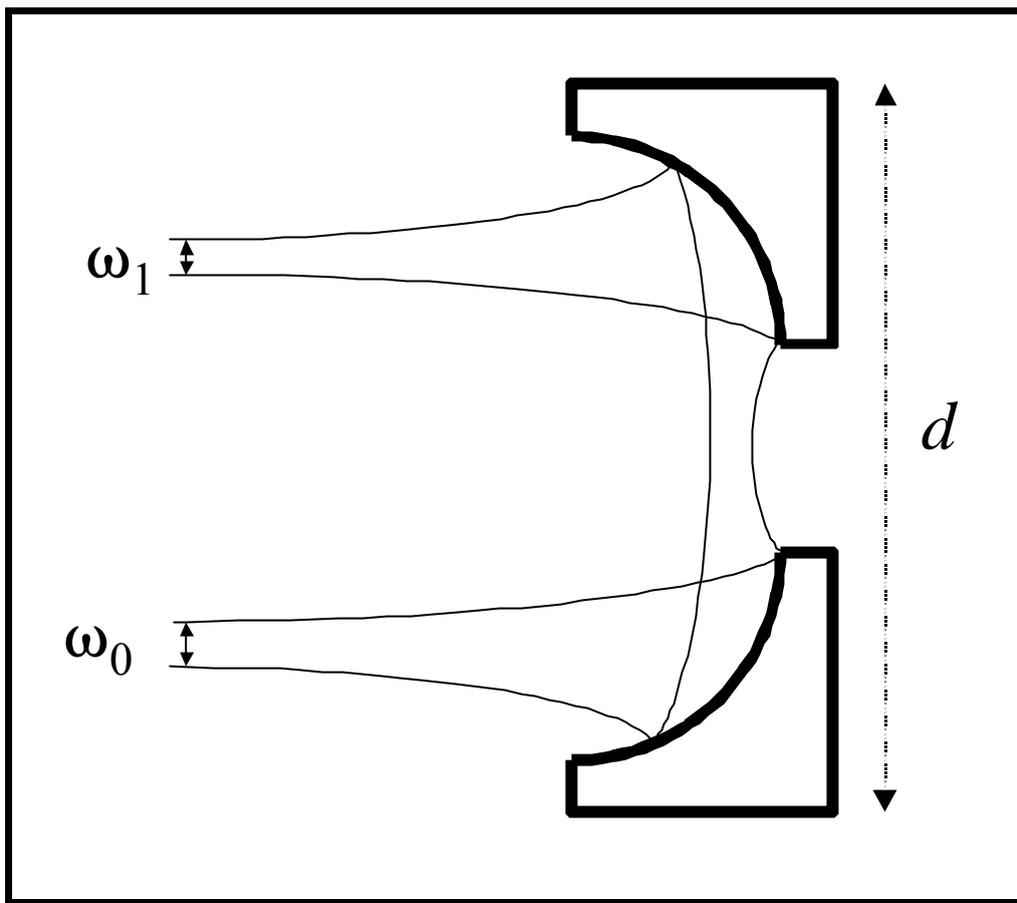


Figure 27 : Télescope composé de deux miroirs paraboliques.

De cette manière, on peut rendre optimal le signal sur le bolomètre en focalisant le signal grâce à ces deux miroirs.

3.4. Le diplexeur.

Dans cette nouvelle configuration, revenons sur le rôle du diplexeur. Dans la configuration précédente, on le réglait pour avoir en sortie de la diode de détection le maximum de signal de bandes latérales. Ce maximum dépendait de la part de porteuse que nous envoyons sur la diode de détection grâce à la lame quart d'onde. Le second diplexeur entrait également en jeu dans ce réglage optique. Dorénavant, il ne reste qu'un seul diplexeur à régler de manière à maximiser le signal sur la diode génératrice des bandes latérales et optimiser le retour des bandes latérales. On veut donc sur la diode une polarisation verticale et en sortie du diplexeur

sur le chemin retour une polarisation horizontale pour que le maximum de bandes latérales traverse la grille aux fils verticaux.

Ainsi, on est sûr d'obtenir sur le bolomètre le maximum de signal des bandes latérales. Sur la simulation Maple réalisée pour le diplexeur, on peut voir qu'il existe une position du diplexeur qui rend possible cette configuration. Dans le schéma suivant, on peut voir les polarisations de l'onde de la porteuse selon la distance L correspondant à la différence entre les deux bras du diplexeur.

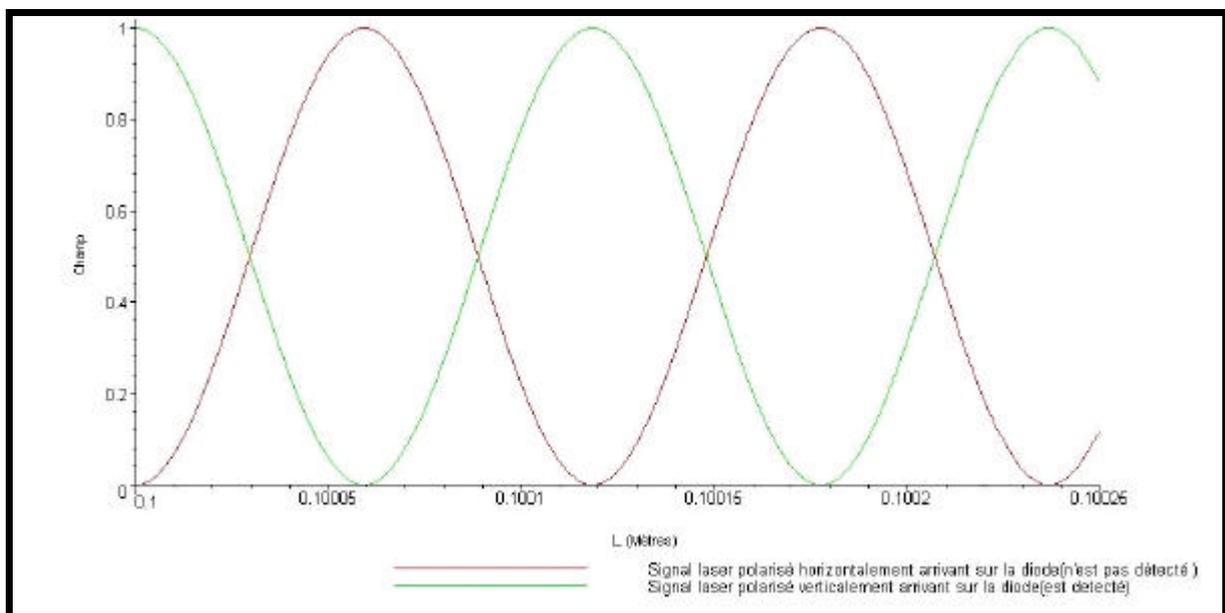


Figure 28 : Représentation des polarisations arrivant sur la diode de génération.

On peut remarquer qu'il existe donc des positions où le signal vert correspondant à la polarisation verticale de la porteuse arrivant sur la diode est maximal. La figure suivante représente maintenant la polarisation verticale de la porteuse arrivant sur la diode (signal violet) et la polarisation horizontale de la bande latérale en retour sur la grille (signal vert).

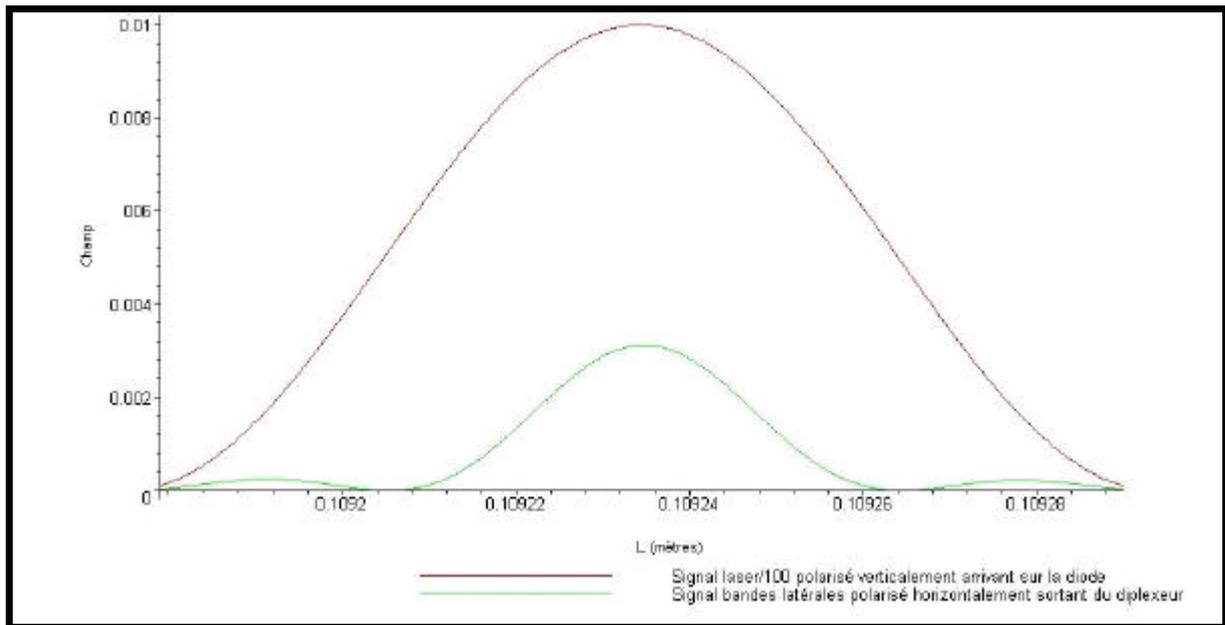


Figure 29 : Position idéale du diplexeur.

Dans cette configuration, la porteuse arrive en polarisation verticale sur la diode, ce qui permet de la coupler au mieux à l'antenne. Les bandes latérales sont en polarisation horizontale sur la grille aux fils verticaux. Le maximum de bandes latérales est donc transmis vers la cellule et le bolomètre.

En conclusion, la configuration nouvelle est expérimentalement plus pratique à régler. L'optique a été simplifiée, en ôtant un diplexeur et une diode. L'électronique a elle été allégée en nous dispensant de la détection hétérodyne. On va pouvoir maintenant mesurer la porteuse laser ainsi que les bandes latérales, ce qui va nous permettre de mesurer l'efficacité des bandes latérales. Nous pouvons passer aux différentes expériences que nous avons réalisées et aux résultats que nous avons obtenus.

4. Expériences et résultats.

4.1. Méthode expérimentale.

Nous avons décidé de faire les tests sur quatre raies Laser : 634, 783, 889 et 1267 GHz. Lorsque nous pourrons utiliser les sources millimétriques, ces quatre raies permettront une couverture totale entre 0,5 et 1,5 THz.

On a commencé par mesurer la puissance de l'émission laser sur le bolomètre. Le signal étant saturé, on s'est mis dans des conditions expérimentales pour le laser CO₂ et le laser moléculaire afin de ne plus saturer le bolomètre. Pour réussir cela, il faut baisser la pression du flux de CO₂ et diminuer aussi la pression du gaz moléculaire dans la cellule. Par contre, pour la lame quart d'onde, on se règle afin d'obtenir une polarisation horizontale du signal laser afin de tout envoyer sur le bolomètre.

La mesure de la puissance de l'émission laser effectuée, on règle la lame quart d'onde afin de tout envoyer pour la génération des bandes latérales. On règle la diode pour obtenir le maximum de signal sur celle-ci. On replace également le système de deux miroirs afin de pouvoir récupérer le signal des bandes latérales sur le bolomètre.

Cependant ce signal est composé de deux signaux : les bandes latérales et le retour de la porteuse Laser après réflexion sur la diode. Pour pouvoir faire la distinction, on a décidé d'appliquer une modulation en amplitude à 100 kHz de 2V crête à crête sur le synthétiseur HP générateur des bandes latérales. En sortie du bolomètre, en nous branchant sur un analyseur de spectres à 100 kHz, nous pouvons mesurer uniquement le signal des bandes latérales.

Nous avons décidé de réaliser ces mesures en utilisant au départ le synthétiseur 2-20 GHz. En faisant les mesures pour des fréquences comprises entre 2 et 14 GHz, nous avons voulu vérifier si l'efficacité de génération était constante sur une grande plage de fréquences.

Ensuite, en répétant cela plusieurs fois sur plusieurs jours, on a voulu vérifier la reproductibilité de ces mesures.

L'ensemble des tableaux suivants présente les résultats obtenus dernièrement. Il me faut en amont expliquer un calcul effectué pour remonter au coefficient d'absorption minimal à partir de la puissance des bandes latérales.

4.2. Bruit et coefficient d'absorption minimal.

Le signal issu du bolomètre est dominé par le bruit Johnson (bruit thermique entraîné par l'environnement du bolomètre). Il est aussi influencé par d'autres types de bruits comme celui en $1/f$ (bruit qui se manifeste plutôt à basse fréquence) ou bien encore le bruit de grenaille (bruit lié au flux de photons) qui est lui négligeable selon De Lucia ³².

Pour le bruit en $1/f$, la modulation à 100 kHz du signal des bandes latérales le diminue. Nous avons décidé de mesurer le bruit thermique de l'environnement du cristal du bolomètre. Pour cela, on a mesuré le bruit avec le laser incident sur le bolomètre sans le moduler et dans l'obscurité, c'est-à-dire en occultant la fenêtre du bolomètre avec de l'Eccosorb, matériel qui absorbe totalement le signal térahertz. Le signal de bruit du bolomètre a été mesuré et vaut :

$$\Delta V = 20 \text{ mV} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \quad (28)$$

Dans le cas d'une cellule d'absorption simple, la puissance du signal arrivant sur le bolomètre P_t dépend expressément de la longueur de la cellule L et du coefficient d'absorption α du gaz et de la puissance des bandes latérales incident P_{in} .

$$P_t = P_{in} \times e^{-\alpha L} \approx P_{in} \times (1 - \alpha L) \quad (29)$$

La valeur transmise est égale à la valeur incidente à laquelle on doit retirer la partie absorbée par le gaz soit :

$$P_t = P_{in} - dP_t \quad (30)$$

Le rapport de la puissance absorbée par le gaz δP_t sur la puissance du signal incident P_{in} donne :

$$\frac{dP_t}{P_{in}} = -aL \quad (31)$$

Comme nous l'avons vu, il existe un rapport entre la tension du signal de sortie et la puissance incidente. Le signal minimal détectable par le bolomètre équivaut au signal de bruit qu'il génère soit ΔV . On obtient donc la relation :

$$\frac{\Delta V}{V} = aL \quad (32)$$

Dans notre cas $\Delta V = 20 \text{ mV} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ et $L=3\text{m}$. V est la tension du signal des bandes latérales sur le bolomètre. Ceci nous permet d'évaluer le coefficient d'absorption minimal détectable.

4.3. Résultats.

Les premiers résultats présentent l'efficacité de génération des bandes latérales pour plusieurs raies laser pour une diode dont l'antenne a été optimisée vers 800 GHz. Nous avons fait des mesures entre 2 et 14 GHz pour la fréquence du synthétiseur. Le tableau suivant reprend les valeurs d'efficacité de génération pour l'ensemble des raies ainsi que les puissances des bandes latérales. L'ensemble des mesures effectuées est disponible en annexe 1.

<i>Fréquence du laser (GHz)</i>	<i>Efficacité de génération</i>	<i>Puissance des bandes latérales (μW)</i>	<i>Puissance totale sur le bolomètre (μW)</i>	<i>Pourcentage de bandes latérales</i>	<i>Coefficient d'absorption minimal mesurable (cm^{-1})</i>
634	$8.27 \cdot 10^{-5}$	0.383	169	0.228	$4.82 \cdot 10^{-5}$
783	$1.94 \cdot 10^{-4}$	0.584	220	0.265	$3.20 \cdot 10^{-5}$
889	$1.38 \cdot 10^{-4}$	0.562	48	1.18	$3.27 \cdot 10^{-5}$
1267	$7.35 \cdot 10^{-5}$	0.363	77	0.474	$5.10 \cdot 10^{-5}$
1626	$2.55 \cdot 10^{-5}$	0.126	90	0.140	$1.35 \cdot 10^{-4}$
1838	$5.33 \cdot 10^{-5}$	0.167	90	0.145	$2.13 \cdot 10^{-4}$

Tableau 6 : Mesures d'efficacité de génération des bandes latérales.

L'efficacité de génération est assez faible, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-4}$. Par contre, elle est constante pour une même raie laser. Comme on peut le voir dans l'annexe 1, l'efficacité varie de moins de 10% entre 2 et 14 GHz, ce qui est très intéressant pour la spectroscopie. Un autre point est que le coefficient d'absorption minimal mesurable est assez correct de l'ordre de 10^{-5} cm^{-1} . Enfin, on a remarqué que dans le signal détecté sur le bolomètre, il reste encore une part importante de porteuse mais qui ne sature plus du tout le bolomètre. Cela vient simplement du fait que les grilles ne sont pas parfaites en comparaison à la simulation.

A partir de ces mesures, nous avons calculé la puissance possible de bandes latérales que nous pourrions espérer avec ce spectromètre. Effectivement, les puissances des raies laser sont tabulées et ont été mesurées par Chen ²³. D'après ces mesures, on peut calculer la puissance des bandes latérales, connaissant maintenant l'efficacité de génération de la diode Schottky. Les résultats sont disponibles dans le tableau suivant.

Fréquence du laser (GHz)	Puissance de l'émission laser (mW)	Efficacité de génération	Puissance des bandes latérales (μ W)	Coefficient d'absorption minimal mesurable (cm^{-1})
634	60	$8.27 \cdot 10^{-5}$	4.96	$3.71 \cdot 10^{-7}$
783	45	$1.95 \cdot 10^{-4}$	8.78	$2.10 \cdot 10^{-7}$
889	30	$1.38 \cdot 10^{-4}$	4.15	$4.44 \cdot 10^{-7}$
1267	65	$7.35 \cdot 10^{-5}$	4.78	$3.85 \cdot 10^{-7}$
1626	30	$2.55 \cdot 10^{-5}$	0.77	$2.40 \cdot 10^{-6}$
1838	22.5	$5.33 \cdot 10^{-5}$	1.20	$1.54 \cdot 10^{-6}$

Tableau 7 : Puissances possibles de bandes latérales.

On peut comparer ces coefficients d'absorption minimale avec la sensibilité déduite expérimentalement qui a été estimée de l'ordre de 10^{-6} cm^{-1} avec les diodes commerciales Farran²³.

Des essais de génération de bandes latérales pour des fréquences du synthétiseur de 6 et 12 GHz sur deux de ces raies laser (634 et 889 GHz) ont confirmé que la génération des bandes latérales est une expérience reproductible si l'on considère les rapports des signaux incidents sur le bolomètre et l'efficacité de génération des bandes latérales. On constate des écarts type de 15% au maximum comme le montrent les résultats présentés en annexe 2.

Enfin, nous avons décidé de tester cette nouvelle détection sur une molécule bien connue. Le choix s'est porté sur la molécule de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, qui a été étudiée précédemment par le groupe térahertz avec la détection hétérodyne. Le spectre enregistré est disponible sur la figure suivante.

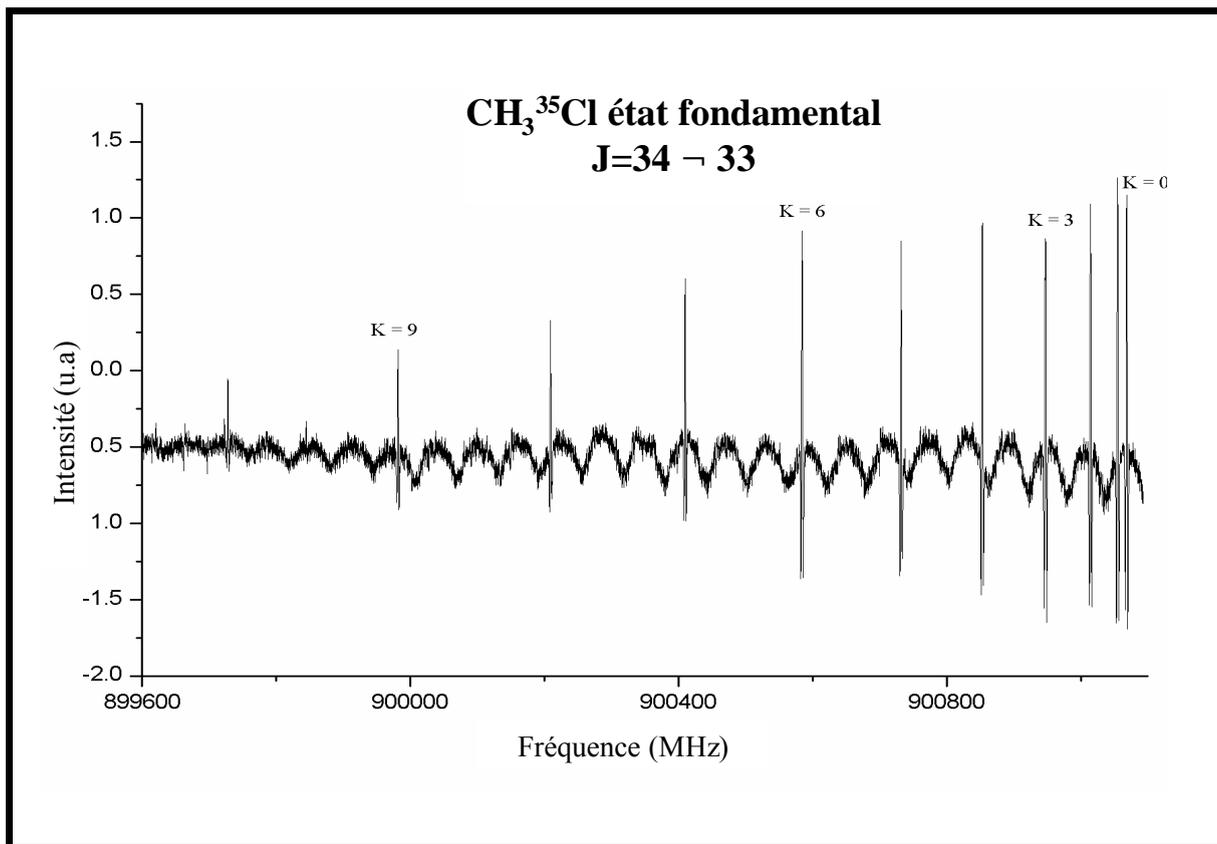


Figure 30 : Premier spectre réalisé en détection bolométrique.

Réalisé sur la raie à 889GHz, ce spectre fait plus de 1 GHz de large. Il a été réalisé en deux acquisitions. Le rapport signal sur bruit est donc très intéressant. La transition $K=0$ a pour coefficient d'absorption $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Ce spectre a été réalisé avec les paramètres suivants pour la détection synchrone : 300 ms par point avec 1000 points par spectre soit un temps total de 600 secondes pour réaliser le spectre total. On peut aussi remarquer une ligne de base qui rend compte d'ondes stationnaires entre les deux fenêtres de la cellule. Ces fenêtres sont à incidence de Brewster mais pour la polarisation horizontale (ce qui était le cas de la porteuse et des bandes latérales en configuration hétérodyne) alors que dorénavant la bande latérale est polarisée verticalement en arrivant dans la cellule. Une simple rotation de la cellule de 90° devrait non permettre de régler ce problème.

Avec la détection hétérodyne, il faut se rendre compte qu'il n'est pas possible de mesurer rapidement un tel spectre. La boucle de stabilisation du synthétiseur 2-20 GHz sur l'oscillateur local nécessaire à la détection hétérodyne ne nous permet de réaliser des excursions au

maximum de 20 MHz. Cela signifie qu'il faut additionner une soixantaine de spectres pour obtenir la même couverture spectrale. Sachant que chaque variation de fréquence demande de stabiliser en phase les deux synthétiseurs (pour la détection hétérodyne), il faudrait au moins quelques heures. Durant ces quelques heures, il aura fallu changer plusieurs fois le gaz à étudier ainsi que le gaz moléculaire du laser moléculaire. La nouvelle détection nous permet également d'avoir une vue d'ensemble du spectre.

Ce confort de mesure représente le meilleur avantage de la nouvelle détection. On a pu remarquer que les performances du spectromètre (résolution et sensibilité) n'ont pas beaucoup changé. Pour la résolution, le spectromètre est toujours stabilisé de la même manière donc la résolution est de 176 kHz, valeur calculée par L. Margulès lors de l'étude sur CH_3Cl ³³. La sensibilité estimée dans le tableau 7 est de 10^{-6} cm^{-1} , ce qui paraît légèrement meilleur qu'avec la détection hétérodyne. Malheureusement, nous ne disposons pas de résultats suffisants pour comparer les deux détections.

Cependant, on peut maintenant réaliser très rapidement des spectres larges. Cela va nous permettre d'étudier des molécules beaucoup plus réactives, des radicaux et des ions, molécules très intéressantes pour les astrophysiciens. Il y a bien sûr des problèmes supplémentaires qui apparaissent pour ces espèces, comme par exemple les effets d'une décharge sur les diodes Schottky. De plus, de nombreuses améliorations sont possibles surtout au niveau du couplage entre la porteuse laser et la diode génératrice des bandes latérales.

5. Vers l'augmentation de la sensibilité des expériences de spectroscopie.

Les résultats présentés dans la partie précédente ont montré que nous possédions pour les expériences de spectroscopie d'une puissance laser accordable dans le domaine térahertz de l'ordre du microwatt.

Ceci peut constituer une limitation pour la sensibilité des expériences de spectroscopie. Nous allons donc explorer le principe des expériences de spectroscopie intra cavité. Dans le but d'augmenter l'interaction entre le rayonnement laser et la matière à étudier, revenons sur le principe de la cavité Fabry Pérot.

5.1. La cavité Fabry Pérot.

Une cavité Fabry Pérot est constituée de deux miroirs à coefficients de réflexion élevés placés face à face et séparés d'une distance d . La cavité est résonnante pour certaines longueurs d'onde, telles que :

$$d = n \frac{\lambda}{2} \quad (33)$$

Si on place le gaz à étudier dans cette cavité, cela augmentera bien l'interaction entre le gaz et le rayonnement. Il suffit de régler la distance d afin d'être résonnant autour de la fréquence d'étude.

La transmission τ de la cavité Fabry Pérot est caractérisée par la fonction d'Airy ³⁴, ce qui donne en fonction des coefficients R , T et A caractéristiques des miroirs (réflexion, transmission, absorption) et de la distance d :

$$t = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{A}{T}\right)\right]^2} \frac{1}{1 + \left[\frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2\left(\frac{d}{2}\right)\right]}$$

avec (34)

$$d = \left(\frac{2p}{l}\right) 2d$$

On peut représenter cette fonction afin de caractériser la cavité.

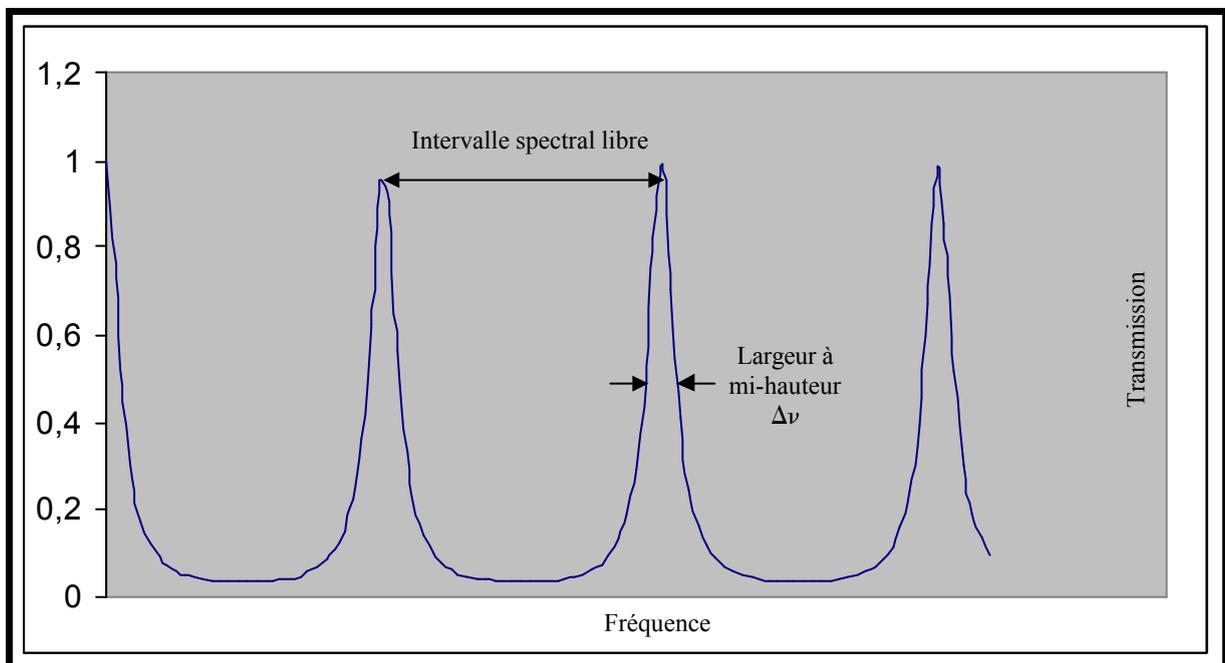


Figure 31 : Fonction d'Airy de la transmission d'une cavité Fabry Pérot.

On observe un peigne de pics de résonances séparés en fréquence par l'intervalle spectral libre qui vaut :

$$ISL = \frac{c}{2d} \quad (35)$$

On peut définir la largeur à mi-hauteur des pics de résonance $\Delta\nu$ qui vaut :

$$\Delta n = \frac{2ISL \arcsin\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right)}{p} \quad (36)$$

On peut alors définir la finesse F d'une cavité qui est définie comme étant le rapport de l'intervalle spectral libre sur la largeur à mi-hauteur d'un pic de résonance. Cela nous donne :

$$F = \frac{p}{2 \arcsin\left(\frac{1-R}{2\sqrt{R}}\right)} \quad (37)$$

Si R est grand, supérieur à 0,7, on peut écrire :

$$F = \frac{p\sqrt{R}}{1-R} \quad (38)$$

La finesse est uniquement fonction du coefficient de réflexion des miroirs et croît très rapidement quand R se rapproche de l'unité.

La valeur de la transmission maximale est pour $d = 2kp$ et donne :

$$t_{\max} = \frac{1}{\left(1 + \frac{A}{T}\right)^2} \quad (39)$$

Cela montre que la cavité sera d'autant meilleure que le coefficient de réflexion est élevé et que la valeur de A/T est petite, pour obtenir une grande transmission au pic de résonance. Si la puissance incidente est notée P_{in} , on obtient au pic de résonance la puissance P_t transmise :

$$P_t = \frac{1}{\left(1 + \frac{A}{T}\right)^2} P_{in} \quad (40)$$

5.2. L'absorption intra cavité.

Si on se trouve donc dans le pic de résonance, on augmente la longueur d'interaction entre le rayonnement et le gaz à étudier. Dans le cas d'une cellule d'absorption simple, comme nous l'avons vu précédemment, le rapport de la puissance absorbée par le gaz sur la puissance incidente était de aL . Si le gaz est placé dans la cavité, on obtient :

$$\frac{P_t}{P_{in}} = \left(\frac{T}{T + A + aL} \right)^2 \approx \left(\frac{T}{T + A} \right)^2 \left(1 - \frac{2aL}{T + A} \right)$$

soit (41)

$$\frac{dP_t}{P_{in}} = - \frac{2aL}{T + A} = \frac{-2FaL}{p}$$

On remarque donc que la puissance du signal absorbé par le gaz est multipliée par un facteur $\frac{2F}{p}$. Donc plus la finesse est grande, plus le gain est important. Il nous faut donc construire une cavité à haute finesse dans le domaine térahertz. Le choix s'est porté sur un substrat de silicium à haute résistivité (20kΩm).

5.3. Fabrication et caractérisation des miroirs polarisants.

Sur le substrat de silicium est déposée une grille d'or. Ce dépôt est réalisé par un procédé de lithographie optique. Un masque optique est réalisé par dépôt de résine sur une plaque de quartz (résinage). Celle-ci est ensuite attaquée, suivant le schéma de la grille par un faisceau d'électrons. La résine des zones attaquées est alors dissoute, puis on métallise le masque au

chrome. La plaque de quartz est enfin rincée avec de l'acétone qui dissout les zones où la résine est restée.

Pour réaliser le miroir en lui-même, on utilise quasiment le même procédé. On réalise un film de résine sur le substrat de silicium. Le masque sur quartz est placé au-dessus du substrat silicium et on expose le tout aux ultraviolets. La résine exposée dans les zones où le chrome du masque ne la protège pas est modifiée et peut être dissoute ensuite à l'acétone. On procède alors à la métallisation du substrat silicium par le dépôt d'une couche de 100 Angstroms de nickel suivi par un dépôt d'or de 100 nanomètres (l'or se fixant très mal à un substrat diélectrique). Enfin, rincer à l'acétone le substrat fait disparaître les zones encore recouvertes de résine en ne laissant que le positif de la grille.

Tous nos miroirs ont été réalisés dans les locaux de l'I.E.M.N. Il m'a été permis d'assister à leurs créations en salle blanche avec l'aide d'un ingénieur opticien. Leur masque a été créé de façon à avoir des traits d'or de $10\ \mu\text{m}$ chacun, espacés de $10\ \mu\text{m}$. Pratiquement, ces dimensions peuvent varier de 1 ou 2 microns sur chaque miroir.

La théorie des grilles, développée par Compton³⁵, montre que les grilles peuvent être de type capacitive ou inductive. Le schéma suivant représente ces deux structures.

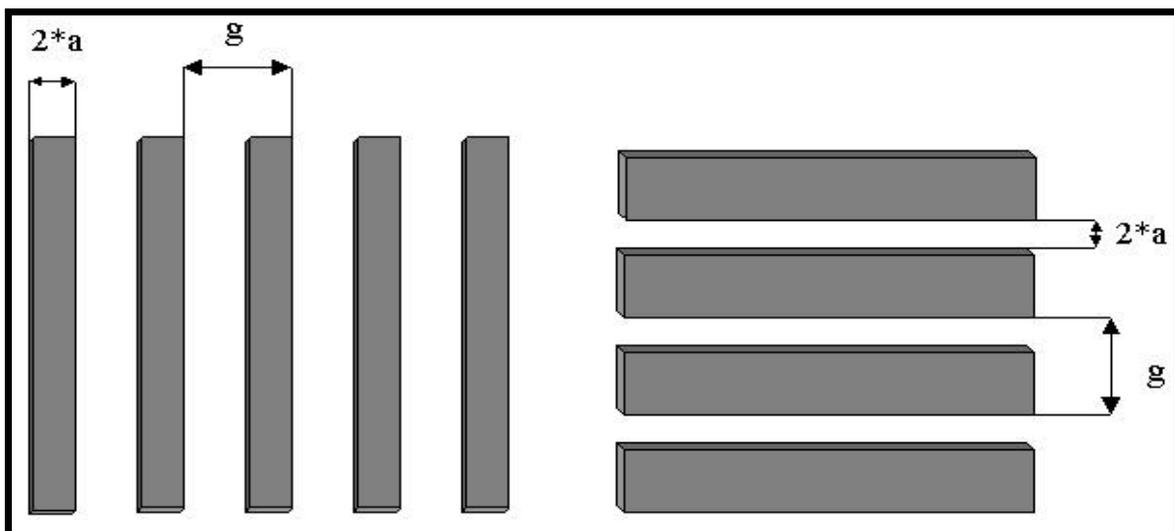


Figure 32 : (a) Grille inductive (b) Grille capacitive.

Ces deux grilles peuvent être modélisées par des circuits électriques équivalents, à partir desquels elles tirent leurs noms. La grille inductive fonctionne comme une résistance entre deux milieux alors que la grille capacitive fonctionne comme un condensateur. Ces formalismes sont corrects pour une longueur d'onde $\gg g$, l'espacement entre deux lignes.

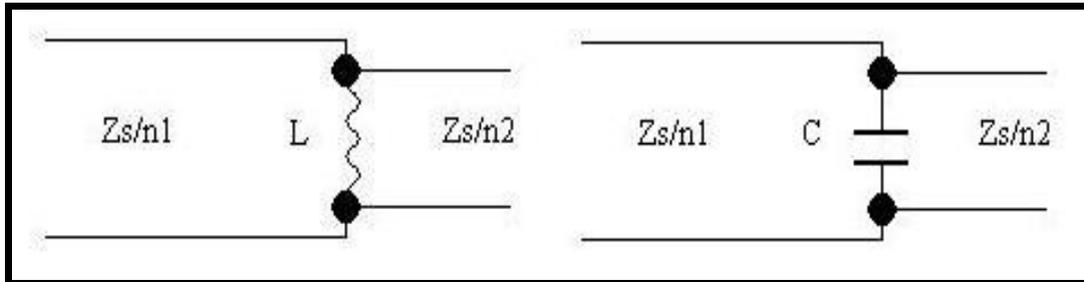


Figure 33 : Circuits électriques équivalents des grilles (a) et (b).

Ces grilles peuvent être caractérisés par un coefficient de transmission, de réflexion et de transmission, selon les formules suivantes³⁵ :

$$R = \frac{\left[\left(1 + (n_1 - n_2) \frac{R_0}{Z_s} \right)^2 + (n_1 - n_2) \left(\frac{X}{Z_s} \right)^2 \right]}{\left[\left(1 + (n_1 + n_2) \frac{R_0}{Z_s} \right)^2 + (n_1 + n_2) \left(\frac{X}{Z_s} \right)^2 \right]}$$

$$A = \frac{4n_1 \frac{R_0}{Z_s}}{\left[\left(1 + (n_1 + n_2) \frac{R_0}{Z_s} \right)^2 + (n_1 + n_2) \left(\frac{X}{Z_s} \right)^2 \right]}$$

$$T = \frac{4(n_1 + n_2) \left[\left(\frac{R_0}{Z_s} \right)^2 + \left(\frac{X}{Z_s} \right)^2 \right]}{\left[\left(1 + (n_1 + n_2) \frac{R_0}{Z_s} \right)^2 + (n_1 + n_2) \left(\frac{X}{Z_s} \right)^2 \right]}$$

avec

$$\frac{R_0}{Z_s} = \left[\frac{4pe_0}{sI} \right]^{-1/2} \frac{h}{4}$$

$$h = \frac{g}{2a}$$

s conductivité de la grille

e_0 la permittivité du vide

et pour une grille inductive, $\frac{X}{Z_s} = \frac{g}{I} \ln \csc \left(\frac{pa}{g} \right)$.

Dans notre cas, les miroirs sont des grilles de type inductives avec les caractéristiques suivantes : $2a=10\mu\text{m}$, $g=20\mu\text{m}$. Sur la photographie suivante, on peut voir l'un des miroirs au microscope de l'I.E.M.N.

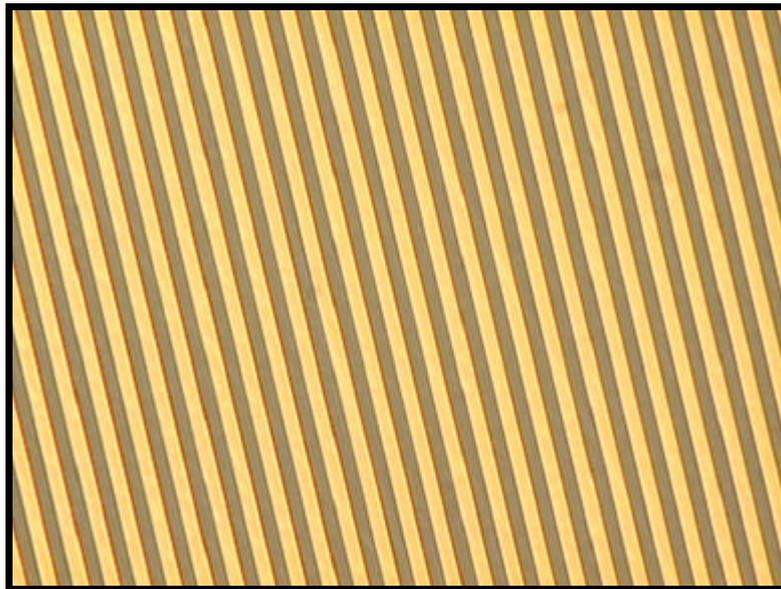


Figure 34 : Photographie d'un miroir par microscope électronique.

Nous avons testé ces miroirs à plusieurs fréquences entre 634 et 2522 GHz en incidence métal (là où le traitement a été effectué) et en incidence silicium (côté sans traitement). Nous avons reporté les transmissions en fonction de l'angle de rotation du miroir. La figure suivante représente le pourcentage de transmission du miroir en fonction de l'angle de rotation du

miroir en incidence métal et en incidence silicium pour la raie laser à 634 GHz. L'ensemble des mesures est disponible en annexe 3.

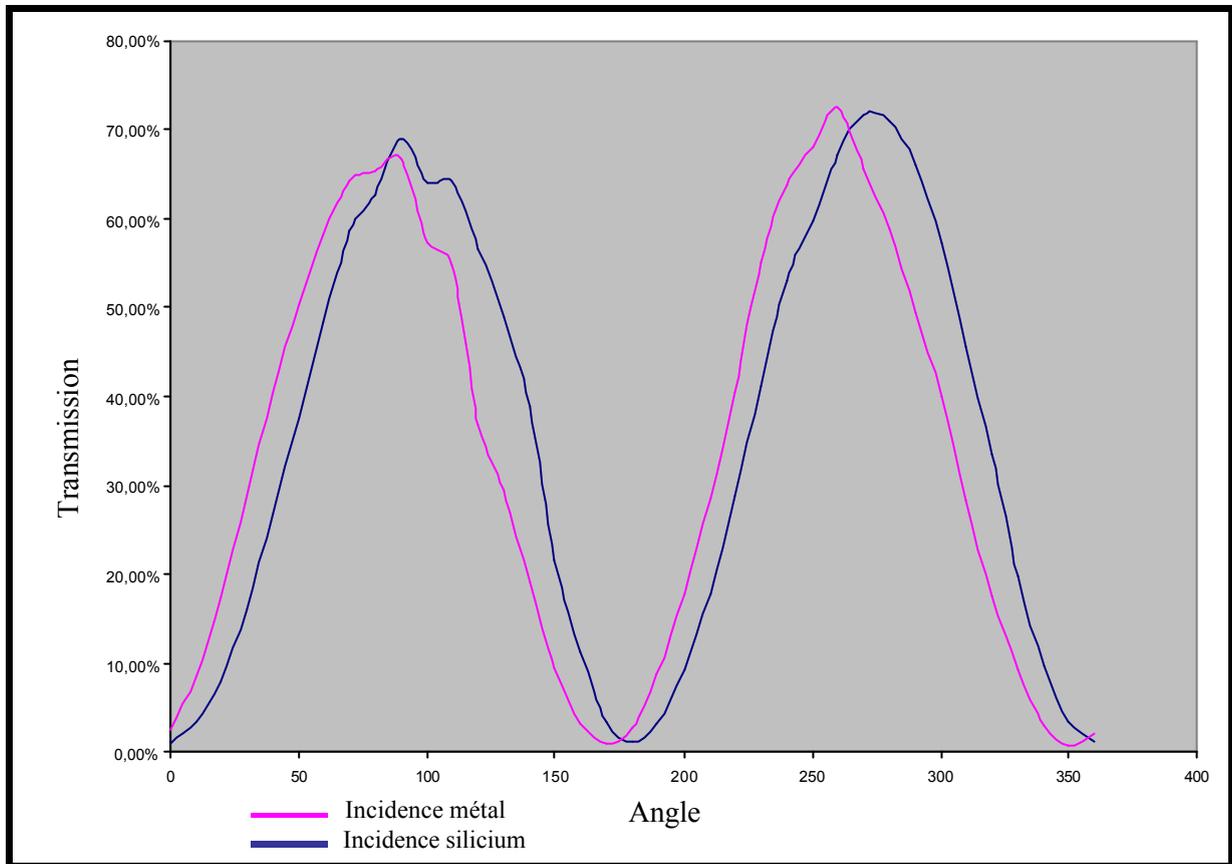


Figure 35 : Transmission du miroir en fonction de l'angle (caractéristique de la polarisation incidente).

On observe un taux d'extinction qui est associé à un coefficient de réflexion assez important supérieur à 0,9. La transmission par contre n'atteint pas 100%. Cela est dû au passage d'un milieu d'indice 1 vers un milieu d'indice 3,41 (le silicium). Sur base de plusieurs articles, un traitement anti-reflets sera adéquat ^{36, 37}. On constate également un déphasage entre les maxima atteints en incidence silicium et incidence métal. Sa cause doit provenir du substrat silicium que nous utilisons.

On remarque également que la qualité des miroirs polarisants diminue quand la fréquence augmente. Cela vient du fait que le paramètre g se rapproche de la longueur d'onde. Le formalisme n'est plus correct. Cependant, nous possédons des miroirs polarisants qui peuvent

servir à faire une cavité Fabry Pérot pour le domaine térahertz, et nous pouvons passer à sa construction.

5.4. Construction et caractérisation de la cavité Fabry Pérot.

Nous avons construit un prototype de cavité Fabry Pérot de la manière suivante :

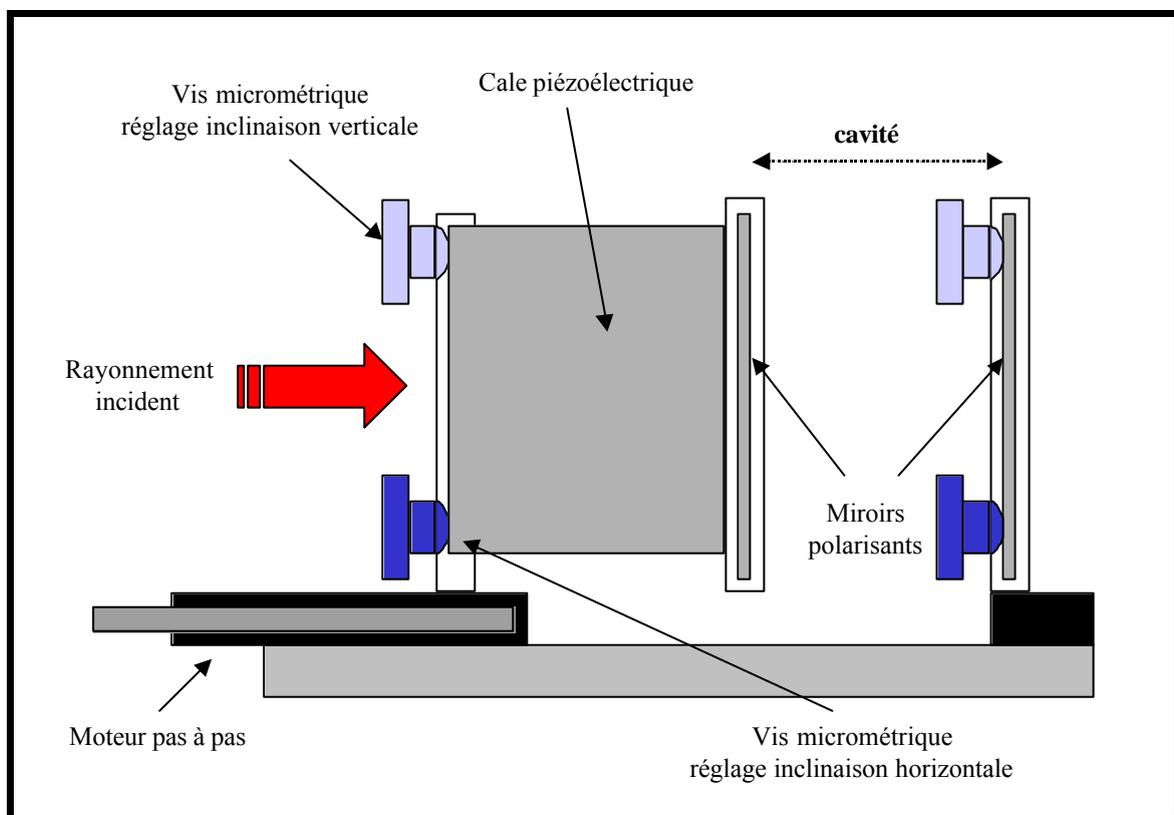


Figure 36 : Cavité Fabry Pérot réalisée pour le spectromètre térahertz.

L'un des bras est fixe, l'autre est relié à un moteur pas à pas, qui permet ainsi de modifier la longueur de la cavité. De plus, pour permettre des déplacements plus fins de la cavité, un miroir est posé sur une cale piézo-électrique. Pour régler la cavité, il faut que les miroirs soient parallèles, et pour cela, on utilise trois étapes.

Premièrement, on règle chacun des miroirs séparément de manière à réfléchir le maximum de signal. Une fois les deux miroirs réglés, on utilise un laser hélium néon afin de régler grossièrement le parallélisme des deux miroirs. Avant cela, on a utilisé trois diaphragmes pour définir le chemin optique du laser térahertz afin de faire passer ensuite l'hélium néon dans ces diaphragmes. On règle les miroirs chacun leur tour pour que le laser He-Ne soit réfléchi à travers les diaphragmes.

Ensuite, on peut passer au réglage de la cavité. On visualise le signal du bolomètre sur un premier oscilloscope en balayant à une vitesse adaptée le moteur pas à pas. De cette manière, en modulant mécaniquement le laser, on observe les pics de résonance. En jouant sur les vis micrométriques des supports de miroirs, on affine le parallélisme entre eux de manière à amplifier les pics de résonance, ce qui a pour effet de les rendre plus étroits.

Une fois ce réglage effectué, on déplace le miroir de manière à se placer sur la résonance. Et là, on module la cale piézo-électrique de manière à visualiser sur un deuxième oscilloscope uniquement le pic de la résonance. Cela permet de mieux le visualiser et de pouvoir le régler plus finement. La cale pouvant effectuer au maximum un déplacement de 10 microns, il fallait au préalable déjà obtenir une bonne finesse de la cavité.

Pour mesurer ensuite la finesse de la cavité, il suffit de balayer le moteur pas à pas sur une distance supérieure à $\lambda/2$ et d'enregistrer le signal reçu par le bolomètre. La détection synchrone est utilisée en harmonique première. On observe donc des dérivées premières du pic de résonance qui est de forme lorentzienne³⁸. La finesse vaut alors le rapport de la périodicité des franges divisé par la largeur pic à pic des franges multipliée par un facteur $\sqrt{3}$ d'après l'expression de la dérivée d'une lorentzienne. Le résultat pour la raie à 1267 GHz est présenté sur la figure suivante.

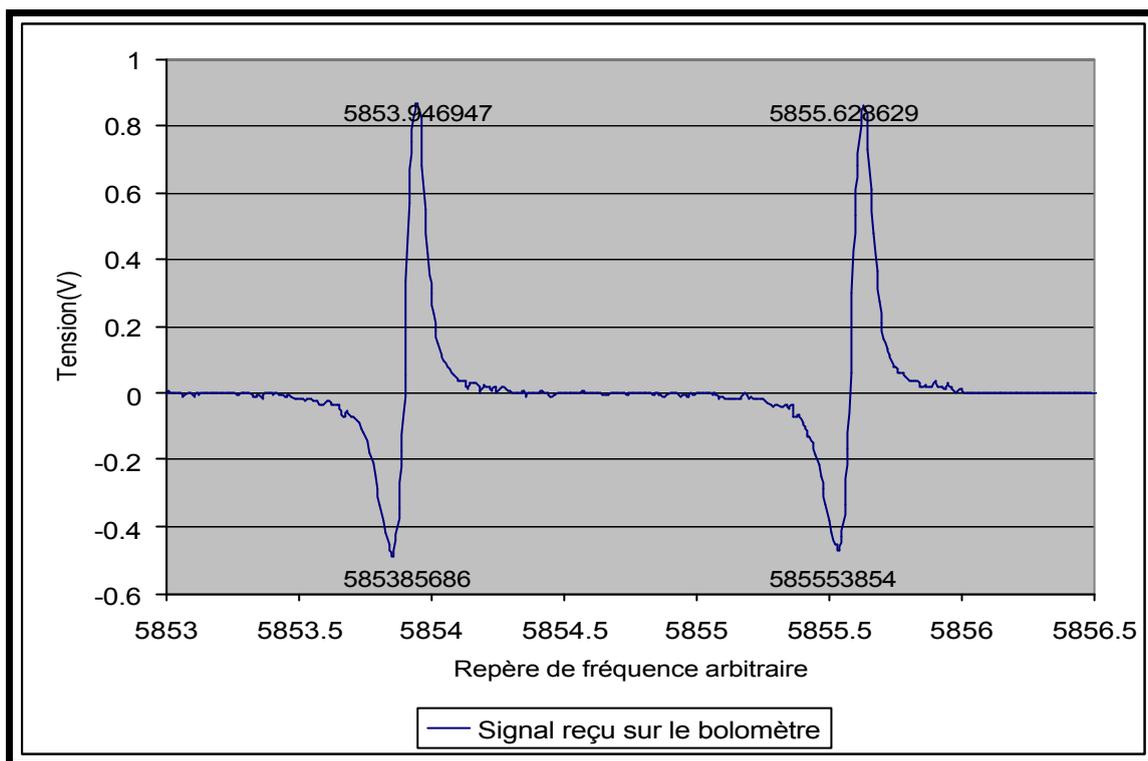


Figure 37 : Mode haute finesse à 1267 GHz de la cavité.

Le tableau suivant reprend les mesures de finesse expérimentale :

<i>Fréquence du Laser (GHz)</i>	<i>Finesse expérimentale</i>	<i>Fréquence du Laser (GHz)</i>	<i>Finesse expérimentale</i>
634	161	1626	31
761	78	1838	16
889	52	2522	16
1267	35		

Tableau 8 : Finesse de la cavité en fonction de la fréquence du laser moléculaire.

On constate une forte décroissance de la finesse quand la fréquence augmente. Cela correspond bien avec le fait que l'extinction des miroirs était de moins en moins bonne avec la fréquence qui augmentait. D'ailleurs, avec les mesures effectuées au minimum de transmission d'un miroir, en négligeant l'absorption, on peut calculer une finesse théorique de la cavité.

<i>Fréquence du Laser (GHz)</i>	<i>Tension bolomètre sans miroir (V)</i>	<i>Tension avec miroir au minimum de transmission (V)</i>	<i>Coefficient de transmission</i>	<i>Coefficient de réflexion</i>	<i>Finesse mesurée</i>	<i>Finesse calculée</i>
634	10.6	0.058	0.01	0.99	161	312
889	9.52	0.302	0.03	0.97	52	97
1267	7.5	0.312	0.04	0.96	35	74
1626	18.2	0.904	0.05	0.95	31	62
1838	5.76	0.288	0.05	0.95	16	61
2522	3.28	0.202	0.06	0.94	16	49

Tableau 9 : Finesse expérimentale et théorique.

Le rapport entre les deux valeurs est constant jusque 1626 GHz. La différence entre les deux finesesses provient d'une part de l'absorption et sans doute du fait, que malgré l'utilisation de miroirs paraboliques afin de maîtriser la divergence du faisceau, nous n'arrivons pas à bien l'adapter aux miroirs plans de la cavité. Il faudrait utiliser des miroirs concaves. Nous réfléchissons avec l'I.E.M.N à une manière de pouvoir les fabriquer. En couplant la cellule du spectromètre à la cavité que nous avons construite et caractérisée, on pourrait augmenter la sensibilité vers quelques 10^{-8} cm^{-1} .

Conclusion.

Le spectromètre térahertz de Lille a subi plusieurs changements durant ma thèse. Premièrement, l'installation de nouvelles diodes à antennes submicroniques dans une structure adéquate va permettre de générer des bandes latérales sur une gamme de fréquences plus importante autour de chaque raie laser. Les premiers tests avec le quadrupleur sont d'ailleurs en cours.

Deuxièmement, la détection bolométrique a été mise en place. Cela a demandé une optimisation du chemin optique, à l'aide de miroirs paraboliques ainsi qu'une meilleure maîtrise de la polarisation du rayonnement laser, pour lequel des grilles plus performantes ont été installées. De plus, le chemin optique a été pensé afin de permettre une mesure de l'efficacité de génération des bandes latérales. Celle-ci vaut en moyenne 1.10^{-4} et nous permet d'avoir une puissance de quelques μW , assurant une sensibilité de 10^{-7} cm^{-1} . De plus, la détection bolométrique nous permet désormais de réaliser des spectres longs et rapides.

Enfin, une cavité Fabry Pèrot dans le domaine térahertz a été construite, en collaboration avec l'I.E.M.N pour la fabrication des miroirs polarisants, et caractérisée pour permettre de faire de la spectroscopie intra cavité. Une finesse comprise entre 20 et 160 a été mesurée, ce qui permettra d'espérer une sensibilité du spectromètre vers 10^{-8} cm^{-1} .

Annexe 1 : Résultats expérimentaux pour la génération des bandes latérales (1/6)

Résultats de génération pour la raie à 634 GHz entre 2 et 14 GHz.

Fréquence d'émission du laser (GHz)	Fréquence du synthétiseur (GHz)	Puissance de porteuse (mW)	Puissance des bandes latérales (mW)	Efficacité de génération	Puissance du signal total sur le bolomètre (mW)	Part de bandes latérales dans le signal total (%)	Coefficient minimal mesurable (cm ⁻¹)
634	2	4.64	3.76 10 ⁻⁴	8.10 10 ⁻⁵	0.157	0.239	4.90 10 ⁻⁵
	3	4.64	3.76 10 ⁻⁴	8.10 10 ⁻⁵	0.159	0.228	5.09 10 ⁻⁵
	4	4.62	3.78 10 ⁻⁴	8.18 10 ⁻⁵	0.160	0.236	4.87 10 ⁻⁵
	5	4.65	3.76 10 ⁻⁴	8.09 10 ⁻⁵	0.159	0.236	4.90 10 ⁻⁵
	6	4.64	3.62 10 ⁻⁴	7.80 10 ⁻⁵	0.160	0.226	5.09 10 ⁻⁵
	7	4.62	3.81 10 ⁻⁴	8.24 10 ⁻⁵	0.161	0.237	4.83 10 ⁻⁵
	8	4.61	3.73 10 ⁻⁴	8.08 10 ⁻⁵	0.162	0.230	4.94 10 ⁻⁵
	9	4.59	3.65 10 ⁻⁴	7.95 10 ⁻⁵	0.160	0.228	5.05 10 ⁻⁵
	10	4.62	4.25 10 ⁻⁴	9.21 10 ⁻⁵	0.161	0.264	4.33 10 ⁻⁵
	11	4.66	3.98 10 ⁻⁴	8.54 10 ⁻⁵	0.190	0.210	4.63 10 ⁻⁵
	12	4.66	3.92 10 ⁻⁴	8.42 10 ⁻⁵	0.188	0.209	4.69 10 ⁻⁵
	13	4.61	3.78 10 ⁻⁴	8.20 10 ⁻⁵	0.187	0.203	4.87 10 ⁻⁵
	14	4.62	4.12 10 ⁻⁴	8.90 10 ⁻⁵	0.187	0.220	4.47 10 ⁻⁵
Ecart-type				4.10 10 ⁻⁶		1.59 10 ⁻⁴	
Moyenne		4.630	3.83 10 ⁻⁴	8.27 10⁻⁵	0.169	0.228	4.82 10⁻⁵
Déviation				5%		7%	

(Annexe 1 : 2/6)

Résultats de génération pour la raie à 783 GHz entre 2 et 14 GHz.

Fréquence d'émission du laser (GHz)	Fréquence du synthétiseur (GHz)	Puissance de porteuse (mW)	Puissance des bandes latérales (mW)	Efficacité de génération	Puissance du signal total sur le bolomètre (mW)	Part de bandes latérales dans le signal total (%)	Coefficient minimal mesurable (cm ⁻¹)
783	2	3.04	4.39 10 ⁻⁴	1.45 10 ⁻⁴	0.210	0.209	4.19 10 ⁻⁵
	3	2.96	4.86 10 ⁻⁴	1.64 10 ⁻⁴	0.210	0.232	3.79 10 ⁻⁵
	4	2.98	5.30 10 ⁻⁴	1.78 10 ⁻⁴	0.213	0.249	3.47 10 ⁻⁵
	5	2.96	5.88 10 ⁻⁴	1.99 10 ⁻⁴	0.215	0.273	3.13 10 ⁻⁵
	6	2.97	6.05 10 ⁻⁴	2.04 10 ⁻⁴	0.215	0.281	3.04 10 ⁻⁵
	7	2.98	6.22 10 ⁻⁴	2.08 10 ⁻⁴	0.218	0.285	2.96 10 ⁻⁵
	8	3.01	5.64 10 ⁻⁴	1.87 10 ⁻⁴	0.215	0.262	3.27 10 ⁻⁵
	9	2.96	5.61 10 ⁻⁴	1.90 10 ⁻⁴	0.218	0.257	3.28 10 ⁻⁵
	10	2.98	5.61 10 ⁻⁴	1.88 10 ⁻⁴	0.221	0.254	3.28 10 ⁻⁵
	11	2.96	6.69 10 ⁻⁴	2.26 10 ⁻⁴	0.232	0.288	2.75 10 ⁻⁵
	12	3.01	6.52 10 ⁻⁴	2.17 10 ⁻⁴	0.227	0.288	2.82 10 ⁻⁵
	13	3.04	6.80 10 ⁻⁴	2.24 10 ⁻⁴	0.229	0.296	2.71 10 ⁻⁵
	14	3.07	6.38 10 ⁻⁴	2.08 10 ⁻⁴	0.232	0.275	2.89 10 ⁻⁵
	Ecart-type				2.35 10 ⁻⁵		2.50 10 ⁻⁴
Moyenne		2.993	5.84 10 ⁻⁴	1.94 10⁻⁴	0.220	0.265	3.20 10⁻⁵
Déviation				12%		7%	

(Annexe 1 : 3/6)

Résultats de génération pour la raie à 889 GHz entre 2 et 14 GHz.

Fréquence d'émission du laser (GHz)	Fréquence du synthétiseur (GHz)	Puissance de porteuse (mW)	Puissance des bandes latérales (mW)	Efficacité de génération	Puissance du signal total sur le bolomètre (mW)	Part de bandes latérales dans le signal total (%)	Coefficient minimal mesurable (cm ⁻¹)
889	2	4.14	5.50 10 ⁻⁴	1.33 10 ⁻⁴	0.050	1.093	3.35 10 ⁻⁵
	3	4.14	5.55 10 ⁻⁴	1.34 10 ⁻⁴	0.050	1.117	3.32 10 ⁻⁵
	4	4.13	5.64 10 ⁻⁴	1.36 10 ⁻⁴	0.049	1.146	3.27 10 ⁻⁵
	5	4.07	5.75 10 ⁻⁴	1.41 10 ⁻⁴	0.049	1.162	3.21 10 ⁻⁵
	6	4.07	5.61 10 ⁻⁴	1.38 10 ⁻⁴	0.049	1.147	3.28 10 ⁻⁵
	7	4.07	5.69 10 ⁻⁴	1.40 10 ⁻⁴	0.048	1.177	3.24 10 ⁻⁵
	8	4.07	5.58 10 ⁻⁴	1.37 10 ⁻⁴	0.048	1.168	3.30 10 ⁻⁵
	9	4.02	5.77 10 ⁻⁴	1.44 10 ⁻⁴	0.047	1.222	3.19 10 ⁻⁵
	10	4.00	5.58 10 ⁻⁴	1.39 10 ⁻⁴	0.047	1.195	3.30 10 ⁻⁵
	11	4.02	5.52 10 ⁻⁴	1.37 10 ⁻⁴	0.045	1.220	3.33 10 ⁻⁵
	12	4.03	5.58 10 ⁻⁴	1.38 10 ⁻⁴	0.045	1.247	3.30 10 ⁻⁵
	13	4.03	5.58 10 ⁻⁴	1.39 10 ⁻⁴	0.046	1.210	3.30 10 ⁻⁵
	14	4.04	5.77 10 ⁻⁴	1.43 10 ⁻⁴	0.045	1.274	3.19 10 ⁻⁵
Ecart-type				3.09 10 ⁻⁶		1.59 10 ⁻⁴	
Moyenne		4.065	5.62 10 ⁻⁴	1.38 10⁻⁴	0.048	1.18	3.27 10⁻⁵
Déviation				2%		4%	

(Annexe 1 : 4/6)

Résultats de génération pour la raie à 1267 GHz entre 2 et 14 GHz.

Fréquence d'émission du laser (GHz)	Fréquence du synthétiseur (GHz)	Puissance de porteuse (mW)	Puissance des bandes latérales (mW)	Efficacité de génération	Puissance du signal total sur le bolomètre (mW)	Part de bandes latérales dans le signal total (%)	Coefficient minimal mesurable (cm ⁻¹)
1267	2	4.97	3.51 10 ⁻⁴	7.06 10 ⁻⁵	0.075	0.470	5.25 10 ⁻⁵
	3	4.97	3.59 10 ⁻⁴	7.23 10 ⁻⁵	0.074	0.485	5.13 10 ⁻⁵
	4	4.93	3.73 10 ⁻⁴	7.57 10 ⁻⁵	0.079	0.470	4.94 10 ⁻⁵
	5	4.92	3.73 10 ⁻⁴	7.58 10 ⁻⁵	0.078	0.480	4.94 10 ⁻⁵
	6	4.92	3.45 10 ⁻⁴	7.02 10 ⁻⁵	0.078	0.440	5.33 10 ⁻⁵
	7	4.91	3.81 10 ⁻⁴	7.76 10 ⁻⁵	0.084	0.455	4.83 10 ⁻⁵
	8	4.96	3.70 10 ⁻⁴	7.46 10 ⁻⁵	0.072	0.515	4.98 10 ⁻⁵
	9	4.95	3.45 10 ⁻⁴	6.98 10 ⁻⁵	0.076	0.453	5.33 10 ⁻⁵
	10	4.94	3.87 10 ⁻⁴	7.82 10 ⁻⁵	0.077	0.500	4.76 10 ⁻⁵
	11	4.94	3.40 10 ⁻⁴	6.88 10 ⁻⁵	0.075	0.456	5.42 10 ⁻⁵
	12	4.90	4.06 10 ⁻⁴	8.29 10 ⁻⁵	0.077	0.525	4.54 10 ⁻⁵
	13	4.90	3.31 10 ⁻⁴	6.77 10 ⁻⁵	0.073	0.453	5.56 10 ⁻⁵
	14	4.89	3.51 10 ⁻⁴	7.18 10 ⁻⁵	0.077	0.454	5.25 10 ⁻⁵
Ecart-type				4.39 10 ⁻⁶		2.63 10 ⁻⁴	
Moyenne		4.931	3.63 10 ⁻⁴	7.35 10⁻⁵	0.077	0.474	5.10 10⁻⁵
Déviation				6%		6%	

(Annexe 1 : 5/6)

Résultats de génération pour la raie à 1626 GHz entre 2 et 14 GHz.

Fréquence d'émission du laser (GHz)	Fréquence du synthétiseur (GHz)	Puissance de porteuse (mW)	Puissance des bandes latérales (mW)	Efficacité de génération	Puissance du signal total sur le bolomètre (mW)	Part de bandes latérales dans le signal total (%)	Coefficient minimal mesurable (cm ⁻¹)
1626	2	4.94	1.16 10 ⁻⁴	2.35 10 ⁻⁵	0.090	0.129	1.35 10 ⁻⁴
	3	4.93	1.10 10 ⁻⁴	2.24 10 ⁻⁵	0.090	0.123	1.35 10 ⁻⁴
	4	4.92	1.24 10 ⁻⁴	2.53 10 ⁻⁵	0.088	0.141	1.36 10 ⁻⁴
	5	4.93	1.30 10 ⁻⁴	2.64 10 ⁻⁵	0.088	0.147	1.35 10 ⁻⁴
	6	4.94	1.35 10 ⁻⁴	2.74 10 ⁻⁵	0.090	0.150	1.35 10 ⁻⁴
	7	4.94	1.24 10 ⁻⁴	2.52 10 ⁻⁵	0.087	0.143	1.35 10 ⁻⁴
	8	4.92	1.24 10 ⁻⁴	2.53 10 ⁻⁵	0.088	0.141	1.36 10 ⁻⁴
	9	4.93	1.10 10 ⁻⁴	2.24 10 ⁻⁵	0.090	0.122	1.35 10 ⁻⁴
	10	4.96	1.33 10 ⁻⁴	2.67 10 ⁻⁵	0.091	0.145	1.34 10 ⁻⁴
	11	4.93	1.24 10 ⁻⁴	2.52 10 ⁻⁵	0.091	0.136	1.35 10 ⁻⁴
	12	4.92	1.30 10 ⁻⁴	2.64 10 ⁻⁵	0.091	0.142	1.36 10 ⁻⁴
	13	4.93	1.35 10 ⁻⁴	2.75 10 ⁻⁵	0.090	0.151	1.35 10 ⁻⁴
	14	4.89	1.38 10 ⁻⁴	2.82 10 ⁻⁵	0.090	0.154	1.36 10 ⁻⁴
	Ecart-type				1.65 10 ⁻⁶		9.05 10 ⁻⁵
moyenne		4.93	1.26 10 ⁻⁴	2.55 10⁻⁵	0.090	0.140	1.35 10⁻⁴
déviaton				6%		6%	

(Annexe 1 : 6/6)

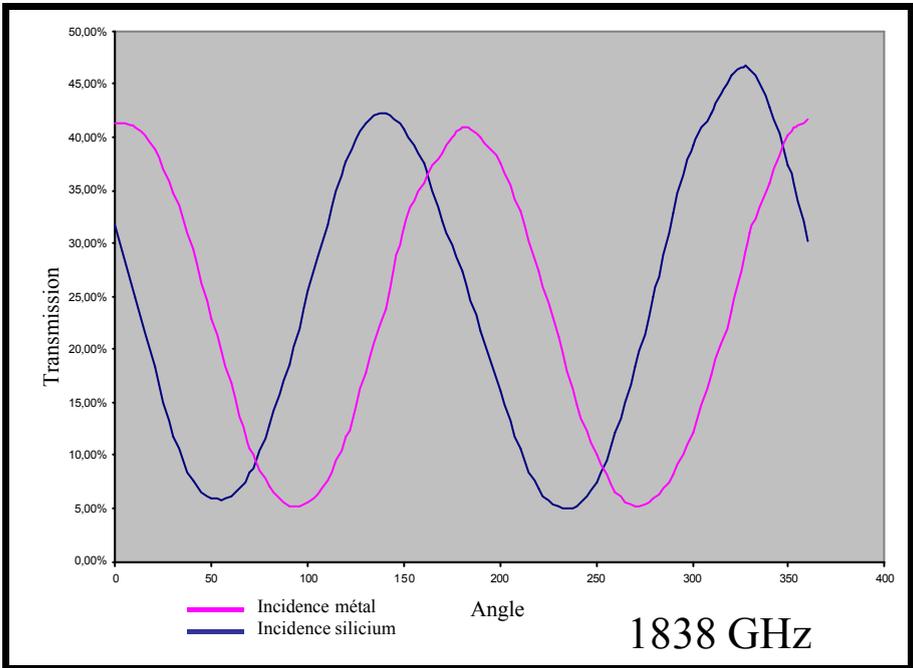
Résultats de génération pour la raie à 1626 GHz entre 2 et 14 GHz.

Fréquence d'émission du laser (GHz)	Fréquence du synthétiseur (GHz)	Puissance de porteuse (mW)	Puissance des bandes latérales (mW)	Efficacité de génération	Puissance du signal total sur le bolomètre (mW)	Part de bandes latérales dans le signal total (%)	Coefficient minimal mesurable (cm ⁻¹)
1838	2	3.18	1.66 10 ⁻⁴	5.22 10 ⁻⁵	0.110	0.150	2.10 10 ⁻⁴
	3	3.18	1.69 10 ⁻⁴	5.30 10 ⁻⁵	0.117	0.144	2.10 10 ⁻⁴
	4	3.15	1.71 10 ⁻⁴	5.44 10 ⁻⁵	0.115	0.149	2.12 10 ⁻⁴
	5	3.09	1.60 10 ⁻⁴	5.18 10 ⁻⁵	0.115	0.139	2.15 10 ⁻⁴
	6	3.09	1.74 10 ⁻⁴	5.63 10 ⁻⁵	0.116	0.150	2.15 10 ⁻⁴
	7	3.12	1.60 10 ⁻⁴	5.13 10 ⁻⁵	0.110	0.145	2.14 10 ⁻⁴
	8	3.18	1.52 10 ⁻⁴	4.78 10 ⁻⁵	0.114	0.133	2.10 10 ⁻⁴
	9	3.15	1.49 10 ⁻⁴	4.74 10 ⁻⁵	0.114	0.131	2.12 10 ⁻⁴
	10	3.09	1.66 10 ⁻⁴	5.36 10 ⁻⁵	0.119	0.140	2.15 10 ⁻⁴
	11	3.09	1.77 10 ⁻⁴	5.71 10 ⁻⁵	0.118	0.150	2.15 10 ⁻⁴
	12	3.09	1.80 10 ⁻⁴	5.80 10 ⁻⁵	0.113	0.159	2.15 10 ⁻⁴
	13	3.12	1.77 10 ⁻⁴	5.66 10 ⁻⁵	0.113	0.156	2.14 10 ⁻⁴
	14	3.12	1.66 10 ⁻⁴	5.31 10 ⁻⁵	0.115	0.144	2.14 10 ⁻⁴
	Ecart-type				3.78 10 ⁻⁶		8.17 10 ⁻⁵
Moyenne		3.13	1.67 10 ⁻⁴	5.33 10⁻⁵	0.090	0.145	2.13 10⁻⁴
Déviation				7%		6%	

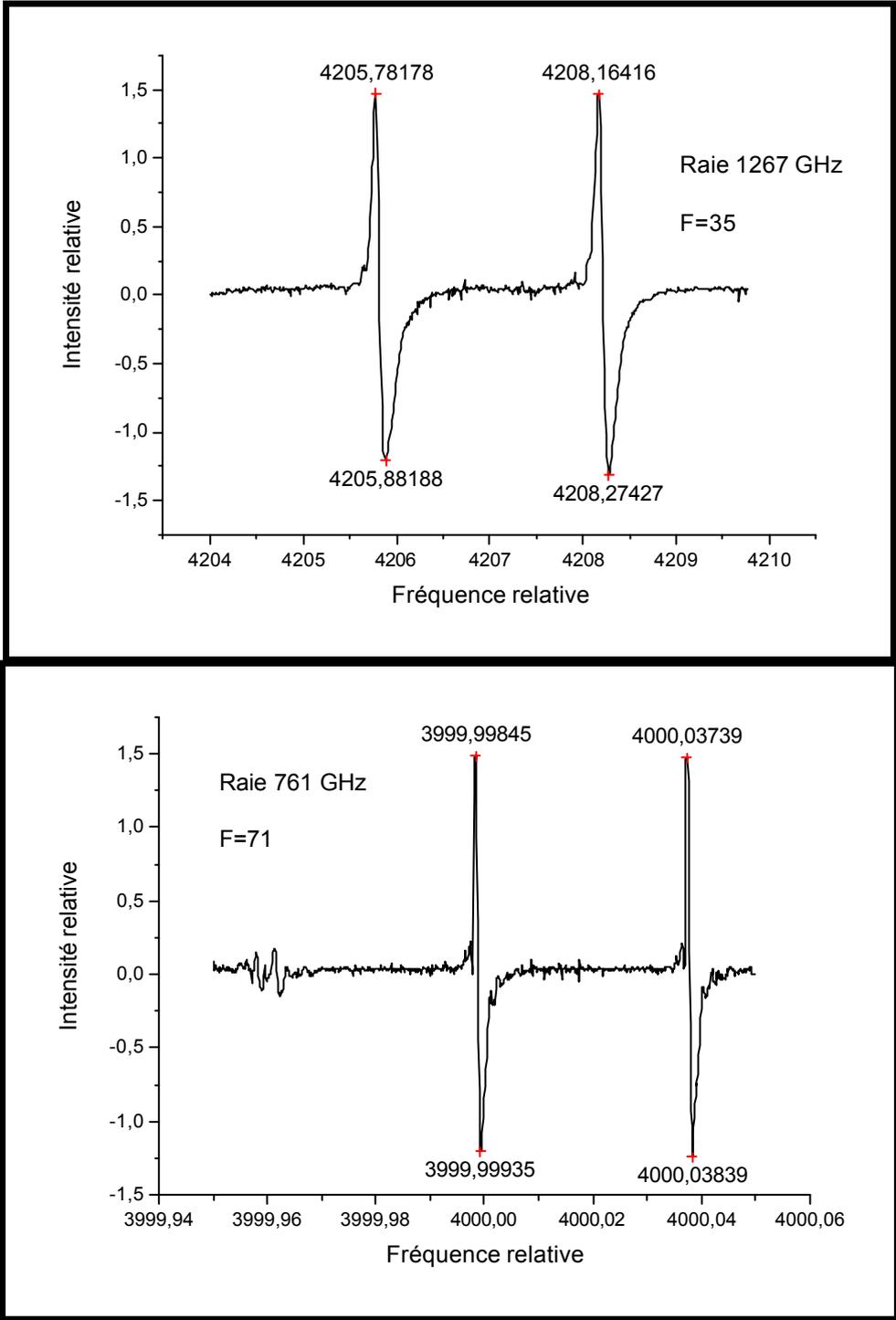
Annexe 2 : Mesures de reproductibilité.

Fréquence d'émission du laser (GHz)	Fréquence du synthétiseur (GHz)	Puissance de porteuse (mW)	Puissance des bandes latérales (mW)	Efficacité de génération	Puissance du signal total sur le bolomètre (mW)	Part de bandes latérales dans le signal total (%)	Coefficient minimal mesurable (cm ⁻¹)
634	6	1.934	1.49 10 ⁻⁴	7.71 10 ⁻⁵	0.0355	0.42	1.23 10 ⁻⁴
	6	1.851	1.30 10 ⁻⁴	7.01 10 ⁻⁵	0.0426	0.31	1.42 10 ⁻⁴
	6	1.934	1.38 10 ⁻⁴	7.13 10 ⁻⁵	0.0331	0.42	1.34 10 ⁻⁴
	6	2.762	2.13 10 ⁻⁴	7.70 10 ⁻⁵	0.0615	0.35	8.66 10 ⁻⁵
	6	3.039	2.24 10 ⁻⁴	7.36 10 ⁻⁵	0.0709	0.32	8.23 10 ⁻⁵
	12	1.934	1.46 10 ⁻⁴	7.57 10 ⁻⁵	0.0348	0.42	1.26 10 ⁻⁴
	12	1.851	1.45 10 ⁻⁴	7.84 10 ⁻⁵	0.0411	0.35	1.27 10 ⁻⁴
	12	2.680	2.07 10 ⁻⁴	7.73 10 ⁻⁵	0.0624	0.33	8.89 10 ⁻⁵
	12	1.961	1.66 10 ⁻⁴	8.45 10 ⁻⁵	0.0364	0.46	1.11 10 ⁻⁴
	12	3.232	2.18 10 ⁻⁴	6.75 10 ⁻⁵	0.0662	0.33	8.44 10 ⁻⁵
Ecart-type				4.84 10 ⁻⁶		5.35 10 ⁻⁴	
moyenne		2.318	1.74 10 ⁻⁴	7.53 10⁻⁵	0.048	0.37	1.10 10⁻⁴
déviaton				6%		14%	
Fréquence d'émission du laser (GHz)	Fréquence du synthétiseur (GHz)	Puissance de porteuse (mW)	Puissance des bandes latérales (mW)	Efficacité de génération	Puissance du signal total sur le bolomètre (mW)	Part de bandes latérales dans le signal total (%)	Coefficient minimal mesurable (cm ⁻¹)
889	6	3.785	4.14 10 ⁻⁴	1.09 10 ⁻⁴	0.0478	0.868	4.44 10 ⁻⁵
	6	5.249	8.56 10 ⁻⁴	1.63 10 ⁻⁴	0.1182	0.724	2.15 10 ⁻⁵
	6	4.696	5.52 10 ⁻⁴	1.18 10 ⁻⁴	0.0662	0.835	3.33 10 ⁻⁵
	6	4.807	8.56 10 ⁻⁴	1.78 10 ⁻⁴	0.1229	0.697	2.15 10 ⁻⁵
	6	4.696	6.91 10 ⁻⁴	1.47 10 ⁻⁴	0.0993	0.696	2.67 10 ⁻⁵
	12	4.696	7.38 10 ⁻⁴	1.57 10 ⁻⁴	0.0993	0.743	2.50 10 ⁻⁵
	12	3.785	4.20 10 ⁻⁴	1.11 10 ⁻⁴	0.0478	0.879	4.39 10 ⁻⁵
	12	4.807	7.93 10 ⁻⁴	1.65 10 ⁻⁴	0.1229	0.645	2.32 10 ⁻⁵
	12	4.696	5.39 10 ⁻⁴	1.15 10 ⁻⁴	0.0650	0.829	3.42 10 ⁻⁵
	12	5.083	7.73 10 ⁻⁴	1.52 10 ⁻⁴	0.1182	0.654	2.38 10 ⁻⁵
Ecart-type				2.25 10 ⁻⁵		8.83 10 ⁻⁴	
moyenne		4.630	1.74 10 ⁻⁴	1.49 10⁻⁴	0.048	0.76	2.98 10⁻⁵
déviaton				15%		12%	

Annexe 3 : Caractérisation des miroirs polarisants.



Annexe 4 : Mesures de la finesse de la cavité à 761 et 1267 GHz en harmonique première de détection synchrone.



Références :

- ¹ : H. Rothermel, T.G. Phillips, J. Keene, *Int. J. Inf. Milli. waves*, **10**, 83 (1989).
- ² : A. Maestrini, J. Bruston, D. Pukala, S. Martin, I. Mehdi, *IEEE, MTT-S Int Microwave Symp.*, **Dig vol. 3**, 1657 (2001).
- ³ : F. Maiwald, S. Martin, J. Bruston, A. Maestrini, T. Crawford, P. H. Siegel, *IEEE, MTT-S Int Microwave Symp.*, **Dig vol. 3**, 1637 (2001).
- ⁴ : G. Winnewisser, A. F. Krupnov, M. Y. Tretyakov, M. Liedtke, F. Lewen, A. H. Saleck, R. Schieder, A. P. Shkaev, S. V. Volokhov, *J. Mol. Spectrosc.*, **165**, 294 (1994).
- ⁵ : P. Verhoeve, E. Zwart, M. Versluis, M. Drabbels, J. J. Ter Meulen, W. Leo Meerts, A. Dymanus, D. B. McLay, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 1612 (1990).
- ⁶ : G. A. Blake, K. B. Laughlin, R. C. Cohen, K. L. Busarow, D. H. Gwo, C. A. Schmuttenmaer, D. W. Steyert, R. J. Saykhally, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 1701 (1991).
- ⁷ : F. Lewen, E. Michael, R. Gendriesch, J. Stutzki, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.*, **183**, 207 (1997).
- ⁸ : K. M. Evenson, D. Jennings, F. R. Petersen, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 576 (1984).
- ⁹ : D. A. Jennings, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 311 (1989).
- ¹⁰ : I. G. Nolt, J. V. Radostitz, G. Dilonardo, K. M. Evenson, D. A. Jennings, K. R. Leopold, M. D. Vanek, L. R. Zink, A. Hinz, K. V. Chance, *J. Mol. Spectrosc.*, **125**, 274 (1987).
- ¹¹ : F. R. Petersen, K. M. evenson, D. A. Jennings, A. Scalabrin, *IEEE J. Q. E.*, **16**, 319 (1980).
- ¹² : E. R. Brown, K. A. McIntosh, K. B. Nichols, C. L. Dennis, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 285 (1995).
- ¹³ : S. A. Pine, R. D. Suenram, E. R. Brown, K. A. McIntosh, *J. Mol. Spectrosc.*, **175**, 37 (1997).
- ¹⁴ : V. V. Appollonov, R. Bocquet, A. Boscheron, A. I. Gribenyukov, V. V. Korotkova, C. Rouyer, A. G. Suzdal'tsev, Yu. A. Shakir, *Int. J. Inf. Milli. waves*, **17**, 1465 (1996).
- ¹⁵ : <http://www.synchrotron-soleil.fr/francais/vie-scientifique/experiences/ailes>
- ¹⁶ : M. Van Exter, C. Faatinger, D. Grischkowsky, *Opt. Lett.*, **14**, 1128 (1989).
- ¹⁷ : D. You, R. R. Jones, P. H. Bucksbaum, D. R. Dykaar, *Opt. Lett.*, **18**, 290 (1993).
- ¹⁸ : J. H. Smet, C. F. Fonstad, Q. Hu, *J. Appl. Phys.*, **79**, 9305 (1996).
- ¹⁹ : B. Xu, Q. Hu, M. R. Melloch, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 440 (1997).

- ²⁰ : J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, *Science*, **264**, 553, (2002).
- ²¹ : E. R. Mueller, *Space THz Tech. Symp.*, (2001).
- ²² : "Millimetre and submillimetre wavelength lasers : A Handbook of cw measurements", N. G. Douglas, Springer-Verlag volume 61, Berlin Heideberg New-York, (1989).
- ²³ : Thèse de W. Chen, 1991, Lille.
- ²⁴ : Thèse de G. P. Piau, 1986, Lille.
- ²⁵ : F. X. Brown, 1988, Lille.
- ²⁶ : R. Ulrich, *Infrared Phys.*, **7**, 37 (1967).
- ²⁷ : "Principles of optics", M. Born, E. Wolf, Pergamon Press (1959).
- ²⁸ : H. P. Röser, *Infrared Phys.*, **32**, 385 (1991).
- ²⁹ : T. W. Crowe, R. J. Mattauch, *IEEE Trans. Micro. Theo. Tech.*, **35**, 159 (1987).
- ³⁰ : T. W. Crowe, R. J. Mattauch, H. P. Röser, W. L. Bishop, W. C. B. Peatman, X. Liu, *Proceedings of IEEE*, **80**, 1827 (1992).
- ³¹ : H. Kogelnik, T. Lee, *Appl. Opt.*, **5**, 1550 (1966).
- ³² : F. De Lucia, *J. Opt. Soc. Am. B*, **21**, 1273 (2004).
- ³³ : L. Margulès, F. L. Constantin, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.*, **216**, 149 (2003).
- ³⁴ : K. F. Renk, L. Genzel, *Appl. Opt.*, **1**, 643 (1962).
- ³⁵ : C. Compton, L. B. Whitbourn, *J. Appl. Opt.*, **24**, 217 (1985).
- ³⁶ : A. J. Gatesman, J. Waldman, M. Ji, C. Musante, S. Yngvesson, *IEEE Micro. Guide Wave Lett.*, **10**, 1051 (2000).
- ³⁷ : H.W. Hübers, J. Schubert, A. Krabbe, M. Birk, G. Wagner, A. Semenov, G. Gol'tsman, B. Voronov, E. Gershenson, *Infrared. Phys. and Tech.*, **42**, 41 (2001).
- ³⁸ : J. Ye, T. W. Lynn., *Advances in Atomic, Molecular And Optical physics*, **vol 45**, 1 (2003).

Conclusion Générale.

L'objectif de ce travail était double : l'étude de molécules d'intérêts atmosphérique et astrophysique et le développement du spectromètre térahertz de Lille.

Le premier objectif m'a amené à utiliser différents spectromètres, à comprendre leurs fonctionnements et ceci, afin de mener à bien l'étude de plusieurs molécules. Pour l'éthylène, des paramètres précis de l'état $v_8=1$ ont été obtenus pour la première fois. L'analyse globale du cyano-acétylène a été menée jusqu'aux états excités à 1700 cm^{-1} . Les paramètres moléculaires rotationnels et de rotation interne d'un isotopologue du formiate de méthyle ont été déterminés et permettent une bonne prédiction du spectre rotationnel jusqu'à 700 GHz. Ces études permettront ainsi leurs détections éventuelles dans le milieu interstellaire.

Concernant le second objectif, les premiers résultats obtenus montrent que le passage à la détection bolométrique est réussi. Les mesures effectuées nous donnent une sensibilité de 10^{-5} cm^{-1} . L'optimisation du trajet optique ainsi que la mise en place de la cavité Fabry Perot sur le spectromètre nous promettent une meilleure sensibilité. Enfin, l'introduction future d'une technique de création de signal térahertz par photomélangé, permettra d'obtenir une seconde source compacte, d'accordabilité continue, qui offrira de nouvelles perspectives en matière de spectroscopie.

P.S :

L'ensemble des données relatives aux différentes molécules étudiées durant ma thèse, composées des fréquences des raies ainsi que des transitions correspondantes, sont disponibles sur un CD ROM au laboratoire PhLAM au sein du groupe TéraHertz.