



**HAL**  
open science

# Spectroscopie à très haute résolution de molécules sublimées en jet supersonique : vers une observation de la non conservation de la parité dans les molécules chirales par spectroscopie laser

Clara Stoeffler

► **To cite this version:**

Clara Stoeffler. Spectroscopie à très haute résolution de molécules sublimées en jet supersonique : vers une observation de la non conservation de la parité dans les molécules chirales par spectroscopie laser. Optique [physics.optics]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2011. Français. NNT : . tel-00647517

**HAL Id: tel-00647517**

**<https://theses.hal.science/tel-00647517>**

Submitted on 2 Dec 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Paris 13  
Institut Galilée  
Laboratoire de Physique des Lasers

Thèse présentée par

Clara STOEFFLER

Pour obtenir le grade de Docteur en Physique  
de l'Université Paris 13  
*Discipline : Physique*

Spectroscopie à très haute résolution de molécules sublimées  
en jet supersonique : vers une observation de la non  
conservation de la parité dans les molécules chirales par  
spectroscopie laser

Soutenue le 10 Octobre 2011 devant le jury :

Mme Anne AMY-KLEIN	Directrice de thèse
M. Benoît DARQUIÉ	
M. Robert GEORGES	Rapporteur
M. Laurent HILICO	Rapporteur
Mme Thérèse HUET	Présidente
M. Bruno MANIL	



Université Paris 13  
Institut Galilée  
Laboratoire de Physique des Lasers

Thèse présentée par

Clara STOEFFLER

Pour obtenir le grade de Docteur en Physique  
de l'Université Paris 13  
*Discipline : Physique*

Spectroscopie à très haute résolution de molécules sublimées  
en jet supersonique : vers une observation de la non  
conservation de la parité dans les molécules chirales par  
spectroscopie laser

Soutenue le 10 Octobre 2011 devant le jury :

Mme Anne AMY-KLEIN  
M. Benoît DARQUIÉ  
M. Robert GEORGES  
M. Laurent HILICO  
Mme Thérèse HUET  
M. Bruno MANIL

Directrice de thèse  
Rapporteur  
Rapporteur  
Présidente



## Remerciements

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé de septembre 2007 à octobre 2010 au sein du Laboratoire de Physique des Lasers de l'Université Paris 13 au sein de l'équipe HOTES, dirigée conjointement par Christian Chardonnet et Anne Amy Klein.*

*Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur Charles Desfrancois, directeur du Laboratoire de Physique des Lasers au cours de ma thèse, pour m'avoir accueilli et m'avoir ainsi permis de bénéficier d'un environnement scientifique tout à fait remarquable.*

*Je remercie Christian Chardonnet et Anne Amy Klein de m'avoir accueilli au sein de leur équipe et de la confiance qu'ils m'ont témoignée en me confiant ce sujet de thèse. J'ai pu bénéficier tout au long de ses années de thèse de leurs compétences aussi bien théoriques qu'expérimentales.*

*Anne Amy Klein m'a proposé ce sujet de thèse et a dirigé mon travail de thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour ses qualités scientifiques, son dynamisme et sa disponibilité malgré ses tâches administratives et d'enseignement. Son enthousiasme et son engagement personnel ont été déterminants dans l'évolution de ce projet. Je la remercie également pour son implication dans la rédaction de ce mémoire. Je garderai un agréable souvenir de nos discussions autour du café du matin pour faire le débriefing de la journée de la veille.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Benoît Darquié qui m'a co-encadré durant cette thèse. Benoît a pris son poste de chargé de recherche peu de temps après le démarrage de ma thèse. Nous avons donc découvert ensemble les rouages de cette expérience passionnante, exigeante et parfois capricieuse. Je le remercie pour les qualités scientifiques et la rigueur qu'il m'a transmises. J'ai beaucoup apprécié son enthousiasme, sa bonne humeur, son engagement personnel et sa disponibilité. Je le remercie pour son soutien dans les moments de découragement. Je le remercie également pour son implication dans la rédaction de ce mémoire.*

*Je remercie également Alexandre Shelkovnokov qui a notamment été amené à me former durant les trois premiers mois de ma thèse et qui a participé grandement à l'évolution de ce projet. Je le remercie pour la rigueur scientifique qu'il m'a transmise, la confiance qu'il m'a octroyée et son dynamisme à toutes épreuves.*

*Je remercie beaucoup Christophe Daussy qui m'a suivie, lors de mes premiers pas dans la recherche, lors de mon stage de master 1. C'est en partie grâce à lui que je me suis orientée vers la recherche et vers une thèse. Je retiendrais son cours sur les lasers qui m'avait beaucoup marqué durant mes études. Je le remercie également pour sa disponibilité, son implication dans ce projet, son enthousiasme et son dynamisme.*

*Au cours de ma thèse j'ai également été amenée à travailler avec l'aide d'Olivier Lopez sur la partie électronique de l'expérience. Je lui exprime mes vifs remerciements pour sa compétence, ses conseils précieux et pour son aide apportée. Je garde un bon souvenir du co-voiturage que faisons ensemble durant ma dernière année de thèse en écoutant la radio FIP.*

*Je souhaite profondément remercier l'ensemble de l'équipe HOTES, pour ces années de thèses que j'ai passée à leur compagnie. Elles ont été à la fois agréables et très enrichissantes scientifiquement et humainement. Je remercie également Christian-Jean Bordé pour les discussions scientifiques et Frédéric Du Burck avec qui j'ai travaillé pour l'enseignement. J'ai une pensée particulière pour Frédéric Auguste qui me succède sur cette expérience. Je lui souhaite beaucoup de réussite. Je tiens aussi à remercier tout particulièrement Cyril Lemarchand qui finit actuellement sa thèse sur l'expérience « Mesure de la constante de Boltzmann ». Nous avons partagé ensemble les hauts et les bas d'une thèse, il a été soutien dans les moments difficiles. Je lui souhaite une bonne réussite également.*

*Le dispositif expérimental que nous utilisons n'a pas pu se passer d'un soutien technique régulier et efficace. Je remercie Albert Kaladjan et Michel Fosse pour les réalisations des pièces mécaniques et pour leurs conseils, Thierry Billeton pour la partie optique ainsi que Marc Barbier et Dejan Kocic de l'atelier d'informatique. Je remercie également l'équipe administrative du laboratoire : Martine Alster, Solen Guezennec et Sabine Barbut. Je garde un bon souvenir de nos séances de piscine du midi avec Martine, Marc et Isabelle Maurin.*

*Je tiens particulièrement à remercier chacun des membres de notre collaboration travaillant sur le projet de non conservation de la parité : Trond Saue, Radovan Bast, Peter Schwerdtfeger, Laure Guy, Jeanne Crassous, Thérèse Huet, Pierre Asselin et Pascale Soulard. Lors des réunions annuelles auxquelles j'ai participé, j'ai beaucoup apprécié la qualité scientifiques des exposés et des interventions. Bien que nous venions de domaines scientifiques différents, chacun s'est toujours mis à la portée de tous pour la compréhension générale et l'avancé constructive du projet. Je remercie chacune des personnes qui ont été disponibles pour moi notamment lors de la rédaction de ce manuscrit. Ce projet et cette collaboration m'ont permis d'acquérir une grande ouverture d'esprit scientifique qui me sera j'en suis sûr très bénéfique dans le futur.*

*Enfin, je suis très reconnaissante envers Madame Thérèse Huet de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je remercie Messieurs Laurent Hilico et Robert Georges d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon mémoire de thèse. Je les remercie pour leurs remarques et corrections ainsi que les discussions scientifiques que nous avons eues. Je remercie également Bruno Manil pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptant de participer au jury.*

# Table des matières

Introduction générale.....	5
Chapitre 1 Etat de l'art de la non conservation de la parité .....	11
I.  Bref historique de la violation de la parité .....	13
II. La violation de la parité en physique moléculaire.....	14
A. Définitions.....	14
B. Parité et chiralité.....	15
C. Hamiltonien de NCP .....	16
D. Effet sur les autres degrés de liberté.....	18
III. Tentatives de mesure expérimentale de la violation de la parité dans les molécules...	19
A. Premières expériences .....	19
B. Expérience du LPL.....	19
C. Autres propositions d'observation de l'effet NCP en physique moléculaire .....	21
1. Evolution libre entre deux états de parité différente .....	21
2. Battement quantique et activité optique .....	22
3. Spectroscopie RMN à ultra haute résolution.....	22
4. Spectroscopie Mössbauer.....	23
D. Bilan de ces tentatives expérimentales.....	23
Chapitre 2 Présentation du projet d'observation de la non conservation de la parité .....	25
I. Présentation des groupes de la collaboration .....	28
II. Les calculs de chimie quantique.....	29
III. Revue des molécules considérées pour l'observation de la NCP.....	30
A. Les halogénométhanés .....	30
B. Les complexes de rhénium chiraux .....	30
1. Complexes de rhénium à base de ligands hydrotris(1-pyrazolyl)borate (Tp) .....	31
2. Complexes de rhénium à base de ligands soufrés .....	32
3. Les dérivés chiraux du méthyltrioxorhénium.....	33
IV. Description du nouveau projet visant à mesurer la NCP dans les molécules chirales .	34
A. Principe de l'expérience des franges de Ramsey à deux photons en jet supersonique	35
1. Présentation du dispositif expérimental .....	35
2. Forme de raie pour les franges de Ramsey à deux photons .....	38
3. Incertitude sur la mesure de la frange centrale.....	39
B. Caractéristiques de l'expérience de NCP .....	42
Chapitre 3 Description du spectromètre.....	45
I. Le système Laser.....	47
A. Caractéristiques techniques des lasers CO <sub>2</sub> utilisés .....	47
B. Stabilisation en fréquence du laser de référence sur une transition moléculaire.....	48
1. Principe de stabilisation en fréquence du laser CO <sub>2</sub> de référence.....	48
2. Raies moléculaires de référence choisies pour l'asservissement en fréquence.....	50
3. Performances spectrales du laser CO <sub>2</sub> asservi sur OsO <sub>4</sub> .....	51



C.	Mesure et contrôle de la fréquence absolue du laser CO <sub>2</sub> par rapport à l'étalon primaire .....	51
1.	Mesure absolue de fréquence grâce au laser femtoseconde .....	52
2.	Dissémination du signal de référence par fibre optique .....	54
3.	Dispositif expérimental du contrôle de la fréquence absolue du laser CO <sub>2</sub> .....	55
4.	Performance de la chaîne de mesures .....	55
5.	Laser à CO <sub>2</sub> asservi sur la référence primaire par l'intermédiaire du laser femtoseconde .....	56
D.	Accordabilité et modulation du laser d'interrogation .....	57
1.	Principe de l'asservissement en phase .....	57
2.	Modulation de fréquence du laser par la boucle de phase .....	59
E.	Acquisition des spectres expérimentaux .....	60
II.	Le jet supersonique .....	61
A.	Principe des écoulements supersoniques .....	61
1.	Jet effusif .....	61
2.	Jet supersonique .....	61
3.	Températures de la détente .....	69
4.	Formation d'agrégats .....	70
5.	L'écorceur .....	70
6.	Exemples de caractérisation quantitative du jet .....	71
7.	Mélange de gaz – jetensemencé .....	75
B.	Enceinte à vide et système de pompage .....	77
C.	Caractérisation du jet par des mesures de temps de vol .....	79
1.	Principe de la mesure de temps de vol .....	79
2.	Dispositif expérimental utilisé .....	80
3.	Mesures expérimentales de temps de vol .....	88
4.	Conclusion .....	93
Chapitre 4 Mise au point d'un nouveau jet de molécules en phase solide à température ambiante et des outils spectroscopiques associés .....		
		95
I.	Mise en place d'un système de chauffage du jet .....	97
A.	Description du dispositif de chauffage .....	97
B.	Mesure de la température .....	99
C.	Procédure expérimentale pour la mise en jet des molécules .....	101
II.	Techniques de spectroscopie utilisées .....	101
A.	Technique d'absorption linéaire en jet .....	101
1.	Dispositif expérimental d'absorption linéaire en jet .....	101
2.	Forme de la raie d'absorption linéaire .....	102
B.	Technique d'absorption saturée (à un photon) et d'absorption à deux photons .....	108
III.	Modification du jet et mise en œuvre sur SF <sub>6</sub> .....	109
A.	Modifications du jet et test par spectroscopie en franges de Ramsey à deux photons .....	110
1.	Modification du jet .....	110
2.	Influence du collimateur en spectroscopie par franges de Ramsey à deux photons .....	110
3.	Etude en température .....	112
B.	Résultats obtenus en absorption linéaire .....	113
1.	Jet de SF <sub>6</sub> pur .....	113
2.	Jet réalisé à partir de mélange de SF <sub>6</sub> et d'hélium .....	116
C.	Résultats obtenus en absorption saturée .....	122
IV.	Mise en œuvre sur l'uréthane .....	125

A.	Présentation de la molécule.....	125
1.	Propriétés spectroscopiques de l'uréthane .....	125
2.	Propriétés thermodynamiques de l'uréthane .....	127
B.	Spectroscopie micro onde en jet au PhLAM : application à l'uréthane.....	128
C.	Spectroscopie infrarouge en jet au LADIR : application à l'uréthane .....	129
D.	Ensemencement du jet par les molécules d'uréthane.....	131
1.	Résultats expérimentaux .....	132
2.	Fraction molaire d'uréthane dans le jet.....	132
3.	Estimation de la concentration d'uréthane dans le jet.....	133
4.	Essais d'absorption linéaire.....	135
E.	Conclusion.....	135
Chapitre 5 Spectroscopie à très haute résolution en jet et en cellule du méthyltrioxorhénium (MTO) .....		
I.	Présentation du méthyltrioxorhénium (MTO).....	139
A.	Propriétés chimiques du MTO .....	139
B.	Propriétés thermodynamiques du MTO .....	140
C.	Propriétés spectroscopiques du MTO .....	140
II.	Spectroscopie micro-onde du MTO au PhLAM .....	142
A.	Conditions expérimentales pour la mise en jet supersonique du MTO.....	142
B.	Résultats expérimentaux .....	143
C.	Détermination des paramètres moléculaires de l'état vibrationnel fondamental .....	143
III.	Spectroscopie infrarouge du MTO au LADIR.....	144
A.	Description du mode d'élongation Re=O antisymétrique du MTO, $\nu_{as}$ .....	144
1.	Fréquences d'absorption infrarouge.....	144
2.	Intensité des raies de la bande $\nu_{as}$ .....	146
B.	Spectroscopie IRTF du MTO au LADIR.....	147
1.	Spectroscopie IRTF du MTO en cellule .....	147
2.	Spectroscopie IRTF du MTO en jet .....	148
IV.	Spectroscopie infrarouge du MTO en cellule au LPL.....	151
A.	Description de l'expérience.....	152
1.	Description du dispositif expérimental .....	152
2.	Système laser.....	152
3.	Détection par modulation de fréquence .....	154
B.	Résultats expérimentaux obtenus autour de $R(20)$ .....	154
C.	Résultats obtenus autour de $R(18)$ , $R(22)$ , $R(24)$ .....	155
D.	Résolution et sensibilité de l'expérience.....	156
1.	Sources d'élargissement d'une raie d'absorption saturée en cellule.....	156
2.	Etude expérimentale de la limite de résolution sur l'une des raies .....	157
3.	Sensibilité sur la mesure d'une fréquence du MTO .....	161
V.	Spectroscopie du MTO en jet au LPL.....	164
A.	Caractérisation par temps de vol .....	164
1.	Mise en évidence de la sublimation du MTO .....	164
2.	Estimation de la quantité de MTO dans le jet .....	165
3.	Etude de la pression partielle de MTO et de la température du jet en fonction de la pression d'hélium .....	166
4.	Caractéristiques du jet pour les différentes configurations géométriques de buse et d'écorceur.....	168
5.	Temps de consommation du MTO.....	169
B.	Spectroscopie d'absorption linéaire du MTO .....	170

1.	Principe de l'expérience .....	170
2.	Premiers résultats expérimentaux obtenus .....	172
3.	Profil attendu d'une raie d'absorption linéaire du MTO .....	173
4.	Expérience avec une buse de diamètre 300 $\mu\text{m}$ .....	174
5.	Résultats obtenu en cellule multi-passages .....	175
6.	Conclusions et perspectives .....	181
VI.	Analyse globale des données obtenues au PhLAM, au LADIR et au LPL.....	182
A.	Attribution des raies du spectre infrarouge du LADIR .....	183
B.	Prise en compte de la structure hyperfine (SHF) .....	183
C.	Attribution des raies obtenues au LPL .....	183
D.	Détermination des paramètres moléculaires .....	185
E.	Discussion sur les résultats obtenus .....	186
1.	Analyse du spectre IRTF.....	186
2.	Analyse du spectre infrarouge du LPL.....	188
3.	Incertitudes sur les raies attribuées.....	188
4.	Incertitude en fréquence des raies simulées .....	189
F.	Conclusion.....	190
	Conclusion générale .....	191
	Annexes .....	197
	Références .....	241

# Introduction générale



Jusqu'au milieu du vingtième siècle, les scientifiques ont considéré que les lois de la physique, régies par les quatre interactions de la nature (gravitation, électromagnétisme, interaction forte et faible), restaient inchangées dans toute inversion d'espace  $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ . En 1957, suite aux remarques de Lee et Yang [Lee et Yang 1956], C. S. Wu montre que l'interaction faible ne conserve pas la parité par une expérience de désintégration du cobalt 60 par radioactivité  $\beta$  [Wu et al. 1957]. En 1974, M. A. et C. C. Bouchiat proposent de réaliser la première expérience de recherche d'un effet de non conservation de la parité (NCP) en physique atomique sur des atomes lourds [Bouchiat 1974]. Depuis cette proposition, cet effet a été mis en évidence sur le bismuth, le thallium, le plomb, le césium et l'ytterbium. Dans les années 1970, Rein [Rein 1974] puis Letokhov [Letokhov 1975] proposent de mesurer cet effet sur des molécules chirales. En effet les molécules chirales sont les seuls édifices existant naturellement sous deux formes ne différant que par la parité. Ils suggèrent alors que la NCP est responsable d'une différence de fréquence entre les transitions des deux énantiomères d'une molécule chirale. L'effet de NCP dans les molécules estimé par des calculs est très faible (de l'ordre de  $10^{-17}$  en valeur relative) et sa mesure est un véritable défi expérimental. Mesurer la NCP dans les molécules chirales est un enjeu important car, depuis les travaux de Pasteur, il est connu que la nature a effectué des choix marqués entre la gauche et la droite. Un nombre important de molécules chirales (acides aminés, sucres, ADN, ARN, ...) sont présentes sous une seule forme (gauche ou droite). Une des hypothèses avancées pour expliquer cette brisure de symétrie est la NCP par l'interaction faible [Chardonnet et al. 1999]. Des modèles statistiques tentent d'expliquer comment une dissymétrie aussi faible, entre les deux énantiomères d'une molécule chirale, a pu provoquer l'extinction d'un énantiomère en faveur de l'autre au cours de l'évolution biologique [Kondepudi et Nelson 1985]. Une quantification précise de l'effet de NCP permettrait d'apporter des informations pour comprendre cette brisure de symétrie. Cependant peu d'équipes ont tenté de le mettre en évidence étant donné sa faible valeur. Nous pouvons citer l'expérience réalisée en 1976 sur un mélange racémique de CHFCIBr par le groupe de Kompanets et celle en 1977 sur les énantiomères séparés du camphre par le groupe d'Arimondo [Kompanets et al. 1976; Arimondo et al. 1977].

Avant mon arrivée en thèse, notre équipe avait tenté de mesurer l'effet de NCP sur CHFCIBr [Daussy et al. 1999; Ziskind et al. 2002]. Le principe était d'enregistrer simultanément le spectre d'absorption saturée des deux énantiomères contenus chacun dans une cellule contenant elle-même une cavité Fabry Perot. La mise en évidence de l'effet de NCP consistait à mesurer la différence en fréquence entre les centres de raie de chaque énantiomère. La sensibilité atteinte était alors de  $2,5 \times 10^{-13}$  mais l'effet de NCP n'a pas pu être mis en évidence. Quelques années plus tard, des calculs théoriques ont prédit que l'écart en fréquence dû à la NCP était de  $8 \times 10^{-17}$ . Bien que la sensibilité ait été augmentée d'un facteur cinq par rapport à l'expérience sur le camphre, elle n'était pas assez élevée pour mettre en évidence l'effet de NCP sur CHFCIBr. La principale limitation de cette expérience était due à des impuretés présentes dans les échantillons qui induisaient un déplacement différentiel par collision masquant l'effet de NCP. Or ces effets collisionnels n'étaient pas contrôlables.

De 2000 à 2007, notre équipe a réalisé une expérience de franges de Ramsey à deux photons en jet supersonique sur la molécule SF<sub>6</sub>. La sensibilité, sur le pointé en fréquence du centre des franges, a atteint  $3 \times 10^{-14}$  [Shelkovnikov et al. 2008]. Ces résultats ont permis d'envisager une nouvelle expérience de NCP. Pour contourner la limitation principale de l'expérience précédente sur CHFCIBr, due aux effets collisionnels, la solution envisagée est l'utilisation de la technique du jet supersonique pour laquelle les collisions ont un effet négligeable.

A partir de l'expérience réalisée sur la molécule SF<sub>6</sub>, notre équipe a entrepris d'adapter le dispositif pour la mesure de la NCP. Le principe du nouveau projet consiste à enregistrer alternativement le spectre des franges de Ramsey à deux photons en jet supersonique de l'énantiomère gauche puis du droit et de mesurer la différence de fréquence entre les deux spectres. Par ailleurs, il a fallu se tourner vers une nouvelle molécule chirale candidate puisque l'effet NCP sur CHFClBr est trop faible par rapport à la sensibilité expérimentale attendue. La détermination de la molécule candidate est délicate puisqu'elle dépend de beaucoup de contraintes liées au dispositif expérimental. En particulier, la molécule candidate doit présenter un effet de NCP important, pouvoir être mise en phase gazeuse pour la détente supersonique, posséder une bande d'absorption autour de 10 μm accessible à notre spectromètre et être disponible sous ses deux formes énantiomorphes physiquement séparées. Pour cela, nous avons formé une collaboration composée de cinq groupes aux compétences diverses et complémentaires. Cette collaboration est composée :

- d'un groupe de chimie quantique théorique spécialiste du calcul de l'effet de NCP dans les molécules, sous la responsabilité de Trond Saue, Radovan Bast et Peter Schwerdtfeger ;
- d'un groupe de chimie expérimentale spécialiste de la synthèse des molécules chirales, sous la responsabilité de Jeanne Crassous et de Laure Guy ;
- d'un groupe de spectroscopie micro-onde à transformée de Fourier (MWTF) en jet supersonique, sous la responsabilité de T. Huet ;
- d'un groupe de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en jet supersonique, sous la responsabilité de Pierre Asselin et Pascale Soulard ;

et de notre groupe.

Les groupes de chimie théorique et de synthèse travaillent en collaboration étroite pour déterminer la molécule candidate idéale pour l'expérience du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL). Le groupe de chimie théorique calcule l'effet de NCP de la molécule choisie. Le groupe de chimie expérimentale, quant à lui, est en charge de la synthèse de la molécule chirale et de la séparation des deux énantiomères.

Il faut noter que la spectroscopie des molécules utilisées pour ce projet est très peu connue voire inconnue. C'est pour cette raison que nous collaborons avec deux groupes de spectroscopie. En effet, ces deux groupes testent la mise en jet des molécules en amont des expériences du LPL et enregistrent les spectres micro-onde et infrarouge. La mesure du spectre micro-onde permet de déterminer les paramètres moléculaires rotationnels de la molécule en incluant la structure hyperfine. L'obtention du spectre infrarouge à haute résolution de la molécule permet tout d'abord de confirmer qu'elle absorbe bien autour de 10 μm. De plus, combiné aux données micro-onde, le spectre infrarouge permet de déterminer les paramètres rovibrationnels de la molécule. Enfin, fort de nos compétences dans le domaine de la spectroscopie à ultra haute résolution, notre groupe est en charge de la réalisation du dispositif expérimental dédié à la mesure de l'effet de NCP.

Ce mémoire rapporte les différentes étapes de l'élaboration et de la caractérisation du dispositif expérimental dédié à la mesure de la NCP. Ce dispositif a été testé et caractérisé avec plusieurs molécules test : SF<sub>6</sub>, l'uréthane et le méthyltrioxorhénium (MTO). Le MTO possède sur plusieurs points les mêmes caractéristiques que les molécules chirales en cours de synthèse puisqu'elles en seront dérivées. Ce manuscrit est composé de cinq parties.

- **Le premier chapitre** est consacré à l'introduction de la NCP en physique moléculaire. Nous présentons également les propositions expérimentales actuelles qui visent à mettre en évidence cet effet.

- **Le deuxième chapitre** est une présentation du projet développé au sein de notre collaboration. Dans ce chapitre nous montrons, dans un premier temps, les derniers travaux réalisés par les différents acteurs de cette collaboration. Puis, nous décrivons en détails le principe de l'expérience élaborée au sein de notre groupe qui vise à mesurer la NCP dans les molécules chirales. Nous présentons également une estimation de la sensibilité attendue sur la mesure de la NCP.
- **Le troisième chapitre** est une description des caractéristiques du spectromètre qui est constitué de deux parties principales : le système laser et le jet supersonique. Dans une première partie, nous montrons les caractéristiques spectrales du système laser et nous expliquons le principe de stabilisation de sa fréquence. Ce dispositif de stabilisation est couplé à un dispositif de contrôle absolu de fréquence, développé par notre équipe depuis quelques années. La deuxième partie de ce chapitre est une présentation de notre jet supersonique et de sa caractérisation par temps de vol, effectuée sur la molécule SF<sub>6</sub> et sur des mélanges de SF<sub>6</sub> et d'hélium.
- A partir **du quatrième chapitre** débute la description de la construction du dispositif visant à mesurer la NCP. Nous y présentons le dispositif de chauffage et la procédure de mise en jet testée sur SF<sub>6</sub> et sur l'uréthane. L'ensemencement, dans un jet d'hélium, de cette molécule solide à température ambiante est caractérisé par la technique de temps de vol. Nous présentons également les résultats de spectroscopie IRTF et MWTF en jet, réalisés par nos collaborateurs sur l'uréthane.
- Enfin, dans **le cinquième chapitre**, nous présentons les résultats obtenus sur le MTO. Nous débutons ce chapitre par une présentation des caractéristiques chimiques, thermodynamiques et spectroscopiques du MTO. Nous montrons ensuite la caractérisation des paramètres du jet réalisée par temps de vol. Puis, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie IRTF et MWTF en jet supersonique par nos collaborateurs. Nous montrons également les premiers spectres à ultra haute résolution obtenus en absorption saturée en cellule et les premiers spectres d'absorption linéaire en jet du MTO enregistrés sur le dispositif expérimental dédié à la mesure de la NCP. Enfin, nous décrivons l'analyse réalisée à partir des données MWTF, IRTF et infrarouge à haute résolution en cellule et en jet qui a permis de déterminer les paramètres moléculaires du MTO et de simuler son spectre.



Photo 1 : Vue d'ensemble du spectromètre avec le jet supersonique et le laser CO<sub>2</sub>.





# Chapitre 1 Etat de l'art de la non conservation de la parité



## I. Bref historique de la violation de la parité

Nous rappelons que l'opération de parité, notée  $P$ , consiste à inverser les coordonnées d'espace  $P(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$  par rapport à l'origine. Les scientifiques ont longtemps supposé que les lois physiques étaient invariantes par cette opération de parité : la gauche et la droite, image l'une de l'autre par réflexion dans un miroir, étaient supposées jouer des rôles équivalents dans la nature. En 1956, Lee et Yang [Lee et Yang 1956] suggèrent que seule la brisure de la symétrie de parité permet d'expliquer les particularités de la désintégration du méson K et émettent l'hypothèse que la conservation de la parité n'est pas respectée par l'interaction faible. Un an plus tard C. S. Wu [Wu et al. 1957] entreprit de réaliser une expérience proposée par Lee et Yang sur la désintégration du  $^{60}\text{Co}$  par radioactivité  $\beta$  afin de vérifier leur hypothèse. Pour cela les atomes de cobalt sont placés dans un champ magnétique  $\mathbf{B}$ . A basse température, le moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$  ainsi que le spin nucléaire  $\mathbf{I}$  de chaque atome s'oriente parallèlement à ce champ. Lors de cette désintégration, un neutron se transforme en proton à l'intérieur du noyau atomique et un électron et un antineutrino sont émis (voir formule I.1).



Le principe d'invariance par parité impose que le nombre d'électrons détectés soit identique pour les deux expériences images l'une de l'autre dans un miroir pour lesquelles le champ magnétique, et donc le spin nucléaire, sont renversés. Les résultats de cette expérience ont montré que la majorité des électrons est émise dans la direction opposée à celle du spin nucléaire. Ainsi, cette expérience constitue la première mise en évidence de la non conservation de la parité due à l'interaction faible. Les lois qui régissent les forces faibles prédisent en effet que les électrons soient émis avec une hélicité gauche et les antineutrinos avec une hélicité droite.

À la fin des années 60, S.L. Glashow et S. Weinberg [Weinberg 1967] d'une part, et A. Salam [Salam 1968] proposèrent l'unification des forces électromagnétique et faible dans un modèle unique, l'interaction électrofaible. Cette théorie prédit notamment l'existence d'un boson de jauge neutre médiateur de la force faible  $Z^0$  en plus des deux bosons de jauge chargés  $W^+$  et  $W^-$ . La théorie électrofaible est confirmée expérimentalement en 1973 au CERN sur des expériences de diffusion de neutrinos [Eichten et al. 1973]. En 1974, M.A. Bouchiat et C. Bouchiat montrèrent par leurs travaux théoriques, que l'effet de violation de parité, mesurable dans les atomes croît un peu plus vite que le cube du numéro atomique [Bouchiat 1974]. Ils suggèrent alors de chercher à observer cet effet dans des atomes lourds en analysant le pouvoir rotatoire d'une vapeur atomique. A la suite de ces travaux, de nombreuses expériences ont été entreprises sur des atomes comme le bismuth ( $Z= 83$ ), le plomb ( $Z= 82$ ), le thallium ( $Z= 91$ ), l'ytterbium ( $Z= 70$ ) ou le césium ( $Z= 55$ ). C'est pour le césium que l'effet de violation de parité est actuellement mesuré avec la plus faible incertitude (0,35 %) grâce à une expérience étudiant les transitions très interdites [Wood et al. 1997]. Ce type d'expérience peut en principe être appliqué aux molécules mais leur complexité rend les estimations théoriques beaucoup moins précises. De plus leur confrontation avec l'expérience n'apporterait pas plus d'information que celles réalisées sur les atomes.

## II. La violation de la parité en physique moléculaire

La physique moléculaire rend possible un autre type d'expérience qui n'est réalisable ni en physique atomique ni en physique des particules. En effet, les molécules chirales sont les seuls édifices naturels qui présentent la propriété d'exister sous la forme de deux états ne différant que par la parité. C'est pour cette raison qu'elles sont un sujet privilégié pour l'étude de la non conservation de la parité (NCP) en physique moléculaire.

### A. Définitions

Nous présentons dans un premier temps quelques définitions et conventions de notations utilisées dans l'ensemble de ce manuscrit.

**Isomères** : molécules ayant la même formule chimique brute.

**Stéréoisomères** : isomères pour lesquels l'enchaînement des atomes est le même mais qui diffèrent par la position géométrique des atomes dans l'espace.

**Enantiomères** : stéréoisomères qui se correspondent par réflexion dans un miroir.

Il existe différents types de notations pour désigner les formes énantiomériques d'une molécule chirale : ***L-D***, ***(+)(-)***, ***R-S***, ***G-D*** et ***L-R*** (voir **Figure II.1**). La **Figure II.1.A** représente le principe d'une expérience de mise en évidence de l'activité optique d'une vapeur de molécules. Une espèce chimique est dite lévogyre (du latin *laevus*, gauche) lorsqu'elle a la propriété de faire tourner la polarisation de la lumière dans le sens trigonométrique (lorsque l'observateur voit la molécule placée entre lui et la source de lumière) et dextrogyre (du latin *dexter*, droite) lorsqu'elle la fait tourner dans le sens inverse. Elles sont notées respectivement ***L*** ou ***(-)*** et ***D*** ou ***(+)***.

Les notations ***R*** et ***S*** sont déterminées par la géométrie du centre asymétrique de la molécule. Par convention, on oriente la molécule autour du centre asymétrique de telle façon que le radical le plus léger pointe en direction de l'observateur. On numérote ensuite les autres radicaux dans le sens des masses atomiques croissantes. Si, en parcourant ces numéros par ordre croissant, le cercle est orienté dans le sens trigonométrique, le centre asymétrique sera noté ***S*** et dans le cas inverse, il sera noté ***R*** (voir **Figure II.1.B**). Les notations ***G*** (gauche) et ***D*** (droit) (resp. ***L*** (left) et ***R*** (right) en anglais) sont utilisées pour caractériser les systèmes chiraux de forme hélicoïdale (voir **Figure II.1.C**). Cette dénomination est arbitraire dans le cas de systèmes de géométrie différente.

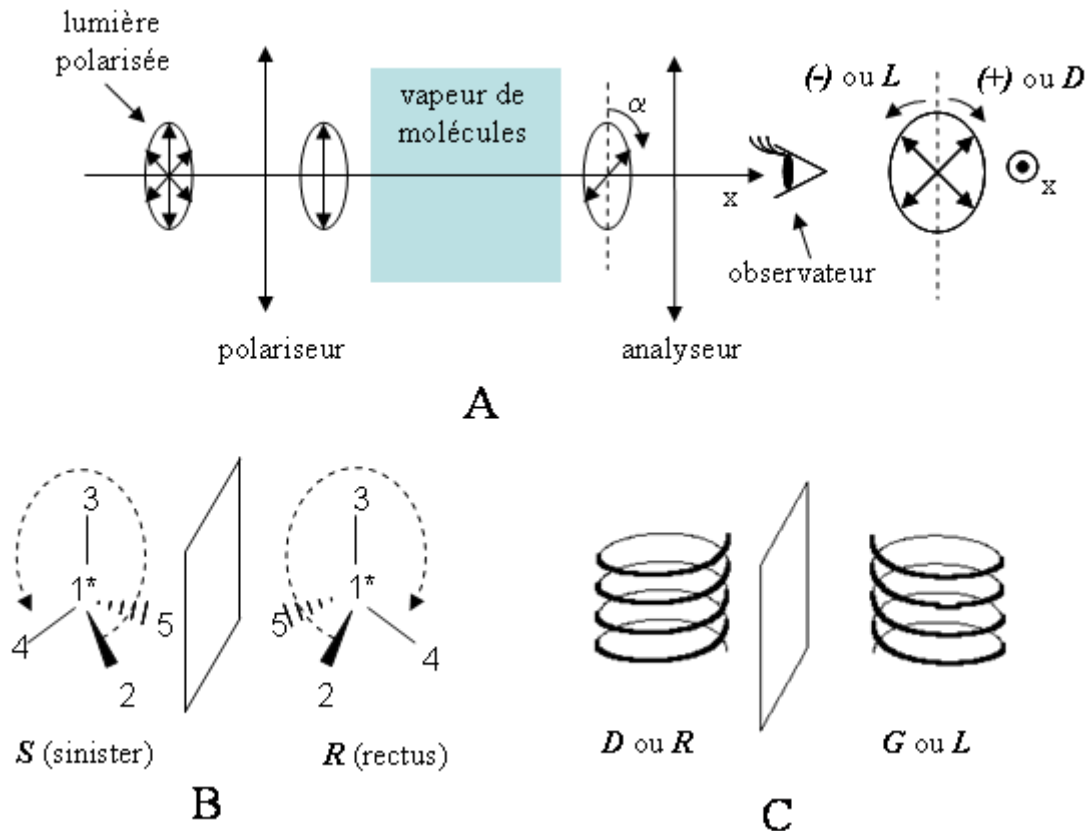


Figure II.1 Différentes notations utilisées pour désigner les formes énantiomériques d'une molécule chirale. **A** : expérience de mise en évidence de l'activité optique d'une vapeur de molécule. Une onde polarisée linéairement à l'aide d'un polariseur interagit dans une vapeur de molécules. Le milieu est notée *L* ou (-) lorsque la polarisation de l'onde tourne d'un angle  $\alpha$  dans le sens trigonométrique du point de vue de l'observateur et *D* ou (+) lorsqu'elle tourne dans le sens inverse. **B** : représentation des énantiomères notés *R* ou *S* possédant un centre asymétrique noté 1\*. **C** : représentation des énantiomères de forme hélicoïdale notés *G* ou *L* et *D* ou *R*.

Dans ce manuscrit, nous utilisons essentiellement les notations *L-R* (resp. *G-D*) et *R-S*. Nous parlons également de molécules gauches et droites pour désigner les deux énantiomères d'une molécule chirale.

## B. Parité et chiralité

En l'absence de violation de la parité, les spectres des deux énantiomères d'une molécule chirale sont identiques. Yamagata [Yamagata 1966] puis Rein [Rein 1974] et, Gajzago et Marx [Gajzago et Marx 1974] ont suggéré que la non conservation de la parité dans les molécules chirales est responsable d'une différence d'énergie entre les deux énantiomères.

Considérons deux énantiomères d'une molécule chirale et notons  $|\Psi_L\rangle$  et  $|\Psi_R\rangle$  les fonctions d'onde gauche et droite qui leur sont associées. Ces fonctions d'onde satisfont :

$$P|\Psi_R\rangle = |\Psi_L\rangle \quad P|\Psi_L\rangle = |\Psi_R\rangle \quad \text{II.1}$$

où *P* est l'opération de symétrie miroir.

En l'absence d'interaction violant la parité, la matrice hamiltonien  $H_0$  commute avec l'opérateur parité et ces deux états ont strictement la même énergie  $E_0$ . En revanche, la molécule peut passer d'une configuration à l'autre par effet tunnel. La matrice hamiltonienne de  $H_0$  s'écrit alors :

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 & \delta_{\text{inv}} \\ \delta_{\text{inv}} & E_0 \end{pmatrix}_{(R,L)} \quad \text{II.2}$$

où  $\delta_{\text{inv}}$  est un terme de couplage non nul entre les fonctions d'onde droite et gauche.

On peut alors construire deux fonctions propres  $|\Psi_+\rangle$  et  $|\Psi_-\rangle$  à partir de  $|\Psi_L\rangle$  et  $|\Psi_R\rangle$  telles que  $|\Psi_\pm\rangle = (|\Psi_L\rangle \pm |\Psi_R\rangle)/\sqrt{2}$ . Dans cette nouvelle base, la matrice hamiltonienne de  $H_0$  est diagonale et s'écrit :

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 + |\delta_{\text{inv}}| & 0 \\ 0 & E_0 - |\delta_{\text{inv}}| \end{pmatrix}_{(+,-)} \quad \text{II.3}$$

Si on ajoute à la matrice hamiltonienne les termes  $H_{\text{NCP}}$  qui violent la parité, les états propres de  $P$  ne sont plus états propres de la matrice hamiltonienne totale : il existe un terme de couplage non nul  $\varepsilon = \langle \Psi_+ | H_{\text{NCP}} | \Psi_- \rangle$ . On peut écrire dans la base  $|\Psi_+\rangle$  et  $|\Psi_-\rangle$  :

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 + |\delta_{\text{inv}}| & \varepsilon \\ \varepsilon^* & E_0 - |\delta_{\text{inv}}| \end{pmatrix}_{(+,-)} \quad \text{II.4}$$

Si l'effet tunnel est négligeable, ce qui est le cas pour les molécules chirales stables, l'effet de violation de parité devient prépondérant. Les énantiomères  $L$  et  $R$  sont stables et la chiralité est alors un bon nombre quantique,  $H_0$  est diagonal dans la base  $|\Psi_L\rangle$ ,  $|\Psi_R\rangle$  :

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 + |\varepsilon| & 0 \\ 0 & E_0 - |\varepsilon| \end{pmatrix}_{(R,L)} \quad \text{II.5}$$

La levée de dégénérescence provoquée par  $H_{\text{NCP}}$  vaut :

$$\Delta E^{\text{NCP}} = |E_L - E_R| = 2\langle \Psi_+ | H_{\text{NCP}} | \Psi_- \rangle = 2|\varepsilon| \quad \text{II.6}$$

## C. Hamiltonien de NCP

C. et M. A. Bouchiat ont montré en 1977 que le terme dominant de l'hamiltonien électron-noyau violant la parité est [Bouchiat 1977] :

$$H_{\text{NCP}} = \frac{G_F}{2\sqrt{2}m_e c} \vec{s} \cdot [\vec{p}, \delta(\vec{r})]_{\pm} Q_W \quad \text{II.7}$$

où  $G_F \approx 1,43 \times 10^{-62} \text{ J.m}^3$  est la constante de Fermi,  $m_e$  est la masse au repos de l'électron,  $c$  est la vitesse de la lumière,  $\vec{s} = \vec{\sigma}/2$  est l'opérateur de spin électronique sans dimension,  $\vec{p}$  est l'opérateur impulsion électronique,  $\delta(\vec{r})$  est la densité nucléonique qui peut être remplacée par une distribution de Dirac à l'échelle atomique,  $\vec{r}$  est la position de l'électron,  $[\ ]_+$  représente l'anticommutateur et  $Q_w$  est la charge faible du noyau donnée par :

$$Q_w = Z(1 - 4\sin^2(\theta_w)) - N \quad \text{II.8}$$

où  $Z$  et  $N$  représentent respectivement le nombre de protons et de neutrons,  $\theta_w$  est l'angle de Weinberg donné par  $\sin^2\theta_w \approx 0,2397(13)$  [Anthony et al. 2005].

Dans l'atome et pour un traitement au premier ordre de la théorie des perturbations, l'effet de l'interaction faible ne se manifeste que par le mélange des fonctions d'onde atomiques de parités opposées. La force faible est une force de contact. Le mélange se limite donc aux états  $s_{1/2}$  et  $p_{1/2}$  de parité opposée pour lesquels la fonction d'onde ne s'annule pas au niveau du noyau. Le calcul de M.A. et C. Bouchiat de l'élément de matrice correspondant conduit à :

$$\langle n s_{1/2} | H_{\text{NCP}} | n' p_{1/2} \rangle \approx \left( \frac{i}{4\sqrt{2\pi}} \right) \frac{K_{\text{rel.}}}{(n_* n'_*)^{3/2}} \left( \frac{G_F m_e^2 c}{\hbar^3} \alpha^2 \right) m_e c^2 \alpha^2 Z^2 Q_w \propto Z^3 \quad \text{II.9}$$

où  $\alpha$  est la constante de structure fine,  $n_*$  et  $n'_*$  sont des nombres quantiques radiaux effectifs,  $Z$  est le nombre de protons,  $K_{\text{rel.}}(Z, R)$  un facteur de correction relativiste qui croît avec  $Z$  et qui dépend du rayon atomique  $R$ ,  $Q_w$  correspondent à la charge nucléaire faible. L'élément de matrice du potentiel violant la parité croît approximativement en  $Z^3$  et nous voyons l'intérêt d'observer un effet de violation de parité dans les atomes lourds.

L'hamiltonien  $H_{\text{NCP}}$  d'une molécule s'obtient en sommant les contributions de chaque noyau. Cependant, en raison de la complexité des fonctions d'onde moléculaires, son évaluation est plus délicate qu'en physique atomique. Dans un premier temps, on peut traiter  $H_{\text{NCP}}$  comme une perturbation à l'hamiltonien moléculaire  $H_0$ , somme de l'énergie cinétique et du potentiel d'interaction coulombien. Comme  $H_0$  est réel, on peut choisir l'état propre fondamental réel. Or  $H_{\text{NCP}}$  admet des éléments diagonaux uniquement pour des états dont les parties imaginaire et réelle sont non nulles. On a alors :

$$\langle 0_R | H_{\text{NCP}} | 0_R \rangle = \langle 0_L | H_{\text{NCP}} | 0_L \rangle = 0 \quad \text{II.10}$$

où  $|0_L\rangle$ ,  $|0_R\rangle$  sont les états électroniques fondamentaux gauche et droit. On en déduit que  $\langle 0_+ | H_{\text{NCP}} | 0_- \rangle = \langle 0_- | H_{\text{NCP}} | 0_+ \rangle = 0$  et donc que  $\Delta E_{\text{NCP}} = 0$  (voir équation II.5).

Pour obtenir une contribution non nulle, Gajzago et Marx [Gajzago et Marx 1974] ont montré qu'il est nécessaire d'invoquer le couplage spin-orbite, dont l'hamiltonien est noté  $H_{\text{SO}}$ , pour mélanger la fonction d'onde électronique de l'état fondamental  $|0_{\pm}\rangle$ , avec les états électroniques excités  $|n_{\pm}\rangle$  :



$$|\tilde{0}_{\pm}\rangle = |0_{\pm}\rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n_{\pm} | \mathbf{H}_{\text{SO}} | 0_{\pm} \rangle}{E_0 - E_n} |n_{\pm}\rangle \quad \text{II.11}$$

et obtenir une contribution non nulle au second ordre de la théorie des perturbations :

$$\begin{aligned} \Delta E^{\text{PNC}} &= 2 \langle \tilde{0}_- | \mathbf{H}_{\text{NCP}} | \tilde{0}_+ \rangle \\ &= 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0_- | \mathbf{H}_{\text{NCP}} | n_+ \rangle \langle n_+ | \mathbf{H}_{\text{SO}} | 0_+ \rangle}{E_0 - E_n} + \frac{\langle 0_- | \mathbf{H}_{\text{SO}} | n_- \rangle \langle n_- | \mathbf{H}_{\text{NCP}} | 0_+ \rangle}{E_0 - E_n} \end{aligned} \quad \text{II.12}$$

On peut estimer la contribution du terme spin-orbite à partir du calcul du cas de l'atome multiélectronique. On en déduit une valeur très approximative de  $\Delta E_{\text{el}}^{\text{PNC}}$  :

$$\Delta E^{\text{NCP}} \cong \frac{G_{\text{F}} m_{\text{e}}^2 c \alpha^4}{\hbar^3} Z^4 Q_{\text{w}} R_{\text{y}} \cong 10^{-20} Z^5 R_{\text{y}} \quad \text{II.13}$$

où  $E_0 - E_n \cong R_{\text{y}}$ .

Ce résultat donne une dépendance en  $Z^5$  et montre que l'effet de violation de parité sera augmenté par la présence d'atomes lourds au sein de la molécule.

#### D. Effet sur les autres degrés de liberté

L'ensemble des calculs précédents concerne uniquement la perturbation de l'énergie électronique liée à l'interaction faible. En 1975, V.S. Letokhov suggère que la différence relative des énergies vibrationnelles et rotationnelles entre énantiomères est du même ordre de grandeur que celle de l'énergie électronique [Letokhov 1975]. Il utilise pour cela une relation générale existant entre les différents degrés de liberté d'une molécule :

$$E_{\text{vib}} \approx \sqrt{\frac{m_{\text{e}}}{M}} E_{\text{el}} \quad \text{et} \quad E_{\text{rot}} \approx \frac{m_{\text{e}}}{M} E_{\text{el}} \quad \text{II.14}$$

où  $M$  est la masse totale de la molécule. Il en déduit que l'effet de NCP doit être du même ordre de grandeur, en valeur relative sur les niveaux électroniques, rotationnels ou vibrationnels :

$$\frac{\Delta E_{\text{el}}^{\text{NCP}}}{E_{\text{el}}} \approx \frac{\Delta E_{\text{rot}}^{\text{NCP}}}{E_{\text{rot}}} \approx \frac{\Delta E_{\text{vib}}^{\text{NCP}}}{E_{\text{vib}}} \quad \text{II.15}$$

Dans son article, Letokov donne une estimation de ce rapport égale à  $10^{-16}$ .

En 1985, G. E. Tranter réalise également une étude de l'influence du potentiel internucléaire violant la parité sur les fréquences de vibration de la molécule [Tranter 1985]. Il effectue un développement en série de Taylor du potentiel violant la parité. Il calcule, pour l'équation II.15, une valeur de l'ordre de  $10^{-20}$  en valeur relative.

### III. Tentatives de mesure expérimentale de la violation de la parité dans les molécules

#### A. Premières expériences

En 1975, lorsque Letokhov montre que l'effet NCP peut se manifester par une différence de fréquence dans le spectre de rotation ou de vibration des deux énantiomères, il montre que cet effet est de l'ordre de  $\Delta\nu_{\text{NCP}}/\nu \approx 10^{-15}$  à  $10^{-16}$  en valeur relative, où  $\nu$  est la fréquence de la transition sondée [Letokhov 1975]. L'effet devient alors potentiellement observable par des mesures de différences de fréquences par spectroscopie et Letokhov suggère de l'observer sur la molécule CHFCIBr. Suite à cette suggestion, Kompanets *et al* propose en 1976, une expérience visant à mesurer une différence de fréquences sur une transition rovibrationnelle de CHFCIBr [Kompanets et al. 1976]. La molécule CHFCIBr est une bonne candidate pour plusieurs raisons : elle possède deux atomes lourds ( $Z_{\text{Br}}=35$  et  $Z_{\text{Cl}}=17$ ), elle présente une bande d'absorption autour de 10  $\mu\text{m}$  accessible au laser  $\text{CO}_2$ , sa pression de vapeur saturante à température ambiante permet de réaliser des expériences en cellule et enfin, la barrière de potentiel qui sépare les configurations gauche et droite rend négligeable les termes d'inversion devant ceux de violation de la parité. Cependant, les techniques de l'époque ne permettent pas de synthétiser les formes **R** et **S** de la molécule sous forme énantiopure. Kompanets réalise donc ce premier test sur un mélange racémique. Il observe une transition rovibrationnelle par une expérience de spectroscopie d'absorption saturée avec un laser  $\text{CO}_2$  à 9,4  $\mu\text{m}$ . La spectroscopie d'absorption saturée est une technique à ultra haute résolution qui permet de s'affranchir de l'effet Doppler et la largeur de raie mesurée est de l'ordre de 150 à 200 kHz. Cependant, à cette résolution expérimentale, il n'est observé aucun doublet du spectre qui puisse être attribué aux énantiomères.

La deuxième expérience est réalisée en 1977 par E. Arimondo, P. Glorieux et T. Oka sur la bande de déformation angulaire C-C\*-CO du Camphre (C\* correspond au carbone chiral) [Arimondo et al. 1977]. Cette molécule existe naturellement sous la forme de l'énantiomère **D** pur et peut être synthétisée en laboratoire sous sa forme **L** pure. Le principe consiste à enregistrer le spectre rovibrationnel de chaque énantiomère séparé par la technique d'absorption saturée avec un laser  $\text{CO}_2$  à 9,2  $\mu\text{m}$ . La fréquence du centre de la raie est mesurée alternativement pour les deux énantiomères si bien que la résolution de l'expérience n'est plus limitée par la largeur de raie mais par l'incertitude avec laquelle le centre de raie est pointé. L'expérience d'Arimondo *et al* permet donc d'atteindre une sensibilité expérimentale de  $10^{-8}$  en valeur relative, ce qui est cependant trop faible pour observer une différence en fréquence des transitions des deux énantiomères.

#### B. Expérience du LPL

L'équipe du LPL entreprend de réaliser un test de NCP en 1997 et reprend le principe de l'expérience d'Arimondo *et al* de réaliser la spectroscopie à ultra haute résolution d'énantiomères séparés. En 1997 A. Collet et J. Crassous réussissent à synthétiser les énantiomères de la molécule CHFCIBr notés **S**-(+) et **R**-(-) avec un excès énantiomérique<sup>1</sup> respectif de 56,5% et 22% [Costante-Crassous et al. 1997; Costante et al. 1997]. Ils déterminent également la configuration absolue. Notre équipe décide donc de réaliser le test

---

<sup>1</sup> La pureté énantiomérique ou l'excès énantiomérique (*ee*), est caractérisée par le calcul de  $\frac{|d-l|}{d+l}$  où *d* et *l* correspondent respectivement aux fractions molaires de chaque énantiomère.

de NCP sur CHFCIBr avec les échantillons synthétisés par A. Collet et J. Crassous [Daussy 1999; Daussy et al. 1999].

Le principe de l'expérience est représenté sur la **Figure III.1**. Il consiste à enregistrer simultanément les spectres d'absorption saturée de la même transition rovibrationnelle de la molécule CHFCIBr et de mesurer la différence de fréquence des centres des raies. La sensibilité de la mesure repose sur la précision que l'on peut atteindre sur le pointé en fréquence. La fréquence du laser CO<sub>2</sub> est balayée autour de 9,3 μm pour être en coïncidence avec la bande d'absorption de la molécule qui correspond à l'élongation C-F de CHFCIBr. La fréquence du laser est stabilisée sur une transition de la molécule OsO<sub>4</sub> détectée en transmission d'une cavité Fabry Pérot. Le principe de stabilisation du laser est le même que celui présenté en chapitre 3. La stabilité relative de la fréquence du laser est de  $3 \times 10^{-15}$  sur 100 s. Les deux énantiomères sont contenus chacun dans une cellule d'absorption. Afin de réaliser l'expérience d'absorption saturée et d'augmenter le rapport signal sur bruit, les molécules interagissent avec le faisceau laser au sein d'une cavité Fabry Pérot. Les spectres d'absorption saturée respectifs des énantiomères sont détectés par la technique de modulation de fréquence qui permet de réduire le bruit de détection. Le signal transmis par les cavités Fabry Pérot est détecté par les photo-détecteurs puis démodulé par une détection synchrone. Les spectres observés sont ajustés par la dérivée première d'une Lorentzienne. La largeur à mi-hauteur des raies mesurées est de l'ordre de ~90 kHz. De plus, une procédure d'échange des deux énantiomères entre les deux cavités est réalisée afin de réduire les effets systématiques.

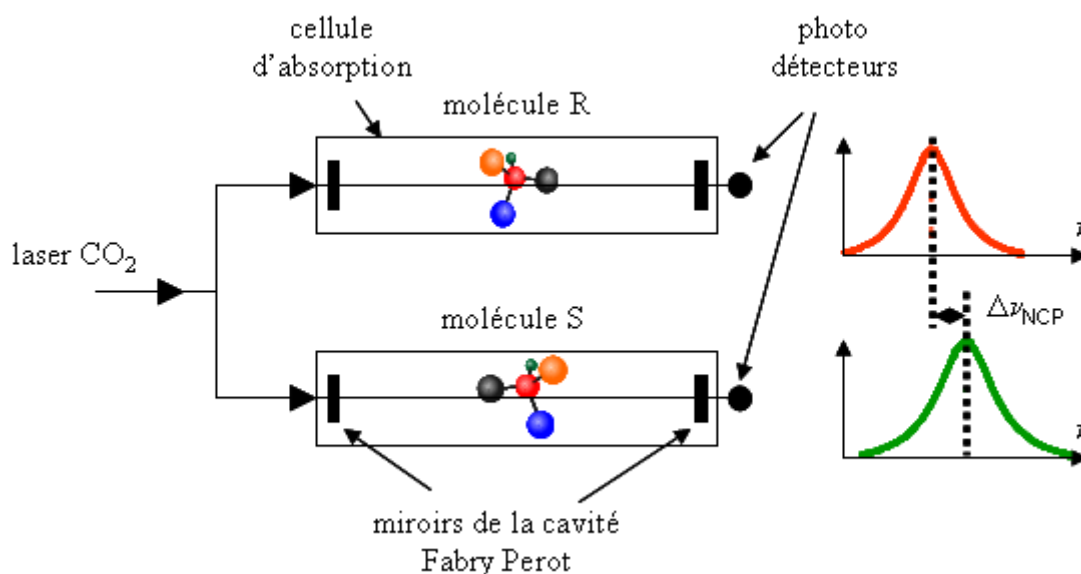


Figure III.1 Principe de l'expérience de NCP sur CHFCIBr au LPL.

Cette expérience a permis de mesurer une différence entre les centres de raie des énantiomères  $\Delta \nu_{NCP}^{R(-)S(+)} = \nu_{R(-)} - \nu_{S(+)} = 9,4$  Hz avec une incertitude statistique de 5,1 Hz et une erreur systématique de 12,7 Hz. La sensibilité en valeur relative de la mesure de l'effet de NCP, dominée par l'erreur systématique, est donc de  $4 \times 10^{-13}$ .

En 2002, cette expérience est répétée avec des échantillons de CHFCIBr de pureté énantiomérique plus élevée (**S**-(+): 72% et **R**-(-): 56%), sur une transition hyperfine plus intense et plus étroite (~60 kHz), et avec un dispositif expérimental amélioré sur plusieurs points. La sensibilité expérimentale de la mesure obtenue est de  $2,5 \times 10^{-13}$  [Ziskind 2001; Ziskind et al. 2002]. Cette expérience est alors une grande avancée puisqu'elle permet

d'atteindre une sensibilité de quatre à cinq ordres de grandeur plus élevée que celle sur le Camphre. Cependant l'effet de NCP n'est pas mis en évidence car la mesure de l'écart en fréquence dépend linéairement de la pression dans les cellules ce qui n'est pas attendu de l'effet de NCP. Ceci est attribué à des effets de pression différentielle entre les deux cellules dues aux impuretés présentes dans les échantillons. Ces effets sont responsables d'un effet systématique qui provoque un déplacement du centre de la raie du fait des collisions.

Quelques années plus tard, des calculs théoriques ont montré que l'écart en fréquence dû à la NCP sur l'élongation C-F de CHFCIBr est de  $\sim 2,4$  mHz ce qui correspond à  $\Delta \nu_{NCP}^{R(-)/S(+)} / \nu \approx -8 \times 10^{-17}$  en valeur relative [Schwerdtfeger et al. 2005]. Ceci implique que pour mesurer l'effet de NCP sur CHFCIBr, la sensibilité expérimentale devrait être augmentée de cinq ordres de grandeur ce qui est inenvisageable actuellement.

L'analyse des résultats expérimentaux met en évidence les limites d'une telle expérience en cellule basée sur la spectroscopie en absorption saturée des énantiomères :

- la précision des mesures dépend du rapport signal sur bruit et de la largeur de raie : le pointé du centre de raie serait en effet meilleur pour une raie plus intense et de largeur moins élevée. De plus, les effets systématiques, qui peuvent masquer l'effet NCP, sont pour la plupart proportionnels à la largeur de raie ;
- le déplacement différentiel des fréquences des transitions, dû aux impuretés présentes dans l'échantillon, masque l'effet de NCP ;
- par ailleurs, la pureté énantiomérique n'est pas assez élevée.

## C. Autres propositions d'observation de l'effet NCP en physique moléculaire

### 1. Evolution libre entre deux états de parité différente

Une des propositions faite par M. Quack en 1986 consiste à mesurer l'évolution temporelle de la parité d'un état quantique préparé avec une parité bien définie [Quack 1986; Berger et al. 2001; Berger 2003]. Supposons une molécule chirale dans son état électronique fondamental et achirale dans un état électronique excité. La molécule chirale est préparée dans l'état  $L$  ou  $R$ , dans son état électronique fondamental. Elle est ensuite excitée dans un état électronique pair (+) ou impair (-) de l'état électronique excité, puis est désexcitée dans l'état électronique fondamental. La règle de sélection de la transition utilisée impose le changement de parité entre l'état initial et final et conduit à peupler un état de parité bien définie dans l'état électronique fondamental. La deuxième étape consiste à laisser évoluer librement la molécule dans son état de parité. Si la molécule est passée par l'état électronique excité impair, une fois désexcitée, la probabilité de trouver la molécule dans l'état de parité

impair croît comme :  $P^- \approx \left( \frac{\Delta E_{PNC} t}{\hbar} \right)^2$  où  $\Delta E_{PNC} = \frac{|E_R - E_L|}{2}$  est la demi différence d'énergie entre les états de chiralité opposée dans l'état fondamental. La molécule oscille entre les états pairs et impairs avec une période  $\tau = \frac{h}{2\Delta E_{PNC}}$ . La troisième étape consiste à

sonder, en fonction du temps, l'évolution de la population de l'état de parité interdite en l'absence de violation de parité, ici l'état impair, par spectroscopie d'absorption en utilisant un laser accordé sur la transition entre l'état préparé et un état électronique pair.

## 2. Battement quantique et activité optique

Une deuxième proposition est faite par R.A. Harris en 1978 et consiste à mesurer l'effet de violation de la parité en observant la transformation de deux énantiomères l'un en l'autre par effet tunnel [Harris et Stodolski 1978]. La molécule est préparée dans un état  $|\Psi_L\rangle$  (ou  $|\Psi_R\rangle$ ) à l'instant  $t=0$ . Elle va alors osciller entre les deux états L et R de la molécule chirale en fonction du temps. Si on ne tient pas compte de l'effet de NCP, le pouvoir rotatoire associé (voir équation III.1) oscille périodiquement autour de la valeur moyenne  $\theta=0$ .

$$\theta(t) = \theta_{\max} \left( \cos^2 \left( \frac{\delta_{\text{inv}} t}{\hbar} \right) - \sin^2 \left( \frac{\delta_{\text{inv}} t}{\hbar} \right) \right) = \theta_{\max} \cos \left( \frac{2\delta_{\text{inv}} t}{\hbar} \right) \quad \text{III.1}$$

où  $\delta_{\text{inv}} = \langle \Psi_L | H_0 | \Psi_R \rangle$ ,  $H_0$  est l'hamiltonien moléculaire conservant la parité et  $\hbar$  est la constante de Planck réduite.

Si on tient compte de la non conservation de la parité, il apparaît dans l'hamiltonien deux termes diagonaux  $|\delta_{\text{PNC}}|$  et  $-|\delta_{\text{PNC}}|$  dans la base  $|\Psi_L\rangle$  et  $|\Psi_R\rangle$ . L'observation de la non conservation de la parité repose sur le fait que les deux fonctions propres  $|\Psi_1\rangle$  et  $|\Psi_2\rangle$  ne sont plus des combinaisons linéaires équivalentes de  $|\Psi_L\rangle$  et  $|\Psi_R\rangle$ . Les fonctions d'ondes s'expriment en fonction des états  $|\Psi_L\rangle$  et  $|\Psi_R\rangle$  par :

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= \cos\Phi |\Psi_L\rangle + \sin\Phi |\Psi_R\rangle \\ |\Psi_2\rangle &= -\sin\Phi |\Psi_L\rangle + \cos\Phi |\Psi_R\rangle \end{aligned} \quad \text{III.2}$$

avec  $\cot(2\Phi) = \frac{\delta_{\text{PNC}}}{\delta_{\text{inv}}}$  et  $E_1 - E_2 = 2(\delta_{\text{inv}}^2 + \delta_{\text{PNC}}^2)^{1/2}$ . Dans ces conditions, le système préparé initialement dans l'état  $|\Psi_L\rangle$  par exemple, ne se retrouvera jamais complètement dans l'état  $|\Psi_R\rangle$ . Le pouvoir rotatoire va donc osciller autour d'une valeur moyenne non nulle.

## 3. Spectroscopie RMN à ultra haute résolution

En 1986 A. L. Barra et J.B. Robert proposent de mesurer la différence entre les fréquences de transition des énantiomères d'une molécule chirale due à la NCP par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à ultra haute résolution [Barra et al. 1986]. La contribution de l'interaction faible électron-noyau qui viole la parité est à l'origine d'une contribution, à la constante magnétique d'écran des atomes ( $\sigma$ ), de signe opposé entre les énantiomères R et L :  $\sigma = \sigma_{\text{PC}} \pm \sigma_{\text{PNC}}$ . Ceci se traduit expérimentalement par un décalage spectral :  $\Delta\nu = \left( \frac{g}{\pi} \right) \sigma_{\text{PNC}} B_0$  qui dépend linéairement du champ magnétique  $B_0$  appliqué et où  $g$  est le rapport gyromagnétique. Le calcul de l'écart en fréquence pour les molécules favorables est de l'ordre de quelques mHz, ce qui pourrait être mesurable mais n'a toujours pas été mis en évidence.

## 4. Spectroscopie Mössbauer

Enfin, une expérience de spectroscopie Mössbauer a tenté de mettre en évidence la différence d'énergie entre deux énantiomères en phase cristalline due à la NCP [Lahamer et al. 2000]. La spectroscopie Mössbauer sonde des transitions nucléaires et permet d'observer des raies à une très haute résolution. La différence mesurée entre les deux énantiomères est de  $1,9 \times 10^{-10}$  eV. Cependant cette valeur est en contradiction avec les calculs théoriques qui prédisent un effet NCP de  $10^{-11}$  eV. Actuellement, cette contradiction n'a toujours pas été levée.

Nous pouvons également mentionner des expériences visant à mettre en évidence la NCP par des études de cristallisation [Keszthelyi 1994] et par solubilité [Shinitzky et al. 2002].

### D. Bilan de ces tentatives expérimentales

A ce jour, très peu d'expériences ont été réalisées pour tenter d'observer un effet de violation de parité dans les molécules. Les trois propositions présentées plus haut n'ont, à notre connaissance, pas été mises en œuvre expérimentalement et l'expérience réalisée en spectroscopie Mössbauer est sujette à caution et n'a pas été répétée. La meilleure sensibilité expérimentale a été obtenue par notre groupe du LPL en 2002 avec une expérience d'absorption saturée en cellule sur les deux énantiomères séparés mais cette sensibilité est limitée par des effets systématiques dus aux collisions. Cependant, cette expérience a permis de lancer une réflexion approfondie sur ce sujet et en particulier a donné lieu à de nombreux calculs théoriques de l'effet de NCP. Nous avons ainsi construit un nouveau projet expérimental présenté dans le prochain chapitre.



## Chapitre 2 Présentation du projet d'observation de la non conservation de la parité





A partir des résultats de l'expérience réalisée sur CHFClBr, nous avons tiré deux conclusions : il est nécessaire d'utiliser une molécule présentant un effet de NCP plus élevé que celui de CHFClBr. De plus, un nouveau dispositif expérimental, présentant une sensibilité meilleure que  $3 \times 10^{-14}$ , doit être conçu afin d'éviter que les effets collisionnels ne masquent l'effet de NCP.

En 2000, notre équipe a réalisé une expérience de franges de Ramsey à deux photons en jet supersonique sur la molécule SF<sub>6</sub>. Le principe de cette technique est présenté en paragraphe IV.A. La sensibilité atteinte lors de cette expérience est de  $3 \times 10^{-14}$  en valeur relative [Shelkovnikov et al. 2008]. A partir des résultats obtenus, de nouvelles perspectives permettent d'envisager une nouvelle expérience de NCP au LPL. En effet, le jet supersonique utilisé est un jet moléculaire basse pression (la pression dans l'enceinte où se produit la détente supersonique est de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  mbar) et une de ses particularités est qu'il n'y a pas de collision. Le principe du nouveau projet établi consiste à enregistrer alternativement le spectre des franges de Ramsey à deux photons en jet supersonique de l'énantiomère gauche puis du droit. Le choix de la molécule chirale candidate pour la mesure de l'effet NCP est alors contraint par plusieurs points qui sont notamment liés aux caractéristiques du dispositif expérimental du LPL. La molécule doit remplir plusieurs conditions qui sont les suivantes :

- présenter un effet important de NCP sur une transition intense et isolée ;
- posséder une bande d'absorption autour de 10  $\mu\text{m}$  qui est la longueur d'onde du laser CO<sub>2</sub> utilisé au LPL ;
- pouvoir être séparée en ses deux énantiomères avec une pureté énantiomérique élevée ;
- pouvoir être mise à l'état gazeux pour la mise en jet supersonique ;
- être synthétisée en quantité importante (à l'échelle de plusieurs grammes) car le jet supersonique utilisé consomme des molécules continûment ;
- ne pas être de trop grande taille, car la sensibilité de l'expérience sera en partie déterminée par la fonction de partition de la molécule ;
- avoir des noyaux possédant des moments quadrupolaires faibles, pour éviter une structure hyperfine trop étendue ;
- avoir des transitions à deux photons appropriées.

De plus, étant donné que la spectroscopie des molécules chirales est mal connue voire inconnue, il est nécessaire d'analyser le spectre à une résolution moins élevée que celle du spectromètre du LPL et en jet supersonique, afin de sélectionner la transition favorable à la mesure de NCP. Toutes ces conditions nécessitent des compétences diverses et c'est pour cela que dans le cadre de ce projet, le travail impliquant cinq groupes aux compétences complémentaires a été mis en œuvre. Le choix et la synthèse de la molécule candidate sont réalisés grâce à l'interaction entre les groupes spécialistes de **la chimie de synthèse chirale** et **des calculs de chimie quantique** incluant l'effet de NCP. La spectroscopie à haute résolution en jet supersonique est réalisée par deux autres groupes, l'un dans le domaine **micro-onde** et l'autre dans le domaine **infrarouge**. Enfin l'ensemble de ces travaux est mis à profit par l'équipe du LPL.

Dans ce chapitre je présente chacun des collaborateurs, leur spécificité ainsi que le travail déjà réalisé dans le cadre du projet NCP. Puis je décris le principe de l'expérience des franges de Ramsey en jet supersonique et les résultats obtenus sur SF<sub>6</sub>. Enfin je présente le nouveau projet expérimental de la mesure de l'effet de NCP.

## I. Présentation des groupes de la collaboration

L'équipe de **chimie théorique** est spécialisée dans la modélisation des molécules à partir de calculs de chimie quantique relativistes. Son rôle dans ce projet est de guider la recherche des molécules potentiellement candidates pour l'expérience de la mesure de la NCP du LPL. Ce travail est effectué par Trond Saue du laboratoire de Chimie et Physique Quantiques à Toulouse, Peter Schwerdfeger (Centre for Theoretical Chemistry and Physics, Massey University Albany à Auckland, Nouvelle Zélande) et par Radovan Bast du Centre for Theoretical and Computational Chemistry à Tromsø (Norvège) et il est réalisé en étroite collaboration avec le groupe de chimie de synthèse.

Le groupe de **chimie expérimentale** a pour rôle de synthétiser la molécule chirale candidate pour l'observation de la NCP et de séparer les deux énantiomères. Pour identifier et caractériser les molécules il est doté de plusieurs spectromètres leur permettant de réaliser la spectroscopie infrarouge, ultraviolet (UV), par diffraction aux rayons X et par résonance magnétique nucléaire (RMN). Par ailleurs, des outils d'analyses thermiques lui permettent de caractériser les propriétés thermodynamiques des molécules (températures de changement de phase,...) ainsi que les seuils de fragmentation en température. Les personnes en charge de cette partie du projet sont Laure Guy du laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon et Jeanne Crassous du laboratoire de Science Chimique de Rennes qui collabore avec l'équipe du LPL depuis une quinzaine d'années puisqu'elle avait synthétisé les échantillons de CHFCIBr.

Le groupe spécialisé dans la **spectroscopie micro-onde** des molécules en jet supersonique, est équipé d'un spectromètre micro-onde à transformée de Fourier (MWTF). Ce spectromètre permet de mesurer le spectre rotationnel des molécules dans l'état fondamental de vibration. Le dispositif expérimental ainsi que ses caractéristiques sont présentées en Annexe 3. Le rôle de cette équipe, dans le projet NCP, est de tester les molécules en jet synthétisées par les chimistes, de mesurer leur spectre micro-onde et de déterminer les constantes moléculaires rotationnelles. Ces données contribueront (avec celles du LPL et du LADIR, voir ci-dessous) à la simulation du spectre théorique des molécules et à la détermination des raies appropriées pour l'expérience du LPL. Dans le cadre de ce projet nous interagissons avec Thérèse Huet du Laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules à Lille (PhLAM) qui est en charge des expériences.

La finalité de l'équipe de **spectroscopie infrarouge** est de mesurer le spectre rovibrationnel à haute résolution en jet supersonique grâce à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Le dispositif expérimental est décrit dans l'Annexe 4. Comme pour le groupe de spectroscopie micro-onde, le rôle du groupe de spectroscopie infrarouge est de tester les molécules synthétisées en jet supersonique dans des conditions qui sont proches de celles du LPL. L'analyse du spectre enregistré permet de déterminer les paramètres moléculaires dans un niveau rovibrationnel donné. Ces études (avec celles du LPL et du PhLAM) contribueront également à la simulation du spectre théorique des molécules et à la détermination des raies appropriées pour l'expérience du LPL. Dans le cadre de ce projet nous interagissons avec Pierre Asselin et Pascale Soulard du Laboratoire de Dynamique Interaction et Réactivité (LADIR) à Paris qui sont en charge des expériences.

Après avoir présenté les différents acteurs de cette collaboration, je les nommerai comme il suit dans mon manuscrit : groupe de chimie de synthèse, de chimie théorique, du LADIR et du PhLAM.

## II. Les calculs de chimie quantique

Afin d'estimer numériquement l'effet de NCP, l'équipe de chimie théorique a mis au point un protocole de calcul permettant une étude systématique des molécules candidates [De Montigny et al. 2010]. Ces calculs de chimie quantique utilisent des Hamiltoniens relativistes et reposent essentiellement sur la méthode Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory en anglais). Les étapes du protocole de calcul sont les suivantes.

La première étape consiste à simuler le spectre infrarouge de la molécule étudiée. La structure moléculaire est d'abord optimisée. Une analyse rovibrationnelle permet ensuite d'obtenir une liste de fréquences vibrationnelles dans l'approximation harmonique. Les intensités correspondantes et les constantes rotationnelles sont également déterminées. Le spectre infrarouge de la molécule est alors simulé et les modes vibrationnels situés autour de 10  $\mu\text{m}$ , accessibles au laser  $\text{CO}_2$ , sont identifiés. La **Figure II.1** représente l'exemple du spectre simulé d'un complexe de rhénium chirale (complexe de rhénium noté **5** sur la **Figure III.4**) possédant une bande intense autour de  $1015\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 9,8\ \mu\text{m}$ ). Si une molécule présente les caractéristiques spectrales attendues, la courbe de potentiel est calculée le long du mode vibrationnel sélectionné et le problème vibrationnel est résolu. Ainsi l'anharmonicité est décrite par le modèle théorique. Pour cette étape, la DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP est utilisée.

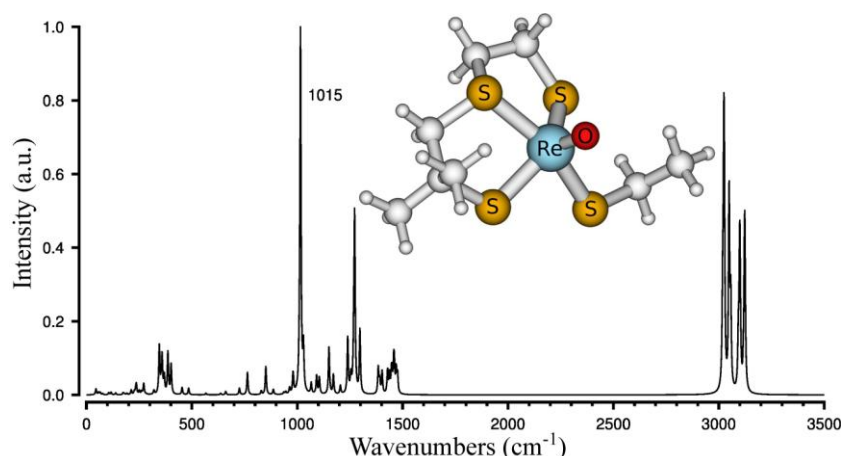


Figure II.1 Spectre infrarouge simulé du complexe de rhénium **5**.

La deuxième étape consiste à calculer la contribution de la NCP au spectre infrarouge. Pour cela, l'énergie due à la NCP est calculée le long du mode vibrationnel sélectionné et est ensuite intégrée sur les fonctions d'onde vibrationnelles de plus basse énergie afin d'obtenir le déplacement en énergie de ces niveaux ( $\Delta E_{\text{NCP}}$  dans l'équation II.6 du chapitre 1) et d'en déduire les différences de fréquence attendue dans le spectre infrarouge. Les calculs peuvent, à cette étape, être effectués au niveau de la DFT ou de la méthode HF. Le code DIRAC développé en partie par le groupe de chimie théorique est l'outil de calcul utilisé [Visscher et al. 2008].

### III. Revue des molécules considérées pour l'observation de la NCP

Le calcul de l'effet de NCP est très complexe et il n'y a, *a priori*, pas de règle générale permettant d'estimer sa valeur. Toutefois, du fait de la dépendance en  $Z^5$  de l'effet évoquée au paragraphe II.C du chapitre 1, il semble préférable de choisir des molécules contenant un ou plusieurs atomes lourds.

#### A. Les halogénométhanés

A la suite de l'expérience en cellule sur CHFClBr (voir chapitre 1), molécule pour laquelle la différence de fréquence  $\Delta\nu_{NCP}^{R-(-)/S-(+)}$  due à la NCP a été estimée à -2,4 mHz par le groupe de chimie théorique [Schwerdtfeger et al. 2005], la collaboration s'est tournée vers d'autres hétérohalogénométhanés (dérivés chiraux du méthane) contenant des atomes plus lourds. L'effet de NCP calculé par Peter Schwerdtfeger pour CHFClI, CHFBrI et CFCIBrI, est respectivement égal à -23,7 mHz, -50,8 mHz et +11,6 mHz [Schwerdtfeger et al. 2002]. La molécule CHFClI a été plus particulièrement retenue pour le projet, par notre collaboration, car elle remplit en partie, le cahier des charges établi. En effet, elle présente un effet de NCP d'un ordre de grandeur supérieur à CHFClBr et une pression de vapeur assez élevée pour envisager des expériences en jet supersonique. Les énantiomères de la molécule CHFClI ont donc été synthétisés et séparés par le groupe de chimie expérimentale (pureté énantiomérique de 63% et 20% pour (+) et (-)-CHFClI respectivement [Crassous et Hediger 2003; Jiang et al. 2005; Soulard et al. 2006]. De plus, des expériences de spectroscopie micro-onde et infrarouge en jet supersonique ont été menées au PhLAM et au LADIR [Cuisset et al. 2005; Soulard et al. 2006]. Toutefois, cette molécule n'a pas été retenue car elle ne présente pas de transition à deux photons favorable, l'effet de NCP est trop faible, elle n'est pas assez stable, enfin sa synthèse sous forme énantiopure est difficile à obtenir. Nous avons donc décidé de ne pas retenir la famille des halogénométhanés.

#### B. Les complexes de rhénium chiraux

Récemment, nos collaborateurs théoriciens ont calculé l'effet de NCP sur des complexes chiraux de sélénium, de tungstène, d'or, de mercure, d'iridium, d'osmium et de rhénium. Leurs résultats se sont avérés très encourageants dans la perspective d'une expérience d'observation de la NCP moléculaire. En particulier, les deux composés  $\text{Os}(\eta^5\text{-Cp})(=\text{CCl}_2)\text{Cl}(\text{PH}_3)$  (**1**) et  $\text{Re}(\eta^5\text{-Cp}^*)(=\text{O})(\text{CH}_3)\text{Cl}$  (**2**), représentés sur la **Figure III.1**, possèdent une bande vibrationnelle intense (élongation Os=C et Re=O respectivement) dans la région spectrale du laser à  $\text{CO}_2$  ainsi qu'un effet de NCP de l'ordre du Hz (voir **Tableau III-1**) [Schwerdtfeger et Bast 2004; De Montigny et al. 2010]. Afin de mesurer l'effet de NCP sur ces molécules, une sensibilité expérimentale de  $\sim 10^{-13}$  est nécessaire. Or ceci est parfaitement envisageable, comme nous verrons lors de la description du projet expérimental (voir paragraphe IV). De plus, les chimistes spécialistes de la synthèse sont capables de produire ce type de molécules en grande quantité et avec une pureté énantiomérique proche de 100%. Il faut cependant souligner que ces molécules sont en phase solide à température ambiante (contrairement aux halogénométhanés qui y sont liquides), ce qui constitue une difficulté pour la spectroscopie en phase gazeuse et notamment en jet.

Par ailleurs, le groupe de chimie de synthèse a observé que les composés **1** et **2**, représentés sur la **Figure III.1**, ont tendance à facilement se racémiser. Notre collaboration

s'est donc concentrée sur d'autres complexes de rhénium. Les différentes familles de composés étudiées sont décrites dans les paragraphes suivants.

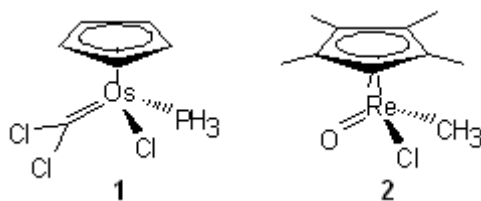


Figure III.1 Molécules organométallique à base d'osmium **1** et de rhénium **2**.

### 1. Complexes de rhénium à base de ligands hydrotris(1-pyrazolyl)borate (Tp)

Le premier type de molécules étudiées est la famille des complexes à base de ligands Tp. Nous avons représentés sur la **Figure III.2** deux exemples de complexes chiraux qui ont été synthétisés et séparés par l'équipe de chimie de synthèse [Lassen et al. 2006]. Les différents énantiomères ont été caractérisés par spectroscopie de dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD). Ceci a permis d'obtenir leur configuration absolue en comparant les données à des simulations théoriques [Lassen et al. 2006]. Ce travail a montré que ces complexes ont l'avantage de posséder une bande d'absorption intense autour de 10  $\mu\text{m}$ , d'être synthétisables à l'échelle de plusieurs grammes avec un excès énantiomérique de l'ordre de  $\sim 90\%$ , et d'être sublimes sans décomposition. Toutefois, leur taille élevée rend difficile le calcul de leur spectre rovibrationnel et de l'effet de NCP associé.

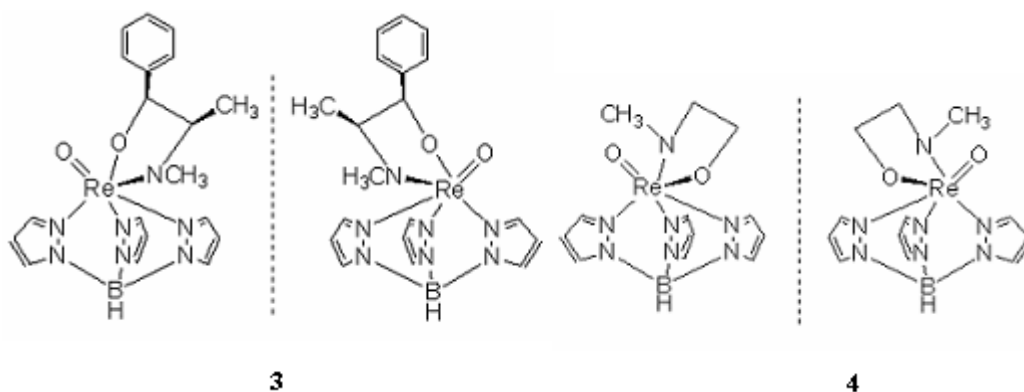


Figure III.2 Complexe d'oxorhénium chiral à base de ligand Tp.

Les groupes du PhLAM et du LADIR ont tenté d'enregistrer les spectres micro-onde et infrarouge en jet du complexe **3**. Leurs dispositifs expérimentaux sont présentés en Annexe 3 et 4. Les tests effectués au LADIR ont mis en évidence un inconvénient majeur de cette molécule. En effet, une température de sublimation supérieure à  $250^\circ\text{C}$  a été nécessaire pour obtenir un flux moléculaire suffisamment intense. Du fait de cette température de sublimation trop élevée, les molécules ont eu tendance à se recondenser après la détente supersonique sur les parois internes de l'enceinte à vide, notamment sur les miroirs. En conséquence, un spectre d'absorption infrarouge intense et élargi, correspondant à la phase solide du complexe **3**, a été observé (voir **Figure III.3**). Dans ces conditions, le spectre d'absorption de la molécule **3** en phase gazeuse, composé de bandes plus étroites et moins intenses, a été masqué par ce signal issu du dépôt solide recondensé sur les miroirs.

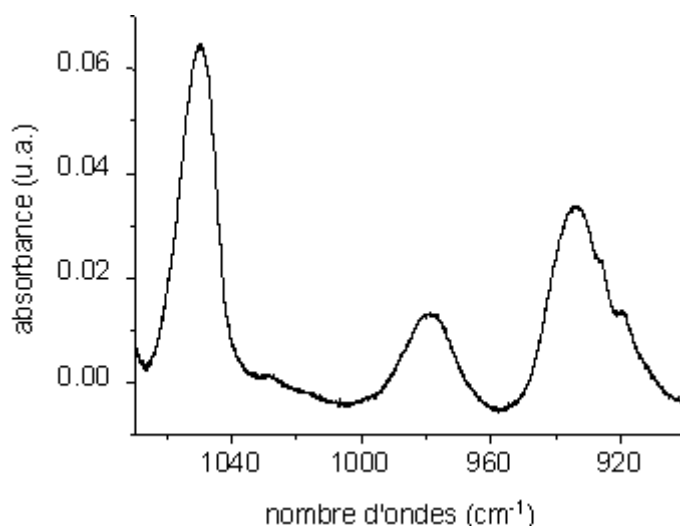


Figure III.3 Spectre IRTF de la phase solide de la molécule **3**, déposée sur les miroirs de détection.

## 2. Complexes de rhénium à base de ligands soufrés

La deuxième famille de molécules étudiées à base de ligands soufrés est caractérisée par une structure plus simple, ce qui rend possible le calcul de l'effet de NCP. Deux exemples de complexes chiraux, qui ont été synthétisés et séparés par l'équipe de chimie de synthèse [De Montigny et al. 2009; De Montigny et al. 2010], sont représentés sur la **Figure III.4**. Un large panel de composés similaires au composé **6**, portant à la place de l'atome d'iode, un groupement thioalkyle (**5**, par exemple), SPh-4-Br, SPh ou SePh, a pu être synthétisé et séparé. Les différents énantiomères ont été caractérisés par diffraction de rayons X, spectroscopie de dichroïsme circulaire, UV et spectroscopie de dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD). Des analyses thermogravimétriques (voir Annexe 6) ainsi que des tests de sublimation ont été effectués. Comme pour les complexes à ligands Tp, ces molécules possèdent une bande d'absorption intense à 10  $\mu\text{m}$  et sont synthétisables à l'échelle de plusieurs grammes sous forme énanti enrichie (pureté énantiomérique de l'ordre de 100%). Les tests de sublimation pour la plupart de ces composés ont mis en évidence une décomposition lente entre 150°C et 190°C. Seul le composé **5** et celui portant un groupement SPh-4-Br ont pu être sublimés sans dégradation.

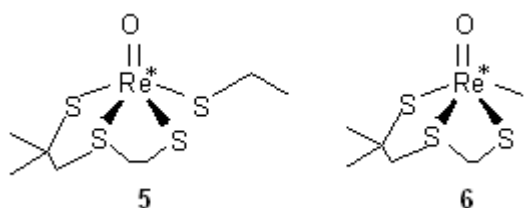


Figure III.4 Complexe d'oxorhénium chiral à base de ligand soufré.

L'avantage de ces composés, par rapport aux complexes à ligands Tp, est que leur taille est moins importante. Ceci permet d'estimer numériquement la différence  $\Delta\nu_{NCP}$  plus facilement, entre les fréquences rovibrationnelles des deux énantiomères, en appliquant le protocole décrit dans la partie II. Le **Tableau III-1** donne le résultat de ces calculs pour les composés représentés sur les **Figure III.1** et **Figure III.4** et pour des transitions rovibrationnelles autour de 10  $\mu\text{m}$  (1000  $\text{cm}^{-1}$ ) [De Montigny et al. 2010]. Pour comparaison,

les calculs ont été effectués au niveau de la théorie HF et au niveau de la DFT. Bien que la DFT soit supposée être la meilleure méthode, les études de calibration manquent et il faut rester prudent quant à l'évaluation de l'effet NCP. Si on tient compte des résultats obtenus au niveau de la DFT, l'effet de NCP est de l'ordre de 100 mHz pour les complexes à ligands soufrés. Une sensibilité expérimentale de  $\sim 10^{-14}$  serait donc nécessaire pour l'observer, ce qui est parfaitement envisageable avec le dispositif expérimental qui est en cours de construction au LPL (voir partie IV).

Tableau III-1 Calcul de l'effet NCP entre les niveaux rovibrationnels des deux énantiomères des molécules chirales présentées sur la Figure III.1 et Figure III.4 par la méthode Hartree-Fock (HF) et de la théorie fonctionnelle de la densité DFT B3LYP.

complexe	fréquence centrale de la transition (cm <sup>-1</sup> )	effet NCP			
		HF		DFT	
		(Hz)	(en valeur relative)	(Hz)	(en valeur relative)
<b>1</b>	884	-3,085	$1,2 \times 10^{-13}$	-1,152	$4,4 \times 10^{-14}$
<b>2</b>	1019	-2,077	$6,8 \times 10^{-14}$	-2,386	$7,8 \times 10^{-14}$
<b>5</b>	1012	-1,585	$5,2 \times 10^{-14}$	-0,102	$3,4 \times 10^{-15}$
<b>6</b>	1027	+0,157	$5,1 \times 10^{-14}$	+0,069	$2,2 \times 10^{-15}$

Les groupes du PhLAM et du LADIR ont tenté d'enregistrer les spectres micro-onde et infrarouge en jet du complexe **5**. Aucun signal infrarouge n'a pu être observé au LADIR. De plus, une soudaine décomposition des molécules a été observée à partir de 120°C par un changement de couleur puis de texture de l'échantillon (sous forme de poudre) avant un début de liquéfaction vers 140°C. Une mise en jet et un spectre micro-onde ont toutefois été obtenus au PhLAM. L'analyse du spectre enregistré a été réalisée et comparée au spectre théorique qui a été calculé à partir des constantes de rotation par l'équipe de chimie théorique. Cette analyse a révélée la signature spectrale de la liaison Re=O (structure hyperfine caractéristique) mais le spectre mesuré ne correspondait pas à la structure attendue pour le composé **5** (densité de raies trop faible). Il a été conclu que le spectre obtenu correspondait à celui d'un produit décomposé.

### 3. Les dérivés chiraux du méthyltrioxorhénium

Nous avons montré que les complexes d'oxorhénium considérés jusqu'à présent ne sont pas appropriés à des expériences en jet supersonique car ils se décomposent avant de se sublimer et leur volatilité ne permet pas d'obtenir des flux moléculaires suffisant pour des expériences de spectroscopie. Notre collaboration s'est donc orientée vers l'étude de molécules stables lors du chauffage et présentant une température de sublimation moins élevée (inférieure à 100°C à la différence des composés à ligands Tp). Ceci permettra d'éviter les problèmes rencontrés de décomposition et de recondensation. Par ailleurs, l'estimation numérique de l'effet de NCP montre que les molécules de taille peu élevée et présentant une dissymétrie importante autour du rhénium sont à privilégier. Nous pouvons le remarquer dans le **Tableau III-1** lorsque l'on compare l'effet attendu pour la molécule **2** et pour les composés **5** et **6**.

Dans ces conditions, les dérivés chiraux du méthyltrioxorhénium (MTO) (composé **7** de la **Figure III.5**) semblent être de bons candidats pour la mesure de la NCP. Le MTO présente la caractéristique d'être sublimable autour de 100°C et possède une bande



d'absorption intense autour de 10  $\mu\text{m}$ . La molécule **8** présentée sur la **Figure III.5** possède une chiralité isotopique et a été suggérée par M. Quack [Quack 1989] pour l'observation de la NCP. Cependant, l'effet attendu pour une telle chiralité isotopique est trop faible. En revanche, la molécule chirale dont les deux énantiomères (**9** et **10**) sont représentés sur la **Figure III.5** serait une candidate idéale. Les chimistes théoriciens ont d'ores et déjà calculé que l'effet de NCP serait de l'ordre de  $\sim 400$  mHz ( $1,3 \times 10^{-14}$ ) qui serait mesurable grâce au dispositif expérimental en cours de développement au LPL (voir partie IV).

Nos collaborateurs chimistes expérimentateurs et théoriciens tentent actuellement de déterminer des dérivés chiraux du MTO. En attendant la synthèse de molécules chirales telles que les composés **9** et **10**, les groupes du PhLAM, du LADIR et du LPL ont entamé des expériences de spectroscopie du MTO en cellule et en jet supersonique. Il s'agit en effet d'une molécule test achirale idéale, disponible commercialement, très proche des molécules chirales envisagées pour le test de NCP. Comme nous le verrons dans ce manuscrit, son étude nous a permis de tester et d'optimiser les dispositifs expérimentaux du PhLAM, du LADIR et du LPL, et d'obtenir une connaissance spectroscopique détaillée du MTO. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 5.

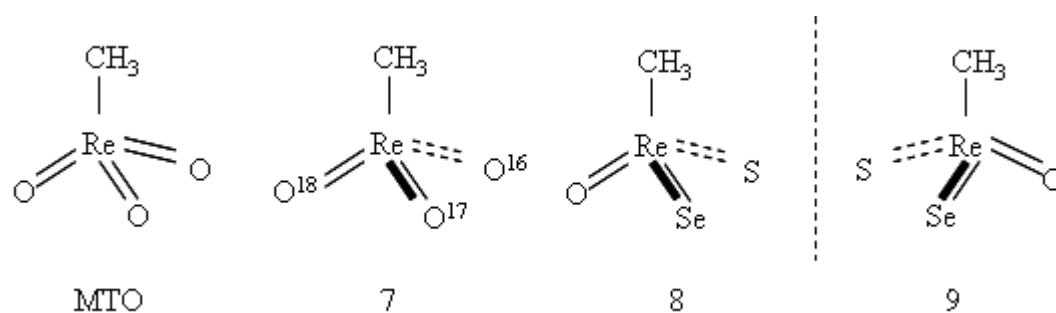


Figure III.5 Méthyltrioxorhénium (MTO) et molécules chirales dérivées du MTO.

## IV. Description du nouveau projet visant à mesurer la NCP dans les molécules chirales

La nouvelle expérience de NCP proposée est illustrée sur la **Figure IV.1**. Son principe consiste à enregistrer alternativement le spectre de la même transition rovibrationnelle de l'énantiomère gauche puis du droit avec un dispositif de spectroscopie de franges de Ramsey à deux photons en jet supersonique puis de mesurer la différence entre les fréquences des centres des raies des deux énantiomères.

Dans cette partie nous décrivons le principe de l'expérience des franges de Ramsey à deux photons, les résultats obtenus sur  $\text{SF}_6$  ainsi que le bilan des incertitudes. Enfin, nous présentons les caractéristiques de l'expérience de NCP et estimons la sensibilité attendue sur la mesure de la différence de fréquence rovibrationnelle entre les énantiomères d'une molécule chirale.

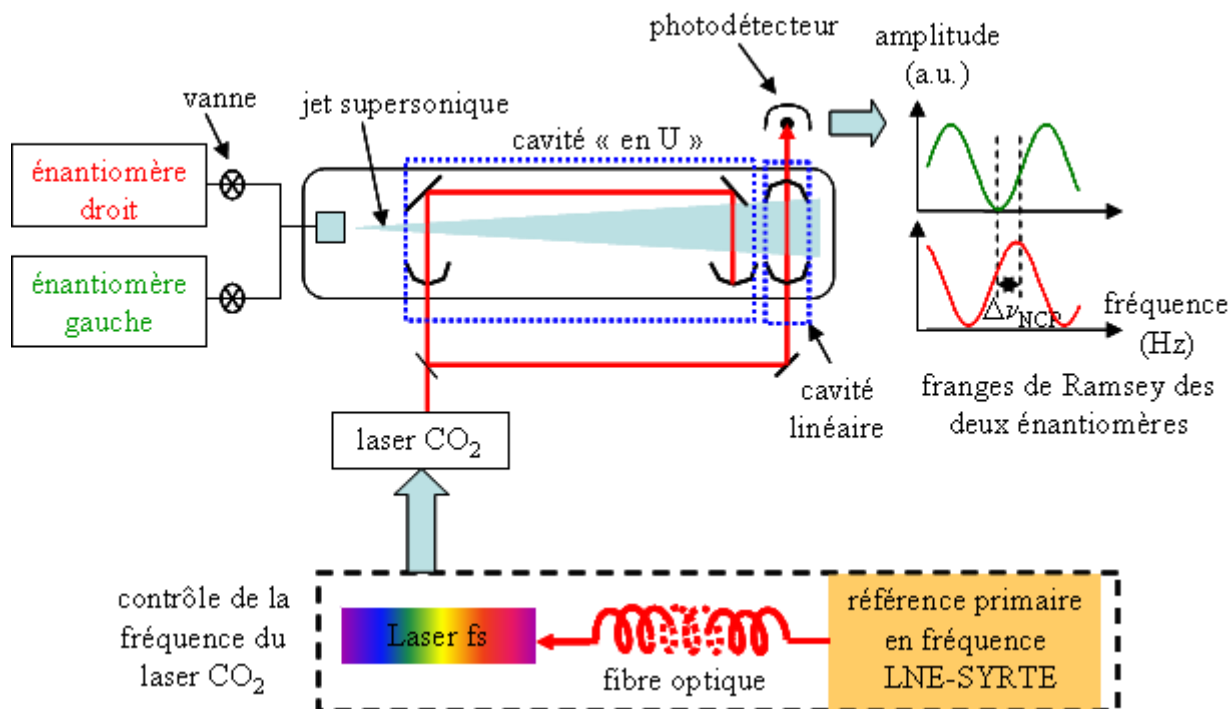


Figure IV.1 Principe de l'expérience de NCP du LPL et dispositif de contrôle de la fréquence du laser d'interrogation.

## A. Principe de l'expérience des franges de Ramsey à deux photons en jet supersonique

Depuis les années 90, notre équipe a développé une expérience de franges de Ramsey à deux photons en jet supersonique avec la molécule  $\text{SF}_6$ . Cette expérience a été le sujet de thèse de L. Constantin et de C. Grain [Constantin 2000; Grain 2004] et avait pour but de réaliser un étalon de fréquence autour de 30 THz. Ce dispositif a permis d'observer des raies moléculaires avec une résolution de l'ordre de quelques  $10^{-12}$  et de mesurer des fréquences d'absorption avec une incertitude de  $2 \times 10^{-14}$ . Ceci a ouvert la voie à des mesures de très haute sensibilité avec des molécules comme la mesure de la variation dans le temps du rapport de la masse de l'électron sur la masse du proton [Shelkovnikov et al. 2008] ou le projet actuel d'observation de la NCP.

### 1. Présentation du dispositif expérimental

L'expérience qui est représentée sur la **Figure IV.2** est basée sur le principe de l'interféromètre de Ramsey [Ramsey 1950]. Les molécules en jet supersonique interagissent successivement avec deux ondes lasers stationnaires accordées sur la fréquence de résonance d'une transition rovibrationnelle à deux photons [Baklanov et al. 1976; Bordé 1977]. La spectroscopie d'une transition à deux photons permet de s'affranchir de l'effet Doppler au premier ordre. Les probabilités d'excitation dans chacune des deux zones interfèrent et donnent lieu à des franges dans le profil d'absorption dont la période dépend du temps de transit entre les deux zones d'interaction. La période des franges est égale à  $P = V/2D$ , où  $V$  est la vitesse moyenne longitudinale des molécules du jet et  $D$  la distance entre les deux zones de l'interféromètre. Pour notre expérience, la distance entre zone est au maximum d'un mètre et la vitesse du jet varie entre 400 et 1000 m/s suivant les molécules utilisées, si bien que la période des franges est de l'ordre de 200 à 500 Hz.

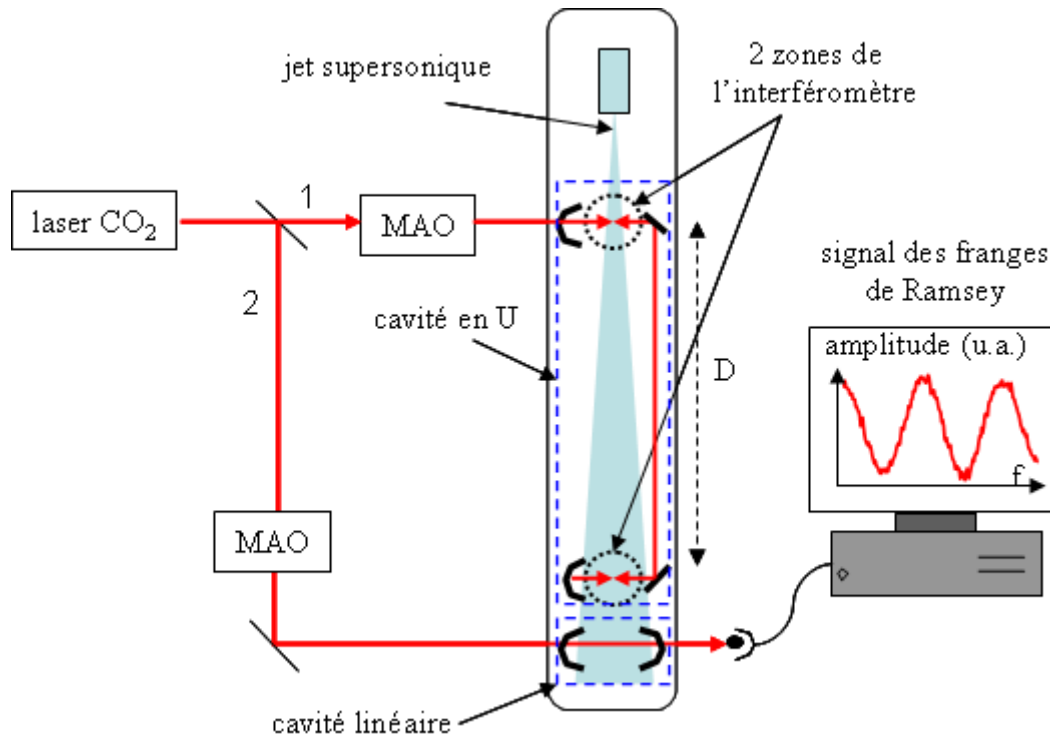


Figure IV.2 Schéma de l'expérience des franges de Ramsey à deux photons en jet supersonique. MAO : modulateur acousto-optique.

Nous présentons maintenant les caractéristiques des différents éléments qui constituent le dispositif expérimental optimisé sur la molécule  $\text{SF}_6$ . La **Figure IV.3** présente les niveaux d'énergie rovibrationnels de la molécule  $\text{SF}_6$  de la transition  $P(4)E$  de la bande  $2\nu_3$  sans tenir compte de la structure hyperfine. La transition à deux photons correspond à l'absorption de deux photons d'énergie  $h\nu = \hbar\omega_0$  avec  $\nu = 28\,412\,764\,347\,320,26 \pm 0,79$  Hz ( $2,8 \times 10^{-14}$  en valeur relative) [Shelkovnikov et al. 2008]. Le désaccord entre le centre de la transition à deux photons et le niveau relais est  $\Delta = 76$  MHz.

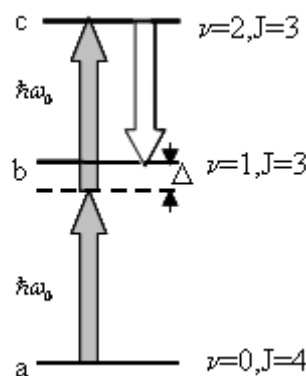


Figure IV.3 Transition à deux photons  $P(4)E$  de la bande  $2\nu_3$  de la molécule  $\text{SF}_6$  (flèches grises) et transition à un photon  $Q(3)E$  de la bande  $\nu_3-2\nu_3$  (flèche blanche).

Dans cette expérience, le laser d'interrogation est accordé sur la raie d'émission du laser  $P(16)$  du  $\text{CO}_2$  afin d'être proche de la résonance avec la raie  $P(4)E$  de la bande  $2\nu_3$  de la molécule  $\text{SF}_6$  et il est stabilisé en fréquence sur le laser de référence (voir chapitre 3). Le faisceau du laser d'interrogation est séparé en deux (voir **Figure IV.2**). Le faisceau noté 1 est envoyé vers l'interféromètre et le faisceau noté 2 permet de détecter l'état final des molécules.

Le faisceau 1 passe à travers un modulateur acousto-optique (MAO) de fréquence 80 MHz en double passage (160 MHz) afin d'être en résonance avec la raie à deux photons  $P(4)E$  de la bande  $2\nu_3$  de  $\text{SF}_6$ . Il interagit alors avec les molécules du jet supersonique au sein de l'interféromètre de Ramsey qui est constitué de deux ondes stationnaires perpendiculaires au jet. Dans notre expérience, les deux ondes stationnaires sont en fait formées à partir d'une seule grâce à une cavité Fabry Perot repliée dite « en U » (voir le grand cadre en pointillé de la **Figure IV.2** et **Figure IV.4**). Cette cavité permet d'obtenir une relation de phase nulle entre les deux zones de l'interféromètre, ce qui garantit que le centre de la raie est à résonance avec le laser. Elle est représentée sur la **Figure IV.4**. Elle est constituée de deux miroirs concaves  $M_1$  et  $M_4$  et de deux miroirs plans  $M_2$  et  $M_3$  qui sont à  $45^\circ$  de l'axe du jet et permettent de replier la cavité et de créer les deux ondes stationnaires. La puissance nécessaire pour effectuer une impulsion  $\pi/2$  dans une transition à deux photons est de l'ordre de la dizaine de mW. Nous avons donc choisi une cavité de haute finesse (300) pour pouvoir saturer la transition à deux photons. Par ailleurs, la cavité « en U » est asservie en fréquence sur le laser d'interrogation afin de rester à résonance avec ce dernier. Le principe de l'asservissement est le même que celui utilisé pour la cavité de référence (voir chapitre 3).

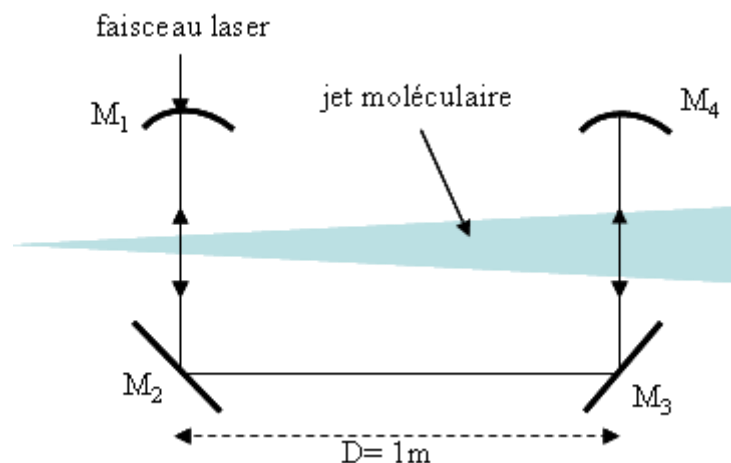


Figure IV.4 Schéma de la cavité «en U ».

Le faisceau 2 passe à travers un modulateur acousto-optique (MAO) de fréquence 40 MHz en double passage (80 MHz) pour être en résonance avec la transition  $Q(3)E$  de la bande  $\nu_3-2\nu_3$ . Il permet de transférer les molécules du niveau supérieur vers le niveau relais de la transition à deux photons, par émission stimulée. Une cavité Fabry Perot linéaire, placée après la cavité « en U », permet de réaliser cette interaction et d'augmenter le rapport signal sur bruit de détection des franges (voir **Figure IV.2** petit cadre en pointillé) [Grain et al. 2002]. De plus, comme cette émission stimulée correspond à un processus à un photon sensible à une seule classe de vitesse transverse, le faisceau 2 est modulé en fréquence afin de créer plusieurs bandes latérales qui interagissent chacune avec une classe de vitesse différente. Cela permet d'augmenter le nombre de molécules interrogées. En pratique, l'indice de modulation (rapport entre la profondeur de modulation et la fréquence de modulation) choisi est élevé pour générer un grand nombre de bandes latérales, de part et d'autre de la porteuse, qui sont

distantes de celle-ci d'une valeur égale à la fréquence de modulation. Le faisceau laser est modulé grâce à un MAO monté en double passage avec une profondeur de modulation de 600 kHz et une fréquence de 80 kHz. L'indice de modulation est donc de 7,5.

Lors de l'enregistrement des franges, la fréquence du laser d'interrogation est balayée via la céramique piezo-électrique (PZT) du laser et par l'intermédiaire de la boucle à verrouillage de phase (voir chapitre 3). Avant mon arrivée en thèse, la fréquence absolue de la raie  $P(4)E$  a été estimée grâce à la chaîne de mesure de fréquence composé du laser femtoseconde, de la fibre optique et de l'étalon primaire de l'observatoire de Paris [Shelkovnikov et al. 2008] (voir chapitre 3).

## 2. Forme de raie pour les franges de Ramsey à deux photons

Dans l'interféromètre à franges de Ramsey, on observe la puissance absorbée dans le champ laser en transmission de la cavité « en U » ou bien la population du niveau supérieur de la transition à deux photons en transmission de la cavité linéaire. L'équation IV.1 représente ce signal des franges de Ramsey à deux photons pour une molécule de vitesse  $v_x$  selon l'axe du jet [Constantin 2000] :

$$S(\omega, v_x) \propto \frac{v_x^3}{V^3 \Delta v_x \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{v_x - V}{\Delta v_x}\right)^2\right] \Omega_{\text{eff}}^2 \exp\left[-w_0^2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{v_x}\right)^2\right] \left[1 + \cos\left(\frac{\omega - \omega_0}{v_x} 2D\right)\right] \quad \text{IV.1}$$

$\Delta v_x$  est la dispersion en vitesse,  $\Omega_{\text{eff}} = \frac{2\Omega_{ab}\Omega_{bc}}{\Delta}$  est la pulsation de Rabi effective des molécules pour une transition à deux photons (voir **Figure IV.3**) [Durand 1997; Constantin 2000],  $\omega - \omega_0$  est le désaccord entre la fréquence du laser ( $\omega$ ) et la fréquence de la raie à deux photons ( $\omega_0$ ).

Nous pouvons identifier trois facteurs dans l'équation IV.1. Le facteur  $G_1 = \frac{v_x^3}{V^3 \Delta v_x \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{v_x - V}{\Delta v_x}\right)^2\right]$  correspond à la distribution en vitesse longitudinale du jet qu'il faut intégrer selon toutes les classes de vitesse. Le facteur  $G_2 = \exp\left[-w_0^2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{v_x}\right)^2\right]$  est lié à la probabilité d'absorption pour la transition à deux photons et le facteur  $G_3 = 1 + \cos\left(\frac{\omega - \omega_0}{v_x} 2D\right)$  correspond au signal interférométrique des franges de Ramsey.

Après intégration sur la distribution de vitesse longitudinale  $v_x$ , on obtient le signal [Constantin 2000]:

$$I(\omega) \propto \Omega_{\text{eff}}^2 \left[1 + \cos\left(\frac{\omega - \omega_0}{P}\right) \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{2PV/\Delta v_x}\right)^2\right]\right] \exp\left[-w_0^2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{V}\right)^2\right] \quad \text{IV.2}$$

où  $P = V/2D$  est la période des franges [Grain 2004].

En pratique, le contraste des franges est réduit par la distribution des vitesses transverses et on ajoute un facteur C devant le cosinus.

Il faut également tenir compte de la structure hyperfine de la transition due aux atomes de fluor. Le signal obtenu correspond donc à la superposition de plusieurs systèmes de franges associés à chaque composante hyperfine. Cette superposition induit également une réduction du contraste des franges.

Pour détecter les franges de Ramsey nous utilisons la technique de modulation de fréquence afin de réduire le bruit de détection. Le signal enregistré qui est démodulé par une détection synchrone, correspond à la dérivée première du signal donné par l'équation IV.2.

### 3. Incertitude sur la mesure de la frange centrale

Nous présentons ici le bilan des incertitudes sur la mesure de la fréquence de la raie à deux photons  $2\nu_3 P(4)E$  de la molécule  $SF_6$  [Shelkovnikov et al. 2008].

#### a) Chaîne de mesure de fréquence

Afin d'obtenir une excellente calibration de notre mesure de fréquences, une chaîne de mesure de fréquence utilisant un laser femtoseconde a été développée par l'équipe du LPL [Amy-Klein et al. 2004; Amy-Klein et al. 2005]. Cette chaîne de mesure utilise comme référence de fréquence un signal généré au LNE-SYRTE<sup>2</sup> à partir d'une combinaison d'étalons primaires et mesuré par rapport à la fontaine à césium [Chambon et al. 2005; Vian C. et al. 2005]. Ce signal est transmis par fibre optique du LNE-SYRTE au LPL grâce à un lien optique de 43 km, dont le bruit de phase peut être corrigé [Amy-Klein et al. 2004; Daussy et al. 2005]. Les caractéristiques principales de l'ensemble de ce dispositif sont décrites dans le chapitre 3. Les performances de mesure de fréquence sont excellentes et permettent d'obtenir une exactitude de l'échelle en fréquence des spectres meilleure que 0,1 Hz pour des temps de mesure entre 1 et 100 s.

#### b) Enregistrement des franges

Chaque enregistrement des franges de Ramsey correspond à la superposition de 10 spectres successifs, réalisées en alternant le balayage en fréquence du laser dans un sens et dans l'autre. Cette procédure permet de limiter les effets d'une éventuelle dérive en fréquence du laser. Le temps de mesure est de 0,1 s par point pour un spectre individuel et de 1s par point pour un enregistrement de 5 aller-retours. Pour un ensemble d'enregistrements réalisés pendant une période de quelques heures, et avec un rapport signal sur bruit de  $\sim 30$ , l'écart-type des mesures de la fréquence de la frange centrale est de l'ordre de 0,3 Hz. Pendant une période de deux ans, avant mon arrivée en thèse, l'équipe a réalisé un ensemble de 487 mesures de la fréquence de la raie à deux photons et a obtenu le résultat suivant :  $\nu(SF_6, P(4)E) = 28\,412\,764\,347\,320,26 \pm 0.79$  Hz où l'incertitude correspond à l'écart type.

---

<sup>2</sup> Laboratoire Nationale de métrologie et d'Essais - Système de Références Temps-Espace à l'observatoire de Paris

### c) Effets systématiques

Les mesures de fréquence sont affectées par plusieurs effets systématiques qui peuvent déplacer le centre de raie et dont je vais maintenant présenter un bilan [Amy-Klein et al. 1999; Constantin 2000; Shelkovnikov et al. 2008].

Pour une transition à deux photons, le décalage sur la position du centre de la raie induit par l'effet de recul est négligeable. Il a été estimé à  $\frac{\hbar}{2M} \left( \frac{1}{4\pi w_0^2} \right) \sim 10^{-5}$  Hz, où M est la masse de la molécule et  $w_0$  le rayon au col du faisceau laser [Constantin 2000].

La présence d'un champ magnétique induit un déplacement des fréquences de transition par effet Zeeman. Cet effet Zeeman a été mesuré sur quelques raies rovibrationnelles de la molécule OsO<sub>4</sub> et est de l'ordre de 100 Hz/10<sup>-4</sup> T [Amy-Klein et al. 1999]. Pour réduire cet effet, l'interféromètre est entouré d'un blindage magnétique en  $\mu$ -métal, qui atténue le champ magnétique terrestre d'au moins un facteur 1000. Nous estimons donc que le déplacement de la fréquence centrale des franges dû à l'effet Zeeman est inférieur à 0,1 Hz, avec une incertitude du même ordre de grandeur.

L'effet de la pression sur le déplacement de la fréquence centrale peut être estimé à partir de mesures réalisées en cellule. Pour la molécule OsO<sub>4</sub>, le déplacement par pression est de l'ordre de quelques Hz pour une pression de 10<sup>-4</sup> mbar [Acef 1997]. Dans le cas d'une expérience en jet supersonique, la pression résiduelle dans la chambre d'interrogation est de l'ordre de 5×10<sup>-7</sup> mbar. Nous estimons donc que le déplacement par pression est inférieur à 0,01 Hz, avec une incertitude du même ordre de grandeur.

L'interaction entre le champ laser et les molécules provoque un déplacement des niveaux d'énergie, appelé déplacement lumineux. Cela induit un déplacement des fréquences d'absorption, proportionnel à la puissance laser. Bien qu'une assez forte puissance soit utilisée pour exciter la transition à deux photons, l'effet de déplacement lumineux est assez faible dans l'expérience de franges de Ramsey sur la molécule SF<sub>6</sub>, et ceci pour deux raisons. Premièrement, les deux transitions à un photon impliquées dans la transition à deux photons ont des moments de transition comparables, si bien que les déplacements lumineux sont quasiment identiques pour les deux niveaux de la transition à deux photons. De plus, dans une configuration de spectroscopie de franges de Ramsey, l'interaction avec les champs lasers n'a lieu que durant le temps de transit dans les faisceaux qui est largement inférieur au temps de transit entre les deux zones. Le déplacement lumineux est donc réduit d'un facteur  $w_0/D$  où  $w_0$  est le rayon au col du faisceau laser et D la distance entre les deux zones de l'interféromètre. Le déplacement lumineux a été mesuré par notre équipe et vaut  $+0,75 \pm 0,5$  Hz pour une puissance laser correspondant à une impulsion  $\pi/2$  dans la cavité « en U » (~12 mW) [Shelkovnikov et al. 2004]. Autour de cette puissance laser, la sensibilité aux variations de puissance est de seulement 0,06 Hz/mW. Comme nous contrôlons la puissance laser à 5% près, nous estimons donc que les variations de déplacement lumineux sont inférieures à 0,1 Hz.

Finalement, l'effet systématique le plus important est lié aux effets combinés de l'effet Doppler du second ordre et de la structure hyperfine de la transition. L'effet Doppler du second ordre (EDSO) induit un déplacement de fréquence  $\delta\nu_{\text{EDSO}} = -\frac{V^2}{2c^2}\nu$  où V est la vitesse

la plus probable des molécules du jet, c est la vitesse de la lumière et  $\nu$  est la fréquence de la transition à deux photons. Dans le cas de SF<sub>6</sub>, dont la vitesse en jet est de 400 m/s, et pour une interzone de un mètre, l'EDSO est égal à -26 Hz. Par ailleurs, du fait de la structure hyperfine de la transition, plusieurs systèmes de franges associées aux diverses transitions se

superposent. Cela induit un déplacement de la frange centrale de la composante hyperfine étudiée. Ce déplacement dépend de la période des franges et donc de la vitesse du jet. Ces deux effets systématiques varient donc lorsque la vitesse du jet varie et cette variation est linéaire en première approximation pour de petites variations.

Les variations de la vitesse du jet sont essentiellement induites par les fluctuations de la température de la salle d'expérience, de l'ordre de quelques kelvins. La pression amont est suffisamment bien contrôlée pour que son effet, sur la vitesse du jet, soit négligeable. Afin de minimiser cet effet systématique, une étude des variations de la fréquence mesurée en fonction de la vitesse du jet a été entreprise, en tenant compte des erreurs expérimentales sur les mesures de fréquence et de période. Avec cette analyse, les variations de fréquence corrélées aux variations de vitesse du jet peuvent être en partie réduites. Finalement, l'effet des fluctuations de la température sur l'incertitude de la mesure de la fréquence de la transition, a été estimé inférieur à 0,5 Hz. Cette estimation inclut l'effet du rayonnement du corps noir dû aux parois de l'enceinte à vide, qui n'a jamais été estimé pour une molécule comme SF<sub>6</sub>.

Par ailleurs, les caractéristiques spectrales du laser sondant la transition peuvent affecter la mesure. A partir du signal d'erreur du laser d'interrogation et du battement avec un deuxième laser, nous avons estimé que cet effet induisait une incertitude sur la mesure inférieure à 0,3 Hz.

Enfin, notre groupe a estimé que l'incertitude due au modèle simplifié d'ajustement numérique des franges était de l'ordre de 0,1 Hz.

#### d) Bilan des incertitudes

Le tableau III-1 présente le bilan des incertitudes des mesures du centre de la raie  $P(4)E$  de SF<sub>6</sub>. L'incertitude totale a été estimée à 0,6 Hz, ( $2,2 \times 10^{-14}$  en valeur relative) et est dominée par les effets de variation en température de la salle d'expérience.

Depuis décembre 2008, nous avons mis en place une climatisation qui permet de réguler la température à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Grâce à cela, nous estimons qu'il est possible de réduire l'incertitude sur la fréquence centrale des franges à  $\sim 10^{-14}$ .

Tableau IV-1 Bilan des incertitudes sur la fréquence centrale des franges de Ramsey.

effets	ordre de grandeur	incertitude
effet Zeeman	ordre de grandeur 100 Hz/10 <sup>-4</sup> T champ magnétique atténué à 0,1% par le $\mu$ - métal	< 0,1 Hz
déplacement dû aux collisions	de l'ordre de $\sim 1\text{Hz}/10^{-4}$ mbar pression résiduelle $5 \times 10^{-7}$ mbar	< 0,01 Hz
déplacement lumineux	0,06 Hz/mW pour une puissance correspondant à une impulsion $\pi/2$	< 0,1 Hz
effet des variations de température sur la vitesse du jet	variation de la température de la pièce < 3 K EDSO= - 26 Hz Structure hyperfine de la transition Rayonnement du corps noir	< 0,5 Hz
bruit de fréquence du laser		< 0,3 Hz
modèle d'ajustement	estimation numérique	< 0,1 Hz
chaîne de mesure		< 0,1 Hz
<b>bilan des incertitudes</b>		<b>0,6 Hz</b>



## B. Caractéristiques de l'expérience de NCP

La nouvelle expérience de NCP (voir **Figure IV.1**) sera réalisée en adaptant le dispositif de spectroscopie de franges de Ramsey à deux photons à un jet supersonique alterné de molécules à l'état solide à température ambiante. Nous allons présenter les avantages et les difficultés de ce nouveau dispositif.

La technique du jet supersonique est caractérisée par un refroidissement des molécules si bien que les collisions sont négligeables dans le jet. De plus, la pression résiduelle dans la chambre d'interaction est réduite de quatre à cinq ordres de grandeur par rapport à une expérience en cellule. De ce fait, la mesure de la position en fréquence de la raie sondée ne sera pas limitée par les effets de déplacement par collisions, au contraire de l'expérience en cellule réalisée sur CHFCIBr.

De plus, un jet supersonique présente l'avantage d'un refroidissement rotationnel important des molécules pouvant atteindre quelques kelvins. Ainsi, les molécules sont distribuées dans un nombre réduit de niveaux rotationnels et la population de chaque niveau rotationnel de basse énergie sera donc augmentée. Le signal spectroscopique, qui est proportionnel à la population du niveau sondé, sera donc amplifié par rapport à une expérience en jet effusif ou en cellule.

Par ailleurs, nous voulons utiliser un seul dispositif expérimental pour la spectroscopie des deux énantiomères en alternant la détente des deux énantiomères droit et gauche. Dans cette configuration, les conditions expérimentales seront identiques pour les deux énantiomères : même buse, même écorceur, donc même orientation, même divergence des jets des énantiomères. De même, l'interaction des molécules avec les deux zones de champs laser de l'interféromètre sera identique. De ce fait, une partie importante des effets systématiques qui peuvent affecter la mesure du centre de raie seront identiques pour les deux énantiomères et s'annuleront lors du test de violation de parité, qui correspond à la mesure de la différence des centres de raie des deux énantiomères. Cette compensation des effets systématiques sera a priori plus élevée que pour l'expérience en cellule sur CHFCIBr.

Cependant, dans une expérience alternée, le contrôle de la fréquence laser devient beaucoup plus crucial : la fréquence laser ne doit pas varier lors de l'alternance entre les jets des deux énantiomères. Or le changement d'énantiomère implique la manipulation de vannes et de pompes à vide, qui sont bruyantes et difficilement compatibles avec le maintien de l'asservissement en fréquence des lasers. De plus, cette alternance nécessite une durée de quelques minutes au minimum. Or, même asservie, la fréquence du laser CO<sub>2</sub> peut dériver de quelques 10<sup>-14</sup> par minute. Cependant, nous rappelons que notre groupe a fortement amélioré le contrôle de la fréquence absolue du laser d'interrogation, depuis l'expérience sur CHFCIBr. Dans le cadre de l'expérience de NCP, nous disposons d'une reproductibilité de la fréquence du laser CO<sub>2</sub> de l'ordre de quelques 10<sup>-15</sup> sur 100 s et de ~10<sup>-16</sup> sur la journée, limitée par la stabilité de la référence de fréquence du SYRTE. Ceci permettra de mesurer les fréquences des deux énantiomères, dans des conditions d'enregistrement flexibles, et réduira les dérives temporelles de la calibration en fréquence, sources d'effets systématiques.

Nous avons montré que les molécules en cours de synthèse sont à l'état solide à température ambiante. Il faut donc concevoir un jet supersonique alimenté alternativement par l'un et l'autre des deux énantiomères à partir de molécules à l'état solide. Nous avons choisi de sublimer les molécules par simple chauffage. Le principe de la mise en jet des molécules repose sur leur mise en phase vapeur par ensemencement dans un gaz porteur (voir chapitre 4). Il s'agit d'un point clé de cette expérience, car nous devons produire un jet le plus intense possible et dont le flux soit stable au cours du temps. Il faut noter que le temps de mise en jet des molécules par chauffage sera relativement long. De ce fait, le temps requis pour la mise en jet alternée pourrait poser un problème face au temps caractéristique de dérive en

fréquence du système laser. Mais étant donné que la fréquence absolue du laser d'interrogation est contrôlée grâce au lien optique entre le SYRTE et le LPL, ceci ne sera pas une limite.

Enfin nous avons montré que l'expérience des franges de Ramsey en jet supersonique sur SF<sub>6</sub> a permis d'atteindre une sensibilité de  $2,2 \times 10^{-14}$  sur la position du centre de raie [Shelkovnikov et al. 2008]. La sensibilité de la mesure dépend du rapport signal sur bruit (de l'ordre de 20 pour l'expérience sur SF<sub>6</sub>) et des erreurs statistiques et systématiques. Nous projetons d'obtenir le même rapport signal sur bruit sur les franges de Ramsey des énantiomères, même s'il s'agit d'un véritable défi expérimental. Les erreurs statistiques pourront être réduites en accumulant longtemps. Nous avons vu que la mesure de la différence du centre de raie des deux énantiomères et le contrôle de tous les paramètres expérimentaux permettra de compenser fortement les effets systématiques. Nous estimons donc pouvoir atteindre une sensibilité de l'ordre de  $10^{-15}$  (0,03 Hz) sur la mesure de l'effet de NCP, ce qui est du même ordre de grandeur ou inférieur à l'effet NCP que celui calculé pour les complexes organométalliques présentés au début de ce chapitre.



## Chapitre 3 Description du spectromètre



Dans ce chapitre nous décrivons les deux parties essentielles qui constituent le spectromètre à ultra haute résolution sur lequel nous nous sommes appuyés pour ce travail de thèse : **le système laser et le jet supersonique**. Ce dispositif a été développé par notre équipe avant mon arrivée en thèse et a fait l'objet de deux thèses [Constantin 2000; Grain 2004] auxquelles le lecteur pourra se référer pour plus de détails.

## I. Le système Laser

Dans cette partie nous décrivons le système laser qui a été utilisé pour les expériences de spectroscopie des molécules décrites dans ce manuscrit. Nous présentons les caractéristiques techniques et spectrales des lasers CO<sub>2</sub> utilisés au LPL. Nous disposons de deux lasers. L'un est appelé **laser d'interrogation** et constitue la source utilisée pour interroger les molécules. Le deuxième est appelé **laser de référence**. Il est asservi en fréquence sur une raie moléculaire et permet de contrôler la fréquence du laser d'interrogation. Nous présentons donc le principe de stabilisation en fréquence du laser de référence et le système permettant d'asservir le laser d'interrogation sur le laser de référence. Par ailleurs notre équipe a développé depuis plusieurs années un système permettant de mesurer et de contrôler de manière absolue la fréquence du laser CO<sub>2</sub> sur un étalon primaire de fréquence. Nous présentons donc le principe de cette expérience ainsi que les performances qui ont été obtenues.

### A. Caractéristiques techniques des lasers CO<sub>2</sub> utilisés

Les deux lasers CO<sub>2</sub> utilisés sont semi-scellés et peuvent fonctionner avec différents isotopes du CO<sub>2</sub>. Ils émettent sur une plage de ~100 MHz autour de chacune des raies d'émission laser rovibrationnelle du CO<sub>2</sub>. Ces raies couvrent un domaine situé entre 9 µm et 11 µm et sont distantes typiquement de 30 à 50 GHz. Le milieu amplificateur est constitué d'un mélange de CO<sub>2</sub>(17%), de N<sub>2</sub>(12%), d'He(66%) et de Xe(4,5%). La pression de fonctionnement est comprise entre 7 et 12 Torr. Le laser délivre une puissance comprise entre 700 mW et 2 W suivant la raie sur laquelle il est accordé et suivant la pression du mélange gazeux. L'inversion de population des molécules de CO<sub>2</sub> est obtenue suite à une double décharge haute tension continue de 7,5 kV et 15 mA.

La cavité optique du laser, longue de 1,2 m, est formée par un réseau de diffraction doré et un miroir de sortie concave en ZnSe de coefficient de réflexion 92%. Le choix de la raie d'émission du laser est réalisé en pivotant le réseau autour de son centre à l'aide d'un réglage micrométrique. Afin de pouvoir changer la longueur de la cavité, le miroir de sortie est monté sur une céramique piézo-électrique (PZT) constituée d'une partie à réponse rapide et d'une autre à réponse lente. Un diaphragme d'ouverture 6 mm assure l'oscillation de la cavité sur un mode. L'orientation du réseau impose une polarisation rectiligne verticale du rayonnement émis. La courbure de la face externe du miroir est également optimisée pour réduire la divergence du faisceau en sortie. A une longueur d'onde de 10,6 µm, le rayon au col du faisceau mesure 3,24 mm et est situé à 12 cm du miroir de sortie, à l'extérieur de la cavité.

Le laser a été conçu pour être le plus stable possible avec une structure massive de 400 kg en invar dont le coefficient de dilatation linéique est de seulement 10<sup>-7</sup>/°C autour de 25°C. L'alimentation en tension de la décharge est régulée à 10<sup>-6</sup> près. De plus l'ensemble de ce dispositif est isolé acoustiquement par un caisson d'isolation phonique. Les parois de ce caisson sont revêtues de couches alternées de mousse en polyuréthane et de plomb. Cette isolation acoustique permet de réduire considérablement le bruit de fréquence.

Ces lasers ont une très bonne stabilité passive : leur largeur de raie est de l'ordre du kHz sur une seconde et la dérive de fréquence est limitée à quelques centaines de Hz/min. Cependant ces propriétés spectrales ne sont pas suffisamment bonnes pour des expériences à ultra haute résolution. Afin d'améliorer les propriétés spectrales des lasers CO<sub>2</sub>, notre équipe a développé depuis une quinzaine d'années un dispositif permettant de stabiliser la fréquence du laser CO<sub>2</sub> au niveau de 0,1 Hz [Bernard et al. 1997], que nous détaillons dans le paragraphe suivant.

## B. Stabilisation en fréquence du laser de référence sur une transition moléculaire

D'une manière générale, l'asservissement en fréquence d'un oscillateur est réalisé en comparant en permanence sa fréquence avec un signal de référence très stable. Ce dernier peut être de nature variée : pic de transmission d'une cavité Fabry Péro, signal d'absorption ou d'émission d'une transition atomique ou moléculaire. Le choix de la référence a porté sur une raie d'absorption rovibrationnelle d'une molécule qui est en coïncidence avec la raie du laser CO<sub>2</sub> utilisée. Lors des différentes expériences que nous avons réalisées au cours de cette thèse, nous avons choisi comme référence soit la transition à deux photons  $R(67)$  de la bande  $2\nu_3$  de la molécule de SF<sub>6</sub> soit les transitions à un photon de la molécule OsO<sub>4</sub>, recommandées par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) [Quinn 1999].

Le principe de stabilisation du laser de référence est représenté sur la **Figure I.1**. Ce dispositif de stabilisation du laser CO<sub>2</sub> a été développé par le groupe avant mon arrivée [Bernard 1997; Bernard et al. 1997], aussi je présenterai ici les caractéristiques en lien avec les expériences de spectroscopie que j'ai réalisées durant ma thèse.

### 1. Principe de stabilisation en fréquence du laser CO<sub>2</sub> de référence

L'asservissement en fréquence utilise comme référence de fréquence un signal d'absorption moléculaire détecté en transmission d'une cavité Fabry Péro (CFP). L'utilisation d'une CFP permet d'accroître le nombre de passages du laser dans le gaz moléculaire tout en contrôlant bien la géométrie de l'interaction. La cavité agit comme un filtre spatial. Elle permet d'augmenter le contraste qui est le rapport entre le signal utile et le fond au maximum d'un facteur  $2F/\pi$  et donc le rapport signal sur bruit de détection [Constantin 2000]. La CFP utilisée a une longueur de 1,5 m et une finesse de 160. L'intervalle spectral libre de la CFP est de 95 MHz. Les miroirs qui sont en ZnSe, sont concaves, de réflectivité 98% et de rayon de courbure 50 m. Dans cette géométrie le rayon au col du faisceau laser est d'environ 4,5 mm. L'un des miroirs de la cavité est monté sur une PZT afin de pouvoir balayer en fréquence la cavité et de pouvoir l'asservir.

Le faisceau laser traverse un modulateur acousto-optique (MAO) puis un modulateur électro-optique (MEO). Le MAO est piloté par un générateur dont la fréquence est de 40 MHz. Il constitue également un système anti-retour qui a pour rôle de réduire les retours parasites du faisceau dans la cavité laser. Le MEO génère quant à lui deux bandes latérales décalés en fréquence de  $\pm\Omega$  où  $\Omega$  est la radiofréquence pilotant le MEO. En ajustant  $\Omega$ , on peut accéder à de nombreuses raies moléculaires, au-delà de la plage de gain du laser. L'un des faisceaux générés par le MEO, est couplé à la CFP et est asservi sur le signal moléculaire. Pour détecter la résonance moléculaire, il est nécessaire d'asservir dans un premier temps, la

longueur de la CFP de référence sur la fréquence du laser. La cavité se trouve alors en résonance avec le laser qui est ensuite asservi sur le signal moléculaire détecté en transmission de la CFP. Deux boucles d'asservissement sont donc nécessaires pour la réalisation de ce montage de stabilisation. Le signal d'allure dispersive, indispensable pour l'élaboration du signal d'erreur de chacune de ces deux boucles d'asservissement, est obtenu grâce à la technique de modulation de fréquence (FM) et de détection synchrone d'une harmonique impaire.

La première modulation de fréquence notée  $f_2$  sur la **Figure I.1** est utilisée pour l'asservissement de la longueur de la CFP de référence en appliquant les corrections sur la tension appliquée à la PZT. Le choix des paramètres de modulation dépend du discriminateur en fréquence utilisé et est justifié par l'optimisation du rapport de la pente du signal d'erreur divisée par le bruit de détection. La fréquence de modulation choisie est  $f_2 = 90$  kHz et la profondeur est de 60 kHz détectée en harmonique 1. La deuxième modulation, de fréquence  $f_1$ , est utilisée pour détecter le signal moléculaire. Etant donné que la largeur à mi hauteur des raies détectées est d'environ  $\sim 20$  kHz, la fréquence de modulation choisie est  $f_1 = 9,56$  kHz avec une profondeur de modulation de 23 kHz et elle est détectée en harmonique 3.

Les dérives lentes de la fréquence du laser sont corrigées en agissant sur la PZT de la cavité laser tandis que les corrections rapides sont appliquées sur le synthétiseur radiofréquence pilotant le modulateur acousto-optique (MAO) en sortie du laser. Cette technique permet d'appliquer facilement les modulations de fréquence nécessaires aux asservissements en modulant la radiofréquence  $\Omega$  pilotant le MEO. De plus le faisceau laser lui-même (avant le MEO) n'est pas modulé, ce qui permet de l'utiliser directement comme référence de fréquence pour les expériences de spectroscopie.

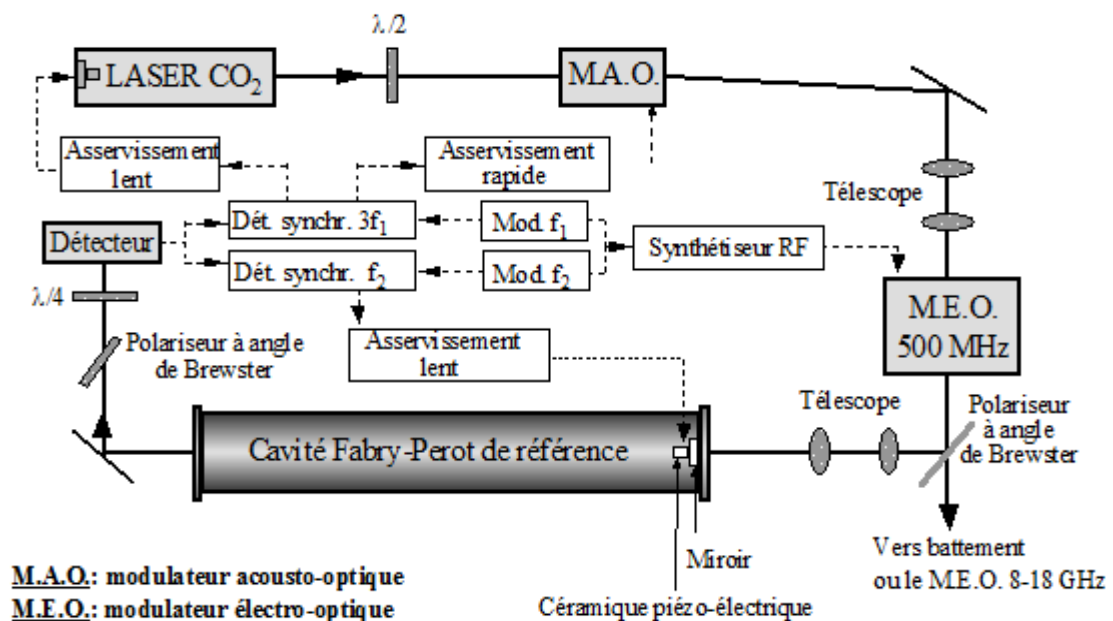


Figure I.1 Schéma de stabilisation en fréquence du laser CO<sub>2</sub> de référence.



## 2. Raies moléculaires de référence choisies pour l'asservissement en fréquence

### a) Raies de la molécule OsO<sub>4</sub>

La molécule OsO<sub>4</sub> a l'avantage de posséder des raies en coïncidence avec toutes les raies des branches *R* et *P* à 10 μm du laser CO<sub>2</sub>. Elle présente également une masse très élevée, si bien que les effets systématiques correspondant au recul et à l'effet Doppler du second ordre sont fortement réduits. La molécule OsO<sub>4</sub> possède par ailleurs trois espèces isotopiques pour lesquelles le spin nucléaire de Os est nul, ce qui signifie que les raies rovibrationnelles de ces trois isotopes ne possèdent pas de structure hyperfine. Les raies sont donc plus étroites et plus intenses. Elles ont été mesurées avec une exactitude comprise entre 40 Hz et 1,2 kHz [Chardonnet et Bordé 1994; Acef et al. 1999].

Lors de l'expérience d'absorption saturée en cellule et en jet du MTO, nous avons enregistré des spectres sur plusieurs plages de fréquences et autour de plusieurs raies du laser CO<sub>2</sub>. Le **Tableau I-1** récapitule toutes les raies d'OsO<sub>4</sub> que nous avons choisies comme référence pour chaque raie du laser CO<sub>2</sub> utilisée [Chardonnet et Bordé 1994; Acef et al. 1999]. Chaque raie d'OsO<sub>4</sub> a été détectée par la technique d'absorption saturée. La pression de la cavité de référence est de  $\sim 4 \times 10^{-2}$  Pa, ce qui correspond à une absorption d'environ 50% du signal intra cavité.

Tableau I-1 Raies du laser CO<sub>2</sub> utilisées pour la spectroscopie du MTO en jet et en cellule, et raies de la molécule OsO<sub>4</sub> correspondantes utilisées comme référence [Chardonnet et Bordé 1994; Acef et al. 1999].

raies laser CO <sub>2</sub>	fréquences absolues (kHz)	raies OsO <sub>4</sub>	fréquences absolues (kHz)
<i>R</i> (18)	29 218 430 685,2	<i>R</i> (59)	29 218 631 278,7 (1,2)
<i>R</i> (20)	29 257 658 527,3	<i>R</i> (67)	29 257 633 822,979 (0,04)
<i>R</i> (22)	29 296 136 369,7	<i>R</i> (74)	29 295 950 006,41 (0,92)
<i>R</i> (24)	29 333 861 159,6	<i>R</i> (80)	29 333 674 950,78 (0,92)

### b) Raie de la molécule SF<sub>6</sub>

Pour l'expérience des franges de Ramsey, nous avons choisi comme référence, la raie *R*(47) de la bande 2ν<sub>3</sub> de la molécule SF<sub>6</sub>, dont la fréquence absolue est  $28\,412\,881\,552\,402 \pm 44$  Hz [Amy-Klein et al. 2005]. La molécule de SF<sub>6</sub> présente l'avantage d'être moins réactive que la molécule d'OsO<sub>4</sub>. La stabilité à long terme du gaz et donc du signal d'absorption détecté est donc meilleure. Par ailleurs, l'utilisation d'une raie à deux photons permet d'obtenir des raies plus étroites, car l'élargissement collisionnel est deux fois plus faible qu'en absorption saturée. Enfin toutes les molécules contribuent au signal quelles que soient leurs vitesses, alors que pour l'absorption saturée, seules les molécules de vitesse perpendiculaire au faisceau laser contribuent.

La raie *R*(47) est très intense, car le désaccord n'est que de 16 MHz entre la fréquence de résonance du niveau relais et le centre de la transition à deux photons. La pression de SF<sub>6</sub> dans la cavité de référence est de l'ordre de  $\sim 3 \times 10^{-2}$  Pa ce qui correspond à une absorption d'environ 50% du signal intra cavité.

### 3. Performances spectrales du laser CO<sub>2</sub> asservi sur OsO<sub>4</sub>.

Les propriétés spectrales des lasers ont été caractérisées par des expériences de battement entre deux lasers identiques et indépendants lorsque chacun est asservi sur la même raie moléculaire [Bernard 1997]. On peut également mesurer directement la stabilité de la fréquence d'un laser avec la chaîne de mesure utilisant le laser femtoseconde (voir partie I.C).

La **Figure I.2** représente l'écart-type d'Allan de la fréquence de battement de deux lasers identiques stabilisés sur la raie d'absorption saturée  $P(46)$  de la molécule OsO<sub>4</sub> [Bernard et al. 1997]. Celui-ci nous renseigne sur la stabilité en fréquence des lasers au cours du temps. Nous constatons que pour un temps d'intégration inférieur à 100 s, l'écart-type d'Allan décroît linéairement avec une pente en  $\tau^{-1/2}$  indiquant un bruit blanc de fréquence, et donc un bon fonctionnement de notre boucle d'asservissement. Le minimum de fluctuations de fréquence obtenu est de 0,1 Hz c'est à dire  $3 \times 10^{-15}$  en valeur relative et est atteint pour un temps de moyennage de 100 s. Pour des temps d'intégration supérieurs à 100 s, l'écart-type d'Allan remonte linéairement en  $\tau$ , ce qui met en évidence une dérive lente du laser asservi. Les performances du système en terme de reproductibilité ont été étudiées en effectuant sur une période de 20 jours une mesure de la fréquence du battement des deux lasers stabilisés. La fréquence moyenne du battement est de -1,6 Hz avec une reproductibilité de 10 Hz, soit une reproductibilité relative de  $3,5 \cdot 10^{-13}$ .

Il faut noter que ces caractéristiques correspondent aux performances ultimes du système. Dans notre cas les performances seront légèrement inférieures.

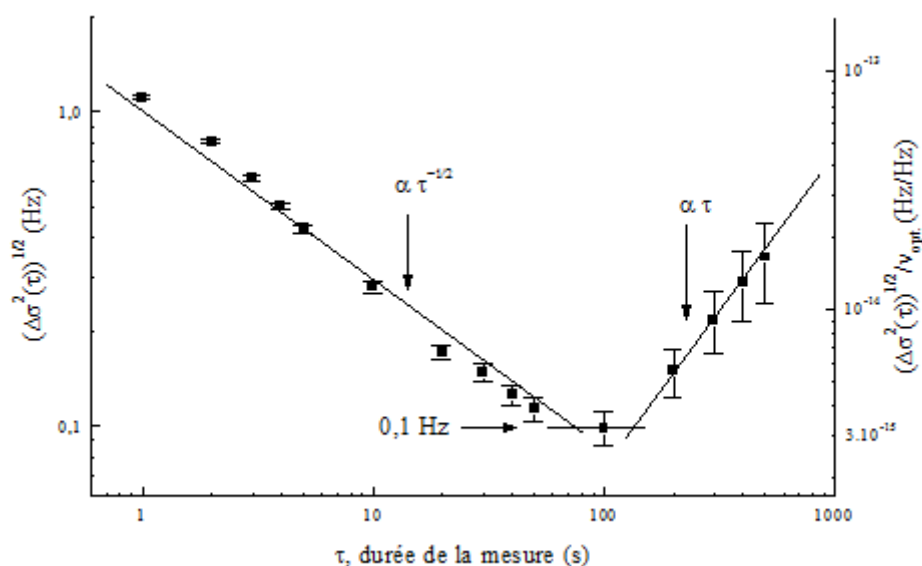


Figure I.2 Déviation d'Allan du laser à CO<sub>2</sub> asservi sur la raie P(46) de la molécule OsO<sub>4</sub> [Bernard 1997].

### C. Mesure et contrôle de la fréquence absolue du laser CO<sub>2</sub> par rapport à l'étalon primaire

Le laser à CO<sub>2</sub> asservi sur une transition moléculaire peut dériver de quelques centaines de mHz sur la durée typique d'un balayage (100 s), lorsque les conditions expérimentales ne sont pas optimisées (variations de température de la pièce et/ou de la cavité, gaz de la cavité dégradé...). Pour prétendre mesurer l'effet de non conservation de la parité, qui est de l'ordre du Hz, la sensibilité du spectromètre doit donc être élevée. Le

dispositif nécessite d'être référencé sur un étalon primaire de fréquence pour des temps d'acquisition supérieur à 100 s. Pour cela notre équipe a développé depuis plusieurs années un dispositif expérimental permettant de mesurer et de contrôler la fréquence absolue du laser CO<sub>2</sub>. Ce dispositif est constitué notamment d'un laser femtoseconde et d'une fibre optique reliant le LPL au laboratoire LNE-SYRTE<sup>(1)</sup>, où sont situés plusieurs étalons primaires de fréquence.

Dans cette partie nous expliquons le principe du laser femtoseconde puis présentons le dispositif expérimental qui permet de mesurer et de contrôler la fréquence absolue du laser CO<sub>2</sub>. Ce dispositif a été développé par notre groupe en collaboration avec le groupe du LNE-SYRTE, avant mon arrivée dans l'équipe. Enfin nous présentons les résultats et les performances spectrales qui ont été obtenus. Pour plus de détails le lecteur pourra se référer aux références suivantes [Amy-Klein et al. 2004; Amy-Klein et al. 2005; Daussy et al. 2005; Narbonne et al. 2006; Jiang et al. 2008; Lopez et al. 2008; Lopez et al. 2010].

## 1. Mesure absolue de fréquence grâce au laser femtoseconde

### a) Présentation du laser femtoseconde

Depuis de nombreuses années, les techniques de mesure absolue de fréquence à très haute résolution existaient pour le domaine radio ou micro-onde. Dans le domaine optique, certains laboratoires nationaux de métrologie avaient développé des « chaînes de fréquence » très complexes et dédiées à la mesure d'une seule fréquence [Acef et al. 1993; Schnatz et al. 1996]. Ces chaînes ont désormais été remplacées par des lasers femtosecondes qui permettent de comparer simplement en une seule étape les radiofréquences (RF) et les fréquences optiques (voir par exemple [Reichert et al. 1999]).

L'émission d'un laser femtoseconde se caractérise par un train d'impulsions ayant un taux de répétition noté  $f_r$  et une durée de l'ordre de 20 à 100 fs. Le spectre qui est représenté sur la **Figure I.3** se déduit en effectuant la transformée de Fourier. Il est constitué d'un peigne de fréquences très large de plusieurs dizaines de THz, pour lequel la distance entre modes est donnée par la fréquence de répétition  $f_r$  du laser. Il a été vérifié expérimentalement que les modes étaient parfaitement équidistants à un niveau d'au moins  $10^{-17}$  en valeur relative.

La fréquence d'un mode n'est pas directement un multiple entier de la fréquence de répétition, en effet le spectre est décalé de  $f_0$  par rapport à l'origine. Chaque mode a pour fréquence  $f_p = p \times f_r + f_0$  où  $p$  est un entier.  $f_r$  et  $f_0$  sont donc les deux paramètres qui caractérisent le spectre du laser femtoseconde. Ces deux fréquences sont situées dans le domaine radio et peuvent être directement contrôlées par rapport à un étalon primaire. Le peigne de fréquence du laser femtoseconde est donc utilisé comme une « règle » de fréquences. Afin de déterminer une fréquence notée  $f$  de manière absolue, le principe consiste à mesurer le battement  $\Delta$  entre la fréquence  $f$  à mesurer et le mode le plus proche du peigne :  $\Delta = f - f_p$ . Si on connaît la fréquence absolue de chaque mode du peigne, on en déduit  $f = \Delta + p \times f_r + f_0$  [Reichert et al. 1999; Cundiff et al. 2001; Udem et al. 2001]. Pour un laser femtoseconde de type titane saphir, les fréquences sont typiquement  $f_r \sim 1$  GHz,  $f_p \sim 400$  THz sur une fenêtre spectrale de 25 THz ( $\sim 800$  nm sur une fenêtre spectrale de 30 nm).

---

<sup>(1)</sup> Laboratoire National de Métrologie et d'Essais - Système de Référence Temps Espace situé à l'observatoire de Paris

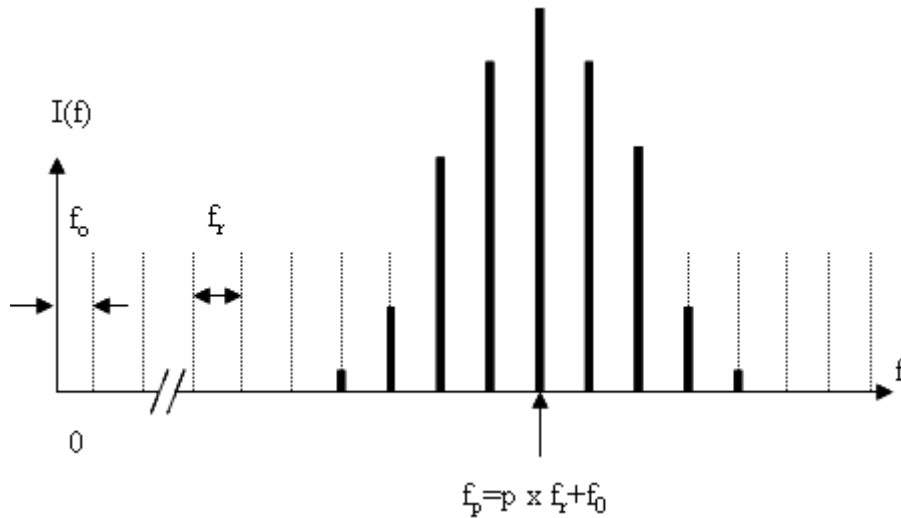


Figure I.3 Spectre  $I(f)$  du laser femtoseconde :  $f_p$  est la fréquence du mode  $p$ ,  $f_r$  est la fréquence de répétition et  $f_0$  est le décalage de fréquence à l'origine.

#### b) Principe de la mesure de la fréquence du laser CO<sub>2</sub>

La mesure d'une fréquence optique dans le domaine de 30 THz ne peut pas être directement réalisée par battement avec le peigne. Pour cela nous utilisons la technique de génération de somme de fréquence (GSF).

Le principe de cette technique consiste à additionner la fréquence du laser CO<sub>2</sub> et celle du peigne femtoseconde dans un cristal non linéaire de AgGaS<sub>2</sub>. La **Figure I.4** illustre le principe de la mesure de la fréquence du laser CO<sub>2</sub> notée  $f(\text{CO}_2)$ . Le peigne de fréquence résultant de la somme de fréquence peut être exprimé comme  $f_q^{\text{GSF}} = qf_r + f_0 + f(\text{CO}_2)$ . La partie basse fréquence de ce peigne se trouve en coïncidence avec la partie haute fréquence du peigne initial, ce qui permet de détecter le battement entre les modes des deux peignes :  $\delta = f_q^{\text{GSF}} - f_p = f(\text{CO}_2) - (p - q) \times f_r$  qui ne fait plus intervenir  $f_0$ . Le facteur  $(q - p)$  est un entier. Un grand nombre de paires de modes  $(q, p)$ , avec  $(q-p)$  identiques, participent à ce battement. Celui-ci est ensuite utilisé pour asservir la  $(q - p)^{\text{ème}}$  harmonique de la fréquence de répétition sur la fréquence du laser à CO<sub>2</sub> en rétroagissant sur  $f_r$ . Ce dispositif relie donc les deux fréquences  $f_{\text{CO}_2}$  et  $f_r$  sans avoir besoin de mesurer ou contrôler  $f_0$ . On mesure  $f_r$  en détectant une partie du peigne avec une photodiode rapide (voir **Figure I.5**). Puis on en déduit la valeur de la fréquence du laser CO<sub>2</sub> :  $f(\text{CO}_2) = \delta + (p - q) \times f_r$ .

L'incertitude sur la mesure de  $f_{\text{CO}_2}$  est donc liée à l'incertitude sur la mesure de  $f_r$ . C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser la meilleure référence de fréquence possible pour mesurer  $f_r$ .

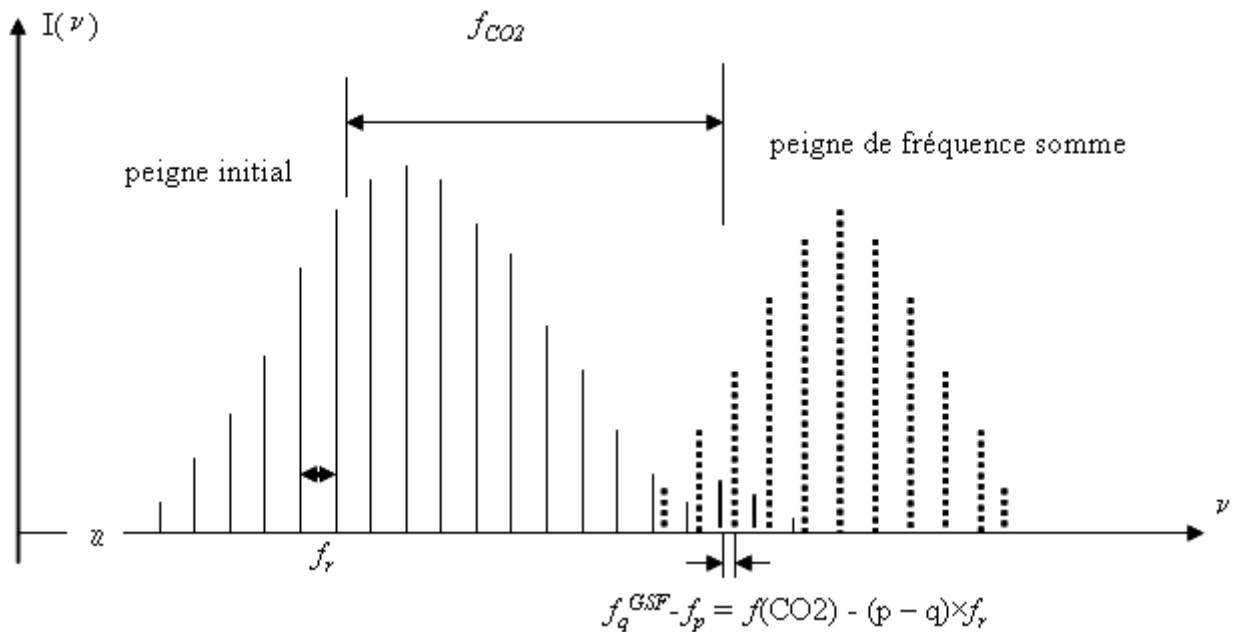


Figure I.4 Principe de la mesure de fréquence du laser CO<sub>2</sub>,  $f_p$  et  $f_q^{GSF}$  sont respectivement les fréquences des modes p (peigne initial) et q (peigne somme),  $f_r$  est le taux de répétition.

## 2. Dissémination du signal de référence par fibre optique

Pour avoir la meilleure incertitude, notre groupe a choisi d'utiliser la meilleure référence de fréquence disponible, qui est développée au LNE-SYRTE à l'Observatoire de Paris. Le LNE-SYRTE a développé un signal à 1 GHz très stable à partir d'un oscillateur saphir cryogénique (CSO), d'un maser à hydrogène et d'un jeu de synthétiseurs micro-ondes faible bruit [Chambon et al. 2005]. Ce signal est mesuré avec la fontaine à Césium, qui est caractérisée par une exactitude de l'ordre de  $7 \times 10^{-16}$  et par une stabilité en fréquence (écart-type d'Allan) de l'ordre de  $2 \times 10^{-14} \tau^{-1/2}$  [Vian C. et al. 2005].

Cette référence de fréquence peut être acheminée du SYRTE au LPL (13 km à vol d'oiseau) de différentes manières. Il est possible d'utiliser une liaison satellite comme le GPS mais l'instabilité du signal transmis par une liaison satellite est limitée à quelques  $10^{-15}$  en utilisant un récepteur géodésique. La comparaison peut se faire par l'intermédiaire d'une horloge transportable, mais les performances de ces systèmes sont moins bonnes que les systèmes fixes [Bagayev et al. 1997; Acef et al 1999; Kersten et al. 1999; Niering et al. 2000]. Enfin le transfert de fréquence peut être réalisé via une fibre optique.

Afin de récupérer le signal de l'étalon en fréquence, notre équipe a développé depuis plusieurs d'années, une liaison par fibre optique avec le laboratoire du LNE-SYRTE. Deux fibres optiques du réseau de télécommunication de 43 km de long relient les deux laboratoires. Dans un premier temps nous avons transféré dans la fibre un signal de référence à 100 MHz généré à partir du signal de référence à 1 GHz du SYRTE. Pour cela un faisceau laser à  $1,55 \mu\text{m}$  modulé en amplitude à 100 MHz est injecté dans la fibre. À la sortie de la fibre (au LPL) la modulation de 100 MHz est mesurée par un photodétecteur. On obtient donc un signal de référence à 100 MHz, à partir duquel un signal à 1 GHz est généré et comparé au taux de répétition du laser femtoseconde. Le signal à 100 MHz nous sert également à synthétiser un signal à 10 MHz qui permet de référencer tous nos appareils (compteurs, synthétiseurs, MEO, MAO, ...).

Le bruit de fréquence apporté par la propagation peut être corrigé en comparant la phase du signal ayant fait un aller-retour dans la fibre avec la phase du signal de départ. L'évolution de cette différence de phase est détectée et les fluctuations de phase sont corrigées. Ceci permet de transférer le signal provenant du LNE-SYRTE avec un bruit résiduel très faible de l'ordre de  $8 \times 10^{-15}$  à 1s et  $10^{-17}$  sur un jour [Lopez et al. 2008].

Depuis quelques années, le système de dissémination par fibre optique a évolué. Actuellement le signal de référence transféré dans la fibre est constitué de la phase d'un laser ultra stable à  $1,55 \mu\text{m}$  [Jiang et al. 2008; Lopez et al. 2010]. Le système de mesure de  $f_r$  est en cours d'adaptation à ce nouveau signal de référence. Il fait l'objet d'un travail de thèse que je ne décrirai pas ici.

### 3. Dispositif expérimental du contrôle de la fréquence absolue du laser CO<sub>2</sub>

La **Figure I.5** représente le dispositif expérimental de mesure et de contrôle de la fréquence absolue du laser CO<sub>2</sub>. Le cadre en haut représente le montage de stabilisation du laser CO<sub>2</sub> de référence sur une raie moléculaire (SF<sub>6</sub> ou OsO<sub>4</sub>) que nous avons décrit dans le paragraphe I.B. Le cadre au milieu représente le montage expérimental de la mesure absolue de la raie du laser CO<sub>2</sub> avec le laser femtoseconde. Le cadre inférieur représente le montage de contrôle absolu de la fréquence du laser CO<sub>2</sub> grâce au lien optique et à l'étalon primaire en fréquence.

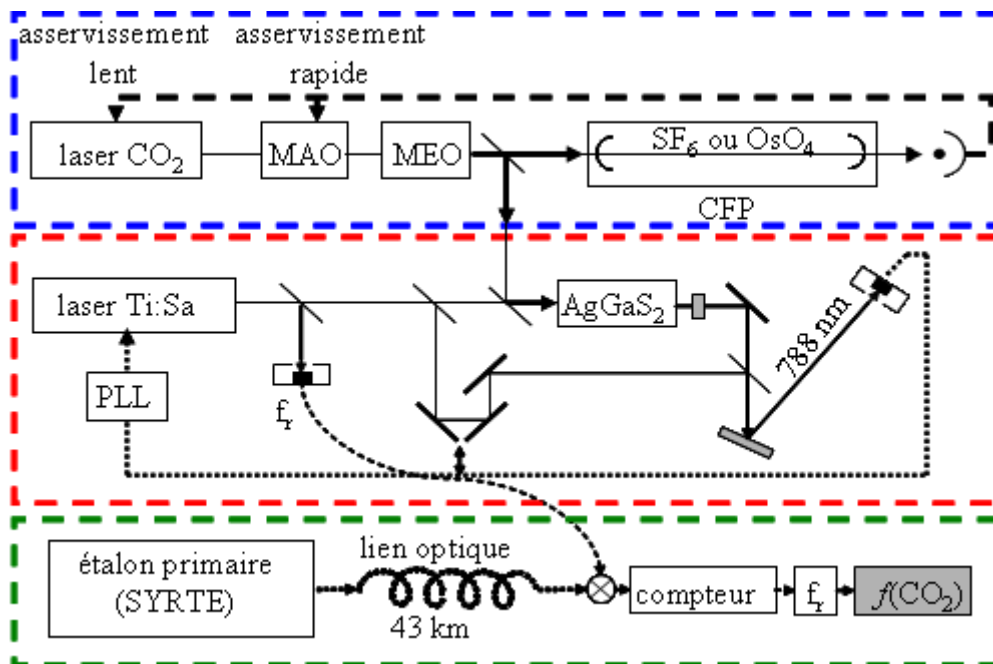


Figure I.5 Schéma du montage expérimental de mesure et de contrôle de la fréquence absolue du laser CO<sub>2</sub> de référence.

### 4. Performance de la chaîne de mesures

Nous allons présenter ici les performances de la chaîne de mesure constituée du signal de référence, du lien et du laser femtoseconde. Ces performances ont été estimées à partir de l'évolution de la fréquence (caractérisée par l'écart type d'Allan) de la raie R(12) du laser CO<sub>2</sub>

asservie sur la raie  $R(42)$  de la molécule d' $\text{OsO}_4$  [Daussy et al. 2005]. On obtient une stabilité de  $3 \times 10^{-14}$  sur 1 s. Sur 1s la stabilité de la référence reçue au LPL par le lien optique est de  $8 \times 10^{-15}$  ce qui est négligeable ici. La stabilité du laser à  $\text{CO}_2$  asservi sur la raie moléculaire d' $\text{OsO}_4$  a été mesurée indépendamment à partir du battement de deux lasers identiques asservis sur cette raie (cf. I.B.3). La déviation d'Allan est égale à  $4,2 \times 10^{-14}$  sur 1s, soit  $3 \times 10^{-14}$  par laser. On en déduit une limite supérieure de  $1 \times 10^{-14}$  pour la stabilité à 1 s du montage basé sur le laser femtoseconde. Ces valeurs sont présentées dans le **Tableau I-2**.

Tableau I-2 Bilan des incertitudes de la chaîne de mesure.

incertitudes	valeurs relatives	source
$\sigma_{\text{CO}_2}$	$3 \times 10^{-14}$ sur 1s	stabilité du laser $\text{CO}_2$ asservi sur la raie $R(42)$ de la molécule $\text{OsO}_4$
$\sqrt{\sigma_{\text{réf}}^2 + \sigma_{\text{lien optique}}^2}$	$8 \times 10^{-15}$ sur 1 s	stabilité du signal de référence transféré par le lien
$\sigma_{\text{laser femto}}$	$< 1 \times 10^{-14}$	stabilité de la chaîne de mesure utilisant le laser femtoseconde

## 5. Laser à $\text{CO}_2$ asservi sur la référence primaire par l'intermédiaire du laser femtoseconde

Dans la partie précédente, nous avons vu que la fréquence de répétition du laser femtoseconde était asservie sur le laser à  $\text{CO}_2$  dont la fréquence était ensuite mesurée par comptage du taux de répétition. Les fluctuations de fréquence du laser  $\text{CO}_2$  se retrouvent ainsi transférées sur le taux de répétition à un facteur  $3 \times 10^{-5}$  près (sur la **Figure I.6**  $1/28410 \approx 3,5 \times 10^{-5}$ ).

La **Figure I.6** représente le montage de l'asservissement du laser  $\text{CO}_2$  sur l'étalon primaire de fréquence. La fréquence  $f_r$ , toujours asservie sur un sous-multiple de la fréquence du laser  $\text{CO}_2$ , est comparée à la référence primaire qui est très stable, ce qui permet de suivre la dérive en fréquence de  $f_r$  et donc du laser  $\text{CO}_2$ . Cette dérive peut ensuite être corrigée en agissant sur la tension appliquée à la PZT du laser  $\text{CO}_2$ . La stabilité à court terme (<100s) du laser  $\text{CO}_2$  est donc assurée par l'asservissement sur la raie moléculaire (ici  $\text{SF}_6$ ) tandis que l'asservissement à long terme est assuré par la référence primaire. On obtient ainsi un contrôle absolu de la fréquence du laser  $\text{CO}_2$  avec une reproductibilité de l'ordre de quelques  $10^{-15}$  sur 100 s et de  $10^{-16}$  sur la journée [Amy-Klein et al. 2005].

Nous disposons donc d'un système laser très stable à la fois à court terme et long terme (sur des échelles de temps de l'ordre de la journée) et avec une excellente répétabilité, ce qui permet de réaliser des expériences de spectroscopie à ultra haute résolution.

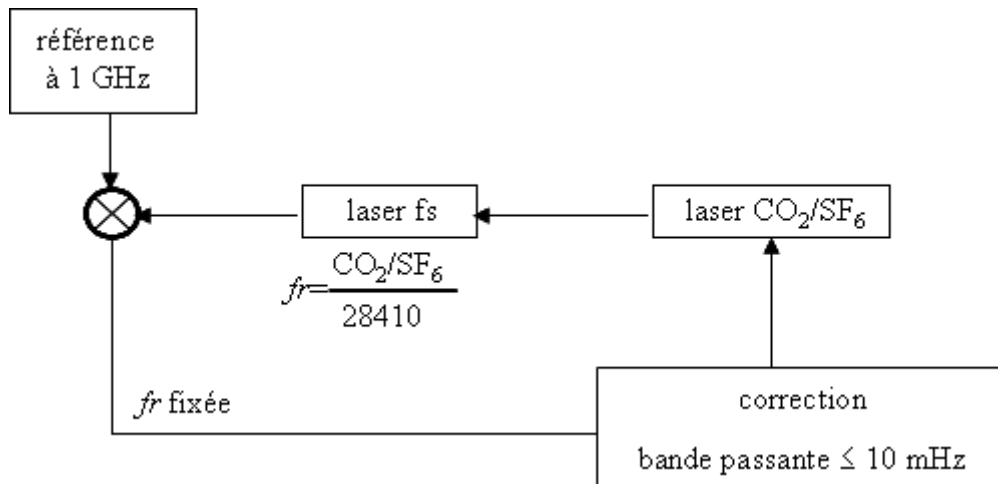


Figure I.6 Asservissement du laser CO<sub>2</sub> de référence sur l'étalon primaire de fréquence, pour une valeur (p-q)= 28 410.

## D. Accordabilité et modulation du laser d'interrogation

Dans cette partie nous présentons le principe de la technique d'asservissement en phase utilisée pour rendre le laser d'interrogation accordable en fréquence. Cette technique a été développée par l'équipe avant mon arrivée, aussi je décris succinctement les caractéristiques techniques du montage expérimental. Enfin je présente la technique de modulation de fréquence du laser utilisée via l'asservissement en phase. Le lecteur pourra se référer aux références [Constantin 2000; Grain 2004] pour plus de détails.

### 1. Principe de l'asservissement en phase

Le principe de l'asservissement en phase d'un oscillateur sur un signal de référence consiste à comparer la phase des deux signaux et à élaborer un signal d'erreur à partir de cette différence. Nous réalisons pour cela le battement optique entre le laser de référence et le laser d'interrogation. Ceci permet de ramener le signal dans la gamme des radiofréquences. Le schéma du principe de l'asservissement en phase utilisé pour l'expérience est représenté sur la **Figure I.7**. La phase du battement est comparée à la phase d'un synthétiseur stable et accordable et la différence de phase est convertie en tension. Cela permet d'élaborer un signal de correction. Cette tension est appliquée à la céramique piézoélectrique du laser d'interrogation. Cette boucle de phase appelée PLL (Phase Lock Loop) permet de transférer les caractéristiques spectrales du laser de référence au laser d'interrogation. De plus, en balayant la fréquence du synthétiseur, il est possible de balayer la fréquence du laser d'interrogation, asservi en phase sur une plage de ~100 MHz, limitée par le profil de gain du laser.



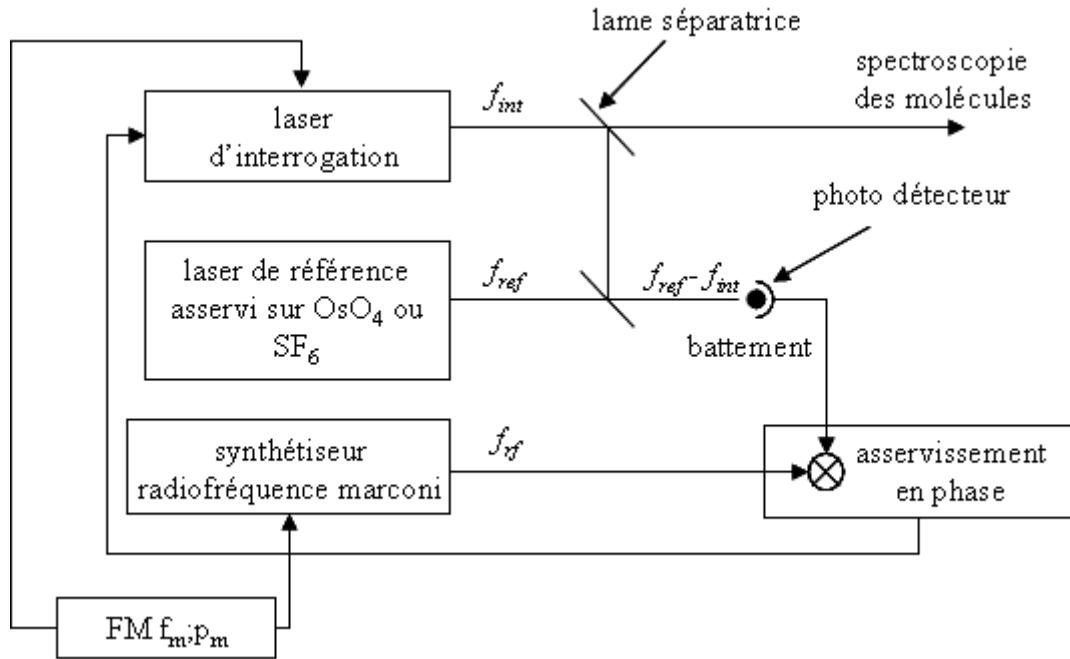


Figure I.7 Schéma de principe de l'asservissement en phase du laser d'interrogation sur le laser de référence asservi sur une raie moléculaire ( $\text{OsO}_4$  ou  $\text{SF}_6$ ).  $f_{ref}$ ,  $f_{int}$  et  $f_{rf}$  sont respectivement les fréquences du laser de référence, du laser d'interrogation et la fréquence du synthétiseur radiofréquence,  $f_m$  et  $p_m$  sont respectivement la fréquence et la profondeur de modulation appliquées sur le laser d'interrogation via le synthétiseur.

Le signal de battement ( $V_{bat}$ ) est réalisé en superposant spatialement sur le photodétecteur le laser de référence, de fréquence notée  $f_{ref}$  et de phase  $\varphi_{ref}$ , et le laser d'interrogation qui est libre, de fréquence notée  $f_{int}$  et de phase  $\varphi_{int}$  (voir **Figure I.7**). Il s'écrit :

$$V_{bat}(t) = A \sin[2\pi(f_{int} - f_{ref})t + (\varphi_{int}(t) - \varphi_{ref}(t))] \quad \text{I.1}$$

Le signal issu du synthétiseur radiofréquence de fréquence  $f_{rf}$  et de phase  $\varphi_{rf}$ , s'écrit :

$$V_{rf}(t) = A_{rf} \sin[2\pi f_{rf} t + \varphi_{rf}(t)] \quad \text{I.2}$$

Le mélange du signal issu du battement et du synthétiseur radiofréquence génère un signal d'erreur proportionnel à la phase qui s'écrit :

$$\Delta\varphi(t) = 2\pi(\pm(f_{int} - f_{ref}) - f_{rf})t + (\pm(\varphi_{int}(t) - \varphi_{ref}(t)) - \varphi_{rf}(t)) \quad \text{I.3}$$

Cette différence de phase est ensuite convertie en tension et traitée par l'électronique d'asservissement. Le signal d'erreur élaboré par ce dispositif d'asservissement en phase est appliqué à la céramique du laser d'interrogation. Lorsque la boucle d'asservissement en phase est fermée, cette différence de phase sera maintenue à zéro dans les limites imposées par le gain et la bande passante de l'asservissement. Dans ce cas, les fréquences des deux lasers doivent rester nécessairement décalées par la valeur de la radiofréquence :

$$f_{\text{int}} = f_{\text{ref}} \pm f_{\text{rf}} \quad \text{I.4}$$

Tout décalage constant du signal d'erreur n'affecte pas la fréquence du laser d'interrogation, puisque la fréquence est donnée par la dérivée première de la phase. Ceci est un avantage par rapport à un asservissement en fréquence.

La plage couverte par le synthétiseur va de 100 kHz à 1,6 GHz, ce qui permet de balayer le profil de gain du laser. Des signaux de correction sont appliqués aux PZT rapide et lente du laser d'interrogation. La bande passante de la boucle de phase est de 1 kHz. Ce transfert de stabilité peut être cependant limité par les performances du synthétiseur. Il est donc stabilisé sur une horloge interne stable à 5 MHz. De plus nous avons asservi cette horloge et celles de tous les synthétiseurs (celui du MAO, du MEO et celui pilotant la différence de phase entre les deux lasers) sur un quartz qui a une stabilité à 100 s de  $10^{-15}$ . Les fluctuations de fréquence des synthétiseurs sont donc de l'ordre du  $\mu\text{Hz}$  pour une fréquence de 100 MHz ce qui est négligeable devant les fluctuations résiduelles de fréquence des lasers asservis au niveau de 0,1 Hz.

## 2. Modulation de fréquence du laser par la boucle de phase

Pour les expériences de spectroscopie, nous utilisons fréquemment la technique de modulation de fréquence afin de réduire le bruit de détection et ainsi augmenter le rapport signal sur bruit des signaux moléculaires détectés. L'asservissement en phase, décrit dans le paragraphe précédent, permet d'appliquer une modulation de fréquence au laser d'interrogation. La fréquence et la profondeur de modulation sont respectivement notées  $f_m$  et  $p_m$  (voir **Figure I.7**).

La fréquence et le signal du synthétiseur modulé en fréquence s'écrivent :

$$f_{\text{rf},f_m}(t) = f_{\text{rf}} + p_m \sin(2\pi f_m t) \quad \text{I.5}$$

$$V_{\text{rf},m} = A_{\text{rf}} \sin\left(2\pi f_{\text{rf}} t - \frac{P_m}{f_m} \cos(2\pi f_m t) + \varphi_{\text{rf}}\right) \quad \text{I.6}$$

Deux cas de figure se présentent alors selon que la valeur de la fréquence de modulation  $f_m$  utilisée se situe ou non dans la bande passante de l'asservissement :

- si  $f_m < 1 \text{ kHz}$  : la fréquence de modulation est dans la bande passante. Dans ce cas l'asservissement en phase transmet la modulation au laser d'interrogation ;
- si  $f_m > 1 \text{ kHz}$  : la modulation ne peut pas être transmise correctement par l'asservissement en phase. La modulation est alors appliquée également au laser d'interrogation, via la PZT rapide du laser et une compensation est appliquée au synthétiseur pour annuler le signal d'erreur. Cela induit une modulation à la fréquence  $f_m$  de la fréquence du laser avec une profondeur de modulation  $p_2$  et un déphasage  $\Delta\varphi_2$  qui dépendent de la fonction de transfert de l'amplificateur et de la PZT. De plus on rajoute un déphasage variable et contrôlable  $\Delta\phi_2'$  à ce signal.

La fréquence du laser d'interrogation modulée en fréquence s'écrit donc :

$$f_{\text{int},fm}(t) = f_{\text{int}} + p_2 \sin(2\pi f_m t + \Delta\varphi_2 + \Delta\varphi_2) \quad \text{I.7}$$

On obtient le signal d'erreur  $\Delta\varphi(t)$  :

$$\Delta\varphi(t) = 2\pi \left[ (f_{\text{int}} - f_{\text{ref}})t - \frac{p_2}{2\pi f_m} \cos(2\pi f_m t + \Delta\varphi_2 + \Delta\varphi_2) - \left( f_{\text{rf}}(t) - \frac{p_m}{2\pi f_m} \cos(2\pi f_m t) \right) \right] + [(\varphi_{\text{int}} - \varphi_{\text{ref}}) - \varphi_{\text{rf}}(t)] \quad \text{I.8}$$

Grâce à cette technique appelée transfert de modulation, on ajuste donc  $\Delta\varphi$  et  $p_2$  afin de réaliser ces conditions. Ceci permet de connaître exactement la profondeur de modulation appliquée au laser. Le signal d'erreur  $\Delta\varphi(t)$  n'est pas modulé lorsque les profondeurs de modulation sont égales et les modulations sont en phase :

$$\begin{aligned} p_2 &= p_m \\ \Delta\varphi_2 + \Delta\varphi_2 &= 0 \end{aligned} \quad \text{I.9}$$

## E. Acquisition des spectres expérimentaux

Nous présentons ici comment se déroule une expérience typique et à quoi correspondent les paramètres d'acquisition qui sont présentés pour tous les spectres de ce manuscrit.

L'acquisition des spectres est réalisée en balayant pas à pas la fréquence du laser d'interrogation via la radiofréquence du synthétiseur et l'asservissement en phase. Le signal, qui est détecté par un photodétecteur, est envoyé vers une détection synchrone de marque EG&G qui le démodule. Il est numérisé et enregistré en temps réel via une carte d'acquisition de marque National Instruments qui est pilotée par un programme écrit sous Lab Windows. Ce programme pilote la détection synchrone et le synthétiseur grâce à leur interface GPIB. Plusieurs balayages sont effectués successivement dans le sens des fréquences croissantes puis décroissantes (aller-retour). Le signal est moyenné automatiquement entre les balayages successifs.

Le programme d'acquisition est composé notamment de deux modules qui permettent de gérer la communication avec le synthétiseur et la détection synchrone. Le module du synthétiseur permet de régler la **fréquence centrale** du spectre, le **plage** de balayage, le nombre de points par balayage (**nombre de points**) et le **nombre total d'aller retours**. Celui de la détection synchrone permet de régler la **constante de temps** (fréquence de coupure du filtre), l'harmonique de détection et la synchronisation sur un signal de référence.

La superposition entre les durées pendant lesquelles la détection intègre la réponse du détecteur et les durées de passage d'un point expérimental à l'autre peuvent introduire des effets dits de traînage. La durée de passage entre deux points expérimentaux successifs est de 100 ms, ce qui correspond à la constante de temps de la détection synchrone.

## II. Le jet supersonique

Dans cette partie nous expliquons le principe de la détente supersonique, puis nous montrons les caractéristiques du dispositif expérimental utilisé. Enfin, nous présentons la méthode par temps de vol utilisée pour caractériser la vitesse longitudinale et la température translationnelle du jet.

### A. Principe des écoulements supersoniques

Un jet de particules est obtenu en laissant écouler un gaz de pression importante  $P_0$  à travers un trou (source) de diamètre  $d$ , vers une chambre de pression plus basse. Le paramètre déterminant le régime d'écoulement est le nombre de Knudsen  $Kn_0$  défini comme étant le rapport entre le libre parcours moyen des particules  $\lambda_0$  et le diamètre du trou  $d$ . Il est également relié à la section efficace de collision  $\sigma_0$  et à la densité volumique de molécules  $n_0$  par la relation  $Kn_0 = (\sqrt{2}n_0d\sigma_0)^{-1}$ .

#### 1. Jet effusif

Dans le cas où  $Kn_0 \gg 1$ , les particules passent à travers le trou sans collision inter-particule. Le régime du jet est appelé effusif et il est caractérisé par une dispersion en vitesse longitudinale assez importante.

$$Kn_0 = \frac{\lambda_0}{d} \gg 1 \quad \text{II.1}$$

#### 2. Jet supersonique

Lorsque le diamètre du trou est grand devant le libre parcours moyen  $\lambda_0$  dans la source :  $Kn_0 = \frac{\lambda_0}{d} \ll 1$ , la détente est supersonique.

La détente supersonique est caractérisée par deux régimes d'écoulement : un écoulement laminaire au niveau du trou, appelé buse pour un jet supersonique, suivi d'un écoulement moléculaire. Ces deux zones sont séparées spatialement par une frontière appelée surface de gel et située à une distance notée  $x_{\text{gel}}$  de la buse. La **Figure II.1** représente les deux zones d'écoulement, séparées par la surface de gel.

Les particules en amont de la buse se trouvent à une pression  $P_0$  et une température  $T_0$ . A la sortie de la buse, les particules effectuent une détente isentropique. Le nombre de collisions est très élevé. Les particules les plus lentes sont accélérées par les collisions alors que celles qui sont rapides sont freinées. On obtient ainsi un refroidissement mutuel des particules, qui acquièrent toutes une vitesse quasi identique supérieure à la vitesse locale du son. De ce fait, au fur et à mesure que les particules s'éloignent de la buse, la vitesse augmente et tend rapidement vers une valeur constante. Les paramètres thermodynamiques, la température  $T$ , la pression  $P$  et la densité volumique  $n$ , vont quand à eux chuter. En s'éloignant de la buse, le nombre de collisions diminue. A partir d'une certaine distance caractérisée par  $x_{\text{gel}}$ , les particules atteignent un régime d'écoulement moléculaire. Les degrés de liberté (vibrationnel, rotationnel et translationnel) des particules sont alors « gelés ». Il n'y a pas d'équilibre thermodynamique. Les particules conservent leur distribution de vitesse dont

la largeur est beaucoup plus étroite que celle en amont de la détente. Notons que dans le cas d'un jet moléculaire basse pression comme le nôtre, il n'y a pas d'onde de choc [Campargue 1984; Miller 1988].

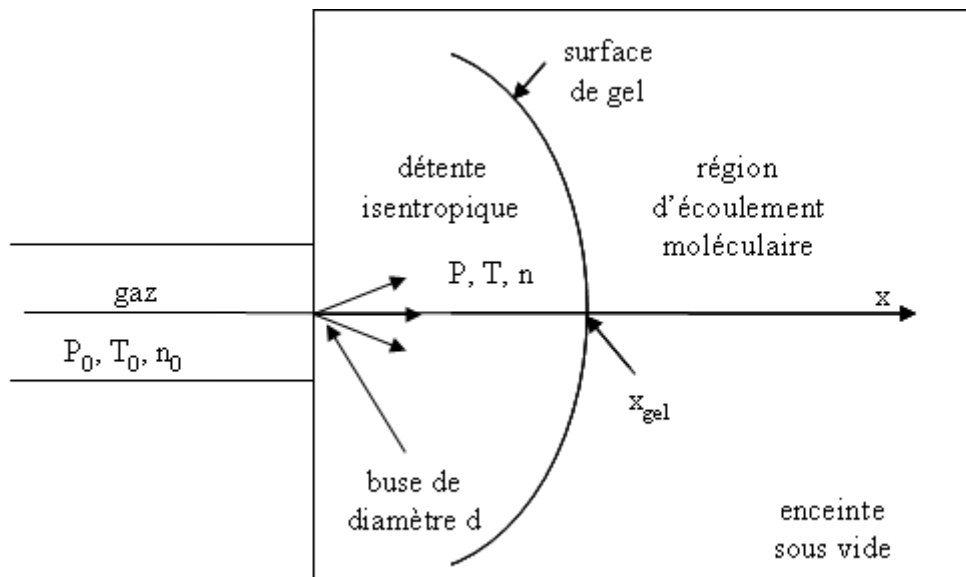


Figure II.1 Schéma de principe d'un écoulement supersonique avec la zone de détente isentropique et la zone d'écoulement moléculaire, séparées par la surface de gel.

#### a) Détente isentropique

La détente du gaz à travers la buse est modélisée dans le cadre des hypothèses suivantes :

- la détente est isentropique ;
- l'équilibre thermodynamique local est réalisé en tout point ;
- les variables thermodynamiques ne dépendent pas du temps (régime stationnaire) ;
- le gaz est considéré comme un gaz parfait ;
- la viscosité et la conductivité thermique sont négligeables ;
- le flux est continu en tout point  $x$  d'une ligne de courant de l'écoulement (le libre parcours moyen  $\lambda(x)$  des molécules est petit devant le diamètre  $d$  de la buse).

En amont de la buse, les particules de masse  $m$  ont une énergie interne par particule notée  $u_0$ . Au cours de la détente, les paramètres thermodynamiques, la pression  $P$ , la température  $T$ , la densité volumique  $n$  et l'énergie interne par particule  $u$ , vont évoluer en fonction de la distance à la buse notée  $x$ .

A partir de l'équation de la conservation de la masse et de l'énergie, pour le cas d'une détente isentropique en régime stationnaire, on déduit l'équation de Bernoulli pour un fluide [Olivier 2009] :

$$h + \frac{mv^2}{2} = h_0 = \text{cst} \quad \text{II.2}$$

où  $h = u + \frac{P}{n}$  est l'enthalpie par particule,  $v$  la vitesse moyenne des particules et  $m$  est la masse d'une molécule.

En introduisant la capacité calorifique par particule ou chaleur spécifique à pression constante

$C_p = \frac{\gamma}{\gamma-1}k$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann, et le coefficient de Poisson  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ , où  $C_v$

est la chaleur spécifique à volume constant, on en déduit la vitesse moyenne:

$$v^2 = \frac{2}{m}(h_0 - h) = 2 \int_T^{T_0} \frac{C_p}{m} dT \quad \text{II.3}$$

Dans l'hypothèse où  $C_p$  ne dépend pas de la température et en intégrant l'équation II.3, la vitesse moyenne s'écrit :

$$v(x) = \sqrt{\frac{2k}{m} \frac{\gamma}{\gamma-1} [T_0 - T(x)]} \quad \text{II.4}$$

Le nombre de Mach  $M$  est défini comme le rapport entre la vitesse moyenne et la vitesse locale du son  $v_s(x)$ .

$$M(x) = \frac{v(x)}{v_s(x)} = \frac{v(x)}{\sqrt{\frac{\gamma k T(x)}{m}}} \quad \text{II.5}$$

La température locale  $T(x)$  s'obtient en combinant les équations II.4 et II.5 :

$$T(x) = T_0 \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M(x)^2 \right)^{-1} \quad \text{II.6}$$

Les paramètres thermodynamiques  $P(x)$ ,  $n(x)$  sont déduit des lois de Laplace pour un gaz parfait et pour une détente isentropique :  $Tn^{1-\gamma} = \text{constante}$  et  $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{constante}$ . Ils s'expriment à partir de l'équation II.6 en fonction du nombre de Mach  $M(x)$  :

$$n(x) = n_0 \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M(x)^2 \right)^{\frac{-1}{\gamma-1}} \quad \text{II.7}$$

$$P(x) = P_0 \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M(x)^2 \right)^{\frac{-\gamma}{\gamma-1}} \quad \text{II.8}$$

La vitesse est calculée en fonction du nombre de Mach à partir des équations II.5 et II.6 :

$$v(x) = M(x) \sqrt{\frac{\gamma k T_0}{m} \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} M(x)^2 \right)^{\frac{-1}{2}}} \quad \text{II.9}$$

Les caractéristiques de la détente isentropique ont été étudiées par des simulations numériques de l'écoulement laminaire [Ashkenas et Sherman 1966]. Cette étude donne la dépendance du nombre de Mach par partie en fonction de la position sur l'axe du jet.

Pour  $0 < (x/d) < 1$ , le nombre de Mach s'écrit :

$$M(x) = 1 + A_1 \left( \frac{x}{d} \right)^2 + B_1 \left( \frac{x}{d} \right)^3 \quad \text{II.10}$$

où  $A_1$  et  $B_1$  sont des coefficients obtenus numériquement dépendant du gaz utilisé. Leurs valeurs sont données dans le **Tableau II-1** en fonction du coefficient de Poisson.

Pour  $(x/d) > 0,5$ , le nombre de Mach s'écrit :

$$M(x) = \left( \frac{x}{d} \right)^{\gamma-1} \left[ C_1 + \frac{C_2}{\left( \frac{x}{d} \right)} + \frac{C_3}{\left( \frac{x}{d} \right)^2} + \frac{C_4}{\left( \frac{x}{d} \right)^3} \right] \quad \text{II.11}$$

où  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  sont des coefficients obtenus numériquement dépendant du gaz utilisé. Leurs valeurs sont données dans le **Tableau II-1** en fonction du coefficient de Poisson.

Pour  $(x/d) > (x/d)_{\min}$ , le nombre de Mach s'écrit :

$$M(x) = A' \left( \frac{x - x_0}{d} \right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right)}{A' \left( \frac{x - x_0}{d} \right)^{\gamma-1}} \quad \text{II.12}$$

où  $x_0$  correspond la position effective de la source du jet et  $A'$  est une constante dépendant de la nature du gaz utilisé.

Le **Tableau II-1** récapitule les valeurs de  $A'$ ,  $(x_0/d)$  et  $(x/d)_{\min}$  pour un coefficient de Poisson donné [Miller 1988].

Tableau II-1 Valeurs de  $A'$ ,  $(x_0/d)$ ,  $(x/d)_{\min}$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $A_1$  et  $B_1$  pour différents coefficients de Poisson [Miller 1988]. Pour les trois dernières lignes du tableau, seuls les coefficients  $A'$  et  $(x_0/d)$  ont été calculés.

$\gamma$	$A'$	$(x_0/d)$	$(x/d)_{\min}$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$A_1$	$B_1$
1,667	3,26	0,075	2,5	3,232	-0,7563	0,3937	-0,0729	3,337	-1,541
1,4	3,65	0,4	6	3,606	-1,742	0,9226	-0,2069	3,190	-1,610
1,28	3,96	0,85	4	3,971	-2,327	1,326	-0,311	3,609	-1,950
1,20	4,29	1	-	-	-	-	-	-	-
1,10	5,25	1,6	-	-	-	-	-	-	-
1,05	6,44	1,8	-	-	-	-	-	-	-

La **Figure II.2** représente l'évolution du nombre de Mach en fonction de  $x/d$ , pour un gaz de coefficient de Poisson 1,3. Nous verrons plus loin que ce coefficient correspond avec

une bonne approximation à celui du gaz SF<sub>6</sub>. Le paramètre A' est interpolé à partir des valeurs du **Tableau II-1** et est égal à 3,94 et (x/d)<sub>min</sub> est égal à 4. Nous pouvons remarquer que M(x) augmente très rapidement au début de la détente, puis évolue de manière plus lente à mesure que les particules s'éloignent de la buse.

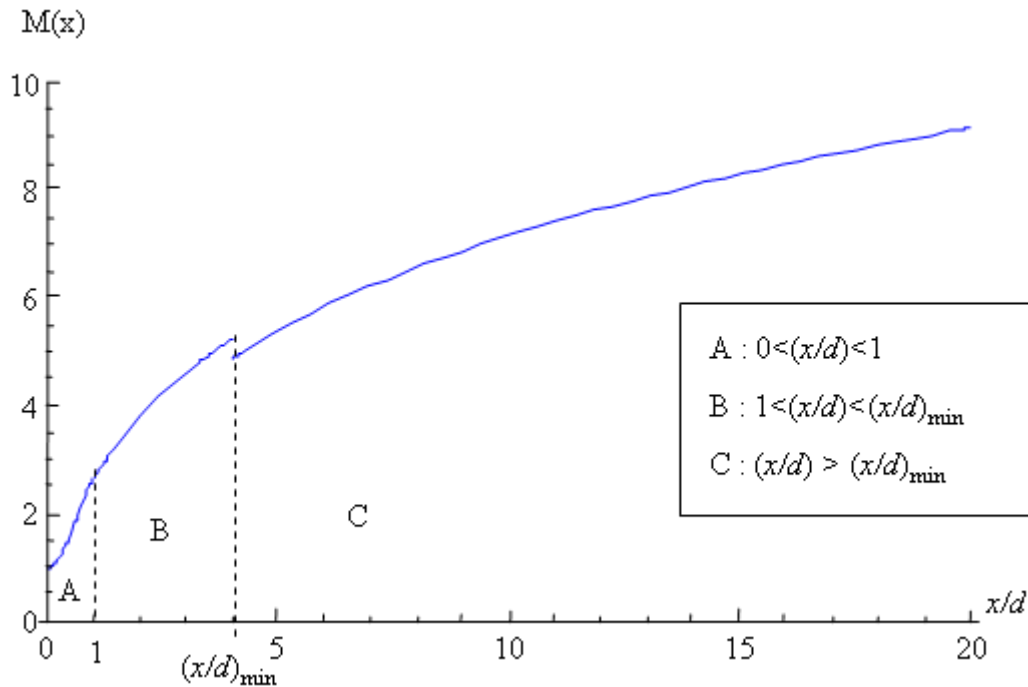


Figure II.2 Evolution du nombre de Mach défini par partie (A, B et C) en fonction de la distance à la buse au cours de la détente isentropique pour un gaz avec  $\gamma=1,3$ ,  $A'=3,94$ ,  $(x_0/d)=0,85$ ,  $(x/d)_{\min}=4$ ,  $C_1=3,971$ ,  $C_2=-2,327$ ,  $C_3=1,326$ ,  $C_4=-0,311$ ,  $A_1=3,609$  et  $B_1=-1,950$ .

En combinant l'équation II.12 et les équations II.6, II.7, II.8 et II.9, on obtient les paramètres thermodynamiques  $P(x)$ ,  $T(x)$ ,  $n(x)$  et  $v(x)$ . La **Figure II.3** représente l'évolution de ces paramètres normalisés par rapport aux paramètres initiaux  $P_0$ ,  $T_0$  et  $n_0$ , pour  $\gamma= 1,3$ . Nous pouvons observer que les paramètres thermodynamiques évoluent très rapidement sur une faible distance. La vitesse du jet augmente très rapidement pour atteindre une valeur notée  $V_\infty$  qui est donnée par l'équation II.13.

$$V_\infty = \sqrt{\frac{2kT_0}{m} \frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \text{II.13}$$



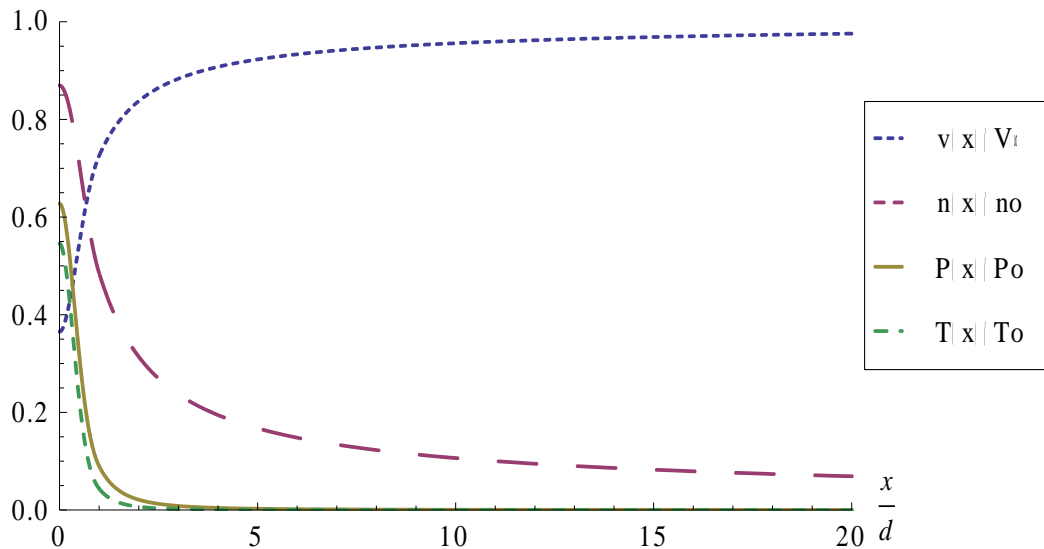


Figure II.3 Evolution des paramètres thermodynamiques au cours de la détente isentropique en fonction de la distance à la buse pour  $\gamma = 1,3$ .

Un autre paramètre  $S(x)$ , appelé finesse du jet, permet de caractériser la distribution en vitesse du jet. Il est défini comme étant le rapport entre la vitesse d'ensemble du jet et la dispersion en vitesse notée  $\Delta v$  et s'écrit en fonction du nombre de Mach  $M(x)$  et de  $\gamma$  :

$$S(x) = \frac{v}{\Delta v} = \frac{v}{\sqrt{\frac{2kT}{m}}} = \sqrt{\frac{\gamma}{2}} M(x) \quad \text{II.14}$$

Toujours dans le cas d'un modèle idéal de détente isentropique, le flux moléculaire total (molécules/s) s'exprime en fonction des paramètres initiaux par la relation suivante [Beijerinck et Verster 1981] :

$$\dot{N} = f(\gamma) n_0 \sqrt{\frac{2kT_0}{m}} \frac{\pi d^2}{4} \quad \text{II.15}$$

où  $\pi d^2/4$  est la surface de la buse,  $\sqrt{\frac{2kT_0}{m}}$  est la vitesse des molécules la plus probable lorsqu'elles sont dans le réservoir à  $T_0$ ,  $n_0$  est la densité en amont de la buse et  $f(\gamma)$  est un paramètre qui dépend du gaz utilisé et qui s'écrit :

$$f(\gamma) = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma+1}} \left( \frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad \text{II.16}$$

L'intensité du jet est définie comme le nombre de molécules émises par seconde et par unité d'angle solide. La valeur de l'intensité sur l'axe se déduit du flux total par :

$$I_0 = \kappa \dot{N} / \pi \quad \text{II.17}$$

où  $\kappa$  est un coefficient appelé surintensité du jet par rapport à un jet effusif. Ce coefficient est introduit dans le cas d'une détente supersonique et il dépend du gaz utilisé. Les valeurs de  $f(\gamma)$  et de  $\kappa$  sont données dans le **Tableau II-2** en fonction du coefficient de Poisson.

Tableau II-2 Valeurs de  $\kappa$  et  $f(\gamma)$  calculées numériquement pour différents coefficients de Poisson [Miller 1988].

$\gamma$	$\kappa$	$f(\gamma)$
5/3	1,98	0,513
7/5	1,38	0,484
9/7	1,11	0,474

b) Gel de la détente

A mesure que les particules s'éloignent de la buse, la densité locale  $n(x)$  diminue rapidement comme le montre la **Figure II.3**. On définit la surface de gel ( $x_{gel}$ ) comme la distance à partir de laquelle il n'y a plus de collision entre les particules. A partir de cette distance, elles se trouvent dans un régime d'écoulement moléculaire. Les paramètres thermodynamiques  $n(x)$ ,  $T(x)$ ,  $P(x)$  et  $v(x)$  sont alors gelés. Le nombre de Mach  $M(x)$  suit la dépendance prévue par l'équation II.12 jusqu'à  $x_{gel}$  où il atteint une valeur maximale notée  $M_{gel}$  comme le montre la **Figure II.4**. Des modèles dits de « gel soudain » de la détente permettent de calculer  $M_{gel}$  en fonction du nombre de Knudsen et du coefficient de Poisson.

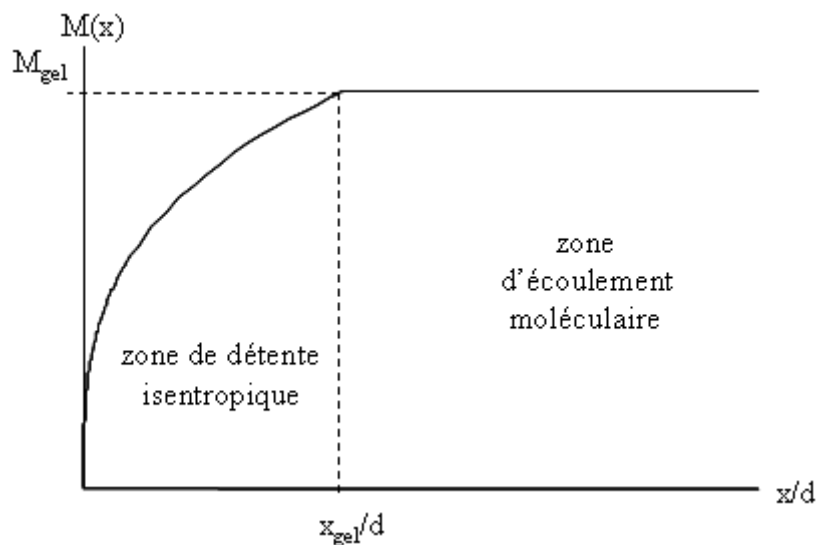


Figure II.4 Evolution du nombre de Mach avant et après la surface de gel.

Le modèle théorique de Toennies [Toennies et Winkelmann 1977] et de Beijerinck [Beijerinck et Verster 1981] exprime  $M_{gel}$  en fonction du nombre de Knudsen,  $\gamma$  et de deux paramètres A et B. Les valeurs de A et B sont données dans le **Tableau II-3** pour différents  $\gamma$ . Ce modèle donne de bons résultats pour des gaz monoatomiques mais est moins fiable pour des gaz moléculaires [Grabner et al. 1980].

$$M_{\text{gel}} = \sqrt{\frac{2}{\gamma}} A [\text{Kn}^{-1}]^B \quad \text{II.18}$$

avec  $\text{Kn} = (\sqrt{2}n_0 d \sigma)^{-1}$  <sup>(3)</sup>.

Tableau II-3 Récapitulatif des valeurs de A et B pour différentes valeur de  $\gamma$  [Toennies et Winkelmann 1977]

$\gamma$	A	B
5/3	0,527	0,545
7/5	0,783	0,353
9/7	1,022	0,261

Lorsque les interactions entre molécules sont de type Van der Waals régies par un potentiel  $V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right]$  la section efficace de collision est donnée par la relation II.19 [Toennies et Winkelmann 1977; Beijerinck et Verster 1981; Miller 1988].

$$\sigma = \left( \frac{53C_6}{kT_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.19}$$

Le coefficient  $C_6$  peut être calculé à partir des paramètres de Lennard Jones  $\sigma_{LJ}$  et  $\varepsilon$  où  $\sigma_{LJ}$  est la distance entre particules au minimum du potentiel  $V(r)$  et  $\varepsilon$  est la profondeur de  $V(r)$  au niveau de ce minimum :

$$C_6 = 4\varepsilon \sigma_{LJ}^6 \quad \text{II.20}$$

Ceci nous permet de calculer le nombre de Mach à la surface de gel :

$$M_{\text{gel}} = \sqrt{\frac{2}{\gamma}} A \left[ \sqrt{2}n_0 d \left( \frac{53C_6}{kT_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^B \quad \text{II.21}$$

Nous pouvons en déduire la position de gel de la détente noté  $x_{\text{gel}}$ , à partir de l'équation II.12.

$$x_{\text{gel}} \approx d \left( \frac{M_{\text{gel}}}{A'} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad \text{II.22}$$

<sup>3</sup> Ceci correspond à un nombre de Knudsen effectif lié à la section efficace effective donnée par la formule II.19 qui n'est pas forcément la section efficace  $\sigma_0$  à  $T_0$ . Il ne faut donc pas le confondre avec  $\text{Kn}_0$  qui est lié à la section efficace du gaz en amont de la buse  $\sigma_0$  à  $T_0$ .

### 3. Températures de la détente

A la fin de la détente isentropique, le taux de collisions entre les particules a chuté et il n'y a pas d'équilibre thermodynamique : les températures sont différentes selon chaque degré de liberté des particules. Cette hétérogénéité des températures est corrélée au nombre de collisions qui ont été mises en jeu lors de la détente isentropique. Ce sont les degrés de liberté avec les écarts en énergie les plus faibles qui se refroidissent le plus facilement car leurs refroidissements nécessitent un nombre de collisions peu élevé. Dans un jet supersonique, le nombre de collisions est typiquement de l'ordre de 100 à 1000. Cela est suffisant pour refroidir les degrés de liberté de translation et de rotation. Comme les degrés de liberté de translation sont ceux qui nécessitent le moins de collisions pour être refroidis, la température translationnelle sera a priori la température la plus basse. Les énergies de vibration sont, quant à elles, trop élevées pour être refroidies. Nous considérerons donc que les modes de vibration ne se refroidissent pas et restent à la température  $T_0$ . On dit que ces degrés de liberté sont gelés, c'est-à-dire qu'ils n'interviennent pas dans la détente. Ceci reste une approximation et nous verrons plus tard que les degrés de liberté sont partiellement refroidis (une étude théorique de la relaxation vibrationnelle d'un jet supersonique de  $\text{SF}_6$  pur donne une température vibrationnelle de  $\sim 270$  K pour une  $T_0 = 293$  K [Bassi et al. 1982]).

En reprenant l'équation de Bernoulli II.2, l'écoulement du fluide est caractérisé par une enthalpie par particule  $h(x)$  et par une vitesse  $v(x)$  selon l'axe  $x$ . L'enthalpie est la somme de l'énergie disponible dans le gaz pour l'expansion  $P(x)/n(x) = kT(x)$  et de l'énergie interne totale, somme des énergies de translation, de rotation et de vibration. La conservation de l'énergie s'écrit :

$$h_0 = h + \frac{mv^2}{2} = u + \frac{P}{n} + \frac{mv^2}{2} = u_{\text{translation}} + u_{\text{vibration}} + u_{\text{rotation}} + kT + \frac{mv^2}{2} \quad \text{II.23}$$

#### a) Cas général pour les molécules polyatomiques

Les énergies internes sont caractérisées par les températures translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle notées respectivement  $T_{\text{trans}}$ ,  $T_{\text{rot}}$  et  $T_{\text{vib}}$ , chaque degré de liberté apporte une énergie égale à la température multipliée par  $k/2$ . Dans le cas d'un gaz moléculaire (molécule non linéaire composée de  $N$  atomes), il y a 3 degrés de liberté de translation, 3 degrés de liberté de rotation et  $N_{\text{vib}} = 3N - 6$  degrés de liberté de vibration. On obtient donc :

$$u = \frac{3}{2}kT_{\text{trans}} + \frac{3}{2}kT_{\text{rot}} + \frac{N_{\text{vib}}}{2}kT_{\text{vib}} \quad \text{II.24}$$

La conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$h_0 = h + \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{II.25}$$

$$\frac{P_0}{n_0} + u_{\text{trans}0} + u_{\text{rot}0} + u_{\text{vib}0} = \frac{P}{n} + u_{\text{trans}} + u_{\text{rot}} + u_{\text{vib}} + \frac{mv^2}{2} \quad \text{II.26}$$

$$kT_0 + \frac{3}{2}kT_0 + \frac{3}{2}kT_0 + N_{\text{vib}}kT_0 = kT_{\text{trans}} + \frac{3}{2}kT_{\text{trans}} + \frac{3}{2}kT_{\text{rot}} + N_{\text{vib}}kT_{\text{vib}} + \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{II.27}$$

Comme les degrés de liberté de vibration interviennent peu dans ce bilan, on considère que  $T_{\text{vib}}=T_0$  et on dit qu'ils sont gelés. La conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$\frac{8}{2}kT_0 = \frac{5}{2}kT_{\text{trans}} + \frac{3}{2}kT_{\text{rot}} + \frac{mv^2}{2} \quad \text{II.28}$$

Dans ce cas, le gaz moléculaire se comporte comme un gaz avec six degrés de liberté et donc un coefficient de Poisson  $\gamma=8/6= 1,33$ .

#### b) Cas général pour les atomes

Comme un atome a uniquement des degrés de liberté de translation, son coefficient de Poisson est égal à 5/3 et la conservation de l'énergie s'écrit :

$$\frac{5}{2}kT_0 = \frac{5}{2}kT_{\text{trans}} + \frac{mv^2}{2} \quad \text{II.29}$$

### 4. Formation d'agrégats

Dans un jet supersonique les collisions et la nature des attractions entre particules sont sujettes à la formation de clusters ou d'agrégats qui sont l'agglomération de plusieurs (n) particules X entre elles formant un complexe  $X_n$  avec  $n>1$ . Afin de mettre en évidence la présence d'agrégats, plusieurs études par temps de vol et de spectroscopie ont été réalisées par notre équipe avant mon arrivée en thèse [Grain 2004]. Les mesures de temps de vol ont été réalisées pour des jets de  $SF_6$  ensemencé dans de hélium à différentes concentrations. Ces mesures ont montré qu'elles étaient bien ajustées par le modèle théorique (voir équation II.33) ce qui est compatible avec l'absence d'agrégats. Afin de tenter de mettre en évidence la présence d'agrégats, des expériences de spectroscopie ont également été réalisées. Pour cela, l'amplitude du signal à un et à deux photons a été mesurée en variant plusieurs paramètres : la pression en amont, le diamètre de la buse et la température initiale (de la buse)<sup>4</sup>. Les résultats de ces mesures ont montré que la quantité d'agrégats dans notre jet était trop faible pour être détectée et qu'elle n'affectait pas les signaux spectroscopiques. Par ailleurs, certains calculs théoriques [Miller 1988] montrent que la quantité de clusters est faible dans notre jet. Pour conclure, nous estimons que dans nos conditions expérimentales, la concentration de clusters est inférieure à 1% ce qui est comparable à ce que l'on peut trouver dans la littérature.

### 5. L'écorceur

Expérimentalement, en présence d'un jet de molécules, il subsiste une pression résiduelle dans la chambre à vide de l'ordre de  $10^{-4}$  mbar lorsque la chambre à vide est pompée par une pompe à diffusion. Or, cette pression résiduelle provoque des collisions avec

<sup>4</sup> Dans le cas du signal d'absorption linéaire, l'amplitude était linéaire en fonction de la pression (en amont de la buse). Pour le signal à deux photons, l'amplitude diminuait en fonction de la température de la buse. Ces deux résultats ont démontré l'absence d'agrégats dans le jet.

les particules du jet, ce qui a pour effet de changer les caractéristiques de l'écoulement voire de le détruire. Dans notre expérience, nous souhaitons maintenir un jet sur plusieurs dizaines de centimètres, ce qui nécessite une pression dans la chambre d'interaction inférieure à  $10^{-5}$  mbar. Afin d'obtenir un tel vide il faudrait disposer de pompes à vide dotées d'une capacité de pompage très importante. Pour pallier ce problème, notre dispositif expérimental est constitué de deux chambres séparées par un écorceur qui est un cône métallique en inox. Pour assurer une grande différence de pression entre les deux chambres, le trou du cône doit être petit (de l'ordre du mm). L'extrémité de l'écorceur doit être très fine pour éviter les phénomènes de rétro diffusion. Ces effets sont causés par les particules qui rebondissent sur la paroi de l'écorceur en amont et qui viennent entrer en collision avec les particules du jet.

## 6. Exemples de caractérisation quantitative du jet

Dans le cadre des expériences de spectroscopie, nous avons utilisé SF<sub>6</sub> comme molécule test (voir chapitre 4). Nous présentons ici les paramètres thermodynamiques du jet calculés à partir des équations de la détente isentropique pour le cas d'un jet d'hélium et de SF<sub>6</sub> dans les conditions expérimentales typiques.

Afin de comparer les différentes conditions expérimentales, nous utilisons le paramètre  $P_0 \times d / T_0$  qui est proportionnel à l'inverse du nombre de Knudsen :  $\frac{P_0 \times d}{T_0} = \frac{k}{\sqrt{2}\sigma} \frac{1}{Kn_0}$ . De plus, on peut considérer que la température  $T_0$  reste constante, c'est donc le paramètre  $P_0 \times d$  qui est plus couramment utilisé. Ce paramètre est proportionnel au nombre de collisions à deux corps se produisant au cours de la détente supersonique.

a) Cas d'un gaz monoatomique : hélium

Le **Tableau II-4** représente les valeurs des paramètres thermodynamiques d'un jet d'hélium obtenu à une température  $T_0 = 294$  K, une pression en amont de la buse de 5 bar et pour une buse de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Tableau II-4 Estimation des paramètres de l'écoulement supersonique pour un jet d'hélium .

$\gamma$	5/3
$T_0$	294 K
$P_0$	5 bar
$n_0 = P_0/kT_0$	$1,23 \times 10^{26}$ atomes/ $\text{m}^3$
$d$	50 $\mu\text{m}$
$P_0 \times d$	18,75 torr.cm
$\varepsilon_{\text{He}}/k$	10,9 K [Hirschfelder et al. 1964]
$\sigma_{\text{LJ}}$	$2,66 \times 10^{-10}$ m [Hirschfelder et al. 1964]
$C_6$ (eq. II.20)	$2,13 \times 10^{-79}$ $\text{m}^6 \cdot \text{K}$
$\sigma$ (eq. II.19)	$14 \times 10^{-20}$ $\text{m}^2$
$M_{\text{gel}}$ (eq.II.21) avec $A = 0,527$ et $B = 0,545$	27,8
$S_{\text{gel}}$ (eq. II.14)	25,4
$T_{\text{gel}}$ (eq. II.6)	1,13 K
$V_{\text{gel}}$ (eq. II.9)	1744 m/s
$x_{\text{gel}}$ (eq. II.22) avec $A' = 3,26$	1,2 mm

Les paramètres thermodynamiques  $T(x)$ ,  $n(x)$ ,  $P(x)$  et  $P(x)$ , donnés par les équations II.6, II.7, II.8, II.9, sont représentés sur la **Figure II.5** ci-dessous.

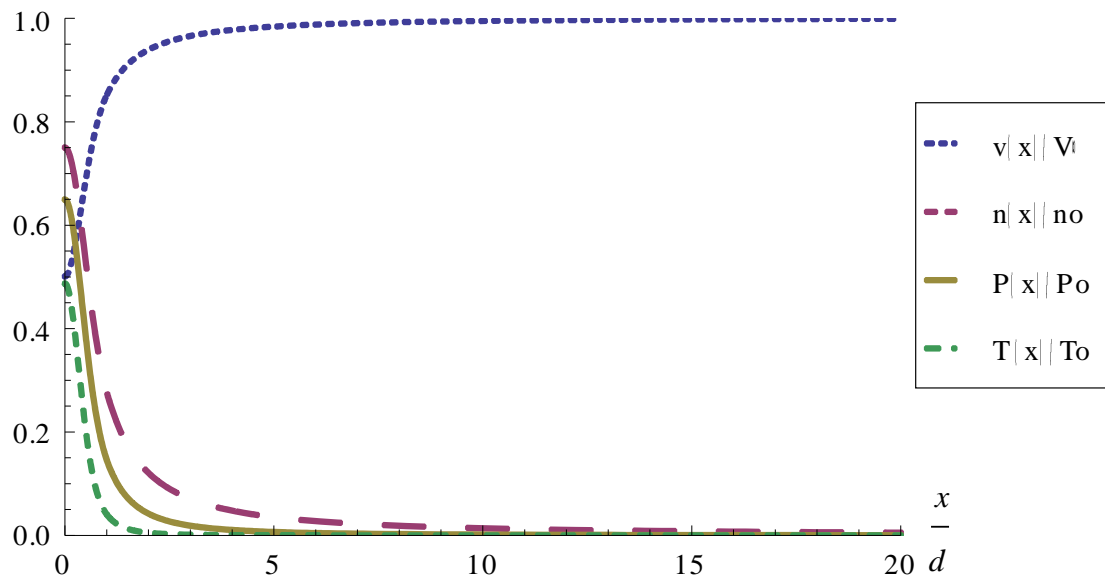


Figure II.5 Evolution des paramètres thermodynamiques  $V(x)$ ,  $P(x)$ ,  $n(x)$  et  $T(x)$  pour un jet d'hélium.

b) Cas d'un gaz polyatomique :  $SF_6$

A l'équilibre thermodynamique, on suppose que tous les degrés de liberté sont activés. Pour une molécule polyatomique de sept atomes, la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  s'écrit à partir de l'enthalpie  $h_0$  :

$$h_0 = C_p T_0 = \frac{P_0}{n_0} + u_{vib0} + u_{rot0} + u_{trans0} = kT_0 + 15kT_0 + \frac{3}{2}kT_0 + \frac{3}{2}kT_0 = \frac{38}{2}kT_0 \quad \text{II.30}$$

Lorsque tous les degrés de liberté sont activés, le coefficient de Poisson est  $\gamma_{SF_6} = C_p/C_v = 38/36 = 1,056$  ( $C_p = 38 \times k/2$  et  $C_v = 36 \times k/2$ ).

Durant la détente, nous avons vu que le gaz n'est pas à l'équilibre thermodynamique. En général, les degrés de liberté de vibration n'interviennent pas dans la détente. En supposant que  $T_{trans} = T_{rot}$ , on obtient ainsi un coefficient de Poisson effectif de  $8/6 = 1,33$  ( $C_v = 8 \times k/2$  et  $C_p = 6 \times k/2$ ). Dans le cas de notre jet de  $SF_6$ , certains degrés de liberté de vibration interviennent au cours de la détente et ne sont pas complètement gelés, si bien qu'on obtient un coefficient de Poisson effectif légèrement inférieur à 1,33.

Dans la littérature, nous avons trouvé plusieurs valeurs du coefficient de Poisson effectif de la molécule  $SF_6$  mesuré expérimentalement par temps de vol en jet supersonique. Ces valeurs sont récapitulées dans le **Tableau II-5**. Le coefficient de Poisson dépend des conditions expérimentales utilisées (diamètre de la buse et pression) et varie d'une expérience à l'autre. Afin de les comparer, nous avons indiqué le paramètre  $P_0 \times d$  pour chaque expérience. Pour toutes les expériences, nous remarquons que le coefficient de Poisson de  $SF_6$  est inférieur à 1,33.



Tableau II-5 Récapitulatif des différentes valeurs du coefficient de Poisson effectif de SF<sub>6</sub> trouvées dans la littérature et des valeurs du paramètre P<sub>0</sub>×d correspondant.

Références	P <sub>0</sub> ×d (torr.cm)	γ <sub>SF<sub>6</sub></sub> <sup>eff</sup>
[Grabiner et al. 1980]	3,86	1,31
[Apatin et al. 2001]	285	1,18
[Bajaj et Chakraborti 1986]	2,5	1,3
[Trava-Airoldi 1986]	760	1,14 <sup>(5)</sup>
[Luijks et al. 1981]	114	1,2
[Scoles 1988]	-	1,31
[Bartell et Kacner 1984]	4	1,26
[Bajaj et Chakraborti 1992]	-	1,33

Un calcul théorique a montré que 800 collisions se produisent lors d'une détente supersonique dans les conditions P<sub>0</sub>×d= 5,7 torr.cm, proches des nôtres [Bassi et al. 1982]. De plus une expérience en cellule a montré qu'il fallait 1500 collisions pour refroidir un quantum de vibration de la bande ν<sub>3</sub> de SF<sub>6</sub> [Burak et al. 1970]. De plus, 10 à 10<sup>2</sup> collisions sont nécessaires pour refroidir la rotation et 10 pour les degrés de liberté translationnels [Baldacchini et al. 1982]. Les degrés de liberté rotationnels et translationnels sont donc refroidis alors que les degrés de liberté vibrationnels ne le sont que partiellement. Le fait de considérer le coefficient de Poisson de SF<sub>6</sub> à 1,33 dans un jet supersonique est une bonne approximation bien qu'expérimentalement, certains degrés de liberté vibrationnels puissent être refroidis. D'ailleurs, une étude théorique de la relaxation vibrationnelle d'un jet de SF<sub>6</sub> pur, après la détente supersonique, montre que la température vibrationnelle est de l'ordre de 270 K pour une température T<sub>0</sub>= 293 K [Bassi et al. 1982]. Pour conclure ces études sont en bon accord avec les valeurs du coefficient de Poisson effectif de SF<sub>6</sub> du **Tableau II-5**, toutes inférieures ou égales à 1,33. Etant donné que notre paramètre P<sub>0</sub>×d se rapproche davantage des conditions des références [Grabiner et al. 1980], [Bajaj et Chakraborti 1986] et [Bartell et Kacner 1984], nous avons pris pour nos calculs, une valeur du coefficient de Poisson γ<sub>SF<sub>6</sub></sub>= 1,3.

Le **Tableau II-6** donne les paramètres d'un jet de SF<sub>6</sub> obtenu à une température T<sub>0</sub> = 294 K, à une pression en amont de la buse de 5 bar et pour une buse de 50 μm de diamètre. Le paramètre P<sub>0</sub>×d vaut 18,75 torr.cm.

<sup>(5)</sup> Cette valeur a été déduite à partir de la mesure de la vitesse du jet par temps de vol, apparaissant dans cet article, et de l'équation II.9 pour une température du jet comprise entre 0 et 30 K.

Tableau II-6 Estimation des paramètres de l'écoulement supersonique pour l'exemple d'un jet de SF<sub>6</sub>.

$\gamma_{\text{eff}}$	1,3
$T_0$	294 K
$P_0$	5 bar
$n_0$	$1,23 \times 10^{26}$ molécules/m <sup>3</sup>
$d$	50 $\mu\text{m}$
$P_0 \times d$	18,75 torr.cm
$\sigma_{\text{LJ}}$	$5,51 \times 10^{-10}$ m [Hirschfelder et al. 1964]
$\frac{\epsilon_{\text{SF}_6}}{k}$	200 K [Hirschfelder et al. 1964]
$C_6$ (eq. II.20)	$3,09 \times 10^{-76}$ m <sup>6</sup> .K
$\sigma$ (eq. II.19)	$159 \times 10^{-20}$ m <sup>2</sup>
$M_{\text{gel}}$ (eq. II.21) avec A= 0,95 et B= 0,28	17
$S_{\text{gel}}$ (eq. II.14)	14
$T_{\text{gel}}$ (eq. II.6)	6,6 K
$V_{\text{gel}}$ (eq. II.9)	377 m/s
$x_{\text{gel}}$ (eq. II.22) avec A'= 3,95	6,8 mm

## 7. Mélange de gaz – jetensemencé

Dans les expériences de spectroscopie infrarouge en jet réalisées pendant ma thèse, le laser CO<sub>2</sub> interroge des transitions rovibrationnelles et le signal dépend linéairement de la population du niveau sondé. Cette population dépend de la température rotationnelle. Afin de modifier les paramètres thermodynamiques du jet et notamment la température, nous avons la possibilité de réaliser des mélanges de gaz moléculaires et de gaz rares à différentes concentrations. En effet, le fait de mélanger des gaz change la nature et le nombre de collisions pendant la détente isentropique. Ceci permet d'optimiser les spectres expérimentaux en maximisant par exemple le nombre de molécules dans un niveau donné.

### a) Température et vitesse du mélange

Nous allons considérer un mélange composé de SF<sub>6</sub> et d'hélium avec des fractions molaires respectives de  $x$  et de  $(1-x)$ <sup>6</sup>. On notera  $\gamma_{\text{He}}$  le coefficient de Poisson de l'hélium. La conservation de l'énergie pour un jet supersoniqueensemencé s'écrit :

<sup>6</sup> Il ne faut pas confondre la notation de la fraction molaire et celle correspondant à l'abscisse  $x$  du jet.

$$x h_{0,SF_6} + (1-x)h_{0,He} = x h_{SF_6} + (1-x)h_{He} + x \frac{m_{SF_6} v_{SF_6}^2}{2} + (1-x) \frac{m_{He} v_{He}^2}{2} \quad \text{II.31}$$

Dans cette équation, on considère que la vitesse des deux espèces, au cours de la détente isentropique, est la même :  $v_{He} = v_{SF_6} = V$ . Comme nous l'avons présenté précédemment pour le gaz  $SF_6$ , les degrés de liberté de vibration interviennent peu. On estime donc que la température vibrationnelle est égale à  $T_0$  et que seules les températures translationnelle ( $T_{trans, SF_6}$ ) et rotationnelle ( $T_{rot, SF_6}$ ) sont refroidies. Pour l'hélium, qui est un gaz monoatomique, on a simplement  $h = 5/2 kT_{trans, He}$ . L'équation II.31 devient :

$$x \frac{8}{2} kT_0 + (1-x) \frac{5}{2} kT_0 = x \left( \frac{m_{SF_6} V^2}{2} + \frac{5}{2} kT_{trans, SF_6} + \frac{3}{2} kT_{rot, SF_6} \right) + (1-x) \left( \frac{m_{He} V^2}{2} + \frac{5}{2} kT_{trans, He} \right) \quad \text{II.32}$$

Si on considère que  $T_{trans, He} = T_{trans, SF_6} = T_{rot, SF_6}$  et qu'on néglige les températures finales par rapport à  $T_0$ , on obtient :

$$V_\infty = \sqrt{\frac{2kT_0 \frac{\gamma'}{\gamma'-1}}{m'}} \quad \text{II.33}$$

Cette vitesse correspond à celle d'une particule fictive de masse  $m'$  avec  $m' = x m_{SF_6} + (1-x)m_{He}$ , de coefficient de Poisson  $\gamma'$  qui s'écrit

$$\frac{\gamma'}{\gamma'-1} = \frac{\gamma_{SF_6}^{eff}}{\gamma_{SF_6}^{eff}-1} x + \frac{\gamma_{He}}{\gamma_{He}-1} (1-x). \text{ Si les degrés de liberté de vibration n'entrent pas en jeu,}$$

$\gamma_{SF_6}^{eff} = 8/6 = 1,33$ . Comme nous l'avons vu précédemment, les degrés de liberté de vibration sont partiellement refroidis et on peut choisir  $\gamma_{SF_6}^{eff} = 1,3$  (voir II.A.6) ce que nous ferons pour nos applications numériques.

#### b) Séparation spatiale et différence de vitesse et de température dans un mélange

Dans un jetensemencé, la différence de masse entre les deux espèces entraîne une concentration transverse différente pour chaque espèce après temps de vol dans la zone d'écoulement moléculaire. En effet, si on considère que la vitesse longitudinale et la température translationnelle sont identiques pour les deux espèces, la température translationnelle associée au mouvement transverse (c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à l'axe du jet) est également identique pour les deux espèces. Cela entraîne une dispersion en

vitesse transverse différente pour les deux espèces car  $\Delta v_\perp = \sqrt{\frac{2kT_\perp}{m}}$  et

donc  $\frac{\Delta v_{\perp SF_6}}{\Delta v_{\perp He}} = \sqrt{\frac{m_{He}}{m_{SF_6}}} \approx 6$ . Ceci implique qu'après temps de vol, les molécules de SF<sub>6</sub> sont concentrées sur l'axe du jet.

Une analyse plus raffinée du mouvement translationnel est présentée en Annexe 1 où on considère que la température et la vitesse longitudinale de chaque espèce est différente. L'analyse de ce phénomène est compliquée car elle met en jeu trois types de collisions : He-He, SF<sub>6</sub>-SF<sub>6</sub>, SF<sub>6</sub>-He. Nous avons calculé la température dans le jet de chaque espèce pour un exemple de mélange à 20% de SF<sub>6</sub> et 80% d'hélium. Les valeurs sont représentées dans le **Tableau II-7**. Plusieurs remarques sont à noter pour le modèle utilisé en Annexe 1. Premièrement c'est un modèle pour des mélanges de gaz monoatomiques or SF<sub>6</sub> est polyatomique. Nous pouvons remarquer que le rapport des masses induit une différence d'un facteur 3 sur la température translationnelle entre les deux espèces. Cette différence peut donc fortement influencer l'estimation de la température rotationnelle et par conséquent induire des différences importantes sur l'estimation des populations des niveaux rovibrationnels sondés.

### c) Exemple d'un jet d'héliumensemencé avec du SF<sub>6</sub>

Considérons maintenant l'exemple d'un jet obtenu à partir d'un mélange de 80% d'hélium et de 20% de SF<sub>6</sub> où  $x = 0,2$ ,  $m_{He} = 4$  g/mol et  $m_{SF_6} = 146$  g/mol. Le **Tableau II-7** représente les paramètres thermodynamiques du jet.

Tableau II-7 Estimation des paramètres de l'écoulement supersonique pour l'exemple d'un jet composé de 20% de SF<sub>6</sub> de 80% d'hélium.

$\gamma'$	1,53
$T_0$	294 K
$P_0$	5 bar
$n_0$	$1,23 \times 10^{26}$ mol/m <sup>3</sup>
$d$	50 $\mu$ m
$P_0 \times d$	18,75 torr.cm
$V_\infty$ eq. II.33	656,5 m/s
$T_{trans,He}$	0,5 K
$T_{trans,SF_6}$	1,5 K

## B. Enceinte à vide et système de pompage

Dans ce paragraphe nous présentons le dispositif expérimental du jet supersonique ainsi que ses caractéristiques techniques.

La **Figure II.7** représente le schéma général du jet, constitué de deux chambres séparées par un écorceur. Le jet supersonique est généré à partir d'une buse qui est reliée par un tube de diamètre 6 mm à un réservoir de gaz situé à l'extérieur de la chambre 1. Une bouteille de gaz alimente continûment ce réservoir.

Dans nos expériences nous avons utilisé des buses circulaires de 50, 100, 200 et 300  $\mu\text{m}$  de diamètre. L'écorceur est fixé sur la paroi séparant les deux chambres à vide. Nous avons utilisé des écorceurs de diamètre 750  $\mu\text{m}$  et 2 mm. La pièce sur laquelle est placée la buse est fixée à une tige reliée à une vis située à l'extérieur de l'enceinte à vide. Cette vis permet de la translater et ainsi de contrôler la distance entre la buse et l'écorceur. Nous utilisons un écorceur de marque Beam Dynamics qui est représenté sur la **Figure II.6** :

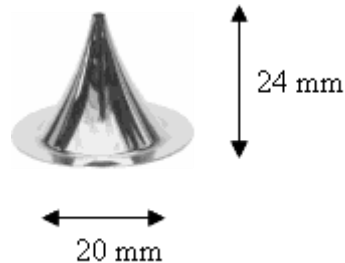


Figure II.6 Ecorceur de marque Beam Dynamics de 750  $\mu\text{m}$  de diamètre.

La chambre 1 où a lieu la détente supersonique, est pompée par une pompe à diffusion Varian de diamètre 500 mm et de vitesse de pompage 5000 l/s à 0,1 Pa (pour l'hélium). Une vanne permet d'isoler la chambre 1 de la pompe. Le pompage primaire est assuré par une pompe Roots Balzers de vitesse de pompage 200 l/s à 1 Pa, montée en série avec une pompe Alcatel de 110 l/s. La pression dans la chambre 1 est de l'ordre  $10^{-8}$  mbar en l'absence de jet et de l'ordre de  $10^{-4}$  mbar en présence d'un jet moléculaire.

C'est dans la chambre 2 que nous réalisons les expériences. D'une longueur de 2 m, elle a été conçue il y a une dizaine d'années pour réaliser l'expérience des franges de Ramsey à deux photons sur un jet supersonique de  $\text{SF}_6$ . Elle permet d'accueillir la cavité « en U » de 1 m de longueur (voir chapitre 2).

La chambre 2 est pompée par une pompe à diffusion Varian de vitesse de pompage 1000 l/s, elle-même pompée par une pompe primaire Alcatel de 220 l/s. Ce dispositif permet d'atteindre un vide meilleur que  $10^{-8}$  mbar en l'absence de jet et de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  mbar en présence d'un jet moléculaire. L'ensemble des pompes primaires est rassemblé à l'extérieur du laboratoire pour éviter toutes les sources de bruit dues aux vibrations mécaniques. Les pompes sont connectées aux chambres 1 et 2 par des soufflets métalliques ou plastiques de découplage qui permettent d'atténuer ces vibrations.

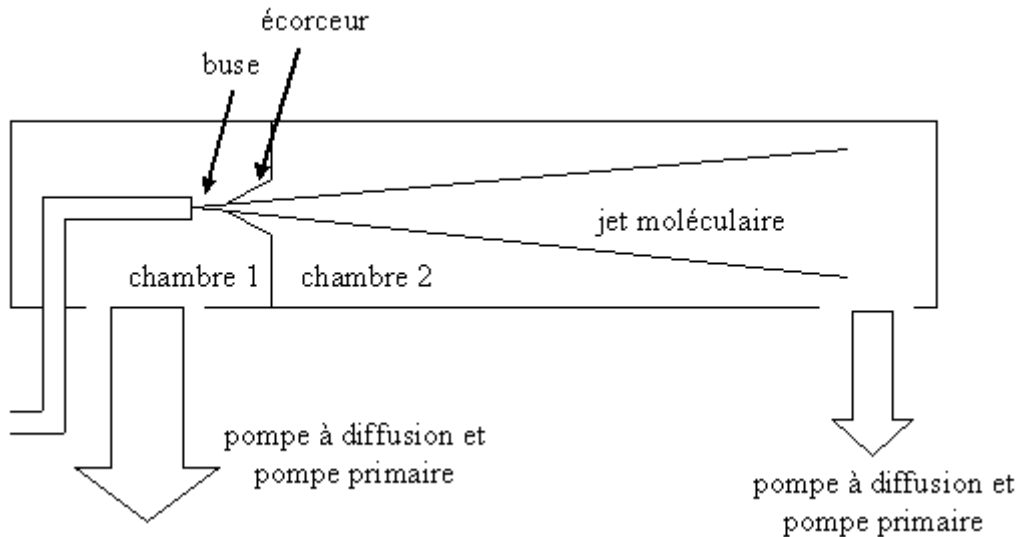


Figure II.7 Schéma de l'enceinte à vide.

## C. Caractérisation du jet par des mesures de temps de vol

### 1. Principe de la mesure de temps de vol

La technique de temps de vol est couramment utilisée pour caractériser les jets. Elle consiste à mesurer le temps mis par les particules pour parcourir une distance donnée et à en déduire leurs vitesses. Cette technique permet également d'enregistrer le profil de la distribution en vitesse longitudinale, de remonter à la température translationnelle longitudinale et au coefficient de Poisson de la molécule étudiée.

Le principe de la mesure est illustré sur la **Figure II.8**. Des nuages de molécules du jet sont prélevés par un hacheur qui est un disque métallique avec deux fentes d'ouverture  $d$ . Nous détectons ces nuages par un détecteur placé à une distance  $L$  du hacheur. La mesure du temps de vol  $\tau$  entre le hacheur et le détecteur permet d'en déduire la vitesse  $V = \frac{L}{\tau}$  des molécules. Initialement la distribution du paquet de molécules a une largeur qui correspond au temps d'ouverture du hacheur. Au bout d'un certain temps, le paquet se propage et s'étale. Les molécules les plus rapides vont arriver plus rapidement sur le détecteur alors que les plus lentes seront retardées. La mesure du temps de vol permet de remonter à la distribution des temps d'arrivée des molécules que l'on note  $g(t)$ . On en déduit la distribution de vitesse  $f(v)$ .

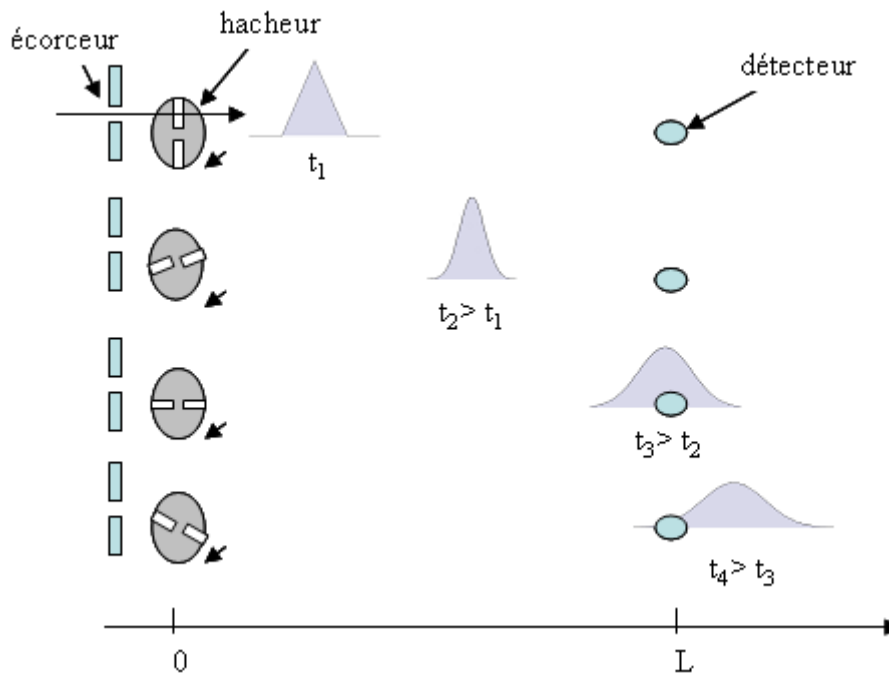


Figure II.8 Schéma de principe de la mesure de temps de vol

## 2. Dispositif expérimental utilisé

Le dispositif expérimental est présenté sur la **Figure II.9**. Dans notre expérience le hacheur est un disque en aluminium de diamètre 10 cm avec deux fentes de largeur 1 mm et diamétralement opposées. Le hacheur est positionné dans la chambre 2 à une distance de 16 mm de l'ouverture de l'écorceur. Le disque est entraîné par un moteur pas à pas de la marque Arun Electronics dont la fréquence est contrôlable et peut varier de 0 à 25 Hz. Un système de diode électro-luminescente (DEL) photodiode est placé au niveau du disque dans une position diamétralement opposée à celle du jet moléculaire. Ainsi, lorsque le nuage de molécules est libéré par une des deux fentes du disque, la seconde fente traverse simultanément l'axe optique du système DEL-photodiode (voir **Figure II.9**). Ceci fournit un signal de synchronisation en coïncidence avec le passage d'un nuage de molécules.

Nous mesurons la densité instantanée du nuage de molécules avec une jauge Bayard-Alpert (BA) ouverte (jauge à ionisation). Ce détecteur est placé à une distance de 50,8 cm du hacheur, sur l'axe du jet. Ce type de jauge est composé d'une cathode (ou collecteur), placée à l'intérieur d'une anode cylindrique hélicoïdale (ou grille). La grille est portée à une tension de +180 V. Deux filaments, placés de chaque côté de l'anode et portés à un potentiel de -30 V, sont parcourus par un courant de 3 A. Les électrons émis par les filaments sont accélérés vers la grille du fait de la différence de potentiel et vont ioniser les molécules. On mesure alors le courant d'ions généré qui est collecté par le collecteur et est directement proportionnel à la densité du nuage de molécules.

Par ailleurs, un diaphragme de 1 cm de diamètre est placé devant la jauge. Il nous permet de caractériser le profil transverse du jet et de vérifier l'alignement du jet par rapport à l'axe de la chambre. Des tiges fixées sur la jauge et accessibles à l'extérieur de la chambre permettent de la translater verticalement et horizontalement.

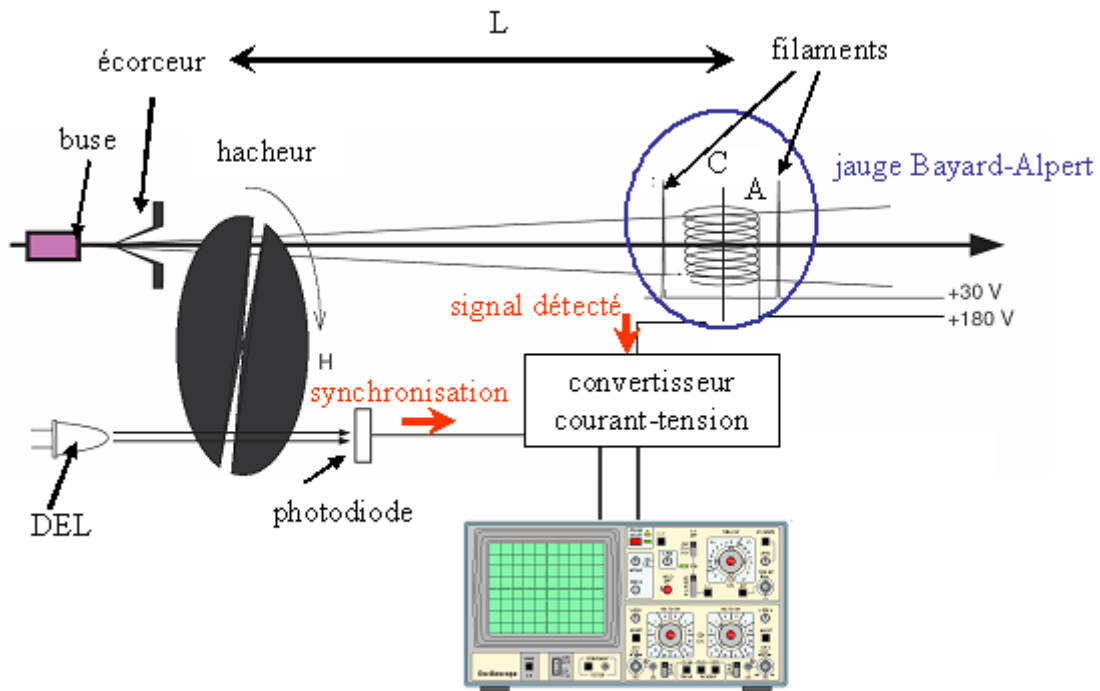


Figure II.9 Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de temps de vol avec  
C : cathode et A : anode.

La **Figure II.10** représente un profil de temps de vol typique. Ce profil que l'on note  $s(t)$  est élargi principalement par deux sources : le temps que met la fente du hacheur à balayer la partie du jet détectée par la jauge, c'est-à-dire la partie du jet traversant le diaphragme de la jauge (voir **Figure II.11**) et le dispositif électronique de détection. La première source d'élargissement va être modélisée par une fonction d'appareil notée  $h(t)$ . Pour obtenir le profil de temps de vol noté  $g(t)$  nous devons donc déconvoluer le signal enregistré de cette fonction d'appareil. Nous décrivons ci-dessous comment nous avons optimisé le dispositif électronique de détection et modélisé la fonction d'appareil  $h(t)$ . Nous expliquons également comment les défauts géométriques du montage ont été compensés.



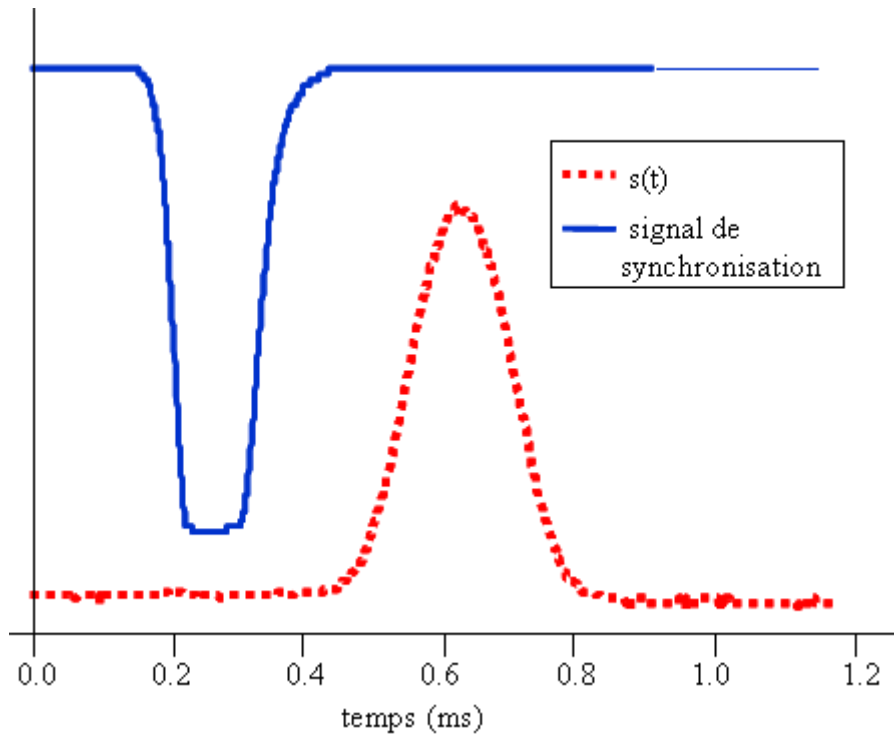


Figure II.10 Signal de temps de vol d'un jet supersonique d'hélium et signal de synchronisation associé.

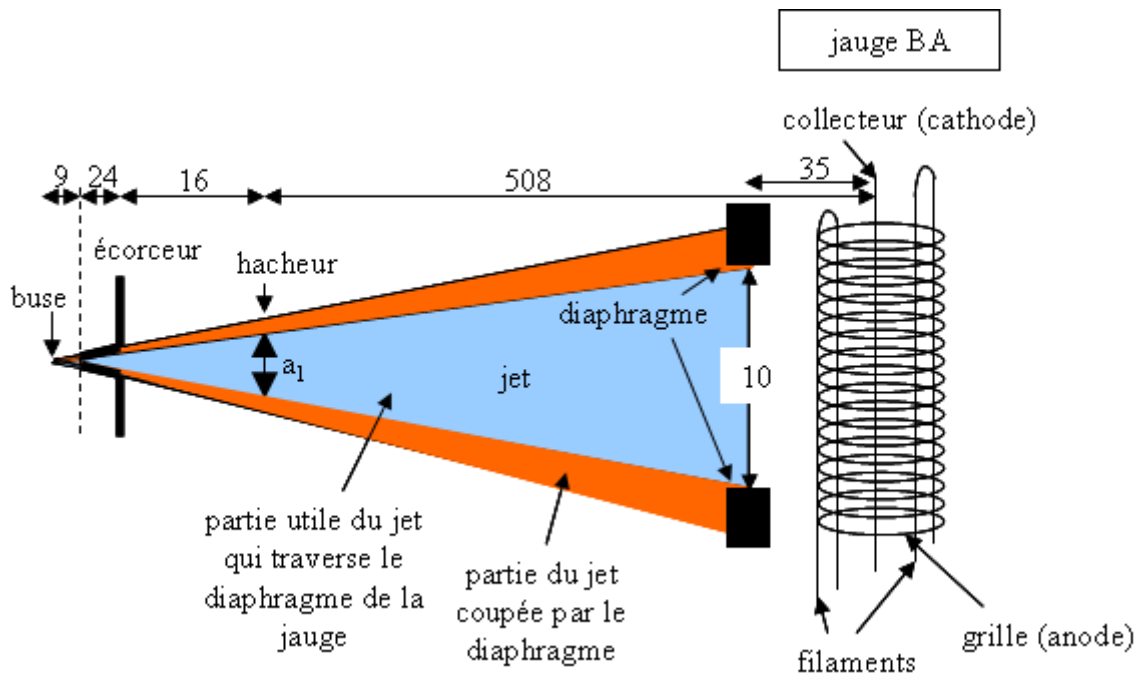


Figure II.11 Dimensions de l'expérience de temps de vol. Les longueurs sont en mm.

### a) Amélioration du dispositif de détection

- Réduction du bruit

Les câbles de connexion possèdent une résistance ( $R$ ) et une capacité ( $C$ ) de l'ordre de 50 pF/m qui dépendent de leur longueur. Lorsqu'ils sont parcourus par un courant, la capacité va se charger puis se décharger avec une constante de temps égale à  $RC$ . Ceci a pour effet d'élargir le profil de temps de vol. Les variations rapides du signal seront ainsi filtrées par ce filtre passe-bas. Dans notre expérience, la longueur des câbles reliant la jauge aux alimentations est de l'ordre du mètre et la constante de temps était au départ de l'ordre de 50  $\mu$ s. Nous avons d'abord réduit au maximum la longueur des fils.

De plus, nous avons tressé chaque fil de connexion de la jauge avec un fil relié à un plan de masse. Le fait de tresser les fils a pour effet d'annuler le flux des champs magnétiques parasites (en particulier ceux générés par le moteur) et de minimiser les courants qui pourraient en résulter. Tous les fils de masse ont été connectés au même plan de manière à éviter au maximum les boucles de masse.

- Le convertisseur courant tension

Le courant d'ionisation des molécules détecté a d'abord été mesuré en reliant directement le fil issu du collecteur à un amplificateur de tension puis à un oscilloscope. Le courant est converti en tension par le biais de la résistance de l'oscilloscope (1 M $\Omega$ ). Or l'oscilloscope possède une capacité (10 pF) et pour la même raison que les câbles, ceci va avoir pour effet d'élargir le profil de temps de vol. La constante de temps est égale à 10  $\mu$ s et est de l'ordre de grandeur du temps de montée du signal. Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé un convertisseur courant tension alimenté par des piles de 9 V (afin éviter les sources de bruits d'une alimentation).

Ces améliorations ont permis d'affiner sensiblement la distribution de temps de vol détectée. Par exemple, pour un jet de SF<sub>6</sub> pur, la largeur mesurée directement par l'oscilloscope a été réduite d'un facteur 3.

### b) Défauts géométriques

Deux types de défauts géométriques sont présents sur notre dispositif expérimental. Le premier (voir (a) sur la **Figure II.12**) vient du fait que les deux fentes ne sont pas dans des positions rigoureusement opposées. Un petit angle  $\alpha$  existe par rapport à la position optimale et a pour effet d'introduire un délai si l'oscilloscope se synchronise sur l'une ou l'autre des deux fentes. Nous avons mesuré une différence de 100  $\mu$ s entre le signal de temps de vol synchronisé sur l'une et l'autre des deux fentes. Ce délai n'est pas négligeable par rapport au temps de vol (de l'ordre de 300  $\mu$ s à 1500  $\mu$ s dans nos expériences suivant le gaz utilisé), si bien que cela induit des erreurs systématiques notamment sur la mesure de la vitesse du jet de l'ordre de 10% à 30%. A partir de la valeur de ce délai, nous avons estimé que l'angle  $\alpha$  est de l'ordre de 0,45° étant donné que le disque tourne à 25 Hz.

Pour pallier ce défaut et contrôler sur quelle fente l'oscilloscope se synchronise, nous avons utilisé un trigger de Schmidt. Celui-ci permet de produire un signal de synchronisation tel que celui qui est représenté en (c) sur la **Figure II.12**. Selon que l'oscilloscope est synchronisé sur le front descendant ou montant, il se référence sur l'une ou l'autre des deux fentes.

Le deuxième défaut géométrique (voir (b) sur la **Figure II.12**) vient du fait que même si on considère que les deux fentes sont rigoureusement opposées, l'axe du hacheur avec la DEL-photodiode n'est pas strictement aligné sur celui du jet. Ceci introduit un délai T par rapport au signal de synchronisation. Pour l'estimer et le corriger sur les signaux, nous effectuons la mesure dans les deux sens de rotation du hacheur. Nous avons mesuré que  $T \sim 50 \mu s$  ce qui correspond à un angle de  $\sim 0,23^\circ$ . Ces valeurs permettent de fixer un ordre de grandeur. En effet, si on change la position du hacheur d'une expérience à l'autre, ces valeurs sont légèrement différentes.

Ainsi pour déterminer les paramètres du jet nous effectuons quatre mesures de temps de vol : dans les deux sens de rotation du hacheur et, pour chacun des sens, selon le front descendant et le front montant. Nous calculons le temps de vol moyen à partir des quatre mesures puis déterminons les délais de chacune par rapport au temps de vol moyen et les corrigeons. Enfin nous calculons la moyenne des quatre mesures corrigées et ajustons le profil de temps de vol moyen par la fonction d'appareil  $s(t)$ .

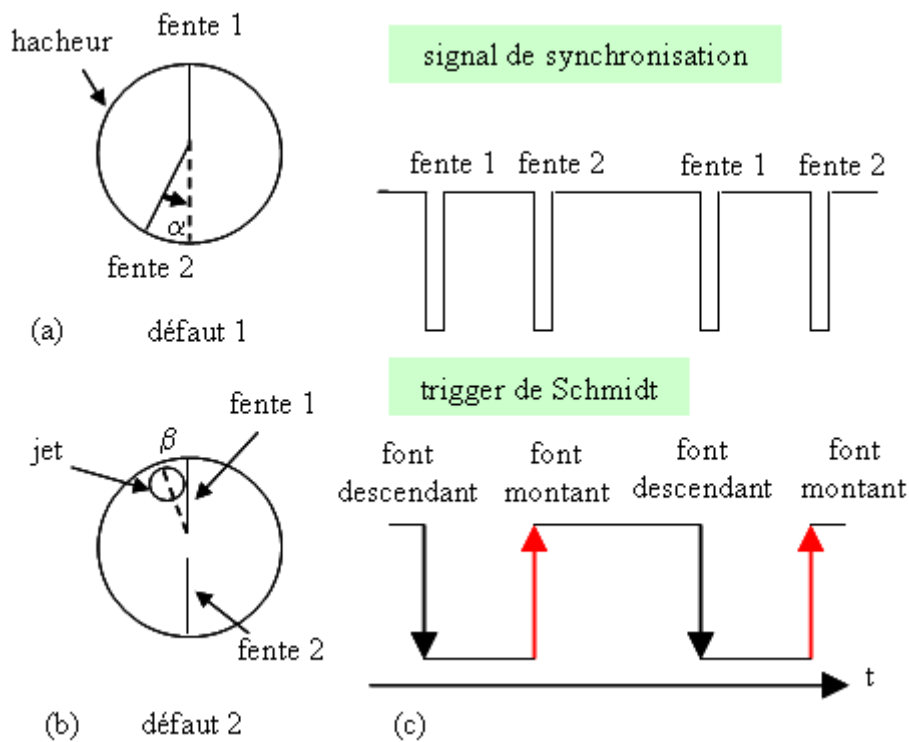


Figure II.12 Représentation des deux types de défaut géométrique et principe du Trigger de Schmidt.

c) Profil des temps de vol

Le type de détecteur utilisé est une jauge BA qui mesure la densité de molécules dans le jet. Pour une telle mesure de densité, la distribution de vitesse longitudinale pour un jet supersonique, notée  $f(v_x)$ , s'écrit suivant l'équation II.34 [Auerbach 1988].

$$f(v_x) \propto v_x^2 e^{-\left(\frac{v_x - V}{\Delta v_x}\right)^2} \quad \text{II.34}$$

où  $\Delta v_x = \sqrt{\frac{2kT_{\text{trans}}}{m}}$  est la largeur de la distribution de vitesse longitudinale et  $V$  est la vitesse moyenne du jet. C'est à partir de la mesure de  $\Delta v_x$  que nous estimons la température translationnelle.

En faisant le changement de l'espace des vitesses à l'espace des temps avec  $t = \frac{L}{v_x}$  et  $dv_x = -\frac{L}{t^2} dt$ , on en déduit la distribution temporelle du jet. En général, le signe moins est n'est pas pris en compte pour l'ajustement de la distribution de temps de vol.

$$f(v_x)dv_x = g(t)dt = \frac{L^3}{t^4} e^{-\frac{\left(\frac{L-v}{t}\right)^2}{\Delta v_x^2}} dt \quad \text{II.35}$$

Comme nous l'avons décrit précédemment, le signal détecté par la jauge est convolué par une fonction d'appareil  $h(t)$  qui tient compte de la taille de la fente et de la taille du jet au niveau de la jauge. Le signal détecté s'écrit :

$$s(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t-t')g(t')dt' \quad \text{II.36}$$

La **Figure II.13** représente une coupe de la partie utile du jet au niveau du hacheur, la partie utile du jet étant celle qui traverse le diaphragme de la jauge, de diamètre  $a_1$  au niveau du hacheur. Le jet est situé à la distance  $r$  du centre du disque. Les deux fentes sont de largeur  $a_2$  et tournent à une vitesse  $\omega \times r$ . Le jet commence à passer à travers une des fentes à l'instant  $t=0$ . La fonction d'appareil va dépendre des deux temps caractéristiques suivants  $\tau_1 = \frac{a_1}{\omega \times r}$  et

$\tau_2 = \frac{a_2}{\omega \times r}$  où  $\tau_1$  et  $\tau_2$  correspondent respectivement au temps de traversée du jet par une fente infiniment fine et au temps d'ouverture de la fente.

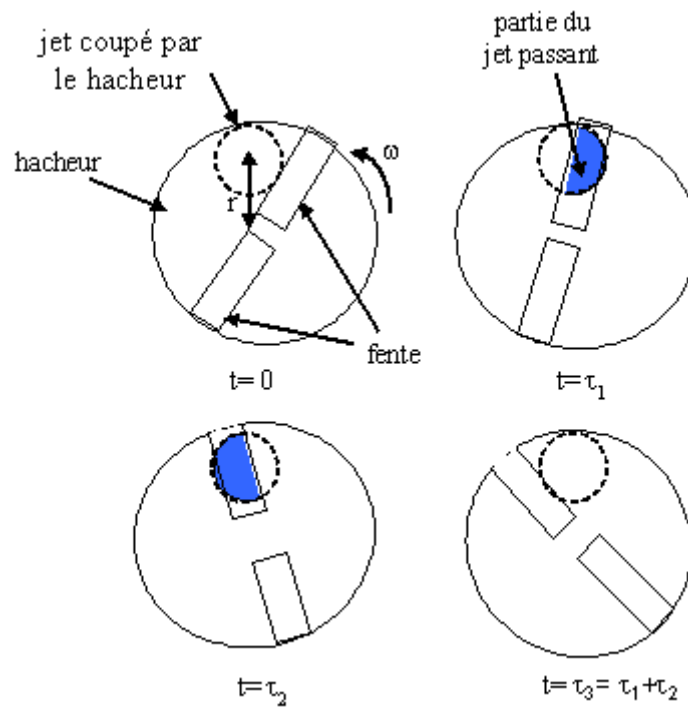


Figure II.13 Représentation du profil longitudinal du jet modulé par le hacheur.

Pour simplifier le problème, on supposera ici que la densité du jet est homogène et son profil est de forme carré<sup>7</sup> (voir **Figure II.14**). Dans le cas d'une fente infiniment fine ( $a_2 \ll 1$ ),  $h(t) \sim \delta(t)$ . Lorsque  $a_1 \ll a_2$  ou  $a_1 \gg a_2$ ,  $h(t)$  est une fonction **carrée**. Dans le cas général,  $h(t)$  est **trapézoïdale** comme illustrée sur la **Figure II.14** où  $a_1 > a_2$ . Lorsque  $a_1 = a_2$ , ce trapèze devient un **triangle**.

<sup>7</sup> En réalité, le profil du jet est circulaire et la densité n'est pas uniforme. Dans ce cas, l'expression de  $h(t)$  prend une forme plus complexe qui est plus difficile à modéliser.

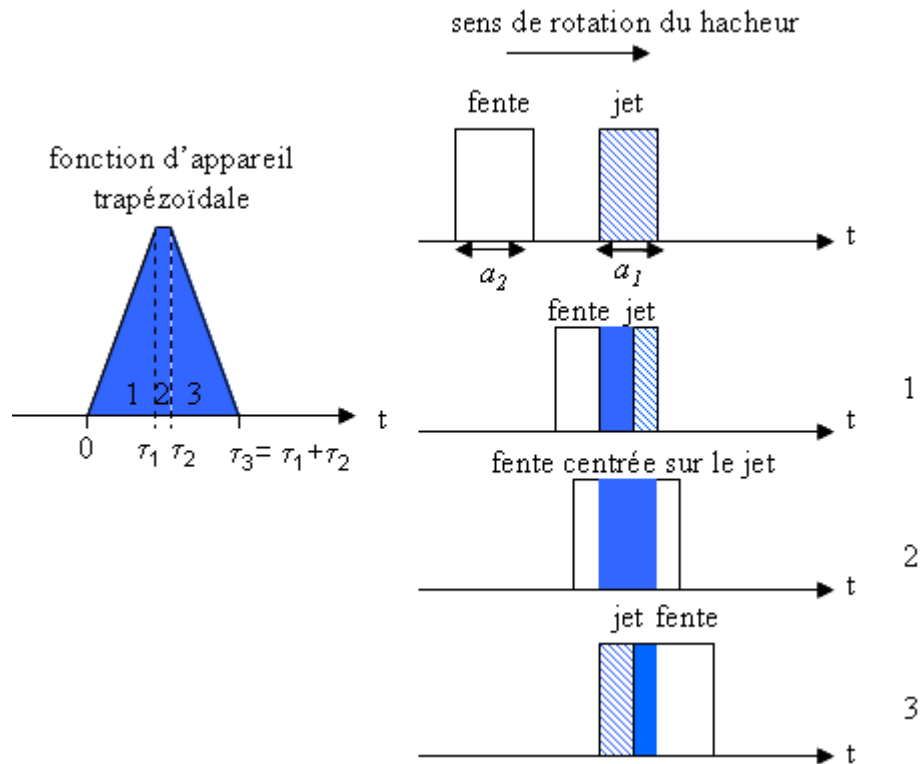


Figure II.14 Modélisation de la fonction d'appareil trapézoïdale.

Les dimensions de l'expérience sont données sur la **Figure II.11**. Le diamètre utile du jet est imposé par le diaphragme de diamètre 10 mm disposé devant la jauge. Le hacheur tourne à une vitesse angulaire  $\omega/2\pi = 25$  Hz ce qui correspond à une vitesse de 6 mm/ms pour  $r = 40$  mm. On obtient  $a_1 = 0,94$  mm,  $a_2 = 1$  mm,  $\tau_1 = 0,157$  ms et  $\tau_2 = 0,167$  ms. Nous étudions le cas où  $h(t)$  est **carrée** et **trapézoïdale**.

- **Fonction d'appareil carré**

Dans le cas où on considère que la fonction d'appareil  $h(t)$  est modélisée par un **carré** de largeur  $\tau_1$  et centré en  $t = \tau_1/2$ , la fonction  $s(t)$  s'écrit :

$$s(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} h(t-t')g(t')dt' \propto \int_{t-\frac{\tau_1}{2}}^{t+\frac{\tau_1}{2}} \frac{L^3}{t'^4} e^{-\frac{(L-v)^2}{\Delta v_x^2}} dt' \quad \text{II.37}$$

Il existe une forme analytique de cette intégrale qui est donnée dans l'Annexe 2.

- **Fonction d'appareil trapézoïdale**

Dans le cas où la fonction d'appareil  $h(t)$  est modélisée par un **trapèze** centrée en  $t = (\tau_2 + \tau_1)/2$ ,  $h(t)$  s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\tau_1} t' + \frac{\tau_2}{2\tau_1} + \frac{1}{2} \quad \text{pour } -\frac{\tau_2 + \tau_1}{2} < t' < -\frac{\tau_2 - \tau_1}{2} \\ 1 \quad \text{pour } -\frac{\tau_2 - \tau_1}{2} < t' < \frac{\tau_2 - \tau_1}{2} \\ -\frac{1}{\tau_1} t' + \frac{\tau_2}{2\tau_1} + \frac{1}{2} \quad \text{pour } \frac{\tau_2 - \tau_1}{2} < t' < \frac{\tau_2 + \tau_1}{2} \end{array} \right. \quad \text{II.38}$$

La fonction  $s(t)$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned} s(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} h(t-t')g(t')dt' \propto & \int_{t+\frac{\tau_2-\tau_1}{2}}^{t+\frac{\tau_2+\tau_1}{2}} \frac{L^3}{t'^4} e^{-\frac{\left(\frac{L-v}{t'}\right)^2}{\Delta v_x^2}} \left( \frac{1}{\tau_1}(t-t') + \frac{1}{2} + \frac{\tau_2}{2\tau_1} \right) dt' + \int_{t-\frac{\tau_2-\tau_1}{2}}^{t+\frac{\tau_2-\tau_1}{2}} \frac{L^3}{t'^4} e^{-\frac{\left(\frac{L-v}{t'}\right)^2}{\Delta v_x^2}} dt' + \\ & \int_{t-\frac{\tau_2+\tau_1}{2}}^{t-\frac{\tau_2-\tau_1}{2}} \frac{L^3}{t'^4} e^{-\frac{\left(\frac{L-v}{t'}\right)^2}{\Delta v_x^2}} \left( -\frac{1}{\tau_1}(t-t') + \frac{1}{2} + \frac{\tau_2}{2\tau_1} \right) dt' \end{aligned} \quad \text{II.39}$$

De la même manière que pour la fonction d'appareil **carrée**, il existe une forme analytique de cette intégrale mais cette forme étant très complexe, nous ne la donnerons pas.

Dans nos conditions expérimentales, nous utiliserons la fonction trapézoïdale avec  $\tau_1 = 0,157$  ms et  $\tau_2 = 0,167$  ms.

### 3. Mesures expérimentales de temps de vol

Nous avons enregistré différentes mesures de temps de vol pour deux configurations expérimentales (pour des buses de 50  $\mu\text{m}$  et de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre), pour différents gaz (He,  $\text{SF}_6$  et mélanges de  $\text{SF}_6$  et d'He) et à différentes pressions. Nous avons ajusté les courbes de temps de vol afin de déterminer les paramètres expérimentaux du jet. Enfin nous avons comparé les résultats aux calculs théoriques des exemples donnés dans les paragraphes II.A.6 et II.A.7.

#### a) Etude d'un jet de $\text{SF}_6$ pur

La **Figure II.15** représente un exemple de profil de temps de vol typique d'un jet supersonique de  $\text{SF}_6$  pur. Les conditions expérimentales sont les suivantes : le diamètre de la buse et de l'écorceur sont respectivement de 50  $\mu\text{m}$  et 750  $\mu\text{m}$ , la distance entre la buse et l'écorceur est de 9 mm et la pression en amont de la buse est de 5 bar. Nous avons ajusté les données par la fonction d'appareil **trapézoïdale**. Les paramètres de cet ajustement donnent une vitesse moyenne du jet  $V=386,3 \pm 0,1$  m/s et une dispersion en vitesse  $\Delta v_x = 53,7 \pm 0,1$  m/s. A partir de la dispersion en vitesse, nous en déduisons la température translationnelle du jet qui est égale à  $T_{\text{trans}} = 25,4 \pm 0,1$  K. Les incertitudes données correspondent à celles obtenues par l'ajustement numérique du signal de temps de vol et constituent des incertitudes statistiques qui dépendent du rapport signal sur bruit. De plus, nous pouvons observer sur la **Figure II.15** que le signal de temps de vol n'est que grossièrement ajusté notamment au niveau des ailes. Ceci est dû à la fonction d'appareil utilisée (trapézoïdale) qui n'est qu'une

approximation. Nous estimons que cet effet induit une erreur systématique (très certainement une surestimation) de 1 à 3 K. Cependant si nous utilisons la fonction d'appareil exacte, les incertitudes statistiques sur la température translationnelle et la vitesse (déduites de l'ajustement) seraient du même ordre de grandeur. Enfin, nous estimons que la reproductibilité d'un jour à l'autre des températures obtenues dépend principalement du contrôle de la pression en amont de la buse et est de l'ordre de 1 K.

Nous rappelons que dans ces conditions expérimentales, les valeurs théoriques sont  $V_{\text{gel}} = 375$  m/s et  $T_{\text{gel}} = 6,5$  K. Nous pouvons remarquer que la valeur expérimentale obtenue pour la vitesse moyenne est en bon accord avec la valeur théorique. La différence entre les valeurs théorique et expérimentale pour la température peut s'expliquer par le fait que la valeur théorique est obtenue à partir de calculs qui sont valables pour des atomes ou des molécules simples (2 à 3 atomes). Pour la molécule  $\text{SF}_6$ , l'incertitude sur la valeur des paramètres thermodynamiques théoriques est plus élevée et donc l'incertitude sur la température également.

Le coefficient de Poisson de  $\text{SF}_6$  expérimental  $\gamma = 1,25 \pm 0,01$  a été obtenu à partir de l'équation II.13. Cette valeur correspond à environ deux degrés de liberté de vibration mis en jeu dans la détente. Comme le mode de vibration de plus basse énergie est le mode  $\nu_6$  ( $348 \text{ cm}^{-1}$ ) qui est triplement dégénéré, nous en déduisons que ce mode est partiellement refroidi.

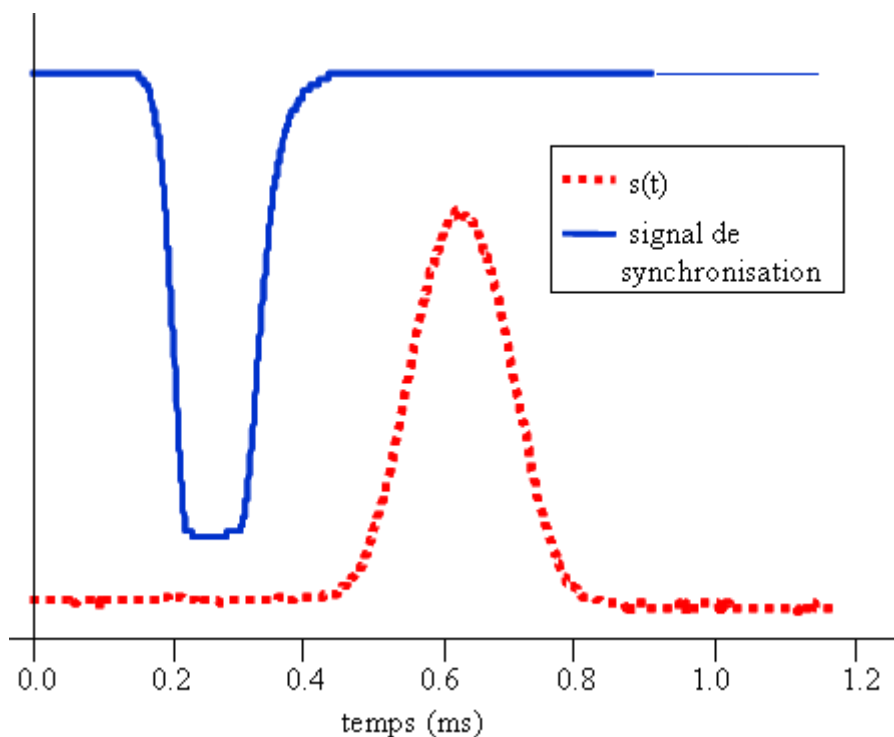


Figure II.15 Temps de vol d'un jet de  $\text{SF}_6$  pur ajusté par la fonction d'appareil trapézoïdale.

Nous avons également réalisé une étude des paramètres thermodynamiques du jet en fonction de la pression de  $\text{SF}_6$  en amont de la buse. La **Figure II.16** représente l'évolution de la température translationnelle et de la vitesse du jet et la **Figure II.17**, l'évolution du coefficient de Poisson en fonction de la pression. Nous observons que la vitesse augmente avec la pression alors que la température et le coefficient de Poisson diminuent. Ceci est dû au fait que le nombre de collisions, qui est proportionnel au paramètre  $P_0 \times d$  ( $P_0$  est la pression en amont de la buse et  $d$  le diamètre de la buse), augmente avec la pression. Ces résultats sont



donc en bon accord avec les expériences qui ont été réalisées dans des conditions similaires aux nôtres [Miller 1988; Bajaj et Chakraborti 1992].

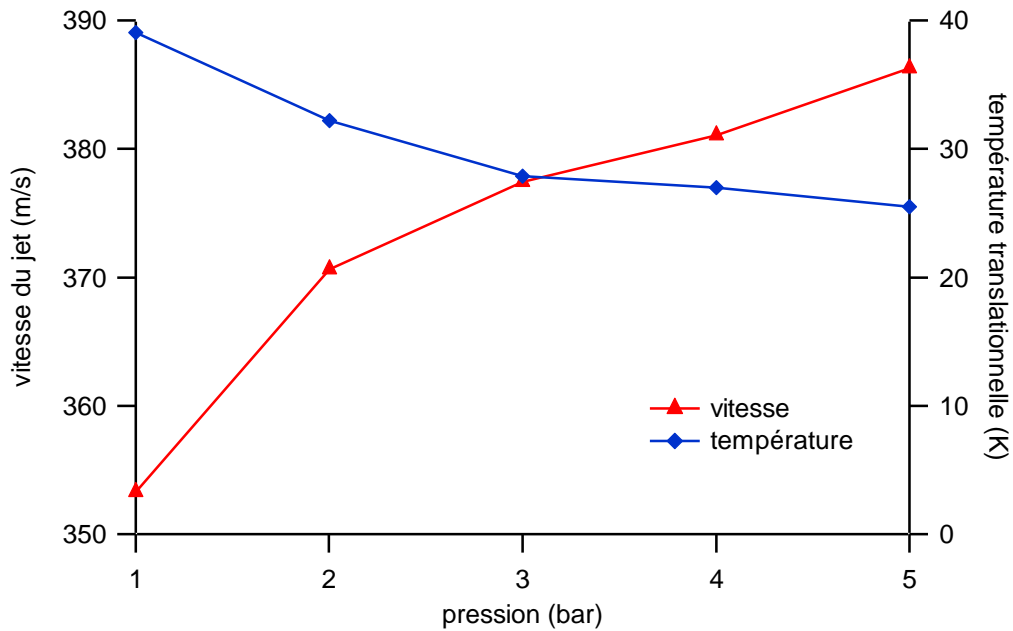


Figure II.16 Evolution de la vitesse et de la température translationnelle du jet en fonction de la pression en amont de la buse. L'incertitude est plus petite que la taille des points.

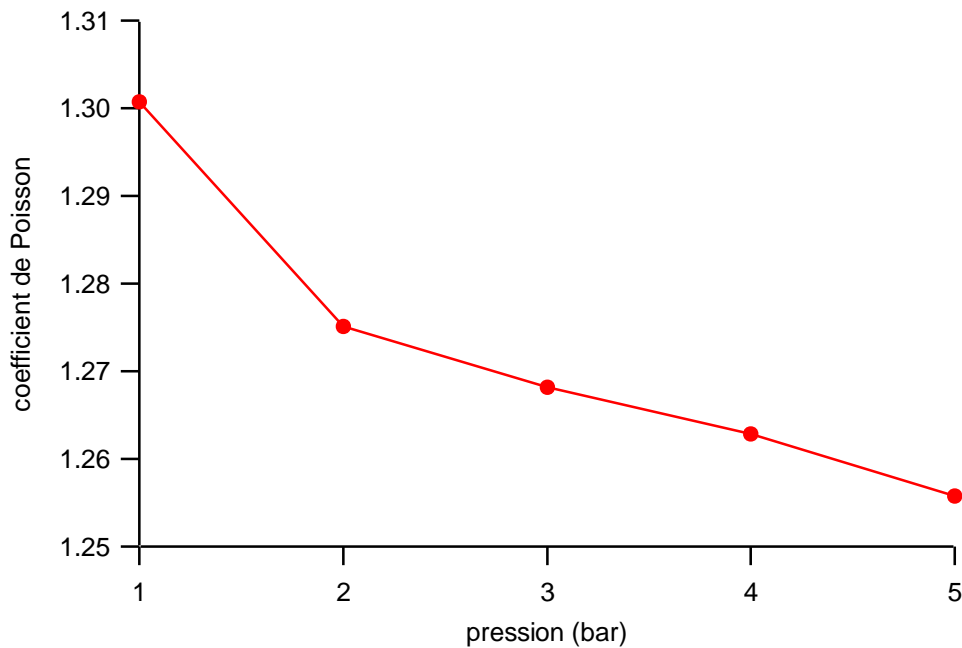


Figure II.17 Evolution du coefficient de Poisson de SF<sub>6</sub> en fonction de la pression.

Nous avons également réalisé une expérience de temps de vol avec une buse de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre. Nous notons **A** la configuration géométrique avec une buse de 50  $\mu\text{m}$  et **B** celle avec une buse de 300  $\mu\text{m}$ .

Le **Tableau II-8** représente les paramètres thermodynamiques obtenus pour chaque configuration et à partir des profils de temps de vol ajustés par la fonction d'appareil trapézoïdale. Il faut noter que les pressions en amont de la buse ont été choisies de manière à ce que la pression résiduelle dans les chambres 1 et 2 soit en dessous de la limite de la capacité des pompes à diffusion.

Nous pouvons remarquer pour la configuration A que la vitesse longitudinale du jet est plus élevée que pour la configuration B et que le coefficient de Poisson, la dispersion longitudinale en vitesse ainsi que la température translationnelle sont moins élevés. Ceci s'explique par le fait que le nombre de collisions mis en jeu lors de la détente isentropique et donc le paramètre  $P_0 \times d$  est plus élevé pour la configuration A que B.

Tableau II-8 Paramètres thermodynamiques d'un jet de SF<sub>6</sub> pour les configurations de buse de diamètre 50 μm (A) et 300 μm (B).

configuration	<b>A</b>	<b>B</b>
diamètre de la buse (d)	50 μm	300 μm
T <sub>0</sub> (K)	295	295
P <sub>0</sub> (bar)	5	0,05
P <sub>0</sub> ×d (bar.μm)	250	5
V (m/s)	386,3 ±0,1	354,7 ±0,2
Δv <sub>x</sub> (m/s)	53,7 ±0,1	78,7 ± 0,2
γ	1,25 ±0,01	1,27 ±0,01
T <sub>trans</sub> (K)	25,4±0,1	54,6

#### b) Etude d'un jet de SF<sub>6</sub> et d'hélium

Le fait de mélanger SF<sub>6</sub> à de l'hélium change la nature des collisions pendant la détente isentropique. Nous avons étudié l'évolution des paramètres thermodynamiques du jet pour différents mélanges de SF<sub>6</sub>/hélium dans les configurations A et B précédentes. Les pressions en amont des buses de 50 et 300 μm de diamètres sont respectivement de 4,5 bar et 55 mbar.

La **Figure II.18** représente l'évolution de la vitesse longitudinale du jet et la **Figure II.19**, l'évolution de la température translationnelle en fonction de la fraction molaire de SF<sub>6</sub> dans le jet. Les valeurs des paramètres de jet sont données dans le **Tableau II-8**. Nous pouvons remarquer que la valeur des paramètres thermodynamiques pour le cas d'un jet d'hélium pur est en bon accord avec le calcul théorique (voir paragraphe II.A.6.a)). Pour la même raison que dans le paragraphe précédent, la vitesse dans la configuration A est plus élevée et la température translationnelle l'est moins que dans le cas B. Par ailleurs nous pouvons remarquer que pour les deux configurations, le fait de mélanger SF<sub>6</sub> avec l'hélium tend à abaisser la température du jet.

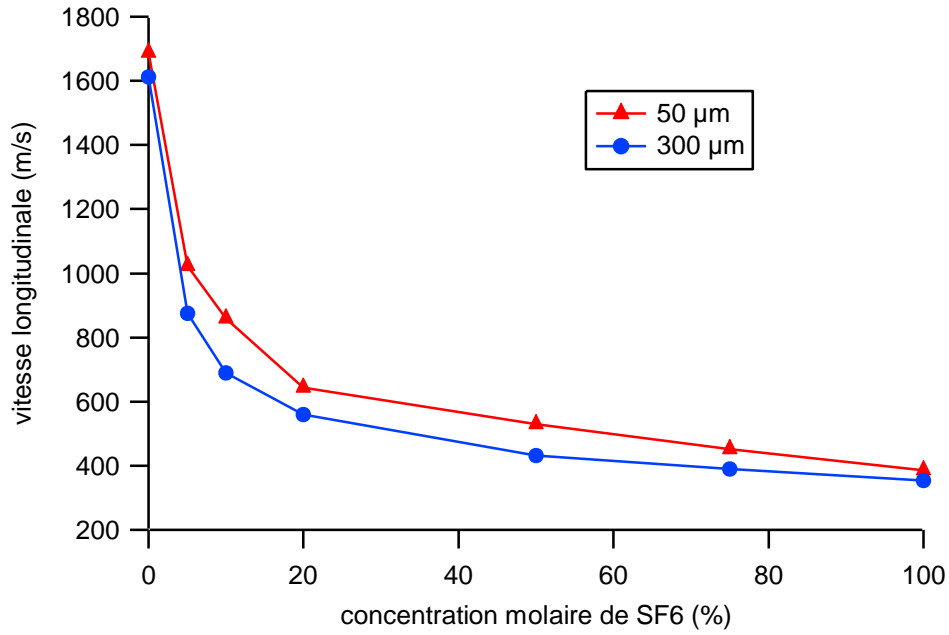


Figure II.18 Vitesse moyenne en fonction de la fraction molaire de SF<sub>6</sub> dans le jet, dans les configurations A (50 μm) et B (300 μm). L'incertitude est plus petite que la taille des points.

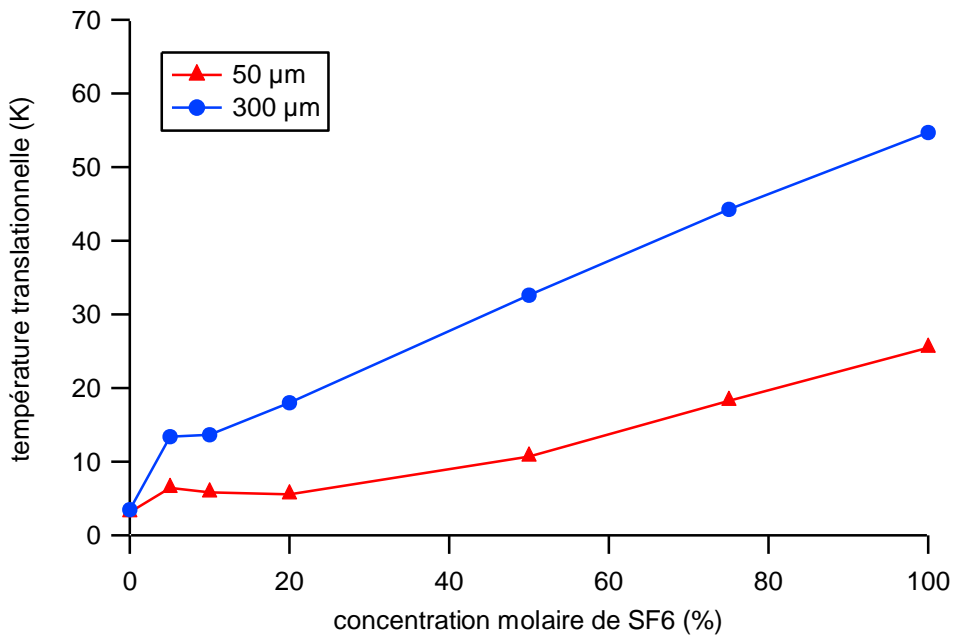


Figure II.19 Température translationnelle en fonction de la fraction molaire de SF<sub>6</sub> dans le jet, dans les configurations A (50 μm) et B (300 μm). L'incertitude est plus petite que la taille des points.

Tableau II-9 Paramètres thermodynamiques expérimentaux du jet pour différents mélanges de SF<sub>6</sub>/hélium et pour les configurations A et B.

fraction molaire SF <sub>6</sub> /He (%)	V (m/s)	Δv <sub>x</sub> (m/s)	T <sub>trans</sub> (K)
(A) 50 μm			
0/100	1687 ±2	113,6 ±0,1	3,1
5/95	1024 ±0,5	97,7 ±1,6	6,4
10/90	858,8 ±0,3	72,6 ±1	5,8
20/80	643,1 ±0,1	53,5 ±0,4	5,6
50/50	530,2 ±0,1	48,5 ±0,2	11
75/25	451,2 ±0,1	52,4 ±0,2	18
100/0	386,3 ±0,1	53,7 ±0,1	26
(B) 300 μm			
0/100	1613 ±2	120 ±3	3,5
5/95	876,0 ±0,5	141,2 ±1	13
10/90	688,8 ±0,3	111,4 ±0,5	14
20/80	558,7 ±0,2	95,9 ±0,4	18
50/50	430,9 ±0,2	84,8 ±0,2	33
75/25	389,2 ±0,2	81,4 ±0,2	44
100/0	354,7 ±0,2	78,7 ±0,2	55

#### 4. Conclusion

Grâce aux améliorations apportées à la détection et à la modélisation du profil de temps de vol, les caractéristiques du jet et notamment la température translationnelle sont maintenant mieux connues. La connaissance de la température translationnelle du jet est importante pour les expériences de spectroscopie car cela permet d'estimer la température rotationnelle du jet et donc la population de chaque niveau rovibrationnel. Nous avons donc utilisé cette technique pour caractériser les jets d'héliumensemencé par les molécules à l'état solide à température ambiante et pour chaque configuration expérimentale utilisée. Ces résultats sont présentés dans les chapitres 4 et 5.



Chapitre 4 Mise au point d'un nouveau jet de  
molécules en phase solide à température ambiante  
et des outils spectroscopiques associés



# I. Mise en place d'un système de chauffage du jet

Lors de mon arrivée en thèse, un dispositif expérimental de jet supersonique était en place et optimisé pour l'expérience des franges de Ramsey à deux photons sur la molécule SF<sub>6</sub>. Afin d'adapter le dispositif au chauffage et à la mise en jet de molécules à l'état solide à température ambiante, nous avons effectué des modifications sur le jet supersonique. Dans cette partie, nous décrivons le dispositif de chauffage et la procédure expérimentale de mise en jet supersonique des molécules à l'état solide. Cette procédure sera d'abord testée avec l'uréthane (voir partie IV de ce chapitre) puis mise en œuvre avec le MTO (voir chapitre 5).

## A. Description du dispositif de chauffage

La **Figure I.1** représente l'ensemble du dispositif expérimental. L'ensemencement du gaz porteur par les molécules solides est réalisé à l'extérieur de l'enceinte à vide. Un ensemble de tubes chauffés relie ce dispositif extérieur à l'intérieur de l'enceinte à vide jusqu'à la buse.

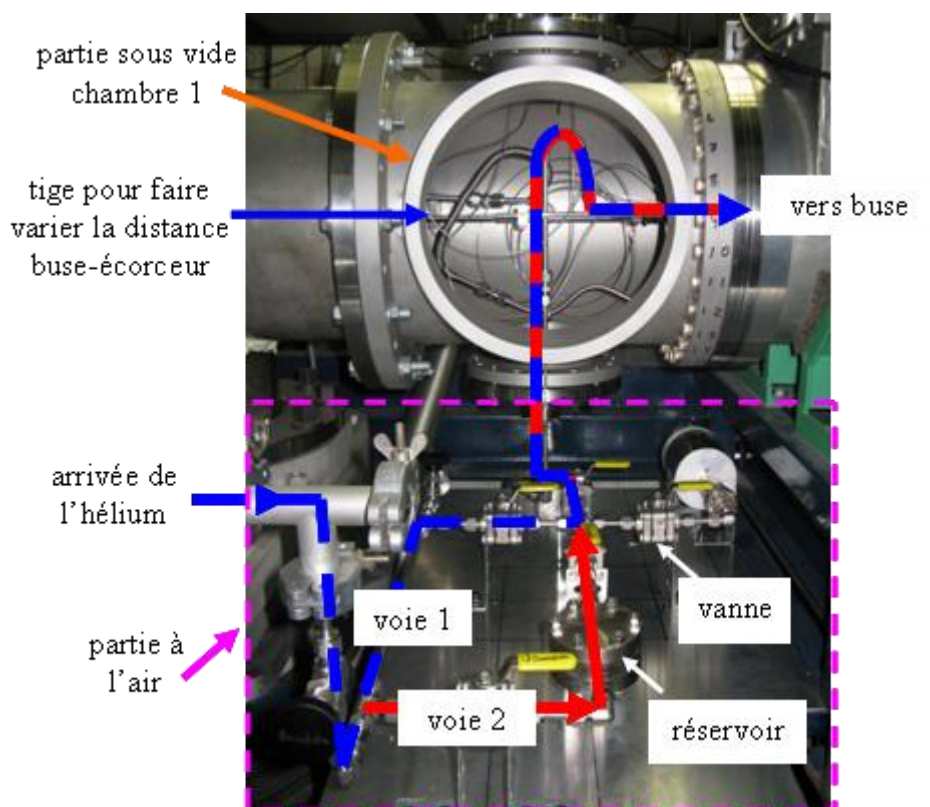


Figure I.1 Dispositif de chauffage de la partie extérieure et de la partie sous vide.

La **Figure I.2** représente un schéma de principe du dispositif de chauffage et d'ensemencement du jet par les molécules solides. La poudre de molécules solides est contenue dans un réservoir situé à l'extérieur de l'enceinte à vide. Ce réservoir est chauffé afin de créer un gaz de molécules au dessus de la poudre. Le gaz porteur, de l'hélium, entraîne les molécules vers la buse et la détente supersonique.



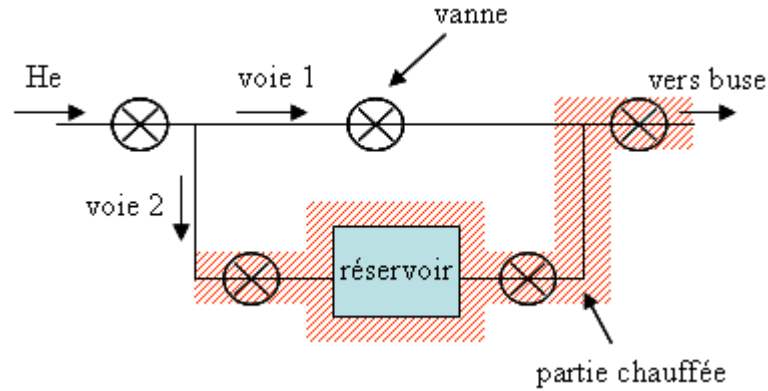


Figure I.2 Schéma de principe du dispositif de chauffage.

Le réservoir qui contient la poudre de molécules est représenté sur la **Figure I.3**. Il est en acier inoxydable et est composé de trois parties notées 1, 2 et 3. Les parties 1 et 3 du réservoir ont été réalisées à partir de brides CF40. Elles sont démontables pour permettre de déposer la poudre lors de chaque expérience. Les jonctions étanches entre les parties 1 et 2 d'une part et 3 et 2 d'autre part sont réalisées par des joints en cuivre. La partie 2 est solidaire d'un tube de diamètre 6 mm en acier inoxydable. Ce tube est connecté à la bouteille d'hélium et à la buse (voir **Figure I.1**). Une grille métallique est placée sur la poudre pour éviter que les grains ne s'échappent lorsque l'on pompe à température ambiante l'air présent dans le réservoir.

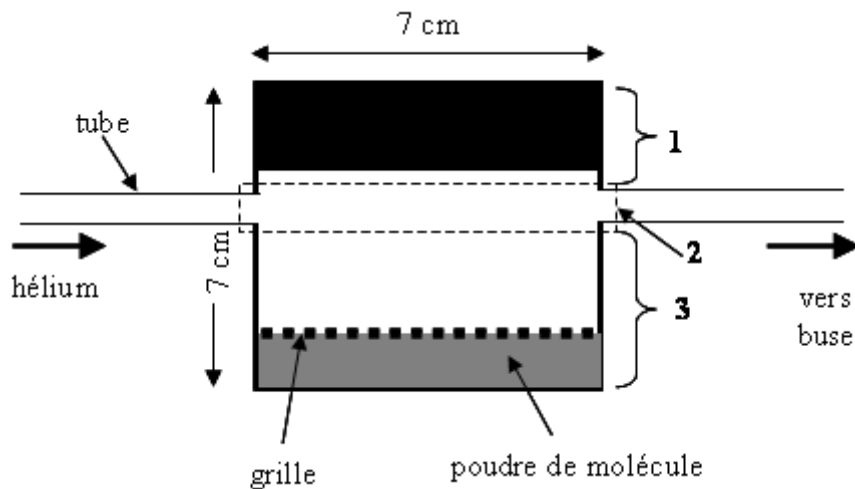


Figure I.3 Description du réservoir constitué de trois parties notées 1, 2 et 3.

Un ensemble de tubes et vannes permet de relier la bouteille d'hélium et le réservoir à la buse. Ce dispositif, schématisé sur la **Figure I.2**, est constitué de deux voies. La voie 1 permet de relier directement la bouteille d'hélium à la buse, et n'est pas chauffée. La voie 2 permet de faire passer le flux d'hélium à travers le réservoir ; elle est chauffée jusqu'à la buse. Plusieurs vannes à boisseau sphérique ont été placées le long du tube. Elles peuvent être chauffées jusqu'à 250°C. Les tubes, les vannes et le réservoir sont entourés de cordons chauffants, et l'ensemble est couvert de papier d'aluminium pour homogénéiser la température. Les cordons chauffants sont alimentés par des alimentations variables de marque Variac et le contrôle en température se fait manuellement.

La **Figure I.4** représente le dessin technique de la partie sous vide. Le tube est connecté au support de la buse en faisant un coude qui est de forme arrondie dans la réalité (voir **Figure I.1**). Ce coude permet d'avoir de la flexibilité lorsque l'on déplace la buse par rapport à l'écorceur.

Le support de la buse est encastré dans un guide qui le maintient dans l'axe horizontal. Un fil chauffant (de marque Thermocoax) entoure le support de la buse et un second, l'ensemble du tube sous vide. De plus nous avons enroulé par-dessus du fil de cuivre afin d'assurer un bon contact avec le tube et ainsi une température la plus homogène possible. Le cuivre a été choisi avec un taux d'oxygène faible (pureté de 99%) pour minimiser son dégazage lorsque la chambre est sous vide.

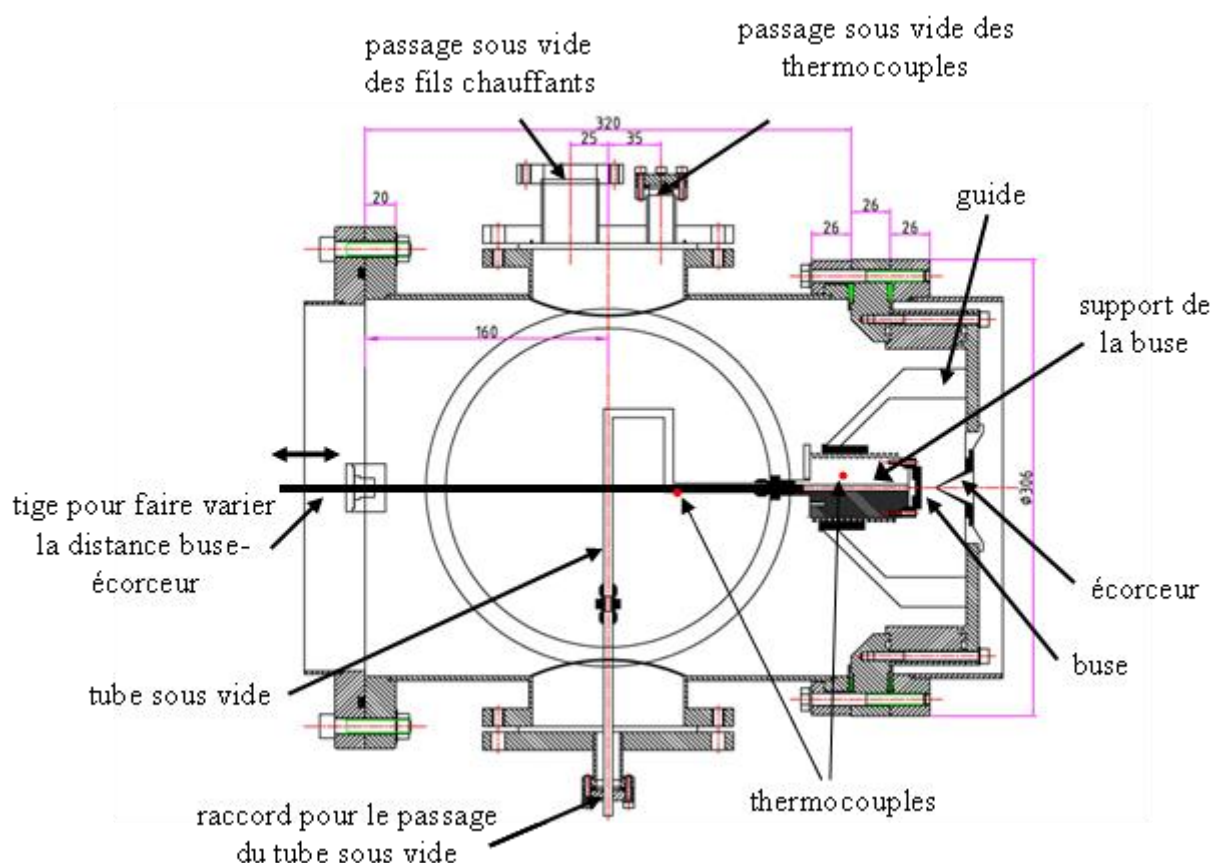


Figure I.4 Dessin technique de l'enceinte sous vide et des éléments qui composent le dispositif de chauffage sous vide.

## B. Mesure de la température

Afin de mesurer la température nous avons placé six thermocouples le long du tube, deux à l'intérieur de l'enceinte et quatre à l'extérieur. Un des thermocouples placé sous vide est situé au niveau du coude du tube. Le deuxième est placé dans la masse du support de la buse. Au niveau de la partie extérieure, un thermocouple est placé au dessus de la partie 1 et un autre en dessous de la partie 3 du réservoir (voir **Figure I.3**). Les deux autres sont situés sur le tube, entre le réservoir et la chambre 1.

Nous avons réalisé un système d'acquisition des températures. Ce système nous permet de contrôler manuellement les températures de chaque partie du tube et du réservoir.

Un data logger est connecté aux six thermocouples et permet de lire la température. Il est piloté par un programme (écrit sous Lab Windows) via une carte GPIB. La **Figure I.5** représente l'interface du programme de lecture de la température lors d'une expérience de chauffage. Chaque courbe correspond à l'évolution d'une température en fonction du temps mesurée par un thermocouple.

La buse est un des points critiques de l'expérience car il faut éviter qu'elle ne se bouche. C'est donc le point le plus chaud du dispositif. Afin d'éviter la recondensation des molécules entre le réservoir et la buse, nous réglons les températures des différentes parties du tube pour qu'elles soient comprises entre celle du réservoir et celle de la buse. De plus, nous estimons que le fait de mesurer la température sur les parois du tube et du réservoir à l'extérieur surestime de quelques degrés la température réelle du gaz. Lorsque nous décrivons les paramètres utilisés pour les expériences de chauffage des molécules, nous n'indiquons que la température de la buse et celle du réservoir qui correspond à la moyenne des températures des parties 1 et 3 de ce dernier.



Figure I.5 Interface du programme d'acquisition où sont représentés l'évolution de la température des différents thermocouples en fonction du temps pour une expérience typique de chauffage.

## C. Procédure expérimentale pour la mise en jet des molécules

La procédure générale de mise en jet des molécules solides à température ambiante est la suivante :

- le réservoir qui contient la poudre de molécules est pompé puis isolé par les vannes situées de chaque côté (voir **Figure I.2**);
- un flux d'hélium traverse la voie 1 vers la buse et un jet d'hélium pur est réalisé à température ambiante. La pression d'hélium est contrôlée grâce à une jauge qui est placée à environ un mètre en amont du réservoir ;
- nous chauffons progressivement la buse ainsi que le tube sous vide jusqu'à une température  $T_1$  ;
- lorsque la buse et le tube sous vide sont à la température  $T_1$ , nous chauffons les parties externes du tube (à l'air) jusqu'à une température  $T_2$  inférieure à  $T_1$  de quelques degrés ;
- nous faisons alors passer l'hélium à travers la voie 2. Pour cela, nous fermons la vanne de la voie 1 et ouvrons les vannes situées de part et d'autre du réservoir. Le réservoir est à température ambiante à ce stade ;
- enfin nous chauffons le réservoir jusqu'à une température  $T_3$  inférieure à  $T_1$  et à  $T_2$  d'une dizaine de degrés. L'hélium estensemencé par les molécules qui se subliment à mesure que la température du réservoir augmente. Le mélange d'hélium et des molécules réalise alors la détente supersonique.

Dans cette procédure, le réservoir est chauffé en dernier afin de limiter la consommation de molécules. Cette procédure a été optimisée afin d'éviter le bouchage et la recondensation des molécules sur la paroi du tube et au niveau de la buse, mais également pour garder la buse comme le point le plus chaud.

## II. Techniques de spectroscopie utilisées

### A. Technique d'absorption linéaire en jet

#### 1. Dispositif expérimental d'absorption linéaire en jet

Le dispositif expérimental d'absorption linéaire dans le jet est représenté sur la **Figure II.1**. Le principe consiste à sonder le jet supersonique avec un seul faisceau laser de pulsation  $\omega$ , perpendiculaire à l'axe  $x$  du jet. Après absorption par les molécules du jet, l'intensité du faisceau laser est mesurée de l'autre côté de la chambre à vide par un photodétecteur. Afin de réduire le bruit de détection, le jet supersonique est modulé par un hacheur à une fréquence de 750 Hz. Ceci induit une modulation du signal d'absorption linéaire, qui est détecté via une détection synchrone. Cette technique est appelée transfert de modulation. Le dispositif du hacheur utilisé est le même que celui décrit dans le paragraphe II.C.2 du chapitre 3, seul le disque ici composé de 30 fentes, est différent.

L'amplitude du signal d'absorption linéaire fournit une information sur le flux dans un niveau rovibrationnel. De plus, comme la technique d'absorption linéaire en jet est sensible à l'effet Doppler, la largeur du profil permet de déterminer la distribution de vitesse transverse et la divergence du jet.

Les raies observées sont larges (de l'ordre de 1 à 10 MHz) et de ce fait le laser d'interrogation n'a pas besoin d'être asservi en fréquence (voir partie I du chapitre 3). Cette technique a donc l'avantage d'être rapide et simple à réaliser expérimentalement.

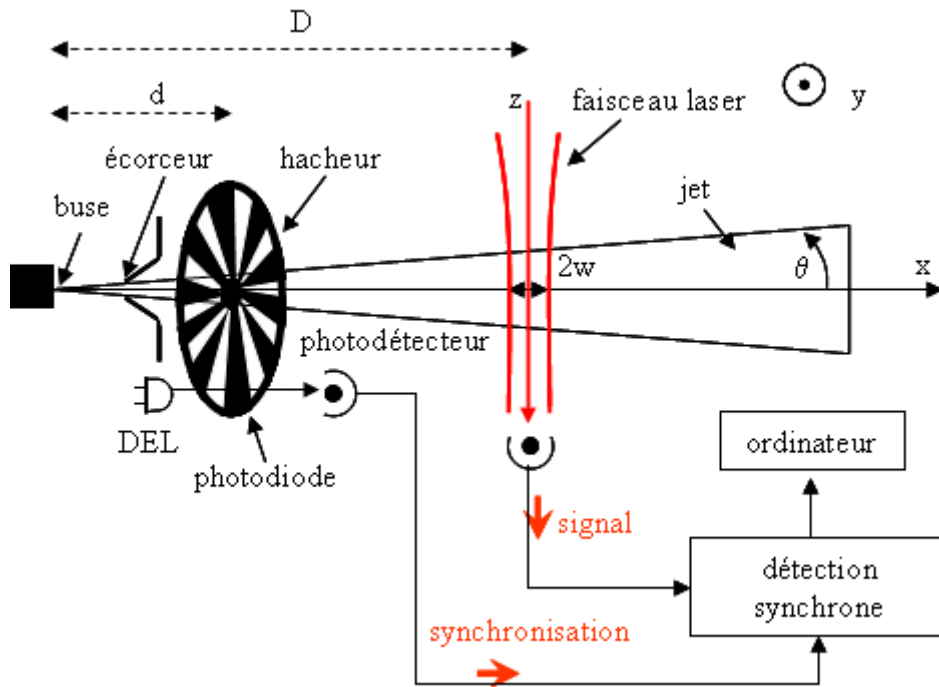


Figure II.1 Dispositif expérimental utilisé pour détecter le signal d'absorption linéaire en jet : D est la distance entre la buse et le faisceau laser, d est la distance entre la buse et le hacheur, w est le rayon à 1/e du faisceau laser au niveau du jet et  $\theta$  est la divergence du jet.

Pour toutes les expériences décrites dans cette partie, les diamètres de la buse et de l'écorceur sont respectivement de 50  $\mu\text{m}$  et 750  $\mu\text{m}$ . La distance entre la buse et l'écorceur est de 9 mm, celle entre la buse et le hacheur est  $d=49$  mm et celle entre la buse et le faisceau laser est  $D=123$  mm. La divergence angulaire  $\theta$  du jet est de  $\sim 42$  mrad. Le diamètre du jet au niveau du hacheur est de 4,1 mm et au niveau du faisceau laser est de 10,4 mm. Nous avons adapté le rayon à 1/e du laser  $w(z)$  à  $\sim 5$  mm au niveau du jet en utilisant un télescope. Ainsi le diamètre du jet coïncide approximativement avec le diamètre du faisceau laser. Le hacheur est composé de 30 fentes dont la période spatiale (ouverture et fermeture) est  $p=2a=8,5$  mm où a est la largeur d'une ouverture. La vitesse de rotation du moteur est de 25 Hz.

## 2. Forme de la raie d'absorption linéaire

### a) Forme de la raie en champ faible

Une analyse théorique [Bordé 1982; Bordé 1983] a permis de déterminer la forme de raie en champ faible. La probabilité d'excitation des molécules pour la classe de vitesse longitudinale  $v_x$  et transverse  $v_z$  (cf. **Figure II.1**) présente une dépendance gaussienne :

$$P(\omega) = \frac{\Omega_{\text{eff}}^2 \pi w_0^2}{v_x^2} \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[ - \left( \frac{\omega_0 - \omega + kv_z}{\gamma} \right)^2 \right] \quad \text{II.1}$$

où  $\Omega_{\text{eff}} = \Omega_0 \exp \left[ - \left( \frac{y}{w(z)} \right)^2 \right] = \frac{\mu E_0}{2\hbar} \exp \left[ - \left( \frac{y}{w(z)} \right)^2 \right]$  est la pulsation de Rabi effective qui

correspond au champ laser sondé par la molécule passant à la distance  $y$  du centre du faisceau,  $v_x$  est la vitesse longitudinale des molécules dans le jet,  $\mu$  est le moment dipolaire de la transition,  $E_0$  est le champ laser,  $w(z)$  est le rayon à  $1/e$  du faisceau laser au niveau du jet,  $w_0$  est le rayon au col du faisceau laser,  $k$  est le nombre d'onde et  $\omega_0$  est la pulsation de résonance des molécules. La largeur homogène  $\gamma = \frac{\sqrt{2}v_x}{w_0}$ , correspond au temps de transit des molécules à travers le faisceau laser.

### b) Forme de la raie en champ fort

A cause de la courbure des fronts d'onde supposés gaussiens, la fréquence instantanée du champ vue par les molécules pendant la durée de l'interaction est balayée linéairement dans le temps. En champ fort, cela provoque l'inversion de population. On parle de régime de passage adiabatique rapide [Bordé 1982; Constantin 2000]. Une étude numérique de la forme de raie en champ fort tenant compte de la courbure du champ laser a été effectuée lors de la thèse de L. Constantin [Constantin 2000] pour le cas de molécules de vitesse  $v_x = 370$  m/s et  $v_z = 0$ . A puissance élevée, on observe l'effet d'un élargissement supplémentaire par saturation. Cette analyse montre que la forme de la raie correspond toujours à une gaussienne mais de largeur plus élevée. Lors de nos expériences, nous nous limiterons au régime de champ faible et négligerons cet élargissement de la raie par saturation.

### c) Moyenne sur la distribution en vitesse du jet

L'énergie totale absorbée par les molécules est obtenue en intégrant selon toutes les classes de vitesses et s'écrit :

$$\frac{W(\omega)}{\hbar\omega} = I_0 \int_0^{\infty} F_x(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} F_y(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} F_z(v_z) dv_z P(\omega) \quad \text{II.2}$$

avec

$$F_x(v_x) = \frac{1}{V^3 \Delta v \sqrt{\pi}} v_x^3 e^{-\left( \frac{v_x - V}{\Delta v} \right)^2} \quad \text{II.3}$$

$$F_z(v_z) = \frac{1}{u \sqrt{\pi}} e^{-\left( \frac{v_z}{u} \right)^2} \quad \text{II.4}$$

$$F_y(v_y) = \frac{1}{u \sqrt{\pi}} e^{-\left( \frac{v_y}{u} \right)^2} \quad \text{II.5}$$

où  $I_0$  est le flux moléculaire dans le niveau rovibrationnel sondé,  $F_x(v_x)$ ,  $F_y(v_y)$  et  $F_z(v_z)$  sont respectivement les distributions des vitesses longitudinale et transverses du jet,  $u = V\theta$  est la dispersion en vitesse transverse et  $V$  est la vitesse la plus probable des molécules du jet.

L'intégration selon  $v_y$  introduit une valeur moyenne de l'efficacité d'excitation (notée  $\bar{A}$ ), pour une dispersion en vitesse  $u$  donnée :

$$\bar{A}(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_y(v_y) A dv_y \quad \text{II.6}$$

avec  $A = \frac{\Omega_{\text{eff}}^2 \pi w_0^2}{v_x^2} \frac{w_0}{w}$  en champ faible. On obtient :

$$\bar{A}(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{u\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v_y}{u}\right)^2} \Omega_0^2 e^{-2\left(\frac{y}{w(z)}\right)^2} \frac{\pi w_0^3}{v_x^2} \frac{w_0}{w(z)} dv_y \quad \text{II.7}$$

La position transverse de la molécule dans le faisceau laser est  $y = v_y D / v_x$ . On en déduit :

$$\bar{A}(v_x) = \Omega_0^2 \frac{\pi w_0^3}{v_x} \frac{1}{\sqrt{w(z)^2 v_x^2 + 2D^2 u^2}} \quad \text{II.8}$$

L'énergie absorbée s'écrit donc :

$$\frac{W(\omega)}{\hbar\omega} = I_0 \int_0^\infty F_x(v_x) dv_x \int_0^\infty F_z(v_z) \bar{A} \exp\left[-\left(\frac{\omega_0 - \omega + kv_z}{\gamma}\right)^2\right] dv_z \quad \text{II.9}$$

#### d) Effet de la modulation

La technique de modulation d'amplitude du signal induit une déformation de la raie dès lors que l'ouverture du hacheur est comparable ou inférieure à la taille du jet supersonique, ce qui est le cas dans notre expérience [Constantin et al. 1999].

Le hacheur module l'amplitude du signal avec une période  $T$  et produit des paquets de molécules vers le faisceau laser. Le signal détecté est ensuite envoyé vers la détection synchrone (voir **Figure II.1**). Celle-ci démodule le signal à la fréquence  $1/T$  du hacheur et avec une phase réglable  $\phi$ . Du fait du temps de vol entre le hacheur et le laser, le signal d'absorption linéaire des molécules de la classe de vitesse longitudinale  $v_x$  sera retardé de

$\phi_0 = 2\pi \frac{D-d}{v_x T}$  par rapport à la modulation du hacheur. En outre, les molécules traversent la

fente du hacheur sur une largeur de l'ordre de 4 mm du fait de la divergence du jet (voir **Figure II.2**). De ce fait, elles ne sont pas toutes modulées de façon synchrone comme indiqué sur la **Figure II.2**. Les molécules de vitesse transverse  $v_z$  sont ainsi modulées avec un

déphasage  $\pi \frac{d}{a} \frac{v_z}{v_x}$  par rapport à celles de vitesse transverse  $v_z=0$ .

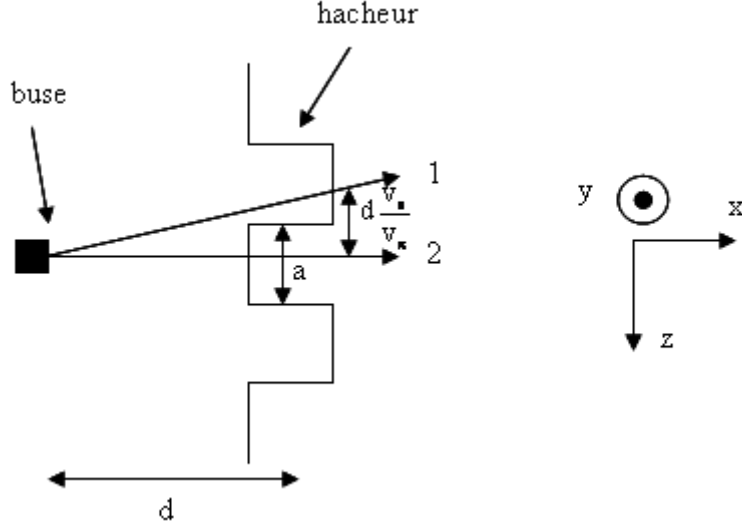


Figure II.2 Représentation de la modulation du jet par un hacheur. Les molécules suivant la trajectoire 1 sont modulées avec un retard de phase  $\pi \frac{d}{a} \frac{v_z}{v_x}$  par rapport aux molécules suivant la trajectoire 2 selon l'axe du jet.

On obtient donc :

$$S(\omega) = I_0 \int_0^\infty F_x(v_x) dv_x \int_0^\infty F_z(v_z) dv_z \Omega_0^2 \frac{\pi w_0^3}{v_x} \frac{1}{\sqrt{w(z)^2 v_x^2 + 2D^2 u^2}} \times \exp\left[-\left(\frac{\omega_0 - \omega - kv_z}{\gamma}\right)^2\right] \cos\left(\phi - \pi \frac{d}{a} \frac{v_z}{v_x} - \frac{2\pi(D-d)}{v_x T}\right) \quad \text{II.10}$$

Dans notre cas, nous pouvons considérer que le rayon à 1/e du faisceau laser  $w(z)$  est quasiment constant et vaut  $w$ . Par ailleurs, compte tenu de nos conditions expérimentales et dans le cas des molécules étudiées, la largeur homogène  $\gamma$  est beaucoup plus faible que la largeur Doppler, qui est déduite de la distribution en vitesse transverse. Ceci permet d'approximer la forme gaussienne de la probabilité de transition par une fonction Dirac (multipliée par un facteur de normalisation) afin d'évaluer l'intégrale sur la distribution en vitesse transverse. Par ailleurs, l'efficacité d'excitation moyenne sur l'échelle de la largeur de la distribution en vitesse longitudinale du jet, varie de moins de 10% en fonction de la vitesse  $v_x$  dans nos conditions. Sa dépendance par rapport à  $v_x$  peut donc être négligée. En tenant compte de ces approximations, l'énergie absorbée modulée par le hacheur s'écrit :

$$S(\omega) = I_0 \int_0^\infty F_x(v_x) \left(\frac{\gamma}{ku}\right) \Omega_0^2 \frac{\pi w_0^3}{V} \frac{1}{\sqrt{w^2 V^2 + 2D^2 u^2}} \exp\left[-\left(\frac{\omega_0 - \omega}{ku}\right)^2\right] \times \cos\left(\phi - \pi \frac{d}{a} \frac{\omega - \omega_0}{kv_x} - \frac{2\pi(D-d)}{v_x T}\right) dv_x \quad \text{II.11}$$



où  $D-d=76$  mm,  $v_x=400$  à  $1000$  m/s dans nos expériences (voir **Tableau II-8** et **Tableau II-9** du chapitre 3 et **Tableau V-1** du chapitre 5),  $\frac{D-d}{v_x T}=0,15$  à  $0,06$  rad et  $T=1/750=1,33$  ms.

La dispersion en vitesse longitudinale  $\Delta v_x$  est de l'ordre de  $50$  à  $130$  m/s dans nos expériences (voir **Tableau II-8** et **Tableau II-8** du chapitre 3 et **Tableau V-1** du chapitre 5). Cette dispersion introduit une variation du déphasage  $\phi_0$  de l'ordre de  $\Delta\phi_0/2\pi=0,01$  à  $0,04$ . Cette dispersion est négligeable et nous pouvons donc remplacer  $v_x$  par  $V$  dans l'expression de  $\phi_0$ .

La distribution en vitesse longitudinale introduit également une dispersion du terme  $\phi_l = \frac{\pi d(\omega - \omega_0)}{a k v_x} = 2\pi \frac{d(\omega - \omega_0)}{p k v_x}$ . Cette dispersion est maximale pour  $\omega - \omega_0 = V\theta k$  et vaut alors  $\Delta\phi_l/2\pi=0,01$  à  $0,04$ . Dès lors, on peut également négliger cet effet et remplacer  $v_x$  par  $V$ .

De plus, nous pouvons d'hors et déjà considérer que ces approximations sont également valables pour les expériences en absorption linéaire sur le MTO (voir partie V chapitre 5).

A partir de ces approximations et après intégration selon  $v_x$ , l'énergie absorbée par les molécules s'écrit :

$$S(\omega) = I_0 \frac{\sqrt{2}}{k\theta} \Omega_0^2 \frac{\pi w_0^2}{V^2} \frac{1}{\sqrt{w^2 + 2D^2\theta^2}} \exp\left[-\left(\frac{\omega_0 - \omega}{kV\theta}\right)^2\right] \times \cos\left[\pi \frac{d}{a} \frac{\omega_0 - \omega}{kV} + (\phi - \phi_0)\right] \quad \text{II.12}$$

où  $\phi_0 = \frac{2\pi(D-d)}{VT}$  et où on a considéré que la largeur homogène  $\gamma$  était dominée par

l'élargissement par temps de transit :  $\gamma = \gamma_{tt} = \frac{\sqrt{2}V}{w_0}$ .

La forme de la raie est gaussienne de largeur  $kV\theta$  à  $1/e$  modulée par une enveloppe oscillante de période  $2(kVa)/d$ , où  $V$  est la vitesse la plus probable du jet et  $\theta$  est la divergence du jet. On notera  $\gamma_D = kV\theta$  la largeur Doppler à  $1/e$ . Dans notre expérience, on obtient  $V$  à partir des mesures de temps de vol (voir partie II.C du chapitre 3).

La **Figure II.3** représente une simulation du signal d'absorption linéaire, pour différentes valeurs de  $\phi$  et pour  $V=386,3$  m/s. On en déduit  $u=16,1$  m/s,  $\phi_0=53^\circ$ , une demi période du cosinus  $\left(\frac{kVa}{d}\right) \frac{1}{2\pi} = 3,18$  MHz et une largeur Doppler  $\frac{\gamma_D}{2\pi} = 3,05$  MHz. Ces valeurs correspondent aux conditions expérimentales typiques d'un jet de  $SF_6$  pur que nous avons étudié et dont les résultats sont présentés en partie III. L'amplitude a été normalisée à 1. Nous observons que la forme de la raie change en fonction de la phase, le signal passe de la forme quasi-gaussienne pour  $\phi=\phi_0$  à une forme dispersive pour  $\phi=\phi_0+90^\circ$ .

La **Figure II.4** représente une simulation du signal d'absorption linéaire pour différentes valeurs de  $u$  et pour  $\phi = \phi_0$ . Pour  $u=10$  m/s, nous remarquons que la forme de la raie est gaussienne. Pour les valeurs de  $u$  plus élevées, la forme de la gaussienne est modulée au niveau des ailes de raie. Ceci s'explique par le fait que sa largeur est plus élevée que la demi-période du cosinus.

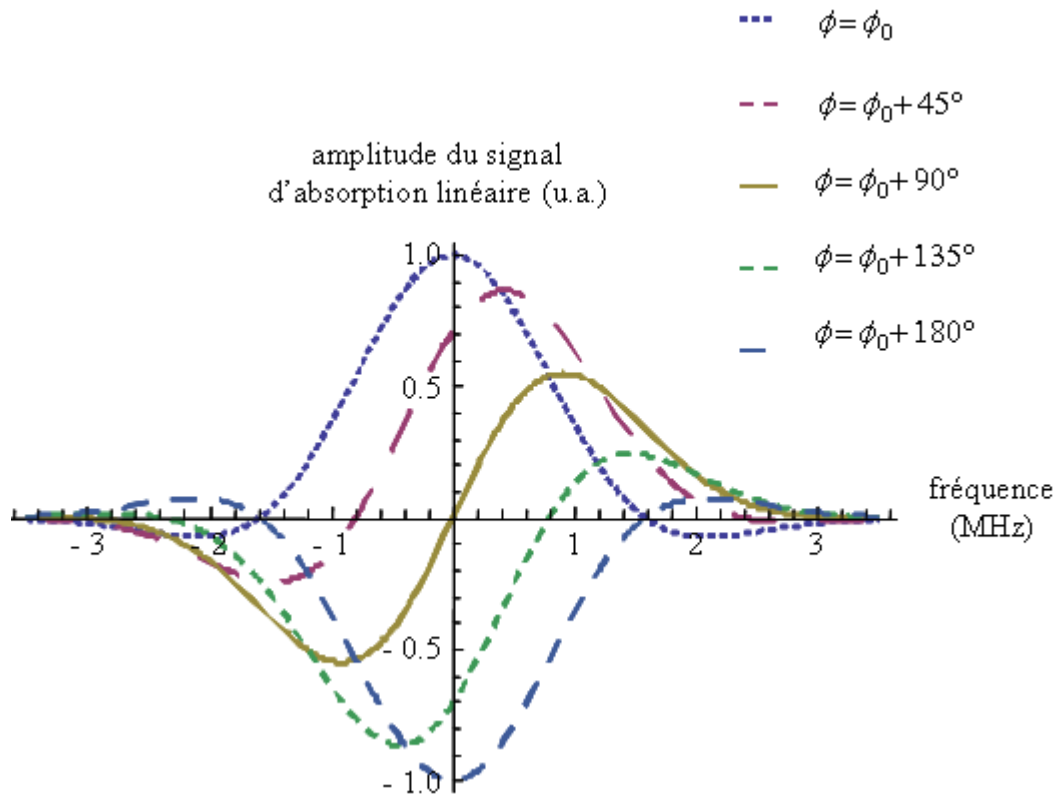


Figure II.3 Forme du de la raie d'absorption linéaire détectée par modulation d'amplitude en fonction de la phase de la détection synchrone ;  $u=16,1$  m/s,  $\phi_0=53^\circ$  et  $V=386$  m/s.

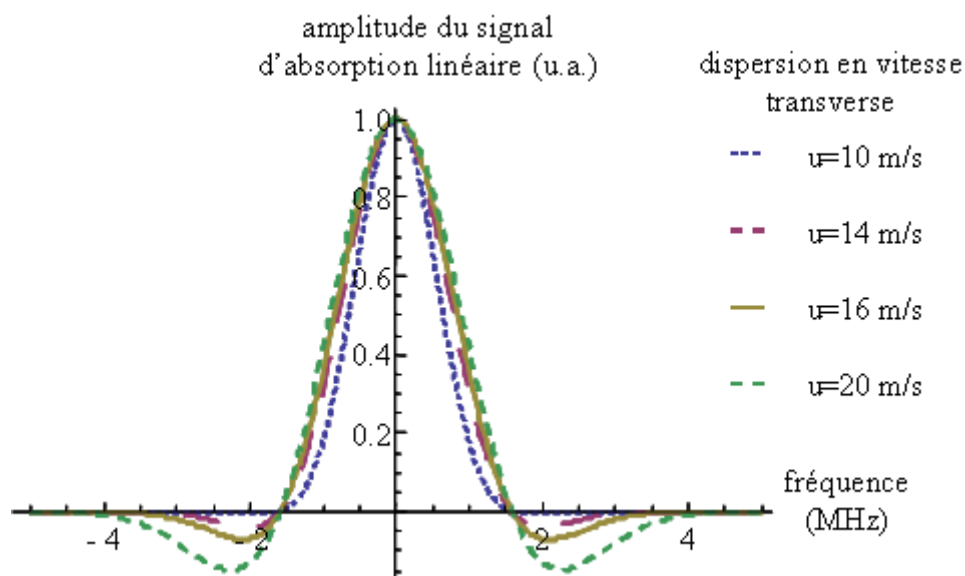


Figure II.4 Forme de la raie d'absorption linéaire détectée par modulation d'amplitude en fonction de la dispersion en vitesse transverse du jet ;  $\phi_0=53^\circ$ ,  $\phi = \phi_0$ , et  $V=386$  m/s.

## B. Technique d'absorption saturée (à un photon) et d'absorption à deux photons

Les techniques d'absorption saturée et d'absorption à deux photons en jet permettent de pointer le centre d'une raie moléculaire à plus haute résolution que la technique d'absorption linéaire.

Le principe de la technique d'absorption saturée consiste à faire interagir deux faisceaux lasers, de pulsation  $\omega$ , contra-propageant et issus de la même source, avec des molécules de vitesse  $v_z$  (projection de la vitesse selon l'axe du faisceau laser). On note  $\omega_0$ , la pulsation de la transition moléculaire sondée. Du fait de l'effet Doppler, la pulsation du premier faisceau vue par les molécules est  $\omega - kv_z$  et celle du second  $\omega + kv_z$ . Lorsqu'on balaye la fréquence du laser autour de  $\omega_0$ , le premier faisceau est donc en résonance avec une classe de vitesse lorsque  $\omega - kv_z = \omega_0$  et le deuxième lorsque  $\omega + kv_z = \omega_0$ . Seules les molécules de classe de vitesse perpendiculaire au faisceau laser tel que  $v_z=0$  sont interrogées par les deux faisceaux. Si la puissance du premier faisceau est assez élevée pour saturer la transition, l'énergie absorbée au cours de l'interaction avec le deuxième faisceau est moins élevée. Ceci se caractérise par « un trou » sur le profil Doppler, caractérisé par une largeur plus fine que la largeur Doppler.

Le principe de la technique d'absorption à deux photons consiste également à faire interagir deux faisceaux lasers contra-propageants avec des molécules. On note  $\omega_0'$  la pulsation de la transition moléculaire à deux photons donnée par  $\omega_0' = \frac{E_e - E_g}{2}$  où  $E_e$  et  $E_g$  sont respectivement les niveaux excités et fondamental de la molécule. Dans ce cas, la conservation de l'énergie s'écrit :  $(\omega - kv_z) + (\omega + kv_z) = 2\omega_0'$ , c'est-à-dire  $\omega = \omega_0'$ . Cette condition est indépendante des molécules, car l'effet Doppler du premier ordre est compensé.

Le principe de notre dispositif expérimental d'absorption saturée consiste à sonder le jet supersonique avec deux faisceaux laser contrapropageants perpendiculaires au jet (voir **Figure II.5**). Nous utilisons une cavité Fabry Pérot dite linéaire afin de créer les deux faisceaux laser contrapropageants. Ainsi les deux faisceaux sont-ils parfaitement superposés.

De plus la cavité Fabry Pérot permet d'accroître le nombre de passages du laser dans le gaz moléculaire ce qui permet d'augmenter le contraste entre le signal utile et le fond d'un facteur  $2F/\pi$  et donc le rapport signal sur bruit. Afin de réduire le bruit de détection nous utilisons la technique de modulation de fréquence. La longueur de la cavité du laser d'interrogation est modulée via la PZT (voir chapitre 3). Après absorption par les molécules du jet, l'intensité du faisceau laser transmis par la cavité est focalisé sur un photo-détecteur puis est envoyé sur une détection synchrone qui va démoduler à la fréquence de modulation. Le signal mesuré correspond à la dérivée première du signal moléculaire.

Le dispositif expérimental d'absorption à deux photons consiste également à sonder le jet supersonique en rétro-réfléchissant le faisceau laser mais par un faisceau accordé sur une transition à deux photons. La **Figure II.5** représente donc également le principe de l'expérience d'absorption à deux photons.

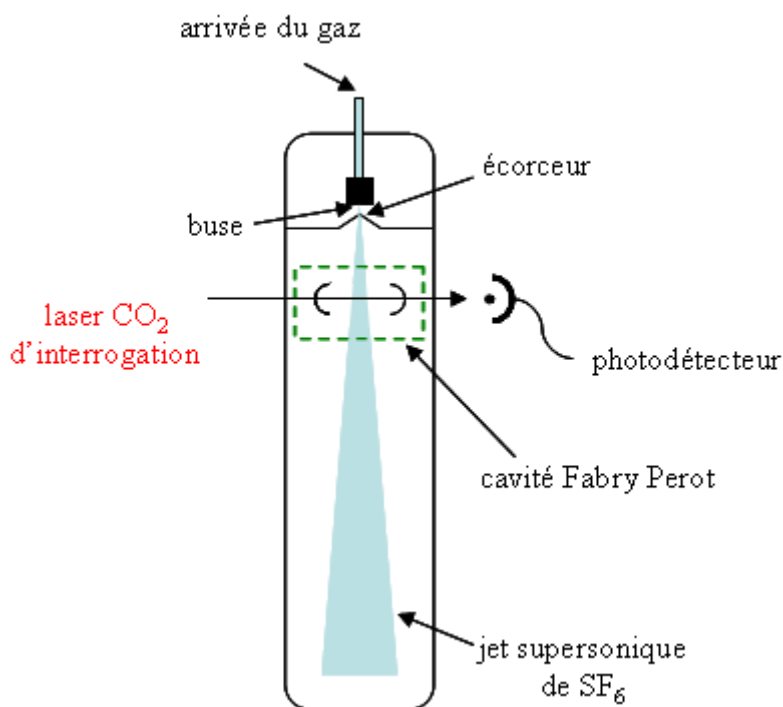


Figure II.5 Schéma de principe de l'expérience d'absorption saturée et d'absorption à deux photons en jet.

### III. Modification du jet et mise en œuvre sur SF<sub>6</sub>

Nous avons testé, sur la molécule SF<sub>6</sub>, toutes les techniques de spectroscopie de la moins haute à la plus haute résolution, que nous avons à notre disposition : l'absorption linéaire (largeur de raie de l'ordre de ~10 MHz), l'absorption saturée, l'absorption à deux photons (~100 kHz) et les franges de Ramsey à deux photons (~100 Hz). Nous avons utilisé la molécule SF<sub>6</sub> car sa spectroscopie est très bien connue et elle a longtemps été étudiée par notre groupe. Cette molécule a la caractéristique d'être sous forme gazeuse à température ambiante et possède une bande d'absorption autour de 10 μm. Nous verrons par la suite que nous serons amené à utiliser ces techniques de la moins haute à la plus haute résolution sur les molécules tests à l'état solide à température ambiante.

Les expériences présentées ont été réalisées sur la raie  $P(4)E$  de la bande  $2\nu_3$  (expériences à deux photons) et  $\nu_3$  (expérience à un photon) de la molécule SF<sub>6</sub>. Les niveaux d'énergie de cette raie sont représentés sur la **Figure IV.3** du chapitre 2. Pour être en coïncidence avec la raie à sonder, les lasers de référence et d'interrogation sont placés à une longueur d'onde de 10,6 μm qui correspond à la raie  $P(16)$  du CO<sub>2</sub> et nous utilisons les MAO de fréquence 42 MHz et 80 MHz en double passage. De plus, le laser d'interrogation est stabilisé en fréquence sur le laser de référence, cette technique est présentée en chapitre 3. Pour toutes ces expériences, la distance entre la buse et l'écorceur a été choisie à 9 mm car c'est pour cette distance que le flux total et l'amplitude des franges de Ramsey sont les plus importants. Le diamètre de la buse et de l'écorceur sont respectivement de 50 μm et 750 μm et la pression en amont de la buse est de 5 bar.

## A. Modifications du jet et test par spectroscopie en franges de Ramsey à deux photons

### 1. Modification du jet

Afin d'adapter le dispositif expérimental au chauffage des molécules solides, un nouveau support de la buse a été réalisé de manière à rendre possible le chauffage de cette dernière. Avant mon arrivée en thèse, un collimateur de diamètre 2 mm était placé en aval de l'écorceur pour l'expérience dédiée à la mesure des franges de Ramsey sur SF<sub>6</sub>. L'utilisation d'un collimateur permettait de réduire la pression résiduelle dans la chambre d'interaction (dans la configuration avec collimateur, la pression résiduelle dans la chambre d'interrogation, en présence d'un jet, est de 10<sup>-7</sup> mbar ; elle passe à ~10<sup>-6</sup> mbar dans la configuration sans collimateur). Les résultats, présentés au paragraphe IV.A.3 du chapitre 2, obtenus sur la mesure de la fréquence absolue de la transition à deux photons *P(4)E* de la bande 2v<sub>3</sub> de SF<sub>6</sub>, ont d'ailleurs été enregistré sur le dispositif avec collimateur. Afin de simplifier le dispositif et de faciliter l'étude des jets de molécules en phase solide, le collimateur a été enlevé. Pour mettre en évidence les effets dus au retrait du collimateur, nous avons voulu comparer l'amplitude du spectre des franges de Ramsey à deux photons, dans les configurations avec et sans collimateur et pour un jet pur de SF<sub>6</sub> et un mélange SF<sub>6</sub>/He. Enfin, après avoir mis en place le dispositif de chauffage, nous avons mesuré le signal des franges de Ramsey en fonction de la température de la buse.

### 2. Influence du collimateur en spectroscopie par franges de Ramsey à deux photons

Le principe de cette technique est présenté au chapitre 2. La **Figure III.1** représente un spectre typique des franges de Ramsey, enregistré avec un jet pur de SF<sub>6</sub>. Les conditions expérimentales sont les suivantes : 200 points, une moyenne de 10 spectres (5 aller-retours) enregistrés avec 100 ms par point par balayage, un collimateur de 2 mm de diamètre et dans la chambre d'interaction de 1,4×10<sup>-7</sup> mbar, une puissance intra cavité de 1,4 mW pour la cavité « en U » et de 60 μW pour la cavité linéaire (voir chapitre 2). Lors de cette expérience nous avons utilisé la technique de modulation de fréquence (voir chapitre 3). La fréquence utilisée est de 115 Hz et la profondeur est de 50 Hz. Le signal mesuré a été ajusté à partir de l'équation IV.2 du chapitre 2. La période des franges obtenue à partir de l'ajustement est de 205,7 Hz et le rapport signal sur bruit de 18.

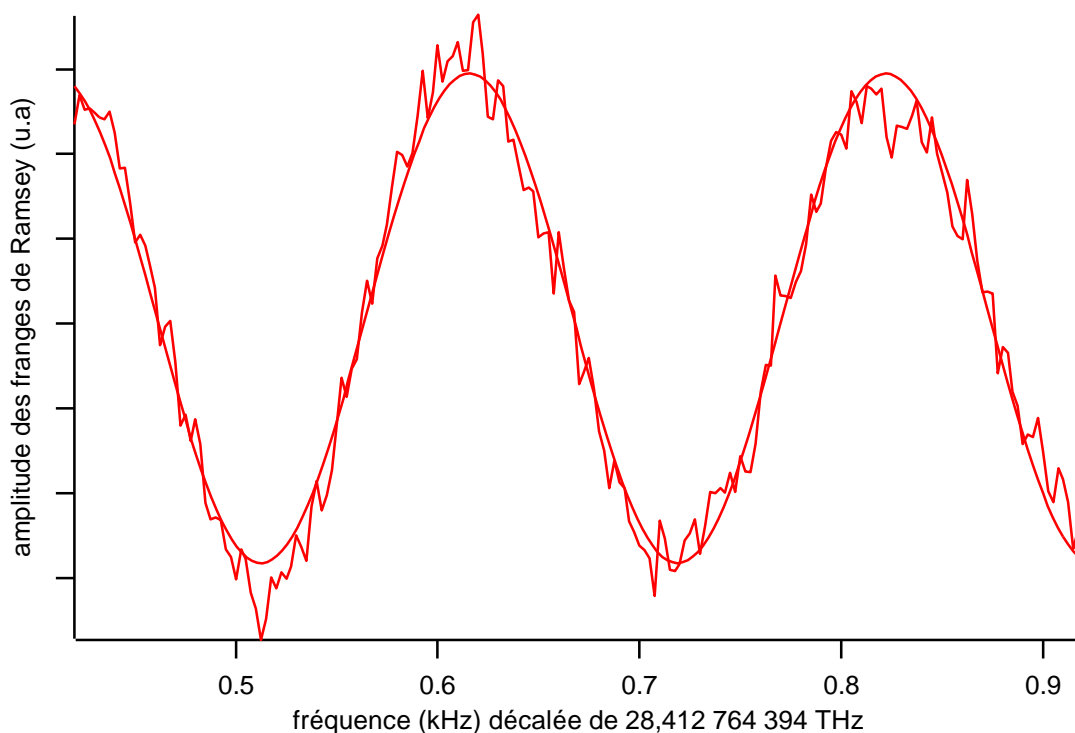


Figure III.1 Signal des franges de Ramsey à deux photons de la molécule SF<sub>6</sub> et ajustement.

Le **Tableau III-1** représente les valeurs du rapport signal sur bruit des franges de Ramsey pour les deux configurations, pour un jet de SF<sub>6</sub> pur et un mélange SF<sub>6</sub>/hélium avec 20% de SF<sub>6</sub>. Nous pouvons d'abord remarquer que dans la configuration avec collimateur, le signal des franges obtenu avec le mélange SF<sub>6</sub>/hélium est onze fois plus élevé que pour le jet pur de SF<sub>6</sub>. Comme nous le verrons également dans le paragraphe III.B.2, l'ajout d'hélium permet en effet de diminuer la température rotationnelle du jet et d'augmenter la population des molécules de SF<sub>6</sub> dans le niveau sondé. Nous pouvons également remarquer que, toujours pour le mélange SF<sub>6</sub>/He dans la configuration sans collimateur, le signal est 5,3 fois moins élevé que dans la configuration avec le collimateur. Ceci s'explique par le fait que les collisions avec le gaz résiduel ont pour effet de « détruire » le jet et donc de diminuer la portée de son extension. En l'absence de collimateur, nous n'observons pas de franges pour le jet de SF<sub>6</sub> pur. Nous en déduisons que le jet s'étend sur une distance inférieure à un mètre.

Tableau III-1 Rapport signal sur bruit des franges de Ramsey à deux photons avec collimateur et sans collimateur, pour un jet de SF<sub>6</sub> pur et pour un mélange SF<sub>6</sub>/He de 20% de SF<sub>6</sub>. Conditions expérimentales : collimateur de diamètre 2 mm, profondeur de modulation de 100 Hz pour le cas du mélange SF<sub>6</sub>/He et de 50 Hz pour le cas de SF<sub>6</sub> pur, puissance laser dans la cavité en U de 1,4 mW pour le cas du mélange SF<sub>6</sub> pur et de 2,6 mW pour le cas de SF<sub>6</sub>/He et dans la cavité linéaire de 60 μW pour les deux cas.

	S/B avec collimateur	S/B sans collimateur
100% SF <sub>6</sub>	6,66	pas de signal
20% SF <sub>6</sub> /80% He	74,5	14

### 3. Etude en température

Nous avons également enregistré le spectre des franges de Ramsey en fonction de la température de la buse pour un mélange SF<sub>6</sub>/He avec 20% de SF<sub>6</sub>. Les **Figure III.2** et **Figure III.3** représentent respectivement l'évolution de la vitesse du jet calculée à partir de la période des franges égale à  $V/2D$  (voir chapitre 2) et l'amplitude du signal en fonction de la température.

Nous observons sur la **Figure III.2** que la vitesse augmente avec la température. De plus, nous avons tracé l'évolution théorique de la vitesse en fonction de la température (voir équation II.33 du chapitre 3) sans ajustement et nous remarquons que les mesures sont en bon accord avec la vitesse théorique. L'augmentation de l'incertitude des mesures avec la température s'explique par le fait que l'amplitude et le rapport signal sur bruit du signal des franges diminuent lorsque la température augmente (voir **Figure III.3**).

L'amplitude du signal des franges est proportionnelle à l'inverse de  $(V/w_0)^2$  où  $V$  est la vitesse la plus probable du jet et  $w_0$  le rayon au col du faisceau laser (voir [Constantin 2000]), et elle dépend de la population dans le niveau rovibrationnel sondé. Or la vitesse augmente et la population diminue en fonction de la température ce qui est en bon accord avec la tendance de l'amplitude mesurée.

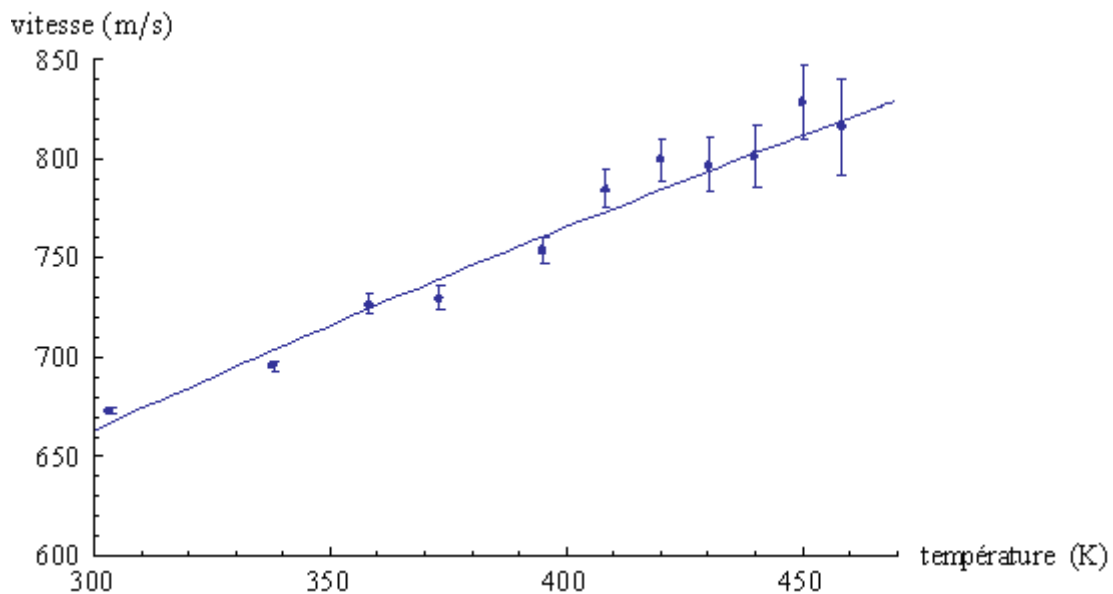


Figure III.2 Evolution de la vitesse moyenne du jet mesurée et théorique en fonction de la température de la buse.

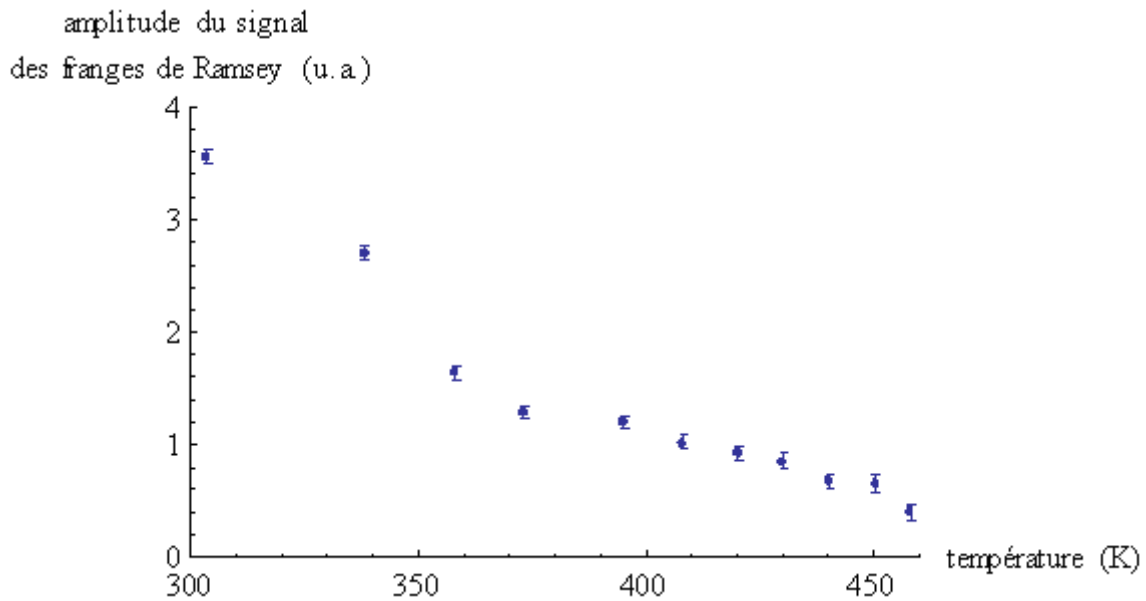


Figure III.3 Evolution de l'amplitude du signal des franges de Ramsey en fonction de la température de la buse.

## B. Résultats obtenus en absorption linéaire

### 1. Jet de SF<sub>6</sub> pur

#### a) Spectre expérimental typique

La **Figure III.4** représente le spectre d'absorption linéaire correspondant à la raie  $P(4)E$  de la molécule SF<sub>6</sub>. La puissance du faisceau laser est de 0,8 μW.

Les deux spectres notés  $a$  et  $b$  représentés sur la **Figure III.4**, correspondent aux deux sorties de la détection synchrone déphasées de 90° l'une par rapport à l'autre. La phase  $\phi$  de la détection synchrone dépend du déphasage par rapport au mouvement du hacheur mais également de la phase accumulée dans les câbles de connexion. Nous la réglons de manière à maximiser l'amplitude du signal noté  $a$  sur la **Figure III.4**.

Nous pouvons observer que les ailes du signal  $a$  ne tendent pas vers zéro mais vers une valeur négative. En effet, dans nos conditions expérimentales, la demi période du cosinus est du même ordre de grandeur que la largeur Doppler. Ceci implique que les ailes de raies de la gaussienne sont modulées par la fonction cosinus dont l'amplitude est négative. Afin d'annuler l'effet du cosinus sur le signal, nous avons calculé la racine carré de la somme du carré des signaux  $a$  et  $b$  ( $\sqrt{a^2 + b^2}$ ). Ce signal est représenté sur la **Figure III.5**. L'absorption est de l'ordre de 1/1000. La largeur à 1/e, issue de l'ajustement de ce signal par une gaussienne, est de 3,71 MHz et la fréquence centrale est de 28 412 505,549 ± 0,01 MHz. Bien que la valeur de la largeur expérimentale soit en bon accord avec la largeur théorique (3,05 MHz), elle est un peu plus élevée. Cet écart s'explique par le fait que dans notre modèle, nous calculons la largeur Doppler à partir de l'angle géométrique du jet. Or la distribution en vitesse transverse des molécules induit une extension latérale du jet après l'écorceur. Par ailleurs, l'écorceur peut avoir l'effet d'augmenter légèrement la divergence du jet [Bird 1976]. En outre, nous avons observé que la largeur expérimentale variait d'un jour sur l'autre avec un écart de ±1 MHz dans les mêmes conditions.



A partir de la vitesse longitudinale du jet mesurée par temps de vol ( $V= 386,3 \pm 0,07$  m/s) (voir chapitre 3) et de la demi largeur à  $1/e$  du signal d'absorption linéaire, nous en déduisons la dispersion en vitesse transverse du jet  $u=19,6$  m/s, sa largeur angulaire effective  $\theta \sim u/V=50,6$  mrad et son rayon effectif dans la zone d'interaction avec le laser  $\rho = \theta D = 6,3$  mm. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs attendues ( $u=16,1$  m/s,  $\theta=41,7$  mrad et  $\rho=5,2$  mm).

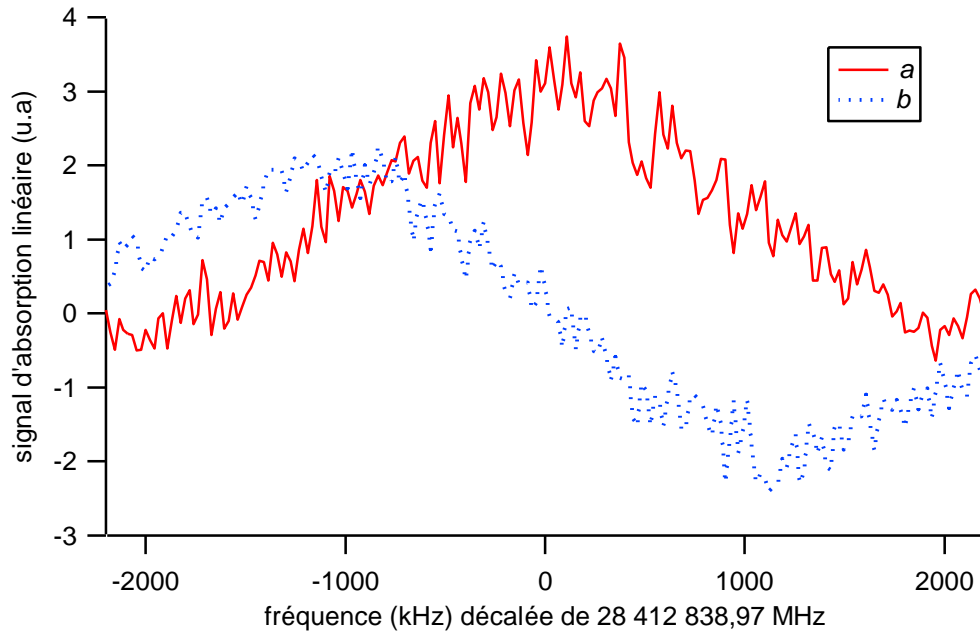


Figure III.4 Spectre d'absorption linéaire de la raie  $P(4)E$  de la molécule  $SF_6$  en jet supersonique. Les signaux notés  $a$  et  $b$  correspondent aux deux phases de la détection synchrone déphasées de  $90^\circ$ . Conditions expérimentales : 200 points, moyenne de 2 spectres (1 aller-retour) enregistrés avec 100 ms/point/balayage, temps total d'acquisition 40 s.

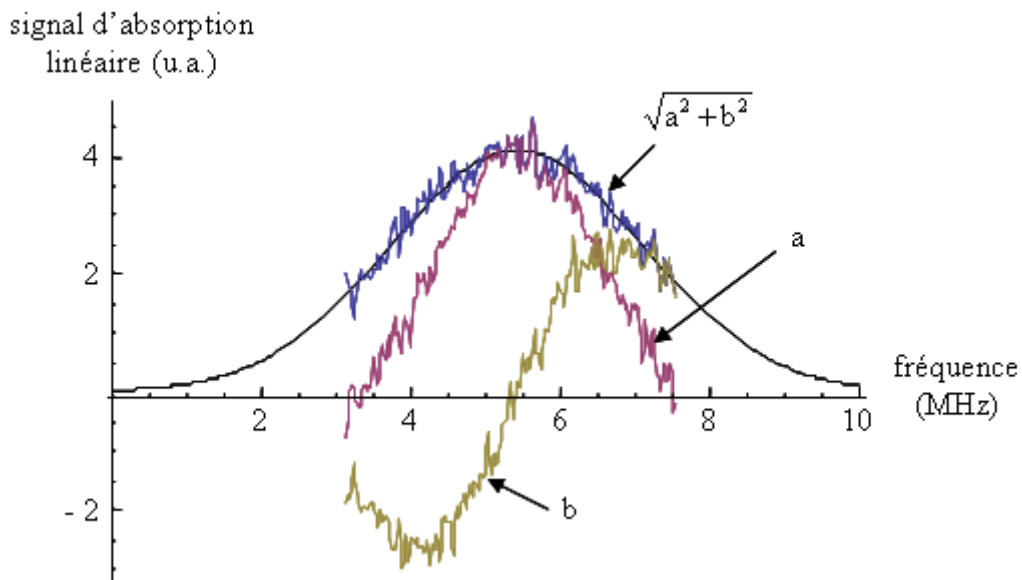


Figure III.5 Ajustement de la racine de la somme des signaux  $a$  et  $b$  au carré par une gaussienne.

b) Etude du signal d'absorption linéaire en fonction de la puissance

L'amplitude du signal d'absorption linéaire dépend de l'efficacité d'excitation et donc de la puissance laser (voir équation II.12). La **Figure III.6** représente l'étude de l'amplitude du signal mesurée en fonction de la puissance laser incidente qui a été variée grâce à l'utilisation de lames atténuatrices placées devant la chambre d'interaction. Pour l'ajustement des spectres, nous avons calculé la racine des carrés des signaux de la détection synchrone (déphasés de 90°) comme décrit dans le paragraphe précédent et nous les avons ajustés par une gaussienne. Nous observons sur la **Figure III.6** que l'amplitude du signal est linéaire à faible puissance ce qui correspond bien au régime de champ faible. A hautes puissances (en régime de champ fort), l'amplitude sature ce qui est typique du régime de passage adiabatique rapide (voir [Bordé 1982; Constantin et al. 1999; Constantin 2000] ).

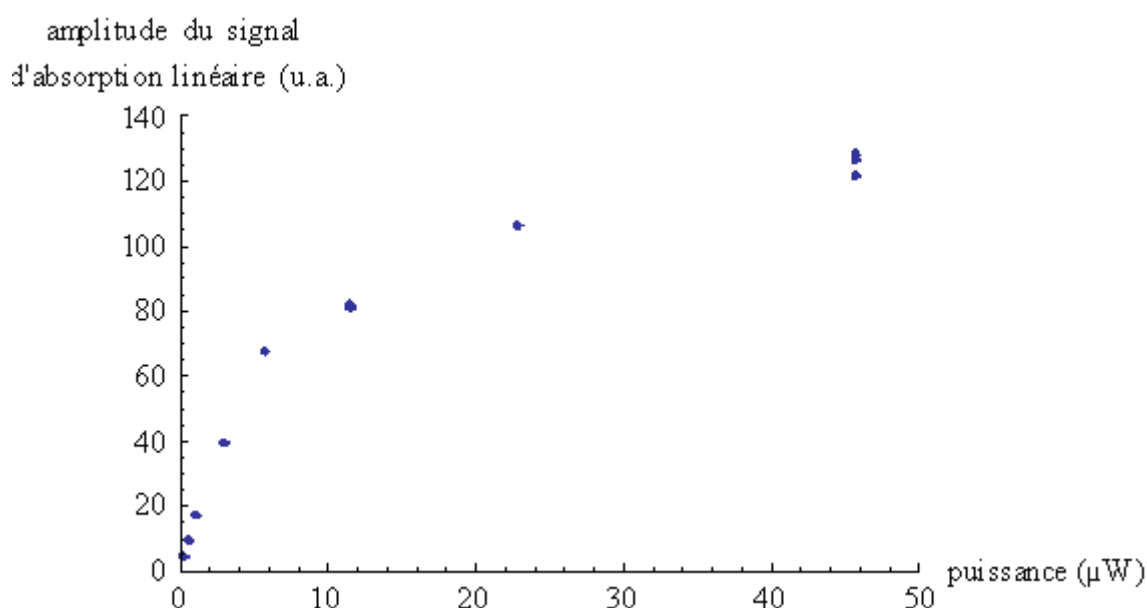


Figure III.6 Evolution de l'amplitude du signal d'absorption linéaire en fonction de la puissance du faisceau laser.

c) Calcul du flux dans le niveau rovibrationnel sondé

Le flux moléculaire ( $I_0$ ) dans le niveau  $J=4$  peut être calculé à partir de l'amplitude du signal d'absorption linéaire. Nous présentons ici le calcul du flux pour le cas du spectre représenté sur la **Figure III.4** qui a été enregistré à une puissance de 0,8 μW et pour lequel nous considérons que l'interaction entre les molécules et le laser est en régime de champ faible. Nous pouvons donc utiliser la forme de raie donnée par l'équation II.12. Le flux  $I_0$  est

donné par la relation :  $I_0 = C \frac{W}{\hbar\omega} \frac{k\theta}{\sqrt{2}} \frac{1}{\Omega_0^2} \frac{V^2}{\pi w_0^2} \sqrt{w^2 + 2D^2\theta^2}$  où  $C=2,3$  est un facteur introduit

par la démodulation de la détection synchrone,  $W$  est l'amplitude du signal d'absorption linéaire c'est-à-dire la puissance laser absorbée par les molécules,  $\hbar\omega$  correspond à l'énergie

d'un photon,  $\Omega_0^2 = \frac{\mu^2 |E_0|^2}{(2\hbar)^2}$  où  $\mu$  est le moment dipolaire de la transition  $P(4)E$  [Bordé 1982],

$\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $w_0$  est le rayon au col du laser,  $w$  est le rayon à 1/e du

laser au niveau du jet, l'amplitude  $E_0$  du champ est reliée à la puissance  $P$  par 
$$P = \frac{c\varepsilon_0|E_0|^2}{2} \frac{\pi w_0^2}{2}$$
 où  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\varepsilon_0$  est la perméabilité du vide. Dans notre cas  $\mu = 0,21$  Debye,  $W \approx 7 \times 10^{-11}$ ,  $P \approx 0,8 \mu\text{W}$  et  $w_0 = 3$  mm. Finalement nous en déduisons un flux moléculaire dans le niveau  $J=4$  de  $7 \times 10^{12}$  molécules/s.

#### d) Estimation de la température rotationnelle

Nous avons réalisé une mesure du flux total dans la chambre d'interaction grâce à une jauge absolue (jauge capacitive Baratron de marque MKS). Pour une pression en amont de la buse de 5 bar, le flux total est de  $2,5 \times 10^{16}$  molécules/s. Le rapport entre le flux dans  $J=4$  et le flux total est égal à  $2,8 \times 10^{-4}$  ce qui correspond à une température rotationnelle du jet de  $\sim 80$  K (voir Annexe 9).

De plus, la température rotationnelle du jet peut être également estimée à partir d'un calcul numérique en fonction d'un paramètre  $B$  qui dépend du nombre de collisions lors de la détente isentropique [Miller 1988]<sup>8</sup>. Pour un coefficient de Poisson compris entre 1,4 et 1,28 et une température  $T_0 = 294$  K, la température rotationnelle est estimée entre 15 K et 50 K.

Enfin, avant mon arrivée en thèse, notre équipe a tenté d'enregistrer la raie  $Q(40)F_1$  dans les mêmes conditions expérimentales que les nôtres. Comme la raie n'a pas été observée, il en a été déduit que son amplitude était inférieure d'au moins un facteur 20 par rapport à l'amplitude de la raie  $P(4)E$  (le facteur 20 correspondant à la limite de détectivité). Si l'on considère que les moments de transitions sont du même ordre de grandeur pour les deux transitions, on en déduit que la population du niveau ( $J=4, E$ ) est supérieure d'un facteur 20 à celle du niveau ( $J=40, F_1$ ). Ceci implique que la température du jet est inférieure à 30 K [Grain 2004].

Pour conclure, la valeur de la température obtenue à partir du signal d'absorption linéaire donne le bon ordre de grandeur de la température du jet mais est probablement surestimée. Ceci est sûrement dû à une erreur sur la mesure du flux total et du flux dans  $J=4$ . Finalement, nous faisons confiance aux mesures réalisées précédemment et nous estimons que la température rotationnelle est de l'ordre de ou inférieure à 30 K.

## 2. Jet réalisé à partir de mélange de $\text{SF}_6$ et d'hélium

Les paramètres thermodynamiques tels que la vitesse globale, la température rotationnelle ainsi que la température translationnelle dépendent des collisions qui ont été mises en jeu pendant la détente isentropique (voir chapitre 3). Le fait de mélanger  $\text{SF}_6$  à de l'hélium, change la nature et le nombre des collisions dans le jet. Nous étudierons comment les caractéristiques du jet varient pour différentes fractions molaires de  $\text{SF}_6$  et d'hélium.

#### a) Spectre expérimental typique

Pour les jets réalisés à partir de mélange  $\text{SF}_6/\text{He}$ , nous avons observé que le profil du signal d'absorption linéaire n'est plus de forme gaussienne comme présenté suivant l'équation II.12, mais se rapproche de la forme d'un carré comme le montre la **Figure III.7**. En effet, dans le cas d'un mélange  $\text{SF}_6/\text{He}$ , la vitesse est plus élevée (644 m/s) que pour un jet de  $\text{SF}_6$  pur, les molécules ont moins le temps de s'étendre transversalement. Le profil carré du signal

<sup>8</sup> voir figure 2.14 page 37 et formule (2.28) page 37

est dû à la forme de l'écorceur. En ajustant la courbe issue du calcul de  $\sqrt{a^2 + b^2}$  par une gaussienne, la largeur obtenue est de  $5,3 \pm 0,1$  MHz sachant que la largeur théorique est égale à 5,1 MHz. Bien que le profil ne soit pas bien ajusté par une gaussienne la largeur obtenue est en bon accord avec la valeur théorique.

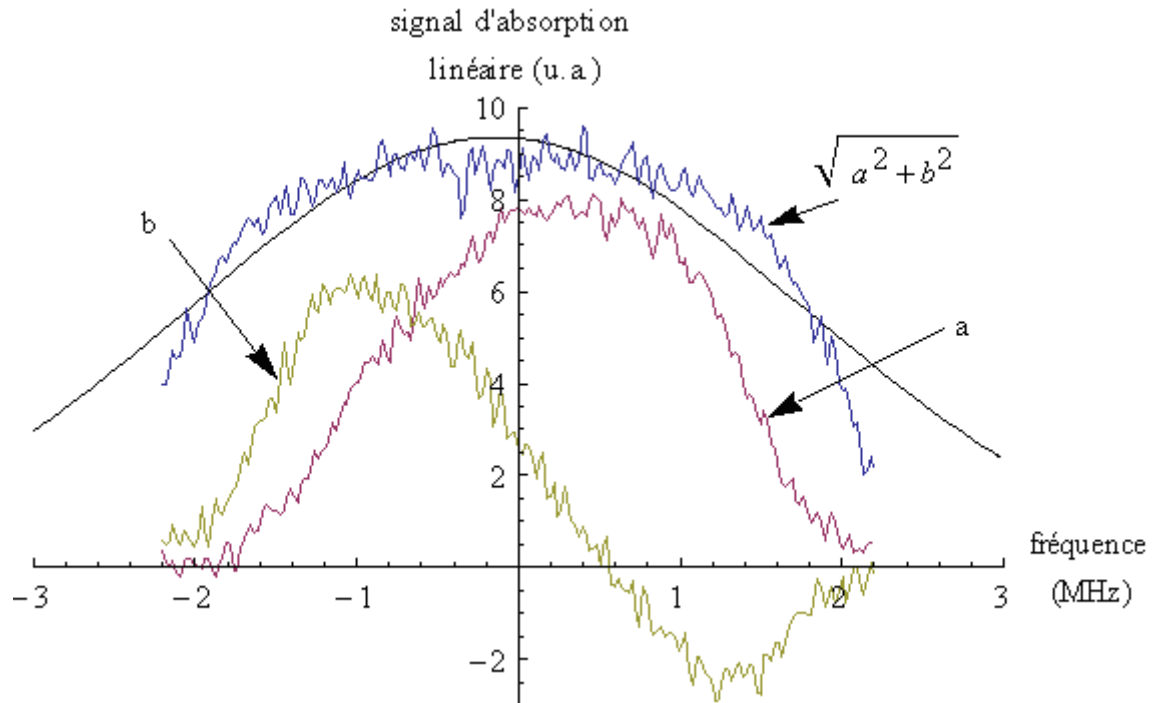


Figure III.7 Spectre d'absorption linéaire de la raie  $P(4)E$  d'un mélange  $SF_6/He$  avec 20% de  $SF_6$ . Les signaux notés  $a$  et  $b$  correspondent aux deux phases de la détection synchrone déphasées de  $90^\circ$ . Le spectre issu du calcul de  $\sqrt{a^2 + b^2}$  est ajusté par une gaussienne. Conditions expérimentales : pression 5,25 bar, puissance laser  $0,8 \mu W$ , 200 points, moyenne de 2 spectres (1 aller-retour) enregistrés avec 100 ms/point/balayage.

#### b) Etude du signal d'absorption linéaire en fonction de la pression

Nous avons réalisé des expériences d'absorption linéaire en fonction de la pression en amont de la buse, pour des mélanges de  $SF_6/He$  contenant 10% et 20% de  $SF_6$ , et pour un jet de  $SF_6$  pur. La puissance laser est la même pour les trois séries ( $0,8 \mu W$ ). Nous avons calculé la racine des signaux de la détection synchrone au carré ( $\sqrt{a^2 + b^2}$ ) et nous avons ajusté le spectre calculé par une gaussienne. La **Figure III.8** représente l'évolution de l'amplitude du signal en fonction de la pression pour ces trois séries de mesures.

Nous pouvons remarquer sur la **Figure III.8**, que pour les trois séries, l'amplitude du signal augmente avec la pression. En effet le signal d'absorption linéaire est proportionnel au flux total de molécules qui augmente avec la pression. Par ailleurs, les modèles de détente isentropique du jet supersonique montrent que plus la pression est importante, plus le nombre de collisions mis en jeu lors de la détente est élevé, et plus la température rotationnelle du jet diminue<sup>9</sup> (voir chapitre 3). Pour le cas de la raie  $P(4)E$ , à  $T_0=300$  K et à hautes pressions,

<sup>9</sup> Ceci est vrai en toute rigueur en l'absence d'agrégation, ce qui semble être le cas sur notre dispositif expérimental (voir paragraphe II.A.4 du chapitre 3)

l'amplitude du signal d'absorption linéaire qui dépend du flux de molécules dans le niveau  $J=4$  ( $I_0$ ) est donc plus importante.

Comparons à présent les trois séries. Nous pouvons remarquer qu'à 5 bar de pression, le signal du mélange à 20% de  $SF_6$  est trois fois plus élevé et celui à 10 %, 1,7 fois plus que celui de  $SF_6$  pur. Nous rappelons que l'amplitude du signal d'absorption linéaire dépend de la vitesse qui est différente pour chaque mélange, et du flux dans le niveau  $J=4$  ( $I_0$ ). Pour comparer les trois séries, il est nécessaire de calculer le flux  $I_0$  pour chacune. Pour cela nous avons multiplié l'amplitude par la vitesse au carré obtenue à partir des mesures de temps de vol (voir chapitre 3). A 5 bar nous en déduisons que  $I_{0(100\%)}=5\times 10^{12}$ ,  $I_{0(20\%)}=4\times 10^{13}$  et  $I_{0(10\%)}=4\times 10^{13}$  molécules/s.

Nous remarquons que le flux est maximal pour les mélanges à 20% et 10% de  $SF_6$ . En effet, la nature des collisions entre les atomes d'hélium et les molécules de  $SF_6$  au moment de la détente isentropique, tend à abaisser la température moléculaire du jet. Nous avons notamment pu l'observer par les expériences de temps de vol. Ceci augmente le flux dans le niveau  $J=4$  ( $I_0$ ) et donc l'amplitude du signal d'absorption linéaire. Ce résultat est consistant avec les signaux de franges de Ramsey observés pour un jet pur de  $SF_6$  et un mélange  $SF_6/He$  à 20% de  $SF_6$  (voir **Tableau III-1**).

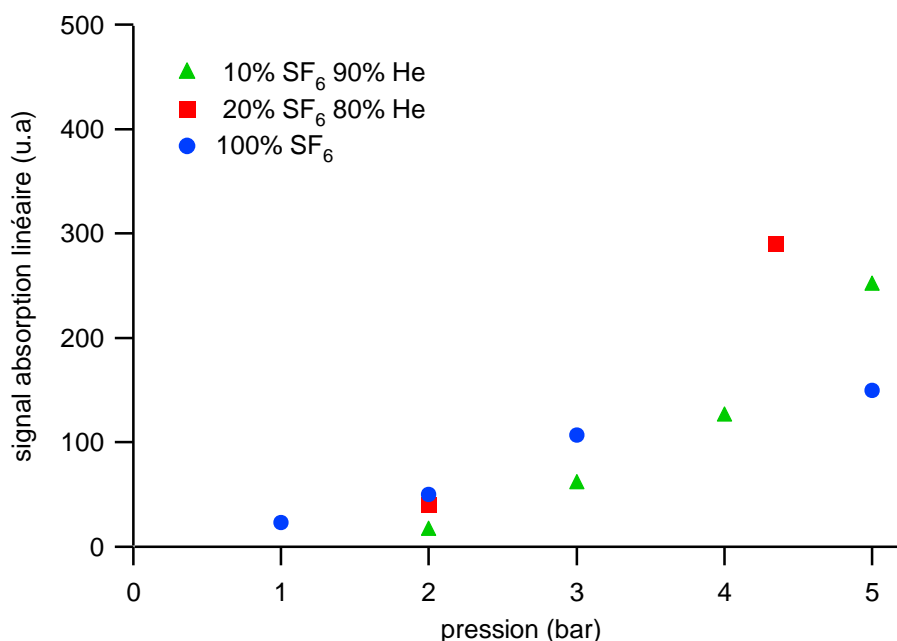


Figure III.8 Evolution du signal d'absorption linéaire en fonction de la pression en amont de la buse, pour différentes concentrations de  $SF_6$  par rapport à l'hélium (10%, 20% et 100%).

c) Evolution du signal d'absorption linéaire en fonction de la température de la buse

L'expérience suivante a consisté à mesurer l'évolution du signal d'absorption linéaire de la raie  $P(4)E$  en fonction de la température. Pour cette expérience nous avons utilisé le dispositif de chauffage décrit dans la partie I de ce chapitre. Nous avons réalisé trois expériences pour un jet de  $SF_6$  pur ainsi que pour deux mélanges  $SF_6/He$  à 20% et 7% de fraction molaire de  $SF_6$ . Lors d'une expérience les spectres ont été enregistrés successivement toutes les 200 secondes. Les conditions expérimentales sont les suivantes : 200 points, une

moyenne de 4 spectres (2 aller-retours) pour les séries à 7% et 20% et de 10 spectres (5 aller-retours) pour la série à 100%, enregistrées avec 100 ms par point par balayage, une pression en amont de la buse de 5 bar pour la série à 100%. Pour les séries à 20% et 7% nous avons rempli un réservoir de 15 litres à une pression initiale de 5 bar. La distance entre la buse et l'écorceur est de 9 mm pour les séries à 100% et 7% et de 13 mm pour celle à 20%, la température a été augmentée de 22°C à 150°C pour la série à 100% et jusqu'à 190° pour celles à 7% et 20%. Nous avons calculé la racine de la somme des deux signaux de la détection synchrone au carré ( $\sqrt{a^2 + b^2}$ ) et nous avons ajusté les spectres par une gaussienne.

La **Figure III.9** représente l'évolution de l'amplitude du signal d'absorption linéaire en fonction de la température, pour les trois séries. Il s'agit des données brutes sans corrections. Comme pour l'expérience présentée dans le paragraphe III.B.2.b), les données doivent être normalisées afin de déterminer le flux de molécules en  $J=4$  ( $I_0$ ) et de pouvoir les comparer.

Pour cela l'amplitude doit être multipliée par la vitesse du jet au carré. Dans cette expérience, la température ainsi que la vitesse des molécules augmentent. Nous avons d'abord voulu corriger les données en multipliant l'amplitude par la largeur expérimentale au carré qui est directement proportionnelle à la vitesse au carré. Cependant pour des mélanges SF<sub>6</sub>/He, le profil d'absorption linéaire n'est plus gaussien mais tend vers une forme carrée (voir **Figure III.7**). De plus, la largeur de la plage de balayage que nous avons choisie n'est pas assez élevée pour enregistrer tout le profil de la raie. Les spectres des séries à 7% et 20% sont donc mal ajustés par une gaussienne. Pour la série à 100%, la largeur n'est pas en bon accord avec la valeur théorique. En effet, nous rappelons que nous avons observé des variations de l'ordre de ~30% sur la largeur d'un jour à l'autre dont nous n'expliquons pas les raisons. Pour conclure, nous ne pouvons pas estimer la vitesse du jet à partir des largeurs.

Nous avons donc corrigé les données à partir de la vitesse théorique du jet pour un mélange en fonction de la température (voir équation II.33 du chapitre 3). L'utilisation de cette équation est justifiée par les résultats obtenus sur l'expérience des franges de Ramsey. En effet, pour les températures comprises entre 300 K et 450 K, nous avons observé que les valeurs de la vitesse obtenues à partir de la période des franges et de la vitesse théorique sont en bon accord (voir **Figure III.3**).

Finalement, nous avons multiplié l'amplitude mesurée par la vitesse théorique. De plus, étant donné que l'expérience correspondant à la série à 20% a été réalisée pour une distance entre la buse et l'écorceur de 13 mm, nous avons multiplié l'amplitude par le rapport  $(13/9)^2$  (la distance entre la buse et l'écorceur des séries à 7% et à 100% est de 9 mm).

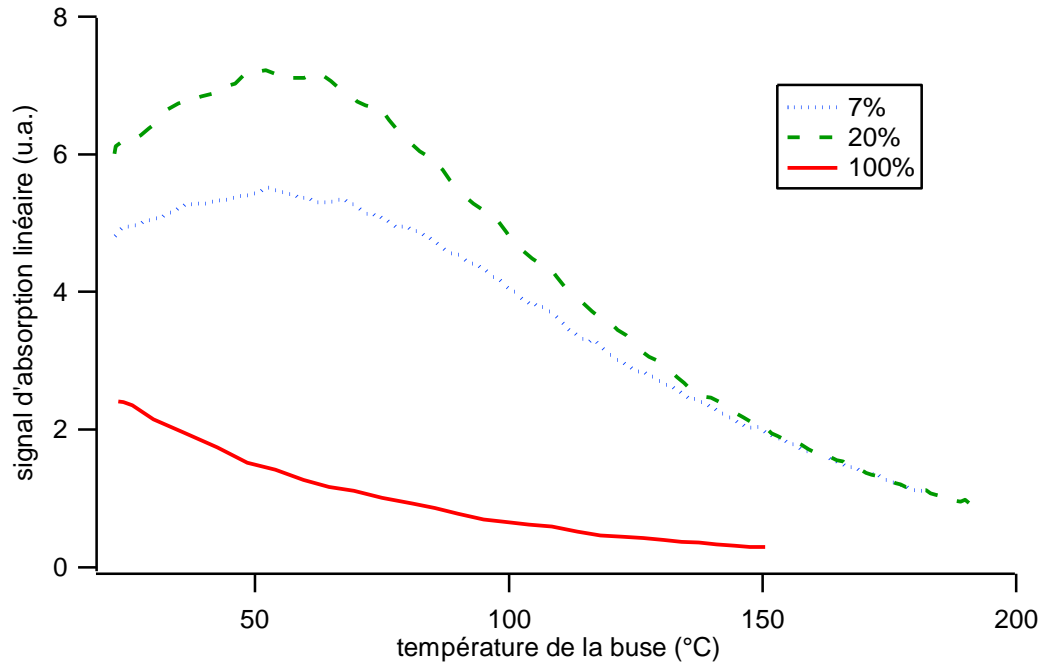


Figure III.9 Evolution de l'amplitude du signal d'absorption linéaire en fonction de la température, pour les jets réalisés à partir de mélanges de SF<sub>6</sub>/hélium (concentrations de 7% et de 20% de SF<sub>6</sub>) et pour un jet pur de SF<sub>6</sub>.

La **Figure III.10** représente le flux de molécules en  $J=4$  pour les trois séries. Nous observons que c'est la série à 7% de SF<sub>6</sub> qui présente le flux maximal. Cependant, quelques remarques sont à prendre en considération. Premièrement, lorsque nous réalisons un mélange, il y a une incertitude sur la fraction molaire notamment pour les faibles quantités de SF<sub>6</sub>. Ceci peut déplacer significativement la courbe de la série à 7% à cause de la normalisation sur la vitesse. Deuxièmement, la normalisation de l'amplitude par rapport au flux total n'a pas été effectuée car dans le cas d'un mélange, son estimation est compliquée. Ceci peut globalement affecter chaque courbe d'un facteur multiplicatif différent. Il est donc difficile de comparer quantitativement les trois séries entre elles. En revanche, pour chaque série, la procédure de normalisation décrite au paragraphe précédent permet d'obtenir un bon ordre de grandeur du flux en  $J=4$ . Pour chaque courbe obtenue, les points sont comparables entre eux.

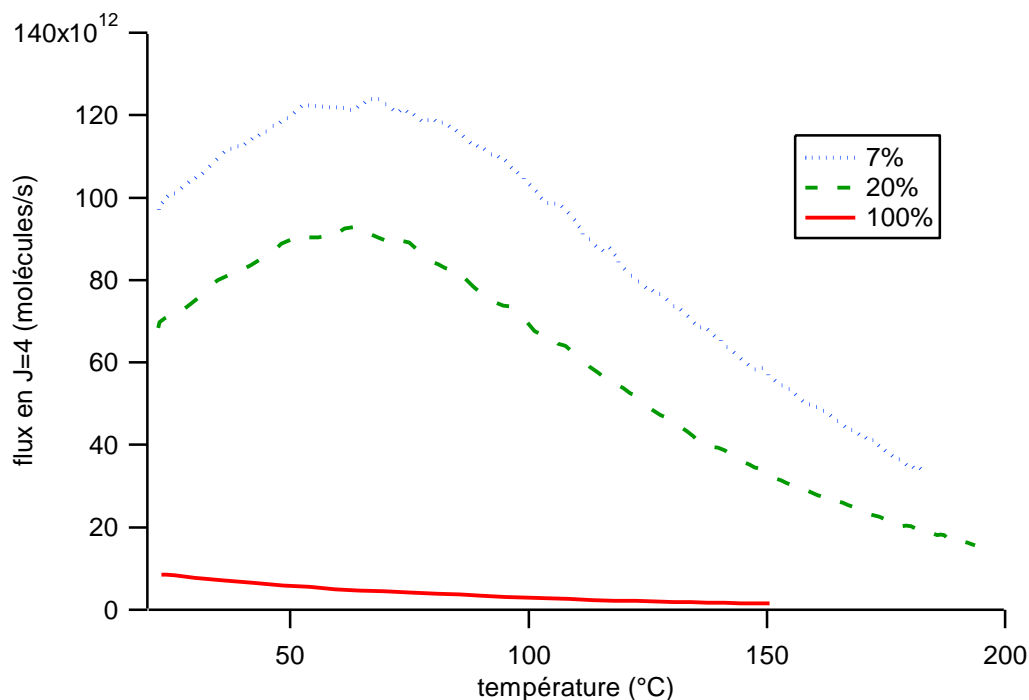


Figure III.10 Evolution du flux de molécules dans  $J=4$  ( $I_0$ ), en fonction de la température pour les trois séries à 7%, 20% et 100% de fraction molaire de  $SF_6$ .

Nous observons que le flux pour les séries à 7% et 20% de  $SF_6$ , présente un maximum autour de 333 K. La population dans le niveau rovibrationnel sondé dépend de la température moléculaire du jet qui dépend elle même de la température de la buse ( $T_0$ ). Cette température correspond donc à la population maximale dans le niveau  $J=4$ . En revanche, pour la série à 100% de  $SF_6$ , l'optimum en amplitude du signal d'absorption linéaire correspond à une température inférieure à 20°C. En effet, la température rotationnelle pour un jet de  $SF_6$  pur est plus élevée que pour les mélanges  $SF_6$ /hélium.

A partir des mesures du flux moléculaire dans  $J=4$  en fonction de la température, nous avons estimé la température rotationnelle pour les séries à 7% et 20%. La fonction de partition de la molécule  $SF_6$  est présentée en Annexe 9. La **Figure III.11** représente la fraction (normalisée à un) de molécules dans le niveau  $J=4$  en fonction de la température rotationnelle. Nous observons que la courbe présente un maximum à 1,77 K. Nous en déduisons donc que pour les séries à 7% et 20% et à une température de la buse de 333 K, la température rotationnelle du jet est de l'ordre de  $\sim 1,8$  K. A une température de 295 K la température rotationnelle est plus basse ( $\sim 1$  K). Nous rappelons que les températures translationnelles pour les mélanges à 20% et 7% de  $SF_6$ , à 295 K, ont été mesurées par les expériences de temps de vol et sont égales environ à  $\sim 6$  K (voir **Tableau II-8** du chapitre 3). La température translationnelle est en principe inférieure ou égale à la température rotationnelle. Nous en concluons que la température translationnelle déduite des expériences de temps de vol est sans doute un peu surestimée. La raison est que la fonction d'appareil utilisée ne permet pas d'ajuster au mieux les courbes de temps de vol (voir paragraphe II.C.3) et ceci est d'autant plus important pour les jets réalisés à partir de mélanges  $SF_6/He$ . En effet, la dispersion en vitesse longitudinale est plus faible que pour celle d'un jet de  $SF_6$  pur. Nous pouvons d'ailleurs le remarquer dans **Tableau II-9**, où les incertitudes sur les valeurs des vitesses sont plus élevées pour les jets encemencés que pour un jet de  $SF_6$  pur. Nous avons estimé que cet effet induit une erreur systématique de 1 à 3 K (voir chapitre 3) et nous en concluons que la température rotationnelle et translationnelle sont du même ordre de grandeur.



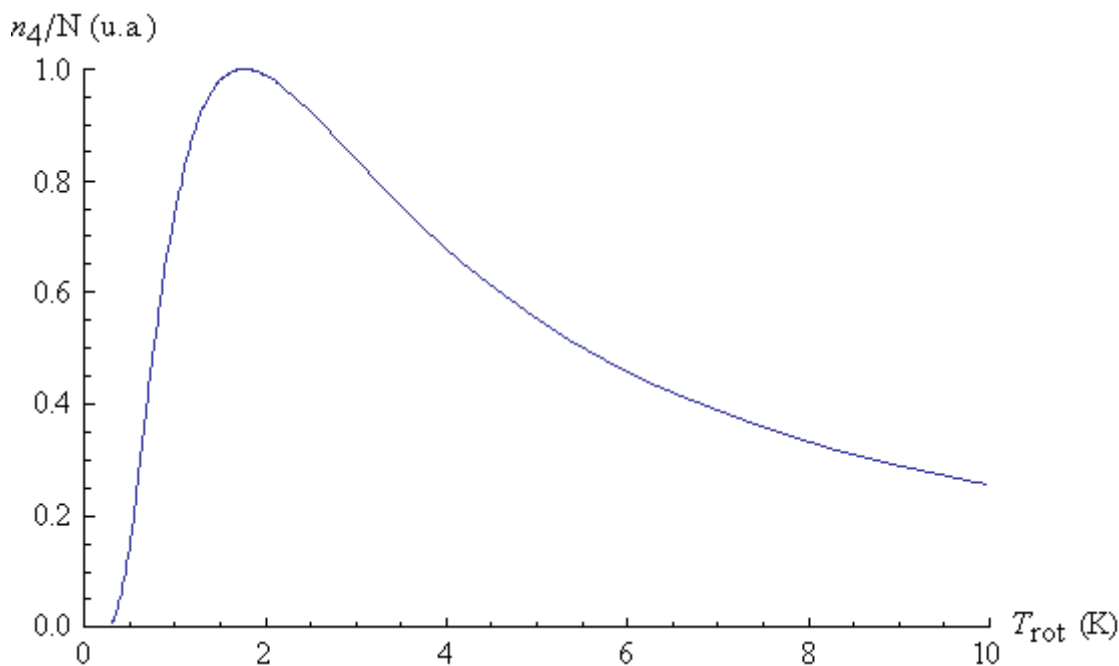


Figure III.11 Evolution de la population dans le niveau  $J=4$  en fonction de la température rotationnelle.

### C. Résultats obtenus en absorption saturée

La **Figure III.12** représente la dérivée première du signal d'absorption saturée de la raie  $P(4)E$  de la molécule  $\text{SF}_6$  détecté en jet supersonique. La raie est détectée par modulation de fréquence à 5,315 kHz et avec une profondeur de 36 kHz. Les conditions expérimentales sont les suivantes : la finesse de la cavité utilisée est de 1800, le rayon à  $1/e$  du faisceau laser dans la cavité est de 2,3 mm et la puissance laser intra cavité de  $\sim 150 \mu\text{W}$ . Le rapport signal sur bruit est de  $\sim 10$ . La largeur pic-pic de la raie d'absorption saturée est l'ordre de  $\sim 100$  kHz. Elle correspond à la convolution de l'étalement de la structure hyperfine (environ 40 kHz) et de l'élargissement par temps de transit dont la largeur pic-pic est  $\sim 75$  kHz. On observe également la dérivée du signal d'absorption linéaire, de largeur  $\sim 1$  MHz, en cohérence avec les résultats obtenus précédemment.

La **Figure III.13** représente la dérivée première du signal d'absorption à deux photons. La raie est détectée par modulation de fréquence à 1,015 kHz et avec une profondeur de 1 kHz. Le signal a été enregistré en utilisant une puissance laser intra cavité de  $\sim 4$  mW. Nous avons ajusté le spectre observé par la dérivée première d'une gaussienne. La largeur à  $1/e$  obtenue est de 30,5 kHz, le rapport signal sur bruit est de 50.

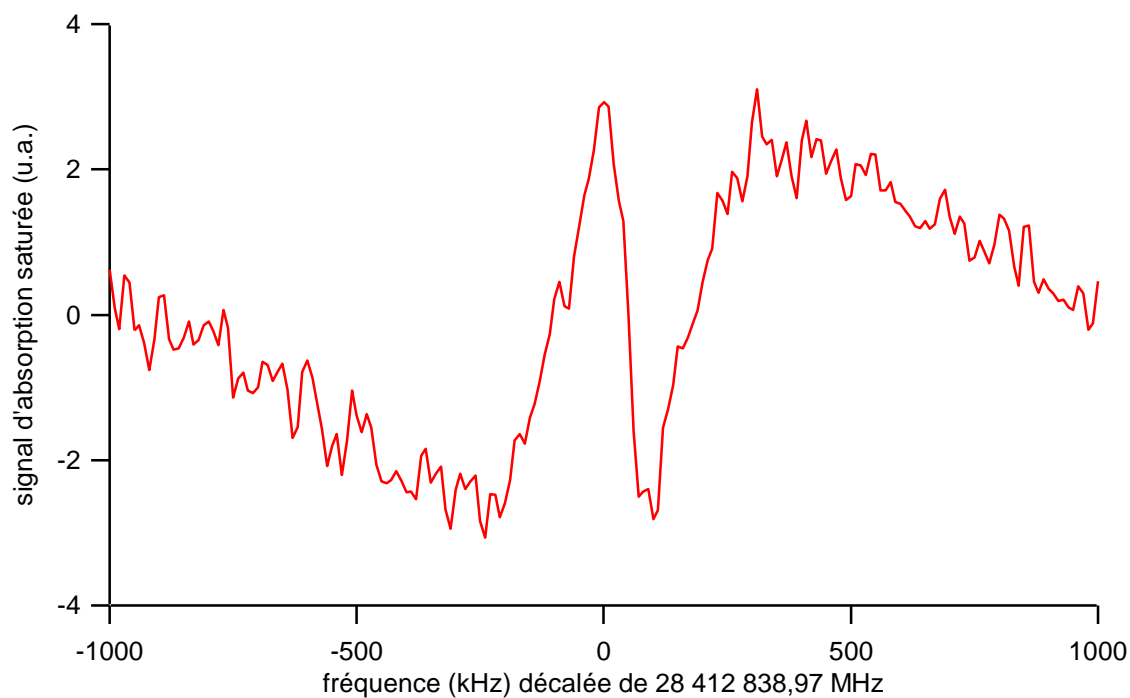


Figure III.12 Spectre d'absorption saturée de la molécule SF<sub>6</sub> en jet supersonique. Conditions expérimentales : pression de SF<sub>6</sub> en amont de la buse 5 bar, puissance intra cavité ~150 μW, fréquence de modulation 5,315 kHz, profondeur de modulation 36 kHz, 200 points, moyenne de 4 spectres (2 aller-retours) enregistrés avec 100 ms/point/balayage.

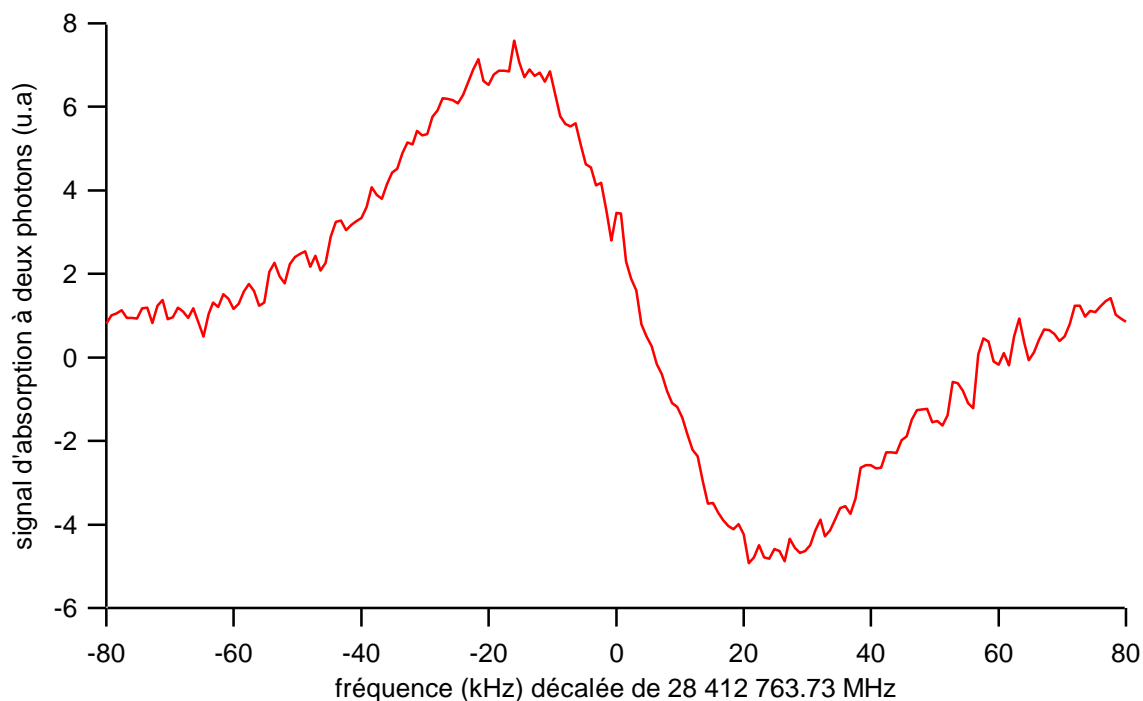


Figure III.13 Spectre d'absorption à deux photons de la molécule SF<sub>6</sub> en jet supersonique. Conditions expérimentales : pression de SF<sub>6</sub> en amont de la buse 5 bar, puissance intra cavité ~4 mW, fréquence de modulation 1,015 kHz, profondeur de modulation 1 kHz, 200 points, moyenne de 4 spectres (2 aller-retours) enregistrés avec 100 ms/point/balayage.

Pour conclure les techniques de spectroscopie présentées ici et testées sur la molécule SF<sub>6</sub> permettent de caractériser un certain nombre de paramètres du jet. Le **Tableau III-2** récapitule toutes les techniques utilisées ainsi que leurs caractéristiques. Nous rappelons que la spectroscopie rovibrationnelle en jet des molécules chirales n'est pas bien connue, voire inconnue. Nous serons donc amené à utiliser les techniques de spectroscopie décrites précédemment de la moins haute à la plus haute résolution. Dans le cadre de ces expériences, une première étape consistera donc à utiliser la technique d'absorption linéaire qui permet de sonder le spectre des molécules sur une large plage. Une fois que nous aurons observé des raies, la seconde étape sera de mesurer la fréquence centrale à plus haute résolution en utilisant la technique d'absorption saturée, d'absorption à deux photons et enfin des franges de Ramsey à deux photons.

Tableau III-2 Différentes techniques de spectroscopie utilisées sur SF<sub>6</sub> et leurs spécificités.

Techniques de spectroscopie	résolution	Type d'élargissement	Intérêts et particularités
absorption linéaire	~3 MHz	- Doppler	- mesure de la dispersion en vitesse transverse du jet - mesure du flux moléculaire dans l'état sondé - mesure de la température rotationnelle du jet
absorption saturée	<100 kHz	- temps de transit - structure hyperfine	- une seule classe de vitesse participe au signal - analyse de la structure hyperfine
absorption à deux photons	<100 kHz	- temps de transit - structure hyperfine	- toutes les classes de vitesse contribuent au signal - analyse de la structure hyperfine
franges de Ramsey à deux photons	~100 Hz	- structure hyperfine	- analyse de la structure hyperfine - mesure de la vitesse longitudinale du jet

## IV. Mise en œuvre sur l'uréthane

Afin de comparer les expériences et les résultats des groupes du LADIR, du PhLAM et du LPL, en particulier au niveau de la mise en jet, nous avons décidé d'utiliser une molécule test : l'**uréthane**. Cette molécule n'est pas chirale mais elle a la caractéristique de posséder une bande d'absorption à 10  $\mu\text{m}$ . Comme les molécules chirales en cours de synthèse, l'uréthane est à l'état solide à température ambiante. De plus la température de sublimation n'est pas très élevée puisqu'elle se situe autour de 150 °C. Par ailleurs elle est bon marché. Cependant sa spectroscopie n'est pas très bien connue, notamment en jet supersonique. Au LPL, nous avons utilisé l'uréthane pour tester le dispositif de chauffage présenté en partie I et la détection des molécules dans le jet par la technique de temps de vol (voir chapitre 3). De plus, nous avons effectué les premiers tests de spectroscopie sur le dispositif expérimental.

La démarche expérimentale que nous avons adoptée pour étudier une molécule est la suivante. Dans un premier temps, les groupes du PhLAM et du LADIR testent chacun la molécule en jet sur leur dispositif expérimental et mesurent les spectres micro-onde et infrarouge. Une fois que le spectre rovibrationnel est obtenu au LADIR, nous (le groupe du LPL) tentons de mettre la molécule en jet sur notre dispositif et d'enregistrer le spectre rovibrationnel à ultra haute résolution de la molécule. Nous proposons dans cette partie, d'illustrer cette démarche expérimentale sur l'uréthane, démarche également utilisée sur le MTO (voir chapitre 5).

Dans un premier temps, nous présentons les caractéristiques spectroscopiques et thermodynamiques connues de l'uréthane. Puis nous montrons les résultats obtenus par le groupe du PhLAM et du LADIR. Enfin, nous présentons les expériences de caractérisation de l'uréthane en jet par temps de vol. Les principales caractéristiques des dispositifs expérimentaux des deux groupes sont présentées en Annexe 3 et en Annexe 4 et le dispositif de chauffage mis en place au LPL est présenté en partie I de ce chapitre.

### A. Présentation de la molécule

#### 1. Propriétés spectroscopiques de l'uréthane

La molécule uréthane est également appelée carbamate d'éthyle et en anglais ethylurethan ou carbamic acid ethyl ester. La formule chimique de l'uréthane est  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH}_2$  et sa masse molaire est 89,09 g/mol. Elle est synthétisée à partir de l'éthanol et de l'urée.

L'équipe de H. Mollendal [Marstokk et Mollendal 1999] a montré que deux conformères (notés **I** et **II**) de l'uréthane étaient stables en phase gazeuse. Ils sont représentés sur les **Figure IV.1** et **Figure IV.2**. L'uréthane est une molécule de type asymétrique. Ses axes d'inertie  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont associés aux moments d'inertie  $I_a$ ,  $I_b$  et  $I_c$  avec par convention  $I_c \geq I_b \geq I_a$ . La molécule possède  $3 \times 13 = 39$  degrés de liberté dont trois correspondent à la translation d'ensemble, trois à la rotation et 33 aux modes de vibration. Ces 33 modes de vibration sont repérés par 33 nombres quantiques  $\nu_1, \dots, \nu_{33}$ . Leurs fréquences calculées et mesurées expérimentalement sont présentées dans le **Tableau 5.1** de l'Annexe 5. Les niveaux d'énergies rotationnels sont repérés par le nombre quantique  $J$  qui est associé au moment angulaire de rotation de la molécule et par deux pseudo nombres quantiques  $K_a$  et  $K_c$  qui correspondent à la projection de  $J$  respectivement sur les axes  $a$  et  $c$  de moments d'inertie  $I_a$  et  $I_c$  (avec  $K_a \leq J$ ;  $K_c \leq J$  et  $K_a + K_c = J$  ou  $J+1$ ). Chaque niveau sera noté  $(J, K_a, K_c)$ . La règle de

sélection pour une transition rotationnelle est  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Le moment de transition peut-être orienté selon l'axe a, b ou c ce qui induit trois types de raies de type a, b ou c.

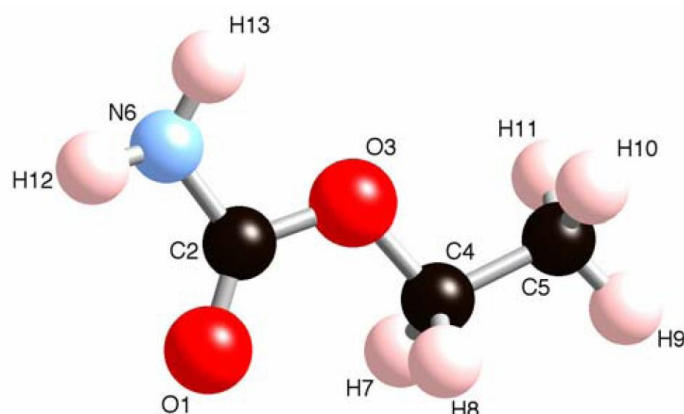


Figure IV.1 Représentation géométrique du conformère **I** de la molécule uréthane [Goubet et al. 2009].

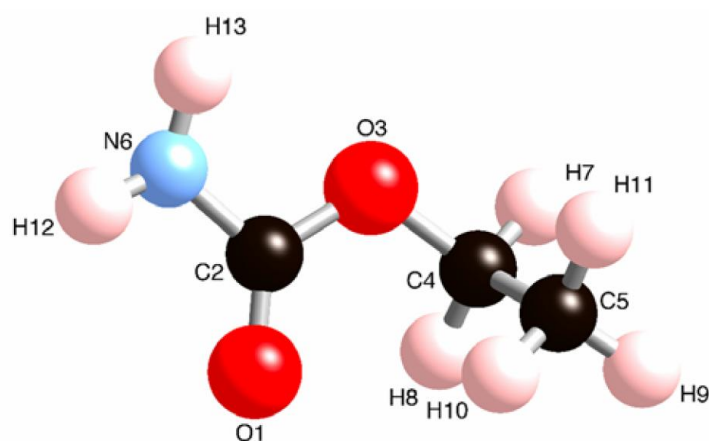


Figure IV.2 Représentation géométrique du conformère **II** de la molécule uréthane [Goubet et al. 2009].

#### Structure géométrique de la molécule d'uréthane

Plusieurs études sur l'uréthane ont été réalisées afin de déterminer sa structure géométrique, c'est-à-dire les distances interatomiques et les angles. L'équipe de B. H. Bracher a effectué des mesures de diffraction par rayon X sous forme cristalline à 25°C et à -105°C [Bracher et Small 1967]. Enfin l'équipe de H. Mollendal a enregistré les spectres de l'uréthane par spectroscopie micro onde à transformée de fourrier (MWTF) en cellule à 300 K, dans la région de 16,5 à 56 GHz [Marstokk et Mollendal 1999]. Ils ont identifié 80 raies avec une incertitude sur le pointé du centre de la raie de  $\pm 0,12$  MHz. Cette étude a permis de déterminer, pour les deux conformères, les paramètres moléculaires dans l'état fondamental de vibration : les constantes rotationnelles, les constantes de distorsions centrifuges et les moments dipolaires. Par ailleurs, ils ont mesuré une différence d'énergie de 0,50 kJ/mol entre les deux conformères.

Le groupe du PhLAM a remesuré le spectre MWTF en jet de l'uréthane (voir paragraphe IV.B) [Goubet et al. 2009]. Les paramètres géométriques de l'uréthane ainsi que

les paramètres moléculaires ont ainsi été déterminés de manière plus précise que pour l'expérience de H. Mollendal *et al* [Marstokk et Mollendal 1999]. Ils sont présentés dans les **Tableaux 5.2** et **5.3** de l'Annexe 5.

## 2. Propriétés thermodynamiques de l'uréthane

Les échantillons d'uréthane que nous avons utilisés sont de la marque Sigma Aldrich. Ils se présentent sous la forme d'une poudre de cristaux blancs et leur pureté est supérieure à 99%. La température de fusion donnée par le fournisseur se situe entre 48°C et 50°C et la température d'évaporation entre 182°C et 184°C. Sur le site dont la référence est [www.thermochimie.org], cette dernière est indiquée à 185°C. Par ailleurs, des analyses thermodynamiques de l'uréthane ont été réalisées par l'équipe de M. Davies [Davies et Jones 1959]. Les résultats ont confirmé que la température de fusion de l'uréthane à pression atmosphérique, se situe entre 48 et 48,6°C.

La **Figure IV.3** représente le diagramme de phase de l'uréthane que nous avons reconstitué à partir des données de la littérature. Nous avons tracé la courbe solide-vapeur (courbe **1** sur la **Figure IV.3**) à partir des données de la référence [William E. 1993] et la courbe liquide-vapeur (courbe **3**) à partir de l'équation **IV.1** qui est appelée équation de corrélation.

$$\log_{10}[p] = A \log_{10}[T] + \frac{B}{T} + C + DT^2 \quad \text{IV.1}$$

Cette équation permet d'exprimer la pression en fonction de la température et des coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ . Les coefficients de l'uréthane ont été obtenus expérimentalement entre 338,15 K et 457,15 K [www.thermochimie.org].

En ce qui concerne la courbe de fusion-solidification nous n'avons qu'un seul point qui correspond au point triple de l'uréthane à 48°C. Nous avons tracé la courbe **2** verticalement, ce qui est proche de la réalité.

Nous avons également représenté, sur la **Figure IV.3**, les mesures que nous avons réalisées au LPL par temps de vol. Le principe de cette méthode est présenté dans le chapitre 3 et les résultats, sur l'uréthane, sont présentés dans le paragraphe IV.D.3. Enfin, nous avons représenté le point à 190°C et à une pression de 1 bar, mesuré par analyse thermogravimétrique (ATG) de l'uréthane par Laure Guy de l'ENS Lyon.

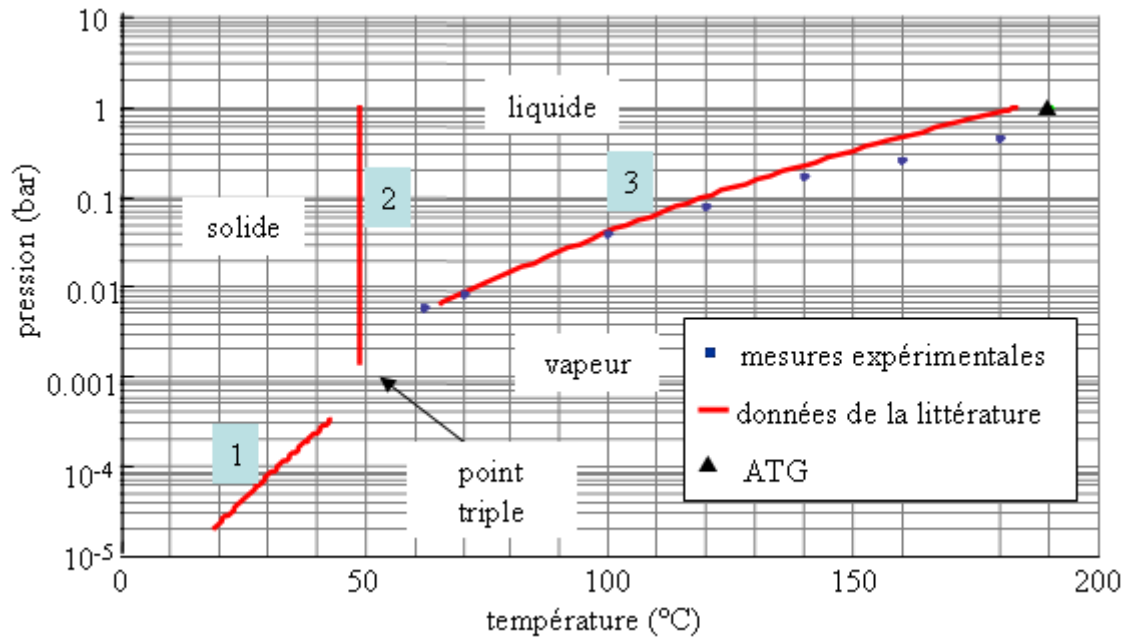


Figure IV.3 Diagramme de phase de l'uréthane reconstitué à partir des données trouvées dans la littérature, des mesures expérimentales obtenues au LPL et de l'ATG de l'uréthane.

En vue des expériences de mise en jet au LADIR, au PhLAM et au LPL, et dans le cadre de notre collaboration, le groupe de l'ENS Lyon a également réalisé une étude de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour déterminer les températures de changement d'état et de fragmentation de l'uréthane. Le principe de ces deux techniques et les résultats obtenus, sont présentés en Annexe 6. Ces deux analyses ont confirmé la valeur des températures de fusion et de vaporisation de l'uréthane. Elles ont également montré que la molécule ne se dégradait pas dans la gamme de température de  $30^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ .

## B. Spectroscopie micro onde en jet au PhLAM : application à l'uréthane

Le groupe du PhLAM a entrepris de mesurer le spectre rotationnel de l'uréthane en jet dans le niveau fondamental de vibration  $v=0$  et dans les niveaux  $v_1=1$  et  $v_2=1$ , dans la gamme spectrale de 4 à 20 GHz [Ilyushin et al. 2005]. Les niveaux  $v_1=1$  et  $v_2=1$  sont respectivement associés à la torsion entre les atomes O3-C4 et C2-O3.

Les caractéristiques techniques du spectromètre MWTF en jet du PhLAM sont présentées en Annexe 3. Pour l'expérience sur l'uréthane, le gaz porteur utilisé est du néon à une pression de 2,5 bar. Lors d'une expérience, la température de la buse est maintenue à  $100^\circ\text{C}$  afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit sans qu'il y ait de décomposition du produit. La pression partielle des molécules dans le jet est de l'ordre de  $10^{-2}$  bar. Enfin la consommation d'uréthane est de 1g en 1h30.

L'uréthane possède une structure hyperfine à cause de l'effet quadropolaire électrique permanent et étant donné que la résolution du spectromètre MWTF en jet du PhLAM est meilleure que celle de l'expérience de Mollendal *et al*, cette structure hyperfine a été partiellement résolue. A partir des résultats obtenus, les paramètres moléculaires dans l'état fondamental de vibration de l'uréthane des conformères **I** et **II**, ont été déterminés en utilisant

le programme SPFIT qui a été développé par H. Pickett [Pickett 1991]. Ce programme permet d'ajuster les raies mesurées expérimentalement. La température rotationnelle a été estimée à 3 K et les paramètres moléculaires suivants ont été déterminés : les constantes rotationnelles, les constantes de distorsion centrifuge quadratiques, sextiques et octiques. De plus, le groupe du PhLAM a collaboré avec l'Institut of physics de Varsovie et l'Institut of Radio Astronomy of NASU qui ont enregistré le spectre rotationnel de l'uréthane en cellule respectivement entre 49 et 118 GHz [Motiyenko et al. 2006] et entre 150 et 250 GHz [Willaert et al. 2006]. Les résultats obtenus par ces deux groupes ont permis une meilleure détermination des paramètres moléculaires rotationnels. Le **Tableau 5.3** de Annexe 5 récapitule la valeur des paramètres pour les conformères **I** et **II** [Goubet et al. 2009].

### C. Spectroscopie infrarouge en jet au LADIR : application à l'uréthane

Des mesures de spectroscopie infrarouge en cellule de l'uréthane, dans la gamme spectrale de 200 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , ont été réalisées par V.L. Furer [Furer 1998]. L'équipe du LADIR a entrepris d'enregistrer le spectre rovibrationnel en jet de l'uréthane, dans la gamme spectrale autour de 1000  $\text{cm}^{-1}$  (10  $\mu\text{m}$ ). Pour cela ils ont utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en jet qui est présenté en Annexe 4.

Les caractéristiques de la mise en jet de l'uréthane sont les suivantes. Une quantité de 15 g de poudre d'uréthane est introduite dans le réservoir avant l'expérience. Une fois que le réservoir est fermé et pompé par une pompe primaire, un flux d'argon à une pression de 100 mbar est introduit et traverse le réservoir jusqu'à la buse de diamètre 500  $\mu\text{m}$ , pour réaliser la détente supersonique. Dans un premier temps, la buse est chauffée à 120°C, puis le réservoir ainsi que le tube, sont chauffés progressivement jusqu'à 116°C. Le spectre de l'uréthane est enregistré au fur et à mesure que le réservoir chauffe et que les molécules sont mises en jet (voir **Figure IV.4**). La consommation d'uréthane est d'environ 15g/h. Le système de récupération à azote liquide a permis de récupérer 40% du produit. Il n'a cependant pas été réutilisé.

Dans cette expérience destinée à observer la spectroscopie infrarouge de l'uréthane, l'interféromètre a été équipé :

- d'une source appelée Globar qui est un bâtonnet de SiC chauffé à 1500 K. Il couvre une gamme spectrale allant de 5000 à 100  $\text{cm}^{-1}$  ;
- d'une lame séparatrice en GeKrB (4800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) ;
- d'un détecteur de type HgCdTe refroidi à l'azote liquide (6000-450  $\text{cm}^{-1}$ ) ;
- d'un filtre optique centré sur 1300  $\text{cm}^{-1}$  à  $\pm 500 \text{ cm}^{-1}$ , placé devant le photodétecteur pour des mesures à plus haute résolution. A cette fréquence, il permet notamment de couper les bandes d'absorption des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

La **Figure IV.4** représente une série de spectres rovibrationnels de l'uréthane sur une plage spectrale allant de 1000 à 1900  $\text{cm}^{-1}$  [Darquié et al.]. La pression partielle d'uréthane augmente avec la température, ce qui se traduit par l'augmentation du signal d'absorption de l'uréthane. La température qui est indiquée pour chaque spectre, correspond à la température du réservoir. Elle a été augmentée progressivement de 300 à 390 K. La pression partielle maximale d'uréthane mise en jet est de 30 mbar dans des conditions de 100 mbar de pression d'argon et à une température du réservoir de 116°C. La pression partielle d'uréthane est



mesurée par une jauge. La température rotationnelle du jet a été estimée à 10 K en comparant l'enveloppe du spectre expérimental et celle de spectres simulés.

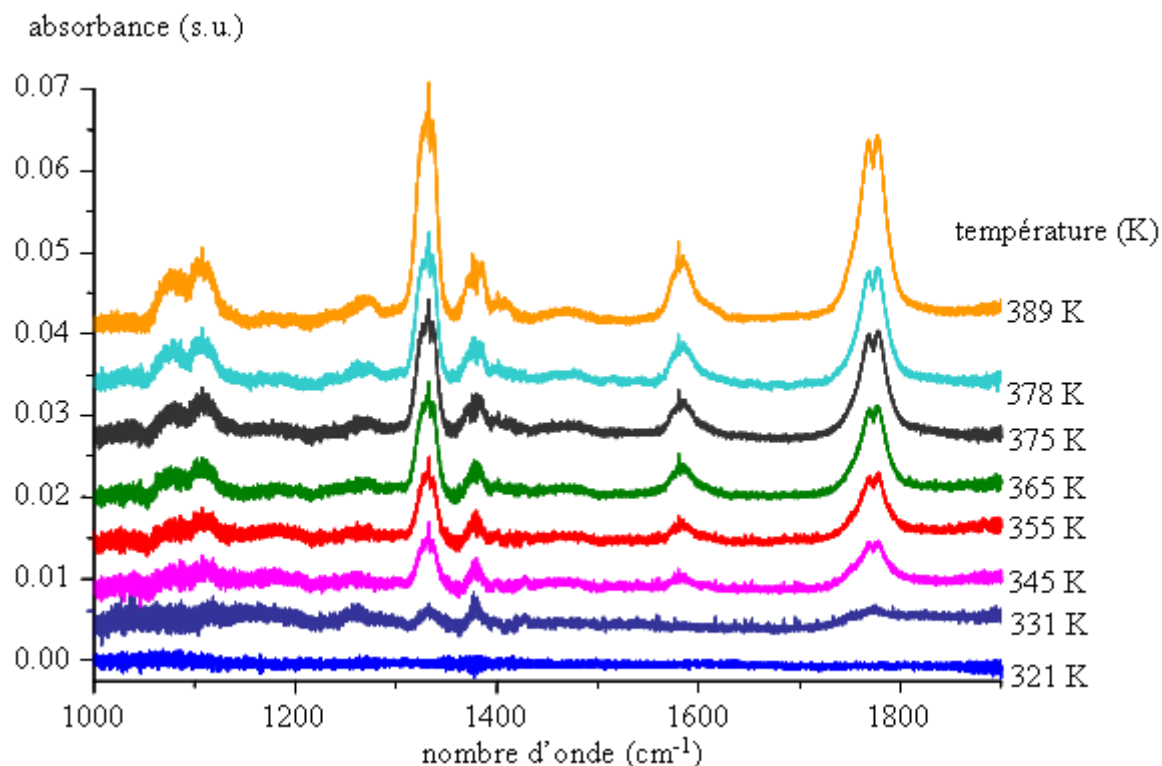


Figure IV.4 Spectres rovibrationnels en absorbance de l'uréthane ensemencé dans un jet d'argon en jet obtenus au LADIR. Pour chaque spectre est indiquée la température du réservoir.

Lors de cette expérience, les bandes  $\nu_{15}$ ,  $\nu_{19}$ ,  $\nu_{20}$ ,  $\nu_{21}$ ,  $\nu_{25}$  et  $\nu_{26}$  du conformère **I** et  $\nu_{16}$ ,  $\nu_{19}$ ,  $\nu_{20}$ ,  $\nu_{21}$ ,  $\nu_{25}$  et  $\nu_{26}$  du conformère **II** ont été observées. Les fréquences mesurées des deux conformères sont récapitulées dans le **Tableau 5.1** de l'Annexe 5. L'expérience a confirmé que la bande  $\nu_{15}$  de l'uréthane se trouvait bien en coïncidence avec les raies d'émission du laser CO<sub>2</sub> de la branche *R* à 9,4  $\mu\text{m}$  comme le montre la **Figure IV.5**. Cependant la structure rovibrationnelle n'a pas pu être résolue par le spectromètre IRTF. L'incertitude sur les paramètres moléculaires de l'uréthane est donc élevée.

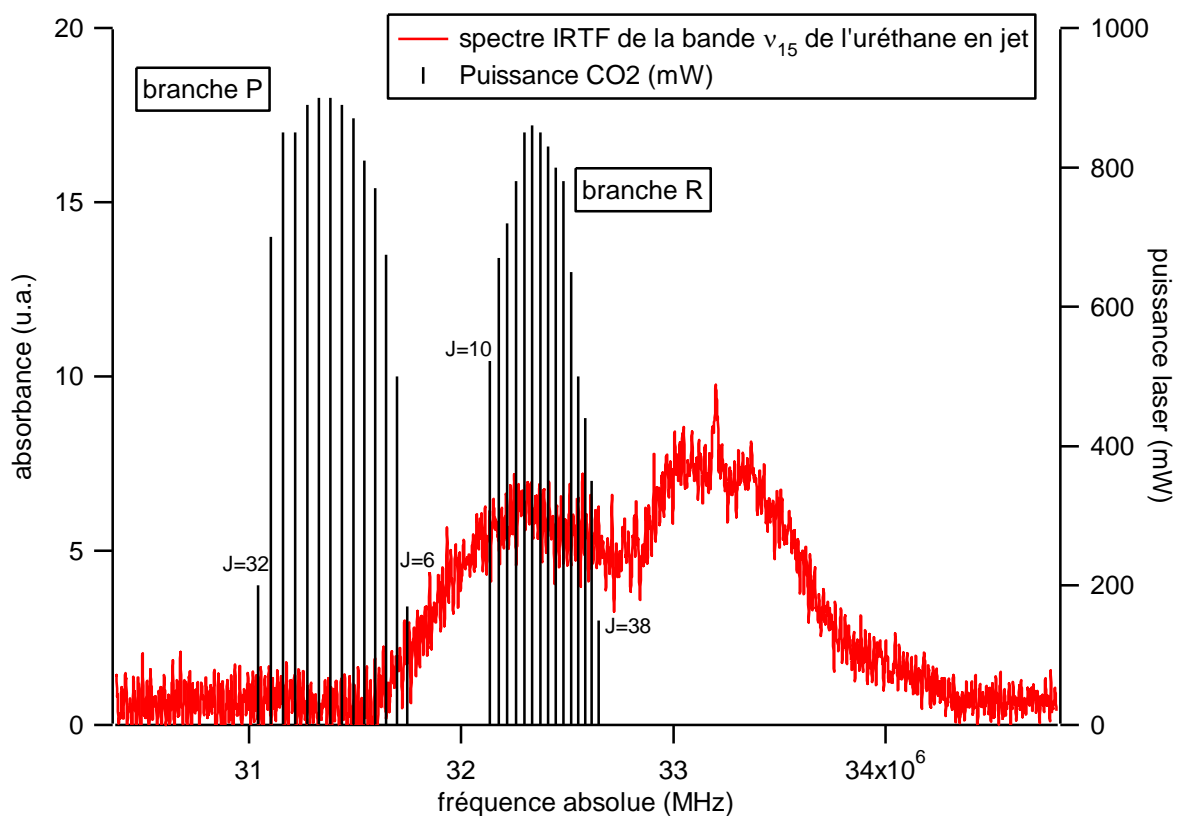


Figure IV.5 Spectre expérimental de la bande  $\nu_{15}$  en absorbance de l'uréthane obtenu avec le spectromètre IRTF en jet du LADIR et spectre barre d'émission du laser  $\text{CO}_2$  de la branche *P* et *R* autour de  $9,4 \mu\text{m}$ . La bande d'absorption de l'uréthane correspond à un zoom du spectre représenté sur la Figure IV.4 autour de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  à  $389 \text{ K}$ .

A partir des paramètres moléculaires obtenus par spectroscopie micro-onde et infrarouge en jet, des simulations du spectre de la bande de l'uréthane située autour de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  accessible au laser  $\text{CO}_2$  (celle représenté sur la figure IV.5) ont été réalisés par nos collaborateurs spectroscopistes [Goubet et al. 2009]. La conclusion est que cette bande est très certainement une raie de type a. Toutefois diverses simulations ont été faites en supposant que cette raie est soit de type a soit de type b, et en variant la valeur des constantes rotationnelles dans l'état excité. Ces simulations ont montré qu'au mieux les raies les plus intenses sont séparées en moyenne de  $\sim 1 \text{ GHz}$ , avec parfois une absence de raie intense sur plusieurs GHz.

#### D. Ensemencement du jet par les molécules d'uréthane

Afin de tester notre dispositif de mise en jet de molécules solides, nous avons utilisé l'uréthane. Nous avons réalisé un jet supersonique d'héliumensemencé d'uréthane à partir de la procédure de chauffage décrite dans le paragraphe I.C. Afin de détecter la présence dans le jet des molécules d'uréthane qui se subliment, nous avons utilisé la technique de temps de vol décrite dans le chapitre 3. Grâce à cette technique, nous mesurons la vitesse moyenne longitudinale du jet et en déduisons la fraction molaire d'uréthane dans le jet (équation IV.2). Il faut noter que nous avons utilisé cette technique également pour détecter le méthyltrioxorhénium (MTO) en jet (voir chapitre 5). Le principe de la mesure, qui est expliqué dans le paragraphe suivant, est donc général pour toutes les molécules de type solide

à température ambiante que nous testons. Par ailleurs, dans toutes ces expériences, le diamètre de la buse et de l'écorceur sont respectivement de 50 $\mu$ m et 750  $\mu$ m et la distance entre eux est de 9 mm.

## 1. Résultats expérimentaux

La **Figure IV.6** représente l'évolution de la vitesse longitudinale du jet en fonction de la température du réservoir à une pression de 1 bar d'hélium.

Au début de l'expérience le jet est composé seulement d'hélium et nous observons un plateau autour de 1750 m/s qui correspond à la vitesse de l'hélium à température ambiante. Nous pouvons remarquer qu'à partir de 100°C et au fur et à mesure que nous chauffons le réservoir, la vitesse moyenne du jet diminue. Les molécules d'uréthane de masse molaires 89 g/mol sont plus lourdes que les atomes d'hélium et le mélange des deux espèces tend à ralentir la vitesse moyenne du jet.

La barre d'erreur sur la vitesse indiquée sur la **Figure IV.6** correspond à l'erreur que l'on fait sur la mesure du centre du profil de temps de vol. Dans notre cas, il correspond au pas du curseur de l'oscilloscope qui est égal à  $\pm 5$   $\mu$ s soit de l'ordre de 30 m/s.

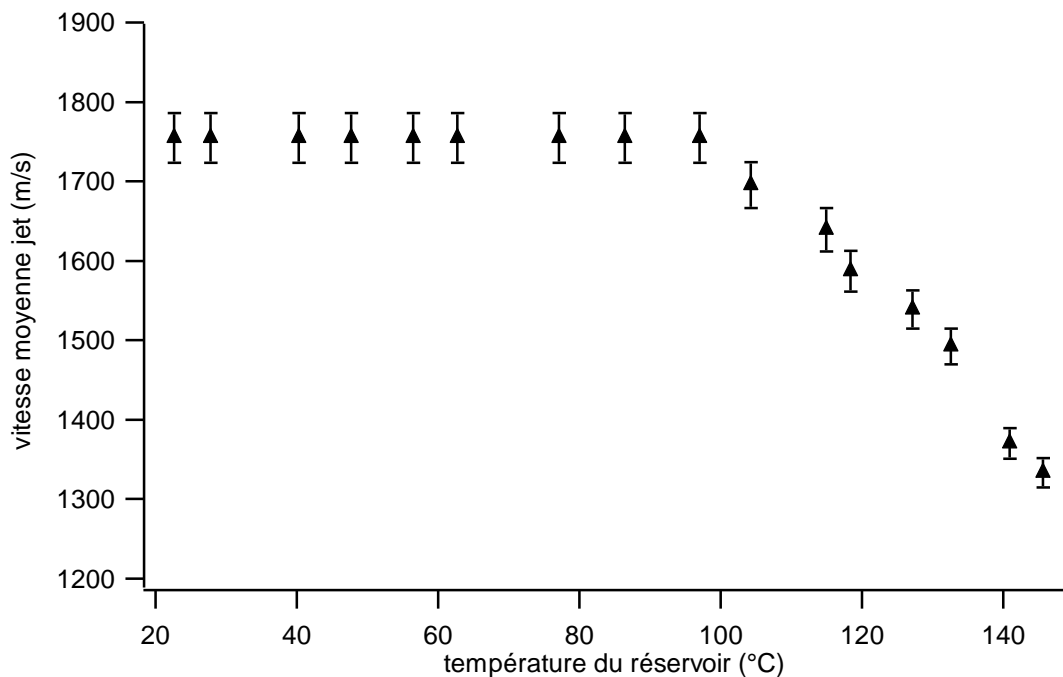


Figure IV.6 Evolution de la vitesse moyenne du jet, mesurée par temps de vol, en fonction de la température du réservoir. Spécifiquement pour cette expérience, qui a été la première à avoir été effectuée, nous avons chauffé en même temps, le réservoir, le tube et la buse jusqu'à 150°C. Pour les autres expériences qui ont suivi, nous avons mis au point la procédure de mise en jet qui est décrite dans le paragraphe I.C.

## 2. Fraction molaire d'uréthane dans le jet

### a) Vitesse moyenne d'un jet d'hélium ensemencé d'uréthane

Dans un jet, la vitesse moyenne d'un mélange de deux espèces s'écrit selon les équations IV.2 et IV.3. Elle dépend de la fraction molaire, notée  $x$ , d'une des deux espèces par

rapport à l'autre, de la température initiale ( $T_0=295$  K), des masses molaires et des coefficients de Poisson des deux espèces (voir chapitre 3). Dans le cas d'un mélange d'uréthane et d'hélium :

$$V_\infty(x) = \sqrt{\frac{2kT_0\gamma'}{m'}} \quad \text{IV.2}$$

où  $T_0$  est la température de la buse,  $m' = m_{\text{uréthane}}x + m_{\text{He}}(1-x)$  est la masse molaire effective,  $m_{\text{uréthane}}$ ,  $m_{\text{He}}$  sont respectivement les masses molaires de l'uréthane et de l'hélium,  $x$  est la fraction molaire d'uréthane,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $\gamma'$  est le coefficient de Poisson qui s'écrit :

$$\frac{\gamma'}{\gamma'-1} = (1-x) \frac{\gamma_{\text{He}}}{\gamma_{\text{He}}-1} + x \frac{\gamma_{\text{uréthane}}^{\text{eff}}}{\gamma_{\text{uréthane}}^{\text{eff}}-1} \quad \text{IV.3}$$

où  $\gamma_{\text{uréthane}}^{\text{eff}}$  et  $\gamma_{\text{He}}$  sont respectivement les coefficients de Poisson effectifs de l'uréthane et de l'hélium.

Pour déterminer la fraction molaire  $x$  d'uréthane dans le jet, nous avons besoin de connaître la valeur de son coefficient de Poisson.

#### b) Choix du coefficient de Poisson de l'uréthane

En faisant l'approximation que l'uréthane est un gaz parfait, la chaleur spécifique à pression constante s'écrit :  $C_p = \frac{N}{2}k + 1$  et la chaleur spécifique à volume constant s'écrit :

$C_v = \frac{N}{2}k$ , où  $N$  est le nombre de degrés de liberté activés.

Dans le cas où tous les degrés de liberté de vibration sont gelés, on obtient un coefficient de Poisson  $\gamma_{\text{uréthane}} = 8/6 = 1,33$  et dans le cas où ils sont tous refroidis  $\gamma_{\text{uréthane}} = 74/72 = 1,03$ . Le coefficient de Poisson effectif de l'uréthane dans le jet est donc compris entre ces deux valeurs extrêmes.

Nous rappelons que nous avons mesuré un coefficient de Poisson de la molécule  $\text{SF}_6$  de 1,3 pour une buse de diamètre 50  $\mu\text{m}$  et à une pression de 1 bar (voir **Figure II.17** du chapitre 3). A partir de cette mesure et de la connaissance des niveaux d'énergie de  $\text{SF}_6$ , nous en avons déduit que le mode  $\nu_6$  est partiellement refroidi pendant la détente. A partir de ce résultat et des niveaux vibrationnels de l'uréthane (voir **Tableau 5.1** de l'Annexe 5), nous pouvons conclure que six modes de vibration sont potentiellement refroidis au cours de la détente dans ces conditions expérimentales. Le coefficient de Poisson effectif de l'uréthane est donc compris entre 1,33 et 1,11.

### 3. Estimation de la concentration d'uréthane dans le jet

La **Figure IV.7** représente la fraction molaire d'uréthane dans le jet en fonction de la température du réservoir. La fraction molaire est calculée à partir des mesures de la vitesse (voir **Figure IV.6**) et de l'équation IV.2. La température utilisée dans l'équation correspond à la moyenne de la température de la buse et du tube. Nous pouvons observer sur la **Figure IV.7** que la fraction molaire d'uréthane augmente au fur et à mesure que la température du

réservoir augmente. En effet, les molécules d'uréthane se subliment et leur quantité dans le jet augmente.

Nous avons donc représenté sur la **Figure IV.7** la fraction molaire de l'uréthane en fonction de la température du réservoir pour des valeurs du coefficient de Poisson de 1,33, 1,17 et 1,11, ce qui correspond respectivement à 0, 3 et 6 modes de vibration refroidis dans le jet. Nous remarquons que pour un coefficient de Poisson compris entre 1,33 et 1,11, la fraction molaire d'uréthane ne varie pas beaucoup. Nous estimons donc que la fraction molaire maximale d'uréthane est de l'ordre de  $9,3 \pm 1,7 \pm 0,8$  % pour une pression totale de 1 bar, une température de la buse de  $150^{\circ}\text{C}$  et une température du réservoir de  $140^{\circ}\text{C}$ . La première incertitude est liée au coefficient de Poisson effectif compris entre 1,11 et 1,33 et la deuxième dépend de l'incertitude sur la vitesse mesurée.

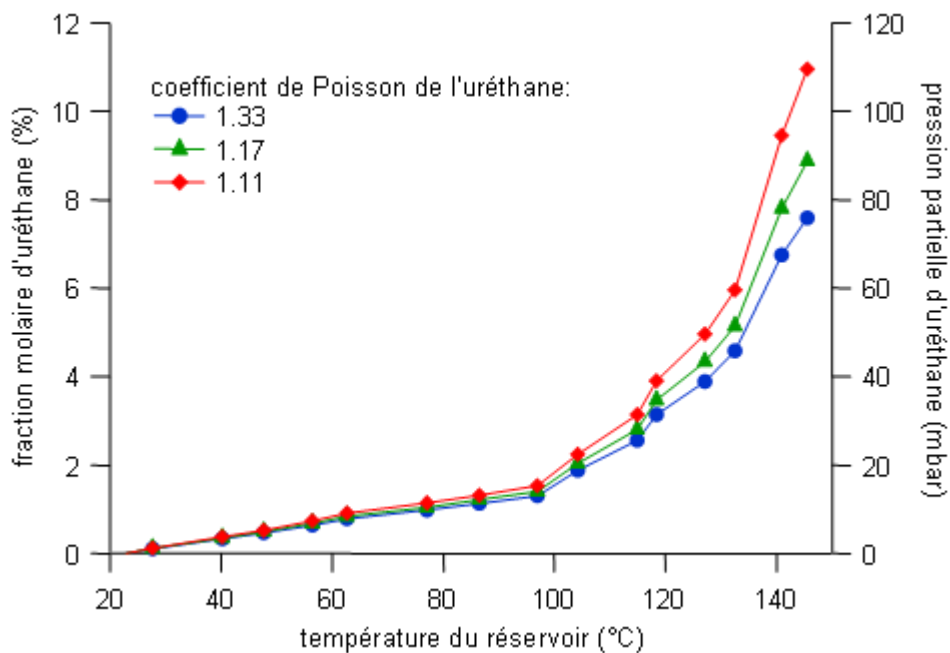


Figure IV.7 Evolution de la fraction molaire et de la pression partielle de l'uréthane dans le jet en fonction de la température du réservoir pour un coefficient de Poisson de l'uréthane respectivement de 1,33, 1,17 et 1,11. Conditions expérimentales : pression totale 1 bar et température de la buse  $150^{\circ}\text{C}$ .

La quantité d'uréthane peut être également exprimée en pression par rapport à la pression totale. Nous parlerons donc de pression partielle d'uréthane ( $pp_{\text{uréthane}}$ ) qui s'écrit :

$$pp_{\text{uréthane}} = p_{\text{tot}} \times x \quad \text{IV.4}$$

où  $p_{\text{tot}}$  est la pression totale et  $x$  la fraction molaire d'uréthane.

La pression totale est mesurée grâce une jauge placée à environ un mètre en amont du réservoir (voir paragraphe I.C de ce chapitre). Cette valeur correspond à la pression d'hélium que nous estimons comme étant la pression totale. Si nous considérons, dans les calculs, que cette valeur correspond en fait à la pression partielle d'hélium, la pression partielle de l'uréthane est alors environ 5 mbar plus élevée dans les conditions expérimentales optimales décrites plus haut, ce qui est négligeable. Nous prendrons donc, dans toutes les analyses présentées dans ce manuscrit, la pression totale égale à la pression d'hélium.

Nous avons également représenté, sur la **Figure IV.7**, la pression partielle de l'uréthane en fonction de la température du réservoir pour chaque coefficient de Poisson correspondant. En faisant les mêmes considérations que dans le paragraphe précédent, nous estimons que la pression partielle d'uréthane dans le réservoir est d'environ  $93 \pm 17 \pm 8$  mbar pour une pression d'hélium de 1 bar, une température de la buse de  $150^\circ\text{C}$  et une température du réservoir de  $140^\circ\text{C}$ .

Nous avons tenté de maximiser la quantité d'uréthane dans le jet en faisant varier la pression d'hélium et la température du réservoir. Nous avons mesuré un maximum de fraction molaire d'uréthane de 8% ce qui correspond à 400 mbar de pression partielle pour une pression de 5 bar d'hélium, à une température du réservoir de  $183^\circ\text{C}$ , et de la buse de  $190^\circ\text{C}$ . De plus, nous avons estimé que la consommation d'uréthane est de  $\sim 15$  g en  $\sim 24$  h.

Nous avons reporté les mesures de pression partielle de l'uréthane en fonction de la température sur le diagramme de phase de la **Figure IV.3**. Ces mesures sont en très bon accord avec la courbe d'équilibre liquide vapeur obtenue à partir de la référence [William E. 1993]. Nous en concluons que notre dispositif expérimental de temps de vol est un bon outil pour caractériser la détente supersonique. Nous pourrions donc l'utiliser ultérieurement sur d'autres molécules solides, en particulier le MTO, pour lequel nous ne disposons d'aucune donnée sur le diagramme de phase.

#### 4. Essais d'absorption linéaire

Le spectre IRTF en jet a montré que des raies de l'uréthane étaient susceptibles d'être en coïncidence avec les raies de la branche *R* du laser  $\text{CO}_2$ . Après avoir caractérisé les conditions thermodynamiques pour avoir la quantité maximale d'uréthane dans le jet, nous avons entrepris d'enregistrer des spectres d'absorption linéaire. La technique de spectroscopie utilisée est la même que celle utilisée sur la molécule  $\text{SF}_6$  (voir partie II.A de ce chapitre). Nous avons tenté d'enregistrer des spectres d'absorption linéaire de l'uréthane dans une gamme spectrale de  $\pm 280$  MHz autour des raies *R*(18), *R*(20), *R*(22), *R*(24), *R*(26), *R*(28), *R*(30), *R*(32) et *R*(34) du laser  $\text{CO}_2$ . Bien que nous ayons fait varier les paramètres expérimentaux : la pression d'hélium, la température du réservoir et la puissance du laser, nous n'avons rien observé.

La simulation a montré que les raies étaient espacées de 1 GHz mais étant donné l'incertitude importante sur la position d'une raie, il est fortement possible qu'aucune ne soit en coïncidence avec la fenêtre spectrale qui correspond à l'accordabilité du laser  $\text{CO}_2$ .

A ce moment, nos collaborateurs du LADIR ont réussi à mettre en jet le méthyltrioxorhénium (MTO) et à observer son spectre IRTF qui s'est révélé plus intense et mieux résolu que celui de l'uréthane. Comme le MTO présente plus d'intérêt pour le projet de la mesure de la non conservation de la parité, nous avons décidé de stopper les expériences avec l'uréthane et de nous consacrer au MTO.

#### E. Conclusion

L'utilisation de la molécule d'uréthane nous a permis de tester et d'optimiser le dispositif d'ensemencement du jet par des molécules solides. Les résultats obtenus sont très satisfaisants puisque nous avons pu ensemercer jusqu'à 8% d'uréthane dans le jet, c'est-à-dire obtenir une pression partielle de 400 mbar ce qui correspond à un flux de  $10^{15}$  mol/s. De plus, nous avons pu vérifier que les caractéristiques du jet sont celles attendues par les modèles présentés au chapitre 3.



## Chapitre 5 Spectroscopie à très haute résolution en jet et en cellule du méthyltrioxorhénium (MTO)





Dans l'attente de la synthèse par les chimistes des molécules chirales, nous avons décidé de tester et d'optimiser le dispositif expérimental avec le **méthyltrioxorhénium** (MTO). Nous rappelons que les molécules chirales, qui sont en cours de synthèse, seront probablement des dérivées de cette molécule (voir chapitre 2). La molécule MTO n'est pas chirale mais de par sa liaison Re=O, elle possède une bande d'absorption autour 10  $\mu\text{m}$  accessible au laser CO<sub>2</sub> comme les futures molécules chirales. Sa spectroscopie infrarouge était jusqu'à présent très peu connue. Par ailleurs, il faut noter que le MTO est à l'état solide à température ambiante et se sublime autour de 100°C.

Dans la partie I nous faisons une présentation des caractéristiques chimiques, thermodynamiques et spectroscopiques de la molécule de MTO connues avant cette étude. Dans les parties II et III, nous montrons les résultats de spectroscopie micro-onde et rovibrationnelle du MTO en jet qui ont été obtenus respectivement par nos collaborateurs du PhLAM et du LADIR. Dans la partie IV, nous présentons les premiers spectres obtenus à ultra haute résolution (en absorption saturée) du MTO en cellule, au LPL. Dans la partie V nous présentons les résultats de spectroscopie du MTO obtenus par la technique d'absorption linéaire en jet au LPL. Enfin dans la partie VI, nous montrons l'analyse réalisée en combinant les résultats obtenus au PhLAM, au LADIR et au LPL. Cette analyse a permis de déterminer les paramètres moléculaires du MTO, avec une grande précision.

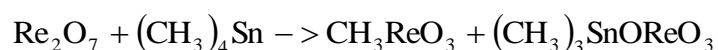
## I. Présentation du méthyltrioxorhénium (MTO)

### A. Propriétés chimiques du MTO

Le méthyltrioxorhénium (MTO) ou methylrhenium trioxide en anglais, a pour formule chimique CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>. Sa masse molaire est de 249,23 g/mol. Sa structure est représentée sur la **Figure III.1**. C'est une molécule dite organométallique : organique à cause du groupement méthyle (atome de carbone) et métallique à cause de l'atome de rhénium. Il existe deux isotopes du rhénium (de numéro atomique 75) de masses atomiques 185 et 187 d'abondances naturelles respectives 62,93% et 37,07%. Dans ce manuscrit, CH<sub>3</sub><sup>187</sup>ReO<sub>3</sub> est noté <sup>187</sup>MTO et CH<sub>3</sub><sup>185</sup>ReO<sub>3</sub> est noté <sup>185</sup>MTO.

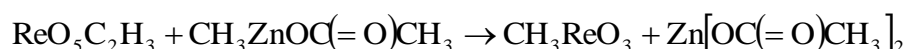
Le MTO est un acide de Lewis, c'est-à-dire qu'il possède une lacune électronique sur une de ses orbitales au niveau du rhénium. Il est donc susceptible d'accepter un électron et de créer une liaison covalente avec une base de Lewis. Ceci lui confère des propriétés catalytiques pour plusieurs réactions chimiques comme par exemple la métathèse de l'oléfine [Herrmann et al. 1991].

Le MTO a été pour la première fois synthétisé et mis en évidence en 1979 par Beattie et Jones [Beattie et Jones 1979] par oxydation de Me<sub>4</sub>ReO. La quantité de MTO produite était de l'ordre du gramme. En 1988, le groupe de W. A. Herrmann [Herrmann et al. 1988] a synthétisé le MTO par une autre méthode à partir du dirhénium heptaoxyde (Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) et de (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn par la réaction chimique :



Les rendements obtenus, varient entre 90% et 95%. Bien que ce procédé de synthèse soit le plus répandu actuellement, cette méthode est toxique à cause des sels d'étain ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn).

En 2007, W. A. Herrmann a mis au point, un nouveau procédé de synthèse [Herrmann et al. 2007]. Voici la réaction chimique correspondante :



Le rendement est de l'ordre de 90%. Cette méthode est moins efficace, mais elle est moins toxique et moins chère que la précédente. Elle a été développée par W. A. Herrmann dans l'objectif de synthétiser le MTO en quantité industrielle (de l'ordre de plusieurs kilogrammes).

Nous nous sommes procuré des échantillons de MTO chez Strem Chemicals Incorporation conditionnés en bouteille de 5g, avec une pureté spécifiée de 98%. A température ambiante, le MTO se présente sous forme d'une poudre cristalline, de couleur poivre-sel.

## B. Propriétés thermodynamiques du MTO

Selon W. A. Herrmann la molécule de MTO est stable à l'air ambiant et également autour de la température de fusion qui est de l'ordre de 111°C à pression atmosphérique [Herrmann et al. 1992], ce qui est également spécifié par Strem Chemicals Incorporation.

Afin de caractériser les propriétés thermodynamiques du MTO et dans le cadre de notre collaboration, le groupe de l'ENS Lyon a réalisé l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du MTO. Le principe et les résultats de ces deux analyses sont présentés en Annexe 6. Ces mesures ont confirmé que la température de fusion du MTO se situe bien autour de 111°C à pression atmosphérique et que l'échantillon est stable dans la gamme de 20 à 110°C. Par ailleurs, nous soupçonnons que le MTO se fragmente à une température supérieure à 110°C.

## C. Propriétés spectroscopiques du MTO

Le MTO est une toupie symétrique allongée de symétrie  $C_{3v}$ . La structure est représentée sur la **Figure I.1**.

Avant ce travail, les paramètres moléculaires dans l'état fondamental de vibration du MTO avaient été déterminés expérimentalement par spectroscopie micro-onde dans une région spectrale allant de 6 à 14 GHz [Sickafoose et al. 1996; Wikrent et al. 1997]. Les distances inter atomiques et les angles, indiqués sur la **Figure I.1**, ont été déterminés à partir de ces mesures. Sur la **Figure I.1** sont représentés les axes A, B, C. On rappelle que dans le cas d'une toupie symétrique allongée, les moments d'inertie sont notés  $I_A$ ,  $I_B$  et  $I_C$  avec  $I_A < I_B = I_C$ .

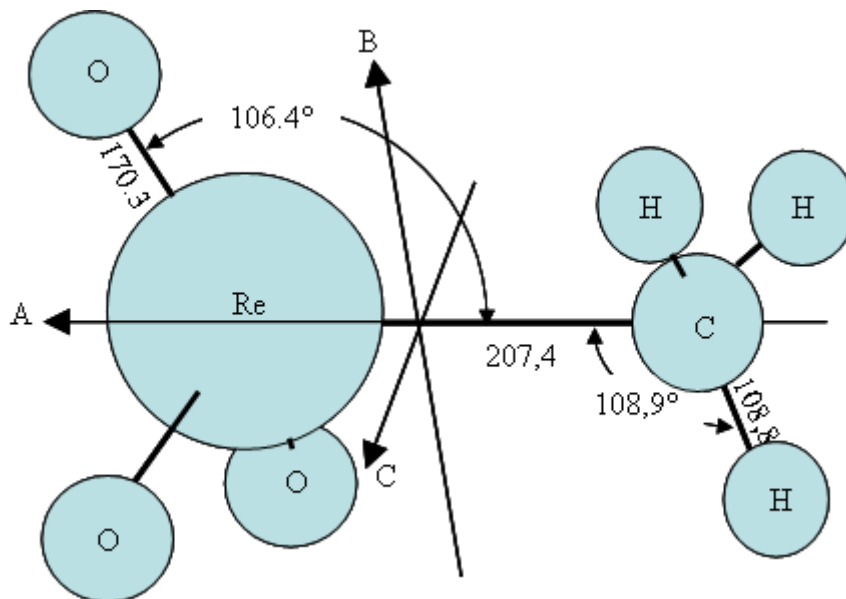


Figure I.1 Structure du MTO d'après la référence [Sickafoose et al. 1996] (longueurs en pm).

La molécule est composée de huit atomes et possède donc  $3 \times 8 = 24$  degrés de liberté. Trois correspondent à la translation d'ensemble, trois à la rotation et 18 aux modes de vibration. Ces 18 modes de vibration, présentés dans le **Tableau I-1**, sont notés  $\nu_1, \dots, \nu_{18}$  et sont attribués aux différentes déformations de la molécule. Seuls les modes  $\nu_{10}(E)$  et  $\nu_{11}(E)$  (en gras dans le **Tableau I-1**), qui correspondent à l'élongation antisymétrique ( $E$ ) de la liaison  $\text{Re}=\text{O}$ , sont accessibles par notre spectromètre infrarouge (laser  $\text{CO}_2$ ). Nous noterons dorénavant  $\nu_{\text{as}}$  le mode de vibration antisymétrique dégénéré correspondant aux modes  $\nu_{10}(E)$  et  $\nu_{11}(E)$ . Les fréquences indiquées pour chaque mode de vibrations ont été calculées par le groupe de chimie théorique [Bast et Saue personal communication] par la méthode B3LYP (voir chapitre 2). De plus, il faut noter que les fréquences des modes de vibration données ne sont pas très précises.

Tableau I-1 Fréquences des 18 modes propres de vibration du MTO et déformations correspondantes calculées théoriquement [Bast et Saue personal communication]. Les lignes en gras correspondent aux modes  $\nu_{10}(E)$  et  $\nu_{11}(E)$  accessibles avec le spectromètre du LPL.

modes de vibration (symétrie)	déformations	fréquences (cm <sup>-1</sup> )	longueurs d'onde (μm)
$\nu_1(A_2)$	torsion CH <sub>3</sub>	187.1	53.4
$\nu_2(E)$	torsion CH <sub>3</sub>	213.2	46.9
$\nu_3(E)$	torsion CH <sub>3</sub>	213.2	46.9
$\nu_4(A_1)$	déformation angulaire Re=O	263.0	38.0
$\nu_5(E)$	déformation angulaire Re=O	329.5	30.3
$\nu_6(E)$	déformation angulaire Re=O	329.6	30.3
$\nu_7(A_1)$	élongation Re-C	566.2	17.7
$\nu_8(A_1)$	élongation Re-C	741.8	13.5
$\nu_9(E)$	élongation Re-C	741.9	13.5
<b><math>\nu_{10}(E) = \nu_{as}</math></b>	<b>élongation Re=O antisymétrique</b>	<b>1008.6</b>	<b>9.9</b>
<b><math>\nu_{11}(E) = \nu_{as}</math></b>	<b>élongation Re=O antisymétrique</b>	<b>1008.7</b>	<b>9.9</b>
$\nu_{12}(A_1)$	élongation Re=O symétrique	1044.9	9.6
$\nu_{13}(A_1)$	déformation angulaire C-H	1225.5	8.2
$\nu_{14}(E)$	déformation angulaire C-H	1403.5	7.1
$\nu_{15}(E)$	déformation angulaire C-H	1403.6	7.1
$\nu_{16}(A_1)$	élongation C-H	3035.9	3.3
$\nu_{17}(E)$	élongation C-H	3139.9	3.2
$\nu_{18}(E)$	élongation C-H	3140.0	3.2

## II. Spectroscopie micro-onde du MTO au PhLAM

Le groupe du PhLAM a remesuré les constantes rotationnelles du <sup>187</sup>MTO et du <sup>185</sup>MTO avec le spectromètre micro-onde à transformée de Fourier (MWTF) en jet pulsé. Grâce à une meilleure sensibilité, une fenêtre spectrale de fonctionnement plus étendue et un taux de répétition accru par rapport à l'expérience de Sickafoose *et al* [Sickafoose et al. 1996], l'ensemble des 28 raies hyperfines correspondant aux transitions rotationnelles  $J' \leftarrow J'' = 1 \leftarrow 0$  et  $J' \leftarrow J'' = 2 \leftarrow 1$  du <sup>185</sup>MTO et du <sup>187</sup>MTO ont été mesurées. Le nombre de raies enregistrées a ainsi été multiplié par deux [Darquié et al. 2010; Stoeffler et al. 2010].

### A. Conditions expérimentales pour la mise en jet supersonique du MTO

Le principe du spectromètre MWTF utilisé et les caractéristiques de la mise en jet du MTO sont présentés en Annexe 3. Pour le MTO la mise en phase gazeuse est réalisée en chauffant le réservoir et la buse à 320 K et les molécules sont diluées dans un gaz porteur de néon à une pression de 1,5 bar. La largeur des raies, due à l'effet Doppler résiduel, est de l'ordre de 10 kHz. On en déduit que les températures translationnelle et rotationnelle atteintes

dans le jet sont de l'ordre de 4 K. Une expérience dure en moyenne 1h30 et requiert 1 g de MTO.

## B. Résultats expérimentaux

La **Figure II.1** représente un exemple de spectre obtenu pour trois des composantes hyperfines correspondant à la transition  $J' \leftarrow J'' \equiv 1 \leftarrow 0$  du  $^{185}\text{MTO}$ . Du fait de l'effet Doppler, les raies apparaissent sous la forme d'un doublet (voir Annexe 3). Pour chaque spectre, les deux composantes Doppler sont parfaitement résolues. La fréquence de la raie est déterminée en faisant la moyenne des deux composantes Doppler. Une sous-structure fait apparaître des pics de plus faible intensité sans doute dus à l'interaction spin-spin entre les atomes d'hydrogène. Cette structure ne sera pas prise en compte dans l'analyse décrite ici.

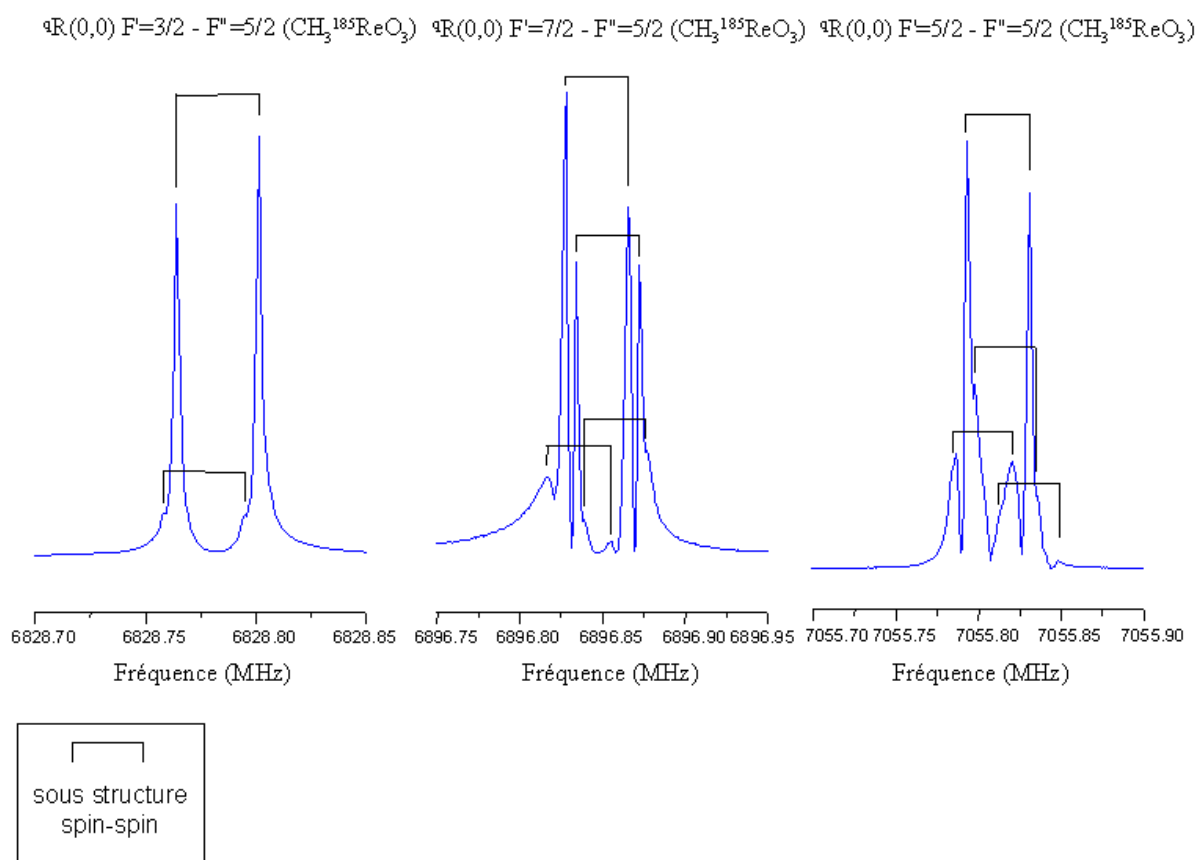


Figure II.1 Exemples de spectres expérimentaux micro-onde en jet du  $^{185}\text{MTO}$  pour trois composantes hyperfines de la transition  $J' \leftarrow J'' = 1 \leftarrow 0$  avec de gauche à droite :  $F' \leftarrow F'' \equiv 3/2 \leftarrow 5/2$ ,  $F' \leftarrow F'' \equiv 7/2 \leftarrow 5/2$  et  $F' \leftarrow F'' \equiv 5/2 \leftarrow 5/2$ .

## C. Détermination des paramètres moléculaires de l'état vibrationnel fondamental

A partir des spectres micro-onde obtenus, les paramètres moléculaires suivants ont été déterminés pour l'état vibrationnel fondamental :

- la constante rotationnelle  $B_0$ ,
- les constantes de distorsion centrifuge  $D_{J0}$  et  $D_{JK0}$ ,

- la constante de couplage quadrupolaire  $eQq_0$  associée à l'interaction quadrupolaire hyperfine nucléaire du Rhénium,
- les paramètres  $C_{aa0}$  et  $C_{bb0}$  de couplage entre le spin du rhénium et le moment de rotation de la molécule selon les axes d'inertie A et B de la molécule (le MTO étant une toupie symétrique,  $C_{bb0}=C_{cc0}$ ).

Ces paramètres ont été obtenus pour le  $^{185}\text{MTO}$  et le  $^{187}\text{MTO}$  en ajustant la position des 28 raies à l'aide du programme SPFIT développé par H. Pickett [Pickett 1991]. L'ensemble des raies attribuées ainsi que leur incertitude expérimentale sont présentés dans les **Tableaux 10.1** et **10.2** de l'Annexe 3. Le **Tableau II-1** récapitule la valeur de ces paramètres pour le  $^{187}\text{MTO}$  et le  $^{185}\text{MTO}$ . Les valeurs de Sickafoose *et al* [Sickafoose et al. 1996] sont données à titre de comparaison.

Il faut noter que ces mesures ont contribué à la réalisation d'une l'analyse globale du MTO et à la détermination de son spectre rovibrationnel. Cette analyse est présentée en partie VI de ce chapitre.

Tableau II-1 Paramètres moléculaires de l'état vibrationnel fondamental pour le  $^{187}\text{MTO}$  et le  $^{185}\text{MTO}$  déterminés par spectroscopie micro-onde [Darquié et al. 2010; Stoeffler et al. 2010]. Les paramètres issus des travaux précédents de Sickafoose *et al* [Sickafoose et al. 1996] sont reportés à titre de comparaison.

	$\text{CH}_3^{187}\text{ReO}_3$ ( $^{187}\text{MTO}$ )		$\text{CH}_3^{185}\text{ReO}_3$ ( $^{185}\text{MTO}$ )	
	Sickafoose <i>et al</i>	PhLAM	Sickafoose <i>et al</i>	PhLAM
$A_0$ (MHz)	-	-	-	-
$B_0$ (MHz)	3466,964(2)	3466,96481(39)	3467,049(3)	3467,04957(39)
$D_{J0}$ (kHz)	0,7(2)	0,705(50)	0,6(4)	0,755(50)
$D_{JK0}$ (kHz)	1,9(1,0)	2,208(118)	2,1(1,4)	1,971(118)
$eQq_0$ (MHz)	716,546(17)	716,54005(192)	757,187(25)	757,18175(192)
$C_{aa0}$ (kHz)	-50(8)	-52,22(37)	-45(11)	-50,66(37)
$C_{bb0}$ (kHz)	-51,7(6)	-51,464(92)	-51,8(1,1)	-51,165(92)

### III. Spectroscopie infrarouge du MTO au LADIR

#### A. Description du mode d'élongation Re=O antisymétrique du MTO, $\nu_{\text{as}}$

##### 1. Fréquences d'absorption infrarouge

Le mode doublement dégénéré d'élongation antisymétrique Re=O du MTO, noté  $\nu_{\text{as}}$ , correspond à une bande perpendiculaire. On parle de bande perpendiculaire lorsque le moment de transition est orienté perpendiculairement à l'axe principal de la molécule [Herzberg 1945]. Les niveaux rovibrationnels sont caractérisés par trois nombres quantiques  $J$ ,  $K$  et  $l$  où  $J$  est le nombre quantique associé au moment angulaire de rotation de la molécule,

$K$  correspond à la projection de  $J$  sur l'axe principal (axe A voir **Figure I.1**) et  $l$  est le nombre quantique associé au moment angulaire de vibration du mode dégénéré. Il vaut 0 dans l'état fondamental et  $\pm 1$  dans l'état excité doublement dégénéré.

Les niveaux d'énergie rotationnels d'un rotateur symétrique dans l'état fondamental de vibration sont donnés par l'équation III.1 en fonction des nombres quantiques  $J$  et  $K$  [Herzberg 1945]:

$$E(J, K) = B_0 J(J+1) + (A_0 - B_0) K^2 - D_{J_0} J^2 (J+1)^2 - D_{JK_0} J(J+1) K^2 - D_{K_0} K^4 \quad \text{III.1}$$

où  $A_0$  et  $B_0$  sont les constantes rotationnelles et  $D_{J_0}$ ,  $D_{JK_0}$  et  $D_{K_0}$  sont les coefficients de distorsion centrifuge dans l'état fondamental. Des termes d'ordre supérieur sont négligés.

Les niveaux d'énergie, dans le premier état vibrationnel excité  $v_{as} = 1$ , s'écrivent en fonction des nombres quantiques  $J$ ,  $K$ ,  $l$  selon l'équation suivante :

$$E(v_{as}, J, K, l) = v_{as} + B_1 J(J+1) + (A_1 - B_1) K^2 - 2\zeta_1 A_1 K l - D_{J_1} J^2 (J+1)^2 - D_{JK_1} J(J+1) K^2 - D_{K_1} K^4 \quad \text{III.2}$$

où  $A_1$  et  $B_1$  sont les constantes rotationnelles,  $D_{J_1}$ ,  $D_{JK_1}$  et  $D_{K_1}$  sont les coefficients de distorsion centrifuge et  $\zeta_1$  est la constante de Coriolis du premier ordre.

Pour une bande perpendiculaire, les règles de sélection sont les suivantes :  $\Delta J = 0, \pm 1$ ,  $\Delta K = \pm 1$ ,  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta K = \Delta l$ . A partir des équations III.1 et III.2, on déduit les fréquences des transitions entre les états  $v = 0$  et  $v_{as} = 1$  :

$$v_{as}(J, K) = v_0 + (A_1 - B_1 - 2A_1\zeta_1) + (B_1 - B_0) J(J+1) - (D_{J_1} - D_{J_0}) J^2 (J+1)^2 - (D_{JK_1} - D_{JK_0}) J(J+1) K^2 + 2K\varepsilon(A_1 - B_1 - A_1\zeta_1) + [(A_1 - A_0) - (B_1 - B_0)] K^2 - D_{JK_1} J(J+1)(1 + 2K\varepsilon) - (D_{K_1} - D_{K_0}) K^4 - D_{K_1} (K + \varepsilon)^4 \quad \text{III.3}$$

$J$  et  $K$  correspondent aux nombres quantiques dans l'état fondamental. Pour les transitions  ${}^R Q(J, K)$ ,  $\varepsilon = +1$  et pour les transitions  ${}^P Q(J, K)$ ,  $\varepsilon = -1$  ;  $v_0$  est la fréquence du mode normal de vibration.

Pour  $\Delta J = \pm 1$  les fréquences des transitions entre les modes  $v = 0$  et  $v_{as} = 1$ , sont données par :

$$v_{as}(J, K) = v_0 + (A_1 - B_1 - 2A_1\zeta_1) + m(B_1 + B_0) + m^2(B_1 - B_0) - m^2(D_{J_1} - D_{J_0}) - 2m^3(D_{J_1} + D_{J_0}) - m^4(D_{J_1} - D_{J_0}) - mK^2(D_{JK_1} + D_{JK_0}) - m^2 K^2(D_{JK_1} - D_{JK_0}) + 2K\varepsilon(A_1 - B_1 - A_1\zeta_1) + [(A_1 - A_0) - (B_1 - B_0)] K^2 - m(m+1)(1 + 2K\varepsilon) D_{JK_1} - (D_{K_1} - D_{K_0}) K^4 - D_{K_1} (K + \varepsilon)^4 \quad \text{III.4}$$

Pour  $\Delta J = -1$ ,  $m = -J$  (raies  ${}^R P(J, K)$  et  ${}^P P(J, K)$ ) et pour  $\Delta J = +1$ ,  $m = J+1$  (raies  ${}^P R(J, K)$  et  ${}^R R(J, K)$ ). Pour les raies  ${}^R R(J, K)$  et  ${}^R P(J, K)$ ,  $\varepsilon = +1$  et pour les raies  ${}^P P(J, K)$  et  ${}^P R(J, K)$ ,  $\varepsilon = -1$ .



La **Figure III.1** représente la zone centrale du spectre barre théorique de la bande  $\nu_{as}$  du MTO à une température rotationnelle de 10 K ainsi que la raie laser  $R(20)$  qui est en coïncidence. La zone centrale de la bande est composée des branches  ${}^P Q(J,K)$  ( $\Delta K = -1$ ,  $\Delta J = 0$ ,  $\Delta l = -1$  du côté des basses fréquences) et  ${}^R Q(J,K)$  ( $\Delta K = +1$ ,  $\Delta J = 0$ ,  $\Delta l = +1$  du côté des hautes fréquences).  $J$  et  $K$  sont les nombres quantiques rotationnels de l'état fondamental.  $K$  est fixé pour chacune de ces branches qui contiennent les raies pour lesquels  $J \geq K$ . De part et d'autre de cette zone centrale se trouvent les raies  ${}^P P(J,K)$  (pour  $\Delta K = -1$ ,  $\Delta J = -1$ ,  $\Delta l = -1$ ),  ${}^P R(J,K)$  (pour  $\Delta K = -1$ ,  $\Delta J = +1$ ,  $\Delta l = -1$ ),  ${}^R R(J,K)$  (pour  $\Delta K = +1$ ,  $\Delta J = +1$ ,  $\Delta l = +1$ ) et  ${}^R P(J,K)$  (pour  $\Delta K = +1$ ,  $\Delta J = -1$ ,  $\Delta l = +1$ ) qui ne sont pas représentées sur la **Figure III.1**.

## 2. Intensité des raies de la bande $\nu_{as}$

Le MTO contient trois atomes d'hydrogène, qui ont chacun un spin  $1/2$ . Ceci induit une statistique de spin qui crée une alternance en intensité des raies (voir **Figure III.1**). De ce fait, les niveaux rotationnels pour lesquels  $K = 3n$  (avec  $n$  entier) ont un poids statistique deux fois plus élevé par rapport aux niveaux pour lesquels  $K \neq 3n$  [Herzberg 1945].

L'intensité des branches s'écrit sous la forme :

$$I(J, K) = CA_{KJ} \nu_0 g_{KJ} \exp[-E(J, K)h/kT_R] \quad \text{III.5}$$

où  $A_{KJ}$  est le facteur Hönl-London [Herzberg 1945],  $h$  et  $k$  respectivement les constantes de Planck et de Boltzmann et  $T_R$  la température rotationnelle. Pour une bande perpendiculaire les facteurs de Hönl-London s'écrivent :

- $A_{KJ} = \frac{(J+2)(J+1) + K\varepsilon(2J+3) + K^2}{(J+1)(2J+1)}$  pour  $\Delta J = +1$ ,  $\varepsilon = +1$  pour les raies  ${}^R R(J,K)$  et  $\varepsilon = -1$  pour les raies  ${}^P R(J,K)$  ;
- $A_{KJ} = \frac{J(J-1) + K\varepsilon(1-2J) + K^2}{J(2J+1)}$  pour  $\Delta J = -1$ ,  $\varepsilon = +1$  pour les raies  ${}^R P(J,K)$  et  $\varepsilon = -1$  pour les raies  ${}^P P(J,K)$  ;
- $A_{KJ} = \frac{J(J+1) - K\varepsilon - K^2}{J(J+1)}$  pour  $\Delta J = 0$ ,  $\varepsilon = +1$  pour les raies  ${}^R Q(J,K)$  et  $\varepsilon = -1$  pour les raies  ${}^P Q(J,K)$ .

$C$  est une constante qui ne dépend ni de  $J$  ni de  $K$  mais du moment dipolaire induit de la transition vibrationnelle étudiée,  $g_{KJ}$  est un facteur incluant la dégénérescence rotationnelle égale à  $(2J+1)$  pour les raies avec  $K=0$  et  $2(2J+1)$  et pour les raies avec  $K \neq 0$  et le poids statistique qui inclut la statistique de spin. Par ailleurs il faut rajouter un poids statistique de 2 pour la branche centrale  ${}^P Q(J,0)$ .

Nous observons sur la **Figure III.1** que l'intensité des branches  ${}^R Q$  est moins élevée que celle des branches  ${}^P Q$ . Ceci s'explique par le fait que le facteur de Hönl-London pour les branches  ${}^R Q$  est moins élevé que pour les branches  ${}^P Q$  dans le cas d'une molécule de type allongée.

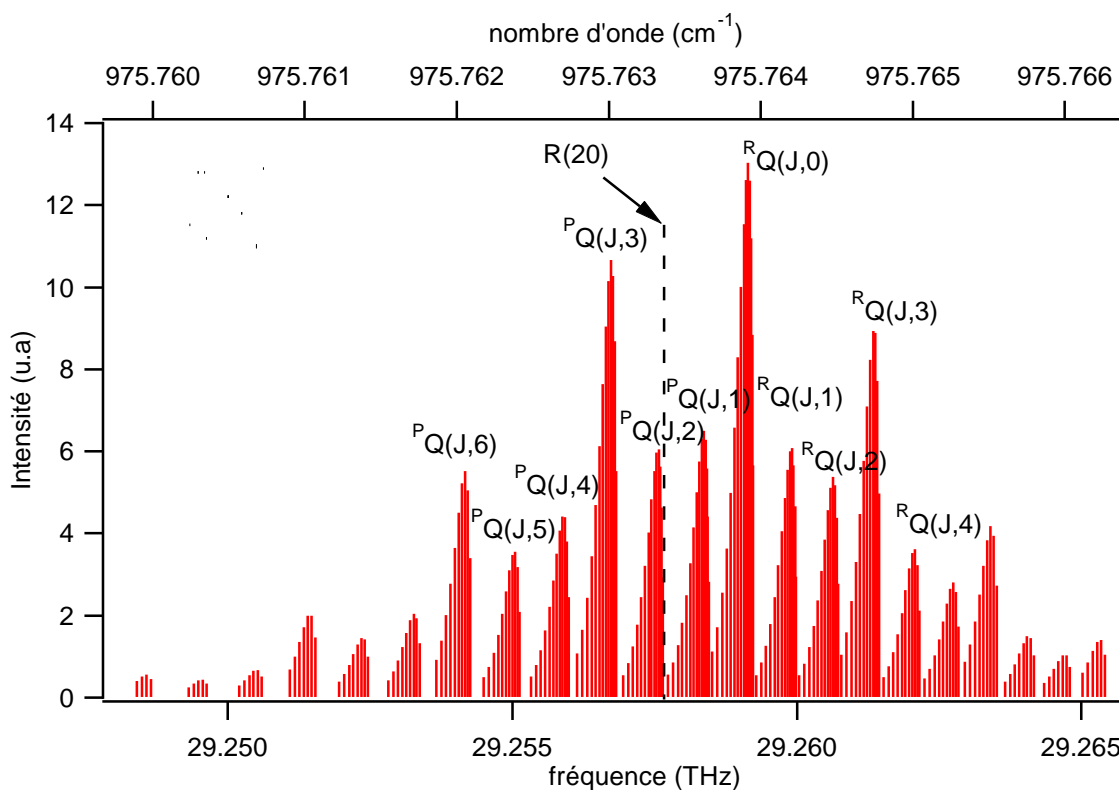


Figure III.1 Spectre barre du MTO à 10 K obtenu à partir des équations **III.1**, **III.2** et **III.5** et des paramètres moléculaires de la colonne **2** du Tableau VI-1 de la partie VI et raie d'émission  $R(20)$  du laser  $\text{CO}_2$ .

## B. Spectroscopie IRTF du MTO au LADIR

Avant cette étude, les modes de vibrations  $\nu_{\text{as}}(E)$  et  $\nu(A_1)$  du MTO en phase solide, ont été observés respectivement à 959 et 998  $\text{cm}^{-1}$ , à température ambiante [Mink et al. 1994]. En revanche, la spectroscopie du MTO en phase gazeuse dans l'infrarouge n'avait jamais été mesurée. L'équipe du LADIR a obtenu les premiers spectres infrarouges du MTO en cellule à 300 K, puis en jet supersonique. Nous présentons dans cette partie les résultats expérimentaux.

### 1. Spectroscopie IRTF du MTO en cellule

Le principe du spectromètre IRTF est basé sur celui de l'interféromètre de Michelson (voir Annexe 4). Deux faisceaux issus, d'une même source, sont séparés par une lame séparatrice puis recombinaés. La superposition de ces deux ondes est ensuite focalisée sur un photodétecteur après avoir interagi avec les molécules.

L'expérience a consisté à prélever le faisceau issu de l'interféromètre IRTF et à l'envoyer dans une cellule de longueur 85 cm en acier inoxydable. La pression de MTO dans la cellule est inférieure à 0,1 mbar. La **Figure III.2** correspond au spectre du MTO obtenu avec une résolution de 0,01  $\text{cm}^{-1}$  (voir Annexe 4). Les transitions qui sont marquées par un astérisque sont attribuées aux molécules  $\text{C}_2\text{H}_4$  et à  $\text{CH}_4$ . Ces transitions sont apparues progressivement au cours de l'expérience au bout d'environ une heure. Leurs présences peuvent être dues à la décomposition du MTO au cours du temps. Ce type de décomposition de la vapeur du MTO a déjà été observé lors du chauffage ou lors de la photolyse par ultra

violet [Herrmann et al. 1991]. Du MTO est donc réintroduit régulièrement toutes les heures pour réduire l'intensité de ces raies non désirées. Le reste du signal est attribué au MTO.

Une seule bande large, de largeur à mi hauteur de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , est observée autour de  $976 \text{ cm}^{-1}$ . Elle est attribuée au mode  $\nu_{\text{as}}$  du MTO, censé être 14 fois plus intense que le mode d'élongation  $\text{Re}=\text{O}$  symétrique [Bast et Saue personal communication]. Le décalage d'environ  $17 \text{ cm}^{-1}$  par rapport au centre de la bande, donné par la référence [Mink et al. 1994], s'explique par le fait que le spectre est enregistré ici en phase gazeuse, et non en phase solide. Du fait de l'abondance isotopique du rhénium, le spectre est dominé par l'absorption du  $^{187}\text{MTO}$ . On distingue cependant la contribution du  $^{185}\text{MTO}$  sur la **Figure III.2**. Ces résultats confirment que la bande d'absorption du MTO se situe bien dans la zone accessible au laser  $\text{CO}_2$ . L'existence de plusieurs modes de vibration basse fréquence [Bast et Saue personal communication], se traduit par la présence de bandes chaudes du côté des basses fréquences de la bande  $\nu_{\text{as}}$ , ce qui masque la structure rovibrationnelle fondamentale froide. Ceci justifie donc la nécessité de réaliser la spectroscopie IRTF en jet, pour une étude quantitative de la bande  $\nu_{\text{as}}$  du MTO, dans le but d'en extraire les paramètres moléculaires.

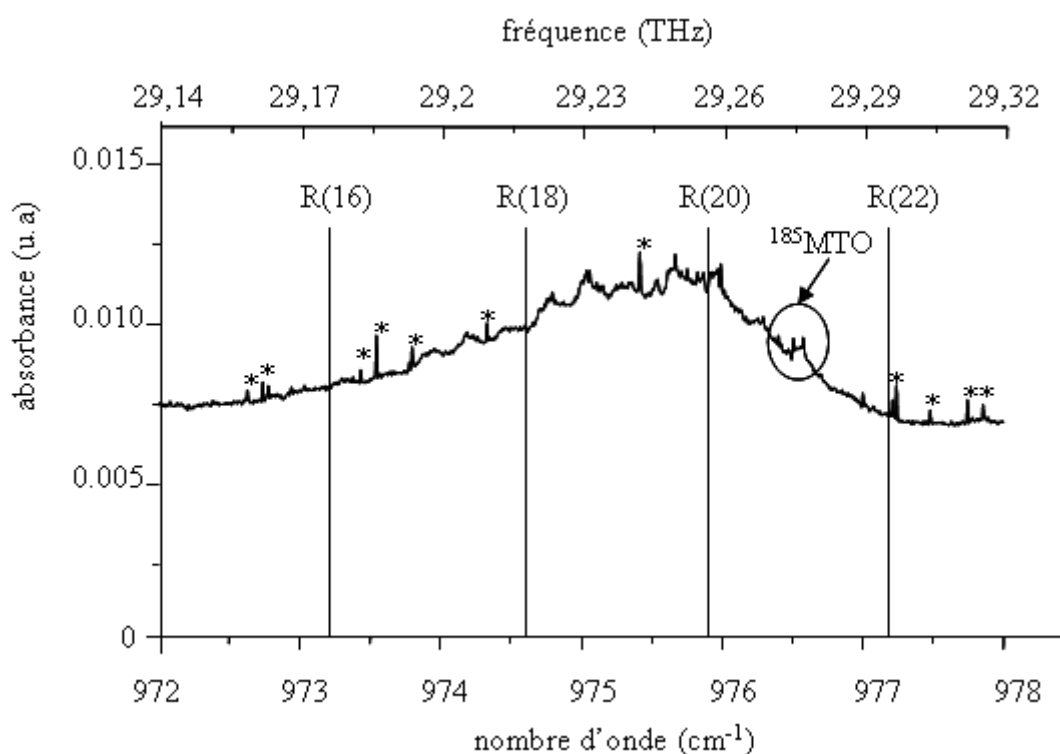


Figure III.2 Spectre IRTF de la bande  $\nu_{\text{as}}$  du MTO, obtenu en cellule à 300 K. Les raies d'émission du laser  $\text{CO}_2$  sont également représentées. Les astérisques marqués sur les raies correspondent à des transitions des molécules  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{CH}_4$ .

## 2. Spectroscopie IRTF du MTO en jet

### a) Conditions expérimentales

Dans cette expérience destinée à observer la bande  $\nu_{\text{as}}$  de la liaison  $\text{Re}=\text{O}$  du MTO qui se situe autour de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ( $10 \mu\text{m}$ ) le groupe du LADIR a équipé l'interféromètre IRTF des éléments suivants : une source Globar ( $5000$  à  $100 \text{ cm}^{-1}$ ), une lame séparatrice de  $\text{GeKrB}$

(4800-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et un détecteur de type HgCdTe (6000-450  $\text{cm}^{-1}$ ) couplé à un filtre optique centré à 980  $\text{cm}^{-1}$  (voir Annexe 4).

Le dispositif de chauffage et la procédure de mise en jet sont présentés en Annexe 4. Pour cette expérience, la mise en phase gazeuse d'une quantité de 5 g de MTO est obtenue par chauffage à une température de 420 K. Les molécules sont diluées dans de l'argon dont la pression est de 45 mbar. La partie du tube qui se trouve à l'air, est chauffée à une température entre 70 et 80°C. Une détente supersonique du mélange MTO/argon se produit à travers la buse de diamètre 1 mm et dont la température est maintenue supérieure à 100°C. La pression dans l'enceinte à vide est de  $10^{-2}$  mbar. La fraction molaire maximale de MTO dans le jet est typiquement de 13%. La température rotationnelle est de l'ordre de 10 K (voir l'analyse qui suit).

## b) Résultats expérimentaux

La **Figure III.3** représente le spectre de la bande  $\nu_{\text{as}}$  enregistré en jet supersonique pour les deux isotopologues du MTO, à une résolution de 0,005  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre est composé de deux bandes d'absorption centrées autour de 975,98  $\text{cm}^{-1}$  et de 976,60  $\text{cm}^{-1}$  avec un rapport d'intensité de 10,5/6. Les centres de ces deux bandes sont donc attribués respectivement au  $^{187}\text{MTO}$  et au  $^{185}\text{MTO}$  à partir des abondances naturelles. Pour chaque isotopologue, le centre de la raie est constitué des branches  $^PQ$  et  $^RQ$ . De part et d'autre de la bande centrale, on distingue les raies  $^PP$ ,  $^PR$ ,  $^RR$ , et  $^RP$  plus isolées, visibles notamment entre 973 à 975,5  $\text{cm}^{-1}$  et entre 977 à 979  $\text{cm}^{-1}$ .

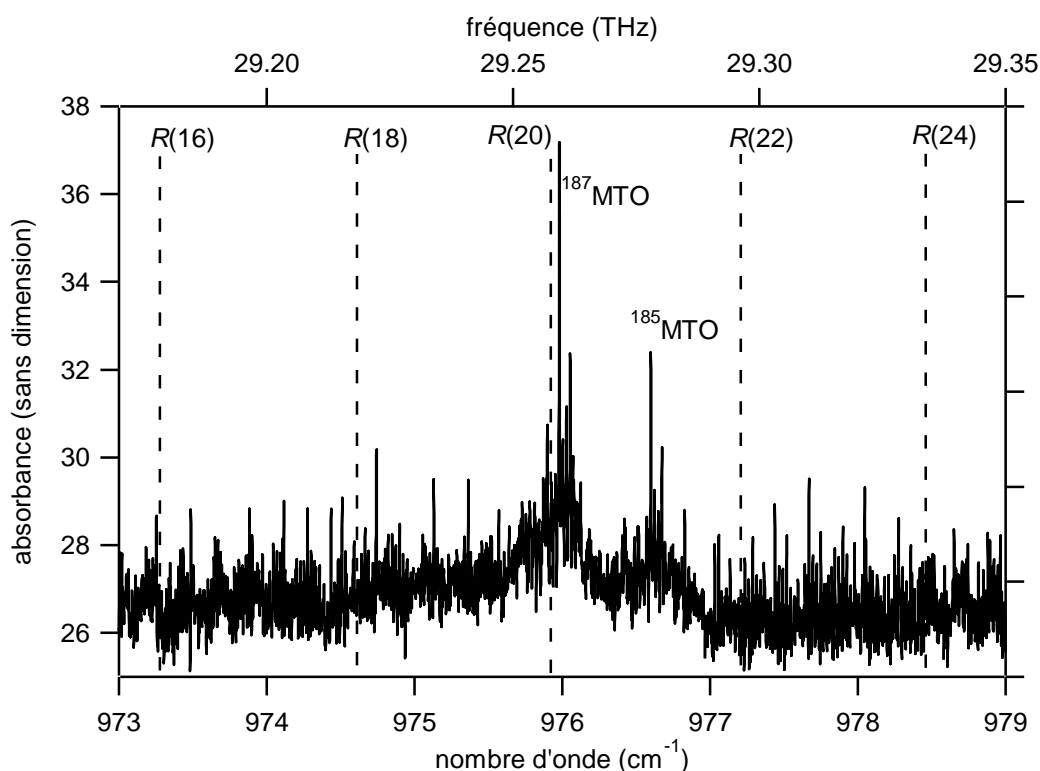


Figure III.3 Spectre IRTF de la bande  $\nu_{\text{as}}$  du  $^{187}\text{MTO}$  et du  $^{185}\text{MTO}$  en jet supersonique obtenu au LADIR. Les raies d'émission du laser CO<sub>2</sub> sont également représentées.

La **Figure III.4** est un zoom de la **Figure III.3**. Elle représente les branches  $^PQ(J,K)$  et  $^RQ(J,K)$  qui ont été attribuées en  $K$  pour le  $^{187}\text{MTO}$ . L'alternance en intensité des branches

pour lesquelles  $K=3n$  et  $K\neq 3n$ , prévue par la statistique de spin (voir paragraphe I.A.2), est grossièrement respectée. Comme le montre cette figure, cette expérience a permis de confirmer que le centre de bande  $\nu_{as}$  du  $^{187}\text{MTO}$  est bien en coïncidence à  $\sim 1$  GHz de la raie  $R(20)$  du laser  $\text{CO}_2$ .

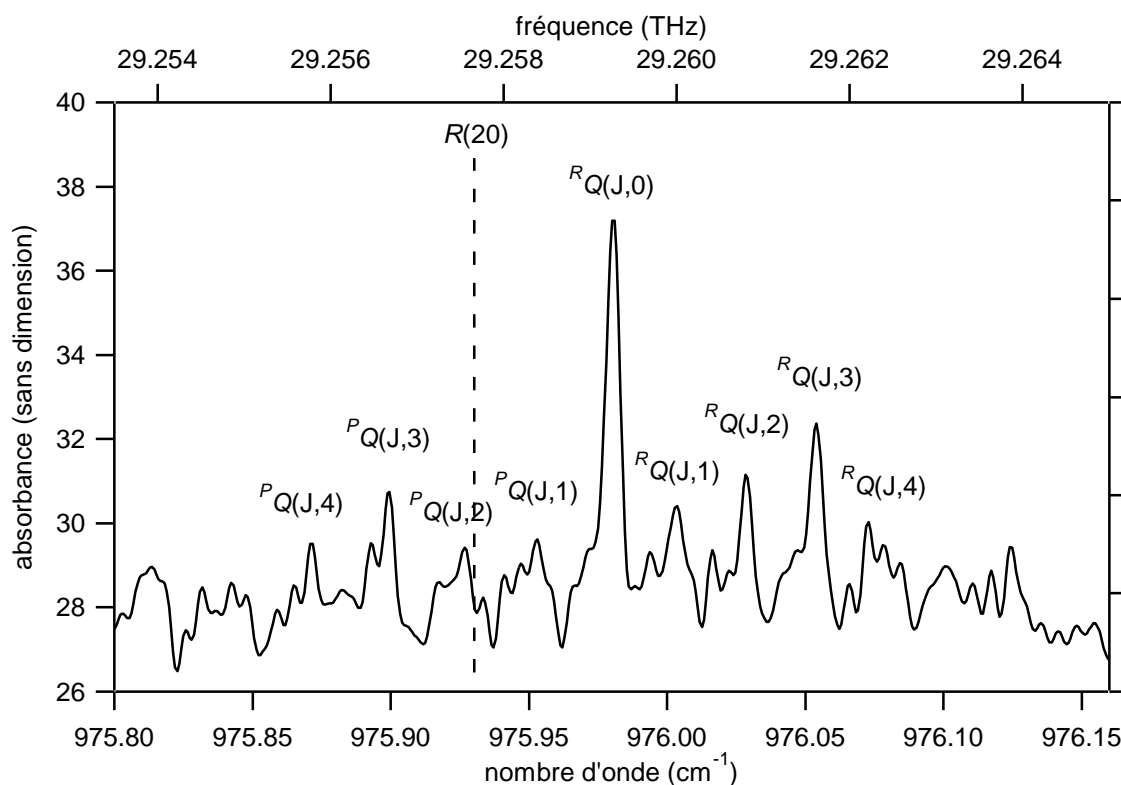


Figure III.4 Partie centrale (branches  $^PQ$  et  $^RQ$ ) du spectre IRTF de la bande  $\nu_{as}$  du  $^{187}\text{MTO}$  obtenu en jet supersonique au LADIR. La raie  $R(20)$  d'émission du laser  $\text{CO}_2$  est également indiquée.

### c) Analyse préliminaire

Une première analyse du MTO a été réalisée à partir des données micro-ondes du PhLAM et infrarouges du LADIR. Cette analyse a consisté à simuler le contour de la partie centrale de la bande  $\nu_{as}$  correspondant aux branches  $^PQ(J,K)$  et  $^RQ(J,K)$ . Pour cela l'équipe du LADIR a utilisé l'équation III.3. Les constantes de distorsion centrifuges ont été considérées égales dans l'état fondamental et dans l'état excité :  $D_{J0} = D_{J1}$  et  $D_{JK0} = D_{JK1}$ . Leurs valeurs sont déduites de l'analyse rotationnelle du paragraphe II, ainsi que celle du paramètre  $B_0$  utilisé. Du fait de la symétrie du MTO, la constante rotationnelle  $A_0$  ne peut pas être déterminée par spectroscopie micro-onde. Cependant l'expérience de Wikrent *et al* [Wikrent *et al*. 1997] a permis d'enregistrer les spectres rotationnels de six isotopologues du MTO et d'en déduire la structure tridimensionnelle. De cette structure et en tenant compte de la symétrie, ce paramètre a été déterminé :  $A_0 = 3848,6 \pm 8,9$  MHz. Ce calcul de  $A_0$  est réalisé en l'Annexe 7. Nous avons également trouvé des valeurs de  $A_0$  dans la littérature,  $A_0 = 3698(81)$  MHz [Sickafoose *et al*. 1996] et  $A_0 = 3799$  MHz [Parker et Herman 2000].

Le groupe du LADIR a ajusté à la « main » les paramètres  $\nu_0$ ,  $A_1$ ,  $B_1$  et  $\zeta_1$  de manière à reproduire la position en fréquence des maxima d'intensité de la branche  $Q$ . Les paramètres de l'état excité ont donc été obtenus en minimisant l'écart entre les maxima simulés et

observés expérimentalement. Les paramètres moléculaires du  $^{185}\text{MTO}$  et du  $^{187}\text{MTO}$  issus de cette analyse sont donnés dans le **Tableau III-1**.

Tableau III-1 Paramètres de l'état vibrationnel  $v=1$  pour le  $^{185}\text{MTO}$  et le  $^{187}\text{MTO}$ .

	$^{187}\text{MTO}$		$^{185}\text{MTO}$	
	( $\text{cm}^{-1}$ )	(THz)	( $\text{cm}^{-1}$ )	(THz)
$\nu_0$	975,968	29,2588	976,588	29,2774
$A_1$	0,12811	3840,6	0,12808	3839,7
$B_1$	0,11554	3463,8	0,11555	3464,1
$\zeta_1$	-0,0027		-0,0027	

Par la suite, nous avons réalisé une nouvelle analyse en combinant les données infrarouges obtenues au LPL et en tenant compte de la structure hyperfine due à l'effet quadrupolaire de l'atome de rhénium. Cette analyse est présentée dans la partie VI.

#### d) Essais de spectroscopie IRTF en jet à $5\ \mu\text{m}$ du MTO

Dans la perspective d'enregistrer des raies à deux photons du MTO au LPL notamment pour la technique des franges de Ramsey à deux photons, le groupe du LADIR a tenté d'enregistrer une transition à un photon de  $\nu_{\text{as}}=0$  à  $\nu_{\text{as}}=2$  du MTO en jet avec le spectromètre IRTF dans la gamme spectrale de  $5\ \mu\text{m}$  ( $2000\ \text{cm}^{-1}$ ). Dans cette expérience, la source Globalar, la lame séparatrice en GeKrB et le détecteur de type HgCdTe ont également été utilisés. Nous avons réalisé la même expérience de mise en jet du MTO avec l'argon que celle décrite précédemment, dans les mêmes conditions. Nous n'avons pas pu mettre en évidence cette bande car son intensité est sans doute trop faible.

## IV. Spectroscopie infrarouge du MTO en cellule au LPL

Dans un premier temps, nous avons entrepris des expériences de spectroscopie du MTO en cellule et ce pour deux raisons. Tout d'abord, une expérience en cellule requiert une plus faible quantité de produit par rapport à celle en jet supersonique. En effet, une quantité de  $\sim 1\text{g}$  nous a permis de réaliser des expériences en cellule durant plusieurs mois alors que pour une expérience en jet, la consommation est de l'ordre de plusieurs g/h. Nous avons également voulu confirmer les résultats obtenus au LADIR et nous assurer que la bande d'absorption du MTO était bien en coïncidence avec la raie  $R(20)$  du laser  $\text{CO}_2$ . Pour cette étude, nous avons utilisé la technique d'absorption saturée car elle permet d'observer des raies de largeurs fines et d'obtenir une résolution expérimentale suffisante pour résoudre la structure hyperfine. Le principe de cette technique est décrit dans le chapitre 4.

Dans ce chapitre nous expliquons le principe du spectromètre qui a été utilisé et montrons les spectres obtenus. Enfin, nous présentons également l'étude réalisée sur l'une des raies observées pour déterminer la limite de résolution de cette expérience et estimer la sensibilité en fréquence, que notre spectromètre peut atteindre, sur le MTO.

## A. Description de l'expérience

### 1. Description du dispositif expérimental

La **Figure IV.1** représente le dispositif expérimental utilisé. Il est composé d'une cellule de verre cylindrique, longue de 58 cm et de diamètre 2 pouces, qui contient la vapeur de MTO. Elle est fermée au niveau de ses deux extrémités par des fenêtres en ZnSe transparentes à 10  $\mu\text{m}$ . La cellule est reliée à un système de pompage composé d'une pompe turbo-moléculaire et d'une pompe primaire en série. Ce système de pompage permet d'atteindre une pression meilleure que  $10^{-4}$  mbar. Cette pression est mesurée par une jauge capacitive absolue. La cellule est également reliée à un réservoir de verre qui contient la poudre de MTO. La pression de vapeur saturante de MTO dans la cellule est comprise entre  $10^{-1}$  mbar et 1 bar à température ambiante. Pour atteindre la pression de travail dans la cellule désirée, nous injectons une pression de MTO en ouvrant la vanne 1. Nous contrôlons finement la pression grâce au système de pompage et en ouvrant la vanne 2. La gamme de pression de travail est comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  mbar.

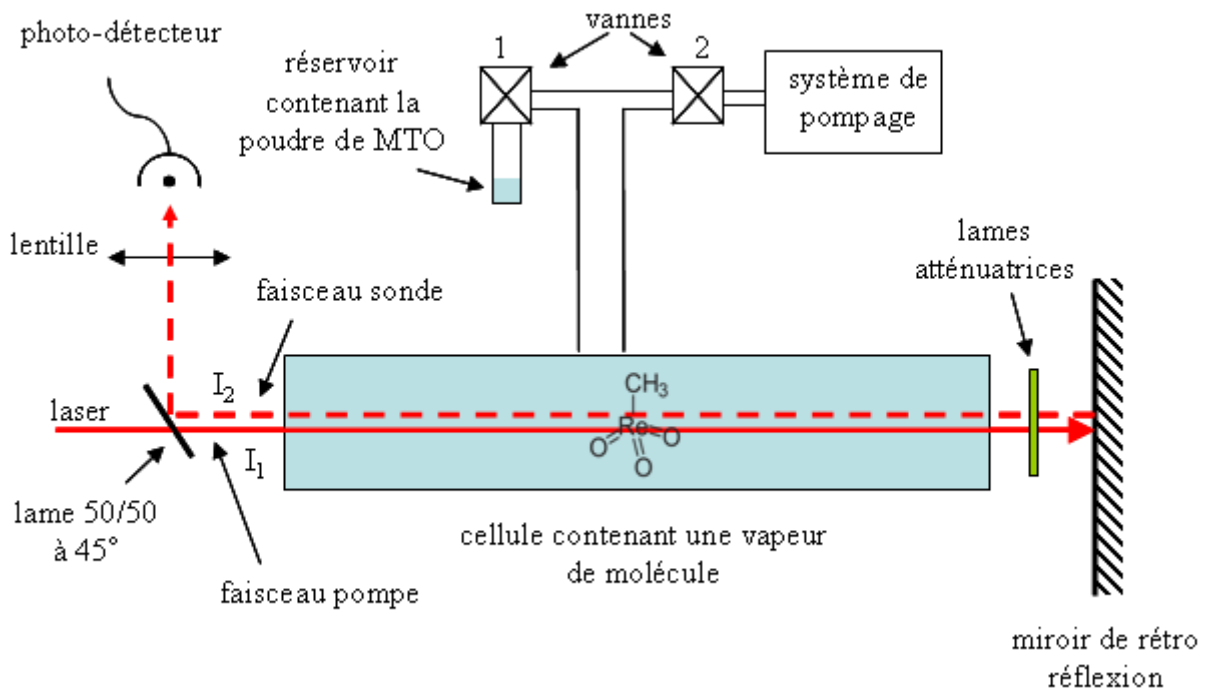


Figure IV.1 Principe de notre dispositif expérimental d'absorption saturée en cellule.

### 2. Système laser

Pour l'expérience d'absorption saturée en cellule nous utilisons le système laser décrit en détail dans le chapitre 3. Afin d'enregistrer les raies du  $^{187}\text{MTO}$  et du  $^{185}\text{MTO}$  à 300 K, les deux lasers  $\text{CO}_2$  (de référence et d'interrogation) ont été placés à une longueur d'onde d'environ 10,2  $\mu\text{m}$ , successivement sur les raies  $R(18)$ ,  $R(20)$ ,  $R(22)$  et  $R(24)$  du laser  $\text{CO}_2$ . Pour cette expérience, le laser d'interrogation est asservi en phase sur le laser de référence. La longueur de sa cavité et donc sa fréquence est balayée par l'intermédiaire de la boucle à verrouillage de phase (voir chapitre 3). Pour chaque raie du laser  $\text{CO}_2$  correspondante, le laser de référence a été asservi sur une raie d'absorption saturée de la molécule d' $\text{OsO}_4$  dont les fréquences sont données dans le chapitre 3. Nous avons réalisé des expériences en cellule

avec des temps d'acquisition différents (40s et 20 mn). Pour des temps d'intégration de l'ordre de 100 s, la stabilité du laser CO<sub>2</sub>, asservi en fréquence sur une raie de la molécule OsO<sub>4</sub>, est de 1 Hz. Pour les temps longs, elle est de l'ordre de 100 Hz (voir chapitre 3) [Bernard et al. 1997].

Nous rappelons que la courbe de gain du laser est de ~80 MHz. Afin que le laser puisse sonder d'autres plages en fréquence, nous disposons de deux modulateurs acousto-optiques (MAO) qui permettent de décaler la fréquence du laser. Nous les notons MAO 1 et MAO 2 et leur fréquence respective est ~40 MHz et ~80 MHz. En plaçant ou non les MAO, en double passage, sur l'axe optique du laser et en utilisant les ordres +1 ou -1 de diffraction, la fenêtre spectrale du laser est ainsi augmentée à ±280 MHz autour du centre d'une raie laser CO<sub>2</sub>. Pour une position donnée des MAO, la plage d'accordabilité est de ~80 MHz autour du centre de la raie, limitée par la largeur de la courbe de gain du laser. Nous avons représenté sur la **Figure IV.2** les six positions des MAO sur l'axe optique du laser qui permettent d'obtenir une plage d'accordabilité de 560 MHz. Ces positions sont notées respectivement :  $R(J)+80$ ,  $R(J)-80$ ,  $R(J)+160$ ,  $R(J)-160$ ,  $R(J)+240$ ,  $R(J)-240$  et lorsque le laser ne passe par aucun MAO :  $R(J)+0$ .  $R(J)$  correspond à la raie laser utilisée et  $J$  est le nombre quantique associé au moment angulaire de rotation de la molécule CO<sub>2</sub>.

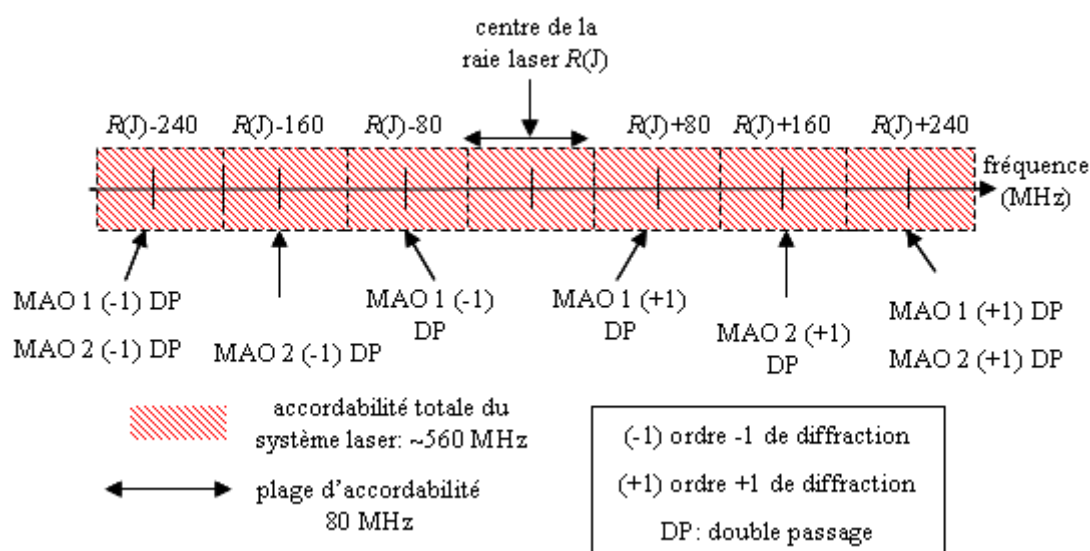


Figure IV.2 Six positions en fréquence des MAO 1 et 2 permettant au laser d'accéder à une fenêtre spectrale de ±280 MHz autour du centre de la raie.

Le faisceau du laser d'interrogation est envoyé dans la cellule (faisceau pompe) puis rétro-réfléchi par un miroir (faisceau sonde) (voir **Figure IV.1**). Il est ensuite réfléchi sur un photodétecteur, par une lame semi réfléchissante placée devant la cellule. Les puissances du faisceau pompe et du faisceau sonde sont contrôlables indépendamment en plaçant des lames atténuatrices devant la cellule ou devant le miroir de rétro-réflexion. Suivant la configuration des MAO utilisée, la longueur du chemin optique du laser est différente. A cause de la divergence du laser, le rayon du faisceau laser dans la cellule varie de 5 à 10 mm suivant le chemin suivi.



### 3. Détection par modulation de fréquence

La largeur de raie d'absorption saturée pour la molécule de MTO est de l'ordre de 100 kHz dans nos conditions expérimentales. Pour la détection, nous utilisons la technique de modulation de fréquence afin de réduire le bruit de détection. La fréquence du laser d'interrogation est modulée à une fréquence de 5 kHz via la PZT et avec une profondeur de modulation allant de 30 à 200 kHz (voir chapitre 3). Comme la fréquence de modulation est supérieure à la bande passante de la boucle d'asservissement en phase, nous utilisons la technique de compensation de modulation décrite dans le chapitre 3. Le signal détecté sur le photo-détecteur est ensuite démodulé en utilisant une détection synchrone. Pour les expériences en cellule, le laser est balayé sur une plage de  $\sim 20$  MHz. Or l'intensité du laser varie en fonction de la fréquence et la modulation en fréquence provoque une modulation d'amplitude parasite du faisceau laser. Après démodulation, ceci se traduit par un signal parasite, au niveau de la détection, d'amplitude similaire aux signaux moléculaires. Afin de diminuer ce fond parasite lié à la courbe de gain du laser nous détectons le signal en seconde harmonique.

#### B. Résultats expérimentaux obtenus autour de $R(20)$

La **Figure IV.3** représente un spectre du MTO enregistré autour de  $R(20)+0$  MHz. Ce spectre correspond à la moyenne de quatre acquisitions successives réalisées avec deux aller-retours du balayage en fréquence. Chacune des acquisitions est réalisée sur 3000 points avec une constante de temps de 100 ms/point. Le temps total d'acquisition est donc de 20 minutes. La pression de MTO est  $\sim 2$   $\mu$ bar. Les puissances des faisceaux pompe et sonde sont respectivement de 95  $\mu$ W et 12  $\mu$ W. La fréquence du faisceau est modulée à 5 kHz avec une profondeur de modulation de 200 kHz. Ces paramètres expérimentaux ont été choisis pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. Pour cela, la profondeur de modulation a été choisie nettement supérieure à la largeur théorique de la raie. Par ailleurs, dans nos conditions expérimentales, le bruit technique du laser varie linéairement avec la puissance. Les intensités pompes et sondes ont donc été choisies de telle sorte que le bruit de détection soit légèrement supérieur au bruit du photodétecteur. Le bruit de détection n'est donc pas limité par ce dernier.

La **Figure IV.3** montre la richesse de la structure hyperfine de la molécule MTO. Celle-ci est due principalement au spin nucléaire du rhénium qui est égal à  $5/2$  pour  $^{187}\text{Re}$  et  $^{185}\text{Re}$ . La structure hyperfine des raies observées est partiellement résolue par notre spectromètre. Nous verrons dans la partie VI de ce chapitre qu'il a été possible d'attribuer les composantes hyperfines d'une raie rovibrationnelle.

Nous avons réitéré cette expérience sur d'autres plages de fréquence et nous avons enregistré des spectres du MTO de  $-200$  MHz à  $280$  MHz autour de  $R(20)$ . Les spectres enregistrés correspondant sont présentés en Annexe 11.

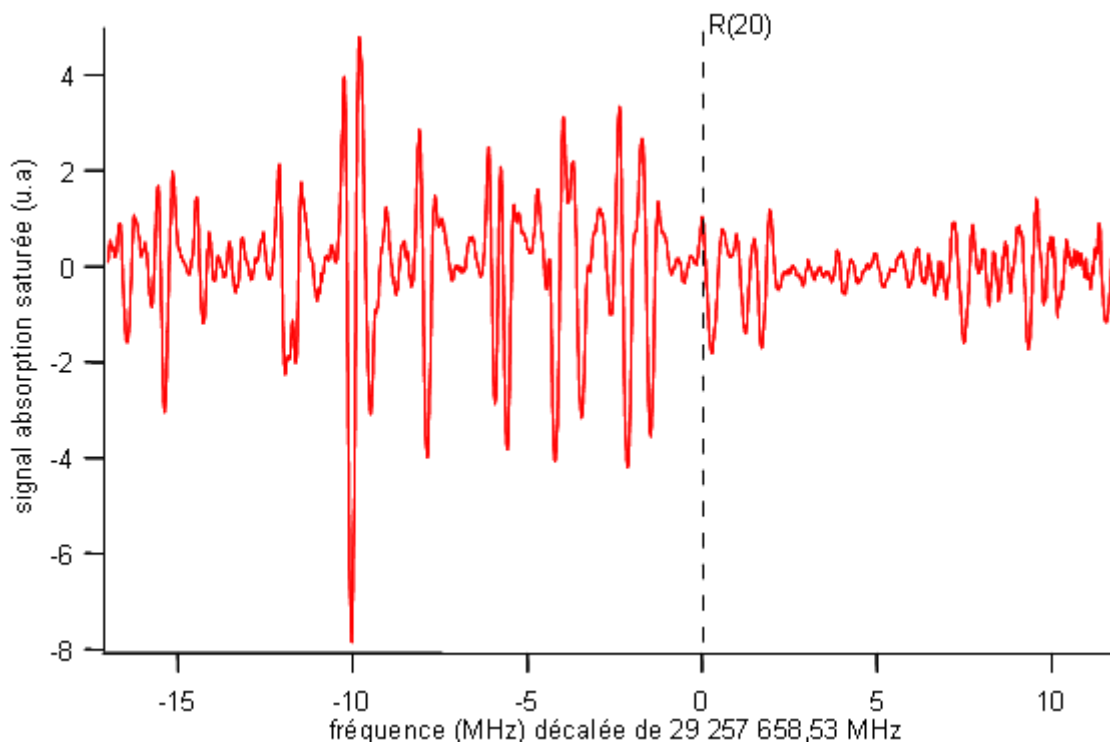


Figure IV.3 Spectre d'absorption saturée du MTO autour de  $R(20)+0$  MHz (voir Figure IV.2) en cellule à 300 K. Conditions expérimentales : 3000 points, moyenne de 4 spectres (2 aller-retours) avec 100 ms/point/balayage, profondeur de modulation 200 kHz, pression de MTO  $\sim 2$   $\mu$ bar, puissance des faisceaux pompe et sonde respective de 95  $\mu$ W et 12  $\mu$ W.

### C. Résultats obtenus autour de $R(18)$ , $R(22)$ , $R(24)$

Nous avons également enregistré des spectres en cellule du MTO à 300 K autour des raies  $R(18)$ ,  $R(22)$  et  $R(24)$  du laser  $\text{CO}_2$  respectivement à 29, 2184306852 THz ( $974,62 \text{ cm}^{-1}$ ), 29,2961363697 THz ( $977,214 \text{ cm}^{-1}$ ) et 29,3338611596 THz ( $978,47 \text{ cm}^{-1}$ ). Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées autour de  $R(20)$ . Les spectres obtenus sont moins intenses et moins denses qu'autour de  $R(20)$ . Il faut noter que les puissances des faisceaux pompe et sonde, utilisées pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, sont quatre fois plus élevées.

La **Figure IV.4** représente un spectre de MTO enregistré sur une plage de 40 MHz autour de la raie  $R(22)+0$  MHz. Dans le cadre de l'analyse réalisée sur le MTO (voir partie VI de ce chapitre), nous avons pointé les fréquences et les intensités des raies observées. Le spectre barre en bleu correspond aux raies les plus intenses que nous avons été capables de pointer.

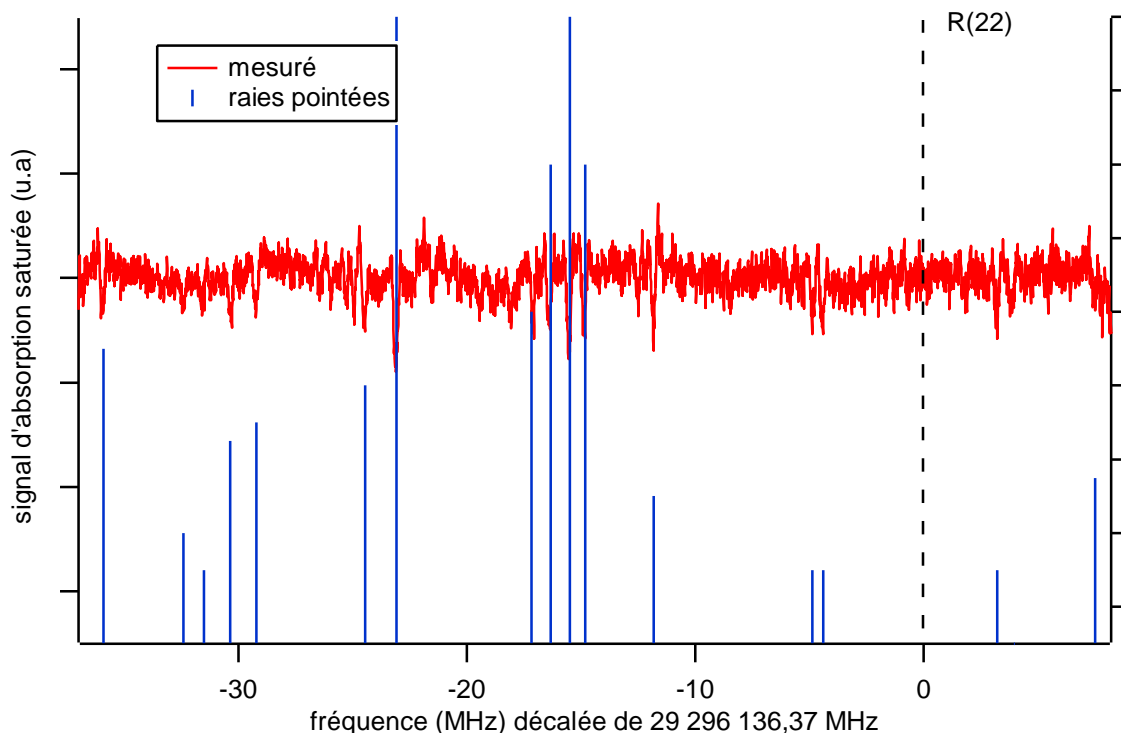


Figure IV.4 Spectre d'absorption saturée en cellule à 300 K du MTO autour de la raie  $R(22)$  du laser  $\text{CO}_2$ . Conditions expérimentales : 3000 points, moyenne de 4 spectres (2 aller-retours) enregistrés avec 100 ms/point/balayage, fréquence de modulation 5 kHz, profondeur de modulation 200 kHz, pression de MTO  $\sim 3$   $\mu\text{bar}$ , puissance du faisceau pompe et sonde respectivement 360  $\mu\text{W}$  et 45  $\mu\text{W}$ . Le spectre barre rend compte de la fréquence et de l'intensité des raies que nous avons été capables de pointer.

## D. Résolution et sensibilité de l'expérience

### 1. Sources d'élargissement d'une raie d'absorption saturée en cellule

Nous décrivons ici les sources d'élargissement d'une raie d'absorption saturée. Plusieurs effets ont tendance à limiter la durée d'interaction entre les molécules et le laser ce qui est une source d'élargissement de la raie. Ces effets sont dus à la durée de vie des niveaux rovibrationnels, à la pression (effet des collisions) et au temps de transit de la molécule dans le faisceau laser. L'élargissement dû à ces sources, qui existe intrinsèquement au niveau de chaque molécule, est dit homogène. La largeur d'une raie qui dépend de ces différentes contributions est notée  $\gamma_H$ . Il faut noter que nous ne connaissons pas les durées de vie des niveaux sondés mais pour donner un ordre de grandeur, la largeur naturelle pour la molécule  $\text{SF}_6$  est de l'ordre de quelques Hz, ce qui est négligeable dans notre cas.

Nous pouvons noter que la puissance contribue à l'élargissement d'une raie comme  $\gamma_H \sqrt{1+S}$  où  $S = I/I_{\text{sat}}$  est appelé paramètre de saturation,  $I$  est l'intensité du laser et  $I_{\text{sat}}$  correspond à l'intensité de saturation de la transition qui dépend du moment dipolaire de la transition sondée. Le paramètre de saturation dépend de l'intensité et de la pression qui sont deux paramètres couplés entre eux.

Par ailleurs, le défaut d'alignement entre les faisceaux pompe et sonde provoque un élargissement de la raie de type Doppler. Le profil de la raie dont la largeur est limitée par l'effet Doppler est de type gaussien.

De plus, nous détectons les raies par une technique de modulation de fréquence qui induit un élargissement de la raie dès lors que la profondeur de modulation est de l'ordre de grandeur de la largeur de la raie [Camy 1979].

Nous pouvons noter aussi que la présence de la structure hyperfine magnétique peut induire un élargissement supplémentaire du fait d'un éclatement non résolu de la raie.

Tous ces effets modifient et élargissent la forme des raies observées et il est difficile d'obtenir une forme analytique du profil. Cependant, le profil d'une raie dont la largeur est limitée par les effets de pression et de puissance, principales sources d'élargissement dans une cellule, est de type Lorentzien. Nous rappelons que nous détectons les raies en harmonique 2. Nous ajusterons donc les raies observées par la dérivée seconde d'une lorentzienne.

Le **Tableau IV-1** ci-dessous répertorie les différentes sources d'élargissement de la raie d'absorption saturée, leur dépendance par rapport aux paramètres expérimentaux, ainsi que leur ordre de grandeur. La vitesse la plus probable des molécules dans la cellule est égale

à  $u = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 140 \text{ m/s}$ ,  $w = 5 \text{ mm}$  est le rayon à  $1/e$  de l'amplitude du faisceau laser,  $k$  est le vecteur d'onde,  $\theta$  est l'angle entre le faisceau pompe et le faisceau sonde.

Tableau IV-1 Récapitulatif des sources d'élargissement d'une raie d'absorption saturée.

types d'élargissement		ordre de grandeur
temps de transit	$\gamma_u \propto 2 \frac{u}{2\pi w}$	10 kHz
défait d'angle	$\gamma_u \propto 2 \frac{uk\theta}{2\pi}$	<300 kHz/degré
pression	$\gamma_c \propto \text{pression}$	300 kHz/Pa <sup>1</sup>
puissance	$\gamma_p \propto \gamma_H \sqrt{1+S}$	

<sup>1</sup> la valeur qui est donnée a été estimée expérimentalement (voir paragraphe I.D.2).

## 2. Etude expérimentale de la limite de résolution sur l'une des raies

Nous avons réalisé une étude de la largeur d'une raie en faisant varier les paramètres expérimentaux suivants : la puissance laser, la profondeur de modulation et la pression, dans le but de réduire au maximum les sources d'élargissement et de déterminer la résolution ultime de l'expérience et la sensibilité que l'on peut avoir sur la mesure d'une fréquence du MTO. Nous avons choisi d'étudier la raie la plus intense de la **Figure IV.3**. Nous verrons par la suite qu'il s'agit de la composante hyperfine  $F= 43/2 \rightarrow F'= 43/2$  de la raie  $^RQ(20,0)$  du  $^{187}\text{MTO}$ . Cette raie a été attribuée grâce à l'analyse du MTO qui est présentée dans la partie VI de ce chapitre.

Le signal est détecté en seconde harmonique et la largeur à mi hauteur de la raie est déterminée à partir d'un ajustement par la dérivée seconde d'une Lorentzienne. La **Figure IV.5** montre un tel ajustement avec une largeur à mi hauteur de  $189,0 \pm 0,6 \text{ kHz}$ , dans les conditions expérimentales, données en légende de la figure. On peut remarquer que

l'ajustement n'est pas parfait notamment au niveau des ailes de raie et que la raie enregistrée n'est pas totalement symétrique. La raie peut être déformée à cause de la modulation de fréquence. Cette asymétrie peut également être attribuée à la présence d'une structure hyperfine non résolue. Enfin, il faut noter que les résultats de l'analyse (voir partie VI) ont montré la présence très probable de deux raies superposées, ce qui peut également provoquer une dissymétrie de la raie. Nous pouvons d'ailleurs le remarquer par l'épaule présente au niveau du centre de la raie.

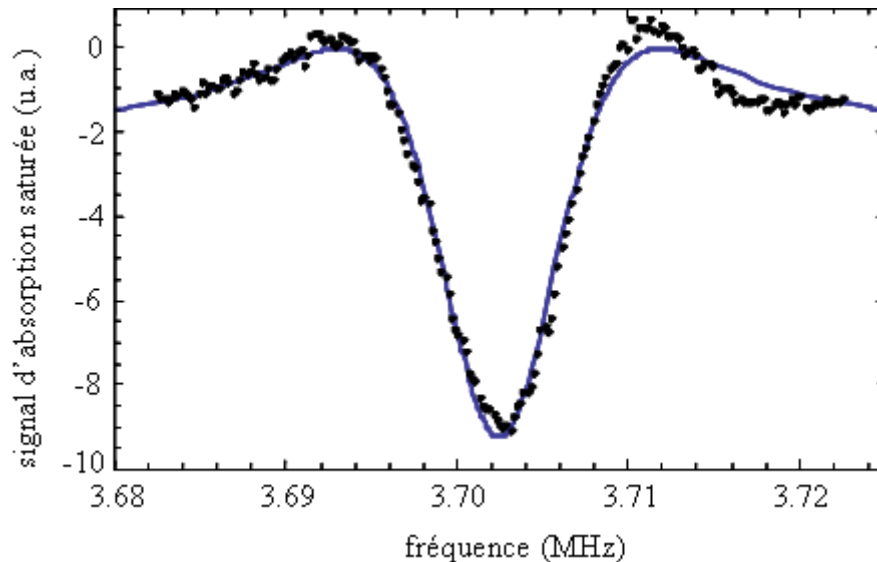


Figure IV.5 Signal d'absorption saturée de la composante hyperfine  $F=43/2 \rightarrow F'=43/2$  de la raie  ${}^R Q(20,0)$  du  ${}^{187}\text{MTO}$  et ajustement par la dérivée seconde d'une Lorentzienne. Conditions expérimentales : 200 points, moyenne de deux spectres (1 aller-retour) enregistrés avec 100 ms/point/balayage, 5 kHz de fréquence de modulation, 50 kHz de profondeur de modulation,  $\sim 2 \mu\text{bar}$  de pression, puissance pompe et sonde respective de  $24 \mu\text{W}$  et  $3 \mu\text{W}$ .

#### a) Etude de l'élargissement par puissance

La **Figure IV.6** représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie en fonction de la puissance totale (somme des puissances des faisceaux pompe et sonde). La profondeur de modulation est de 30 kHz et la pression de MTO dans la cellule est de  $\sim 0,5 \mu\text{bar}$ . Les données expérimentales ont été ajustées par une fonction :  $\gamma\sqrt{1+\alpha P}$  où  $P$  est la puissance totale,  $\gamma$  est la largeur à puissance nulle et  $\alpha$  est un paramètre qui dépend du moment dipolaire de la transition sondée. Nous pouvons observer que les données ne sont que très grossièrement ajustées par le modèle utilisé. Nous expliquons ceci par le fait que la raie observée n'est pas unique mais est sûrement composée d'une sous-structure hyperfine dont les composantes ne contribuent pas au signal dans les mêmes proportions lorsque la puissance du laser varie. Cet ajustement nous permet simplement de déduire un ordre de grandeur de la largeur à puissance nulle qui est de  $\sim 125 \text{ kHz}$ .

Afin de réduire au maximum la source d'élargissement due à la puissance, nous avons travaillé, pour la suite de cette étude, avec un faisceau pompe de  $\sim 24 \mu\text{W}$  et un faisceau sonde de  $\sim 3 \mu\text{W}$  ce qui correspond à une puissance totale de  $\sim 30 \mu\text{W}$ .

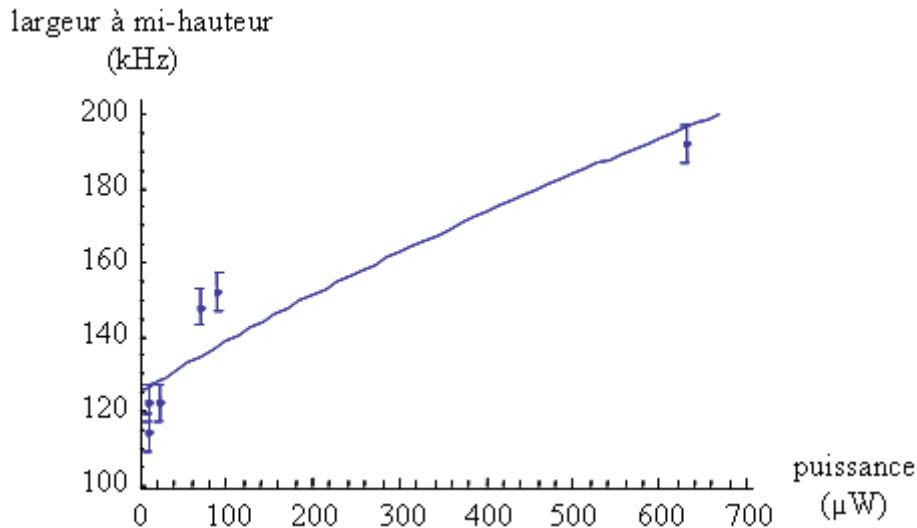


Figure IV.6 Evolution de la largeur à mi-hauteur de la composante hyperfine  $F=43/2 \rightarrow F'=43/2$  de la raie  $RQ(20,0)$  du  $^{187}\text{MTO}$  en fonction de la somme des puissances pompe et sonde. Conditions expérimentales : pression  $\sim 0,5 \mu\text{bar}$ , fréquence de modulation 5 kHz et profondeur de modulation 30 kHz.

b) Etude de l'élargissement dû à la profondeur de modulation

La **Figure IV.7** représente la largeur à mi-hauteur en fonction de la profondeur de modulation (de 30 à 200 kHz) pour deux pressions : 2 et 3  $\mu\text{bar}$ . La puissance totale est de l'ordre de  $\sim 30 \mu\text{W}$  afin de limiter l'élargissement par puissance. Elle correspond à la somme des puissances pompe (24  $\mu\text{W}$ ) et sonde (3  $\mu\text{W}$ ). En ajustant les deux séries par une droite, nous pouvons observer qu'elles sont grossièrement parallèles et décalées du fait de l'élargissement en pression entre 2 et 3  $\mu\text{bar}$ . En extrapolant chacune des courbes à profondeur de modulation nulle, la largeur à mi hauteur tend vers 108 kHz pour 2  $\mu\text{bar}$  et 125 kHz pour 3  $\mu\text{bar}$ . Nous avons tenté de réduire davantage la profondeur de modulation en dessous de 30 kHz, cependant le rapport signal sur bruit se dégrade. Nous pouvons donc en conclure qu'à 30 kHz, la forme de la raie est encore élargie par la profondeur de modulation d'environ 30% pour les deux pressions.

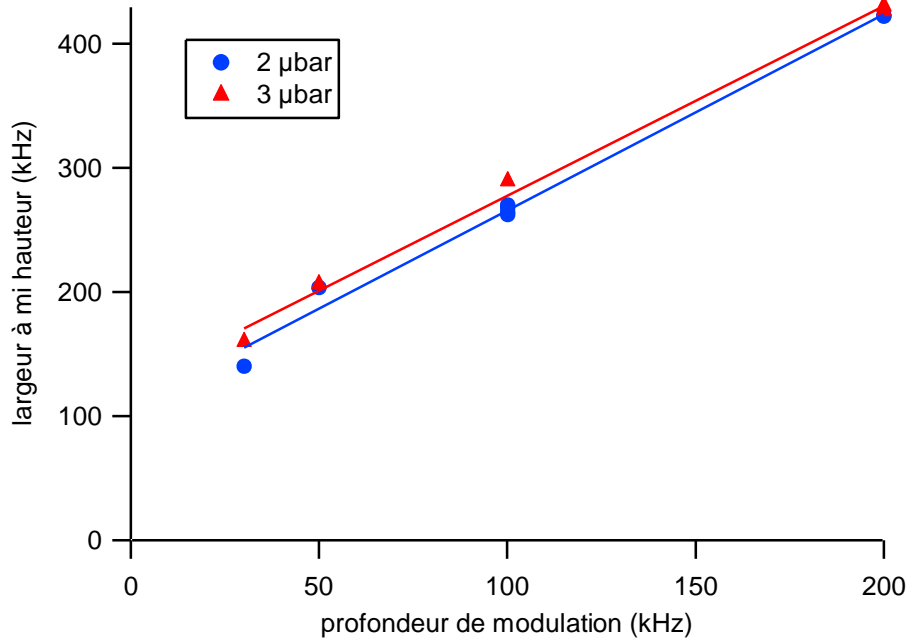


Figure IV.7 Evolution de la largeur à mi-hauteur de la composante hyperfine  $F=43/2 \rightarrow F'=43/2$  de la raie  $^RQ(20,0)$  du  $^{187}\text{MTO}$  en fonction de la profondeur de modulation pour des pressions de 2 et 3  $\mu\text{bar}$ .

### c) Etude de l'élargissement par pression

La **Figure IV.8** représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la pression de MTO pour plusieurs profondeurs de modulation (30, 50, 100 et 200 kHz). Dans cette étude la puissance totale (somme des puissances pompe et sonde) est également de  $\sim 30 \mu\text{W}$ . L'étude faite avec une profondeur de modulation de 50 kHz montre que la dépendance de la largeur est linéaire pour la gamme de pressions de 4 à 15  $\mu\text{bar}$ . Un ajustement des données expérimentales (voir **Figure IV.8**) donne une pente de 300 kHz/Pa. A plus basse pression (0 à 4  $\mu\text{bar}$ ), la largeur à mi hauteur tend vers une valeur constante égale à 160 kHz et 100 kHz pour respectivement une profondeur de modulation de 50 kHz et 30 kHz. Nous avons essayé de diminuer davantage la pression mais le rapport signal sur bruit devenait moins bon.

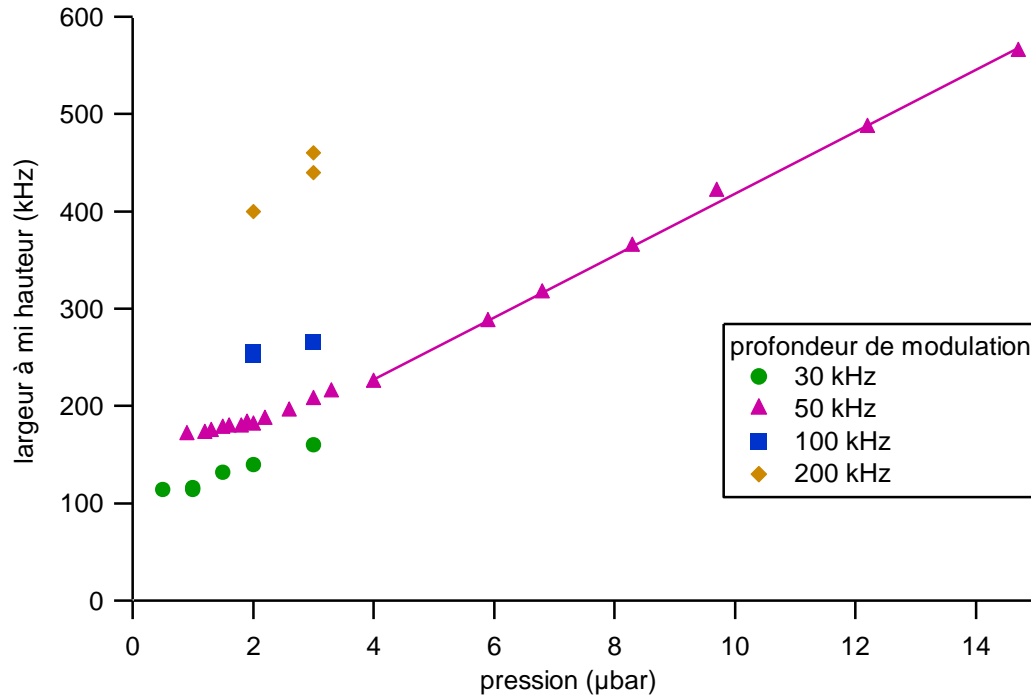


Figure IV.8 Evolution de la largeur à mi hauteur de la composante hyperfine  $F=43/2 \rightarrow F'=43/2$  de la raie  $RQ(20,0)$  du  $^{187}\text{MTO}$  en fonction de la pression de MTO pour différentes profondeurs de modulation.

d) Elargissement dû à l'angle entre les faisceaux pompe et sonde

Comme indiqué plus haut, un défaut angulaire  $\theta$  d'alignement entre les faisceaux pompe et sonde induit un élargissement de l'ordre de  $ku\theta/2\pi$ . Si on considère une erreur de 2 mm sur une distance d'un mètre, on obtient environ 36 kHz.

e) Conclusion

Après extrapolation à profondeur de modulation nulle et à basse pression, nous estimons que la largeur de raie est de l'ordre de 100 kHz. Aucune source d'élargissement seule n'explique cela. Nous attribuons donc cette largeur résiduelle à une éventuelle structure hyperfine magnétique non résolue et à la somme des différentes contributions que nous avons présentées : la puissance du laser, la profondeur de modulation, le temps de transit et l'effet Doppler résiduel induit par le défaut d'angle entre le faisceau pompe et le faisceau sonde. De plus il faut noter la présence très probable de deux raies superposées. Nous considérons donc que la limite de résolution, pour cette raie, est de l'ordre de 100 kHz.

### 3. Sensibilité sur la mesure d'une fréquence du MTO

Nous avons voulu déterminer la sensibilité expérimentale du spectromètre sur la position en fréquence du centre de la raie. L'expérience en cellule d'absorption saturée du MTO n'est qu'une étape dans le projet qui vise à observer la non conservation de la parité. Nous n'avons pas réalisé d'étude approfondie de la reproductibilité des mesures et de l'effet des paramètres expérimentaux (puissance, pression, profondeur de modulation) sur la position du centre de la raie. Toutefois, à partir des quelques mesures que nous avons faites, nous



avons esquissé un bilan des incertitudes et tenté d'estimer l'impact des paramètres expérimentaux sur la position du centre de la raie de la composante hyperfine  $F=43/2 \rightarrow F'=43/2$  de la raie  $^RQ(20,0)$  du  $^{187}\text{MTO}$ .

a) Reproductibilité des mesures

Le spectre de la **Figure IV.5** a été ré-enregistré à trois jours d'intervalle dans des conditions expérimentales qui permettent de limiter au maximum les élargissements et décalages potentiels tout en gardant un bon rapport signal sur bruit (50 kHz de profondeur de modulation,  $\sim 2$   $\mu\text{bar}$  de pression, 500 points, moyenne sur 1 aller-retour, 100 ms par point par balayage, plage de 2 MHz). L'écart de la position du centre de la raie de ces deux mesures est égal à 0,2 kHz. Nous attribuons cet écart au contrôle de la pression de MTO dans la cellule.

b) Etude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la position du centre de la raie

Les collisions sont non seulement responsables d'un élargissement, mais elles provoquent également un déplacement de la fréquence centrale de la raie. Elles induisent un déplacement des niveaux d'énergie et donc du centre de la fréquence de la raie sondée. Le **Tableau IV-2** ci-dessous représente l'étude de la variation de la position du centre de la composante hyperfine  $F=43/2 \rightarrow F'=43/2$  de la raie  $^RQ(20,0)$  du  $^{187}\text{MTO}$ , réalisée en fonction de la pression mais également de la puissance et de la profondeur de modulation. La modulation en fréquence et la puissance n'ont pas d'effet théoriquement sur la position du centre de raie or nous avons pu constater expérimentalement le contraire. En effet, cette étude montre par exemple qu'entre une profondeur de modulation de 100 et 200 kHz, la variation de la position du centre de la raie, est seize fois plus importante qu'entre 50 et 100 kHz et atteint 3,3 kHz. Nous attribuons cet effet à la dissymétrie de la raie due à la structure hyperfine magnétique et à la présence de deux raies superposées, et éventuellement au couplage des différentes sources d'élargissement et de déplacement de la raie.

Pour conclure, nous estimons que nous contrôlons la pression au niveau de 0,01  $\mu\text{bar}$  et la puissance au niveau du  $\mu\text{W}$  si bien que, dans les conditions de 5 kHz de fréquence de modulation, de 50 kHz une profondeur de modulation, de  $\sim 40$   $\mu\text{W}$  de puissance totale et de 2  $\mu\text{bar}$  de pression, les variations de puissance et de pression affectent la position du centre de la raie à un niveau inférieur à 1 kHz.

Tableau IV-2 Mesure de la variation de la position du centre de la composante hyperfine  $F=43/2 \rightarrow F'=43/2$  de la raie  ${}^R Q(20,0)$  du  ${}^{187}\text{MTO}$  en fonction des paramètres expérimentaux : la puissance, la pression et la profondeur de modulation (pm).  $P_1$  et  $P_2$  sont respectivement les puissances des faisceaux pompe et sonde.

paramètres qui varient	variations entre deux mesures à	paramètres fixés	variation du centre de la raie
pression	2 et 3 $\mu\text{bar}$	pm= 100 kHz $P_1= 95 \mu\text{W}$ et $P_2= 12\mu\text{W}$	+0,1 kHz
	2 et 3 $\mu\text{bar}$	pm= 200 kHz $P_1= 95 \mu\text{W}$ et $P_2= 12\mu\text{W}$	+3,9 kHz
puissance	$P_1 = 30$ et $P_2 = 3,6 \mu\text{W}$ et $P_1= 10$ et $P_2= 80 \mu\text{W}$	pm= 50 kHz pression = 2 $\mu\text{bar}$	+0,3 kHz
profondeur de modulation	50 kHz et 100 kHz	pression= 2 $\mu\text{bar}$ $P_1= 95 \mu\text{W}$ et $P_2= 12\mu\text{W}$	+0,2 kHz
	100 kHz et 200 kHz		+3,3 kHz

### c) Bilan des incertitudes

Afin de déterminer l'incertitude totale sur la position du centre de la raie, nous avons dressé un bilan des incertitudes. La reproductibilité du laser  $\text{CO}_2$  ( $\sigma_{\text{laser}}$ ) asservi en phase sur une raie d'absorption saturée de la molécule  $\text{OsO}_4$  est de l'ordre de 100 Hz (voir paragraphe I.A.2). L'exactitude de la fréquence de la raie d'absorption  $R(67)$  de  $\text{OsO}_4$  ( $\sigma_{\text{OsO}_4}$ ) est égale à 40 Hz [Acef 1997], dans des conditions de pression et de puissance similaires aux nôtres. L'ajustement de la composante hyperfine  $F=43/2 \rightarrow F'=43/2$  de la raie  ${}^R Q(20,0)$  du  ${}^{187}\text{MTO}$ , par la dérivée seconde d'une Lorentzienne (voir **Figure IV.5**), donne une incertitude ( $\sigma_{RQ(20,0)}$ ) de  $\pm 291$  Hz sur la position du centre de raie (conditions expérimentales : fréquence de modulation de 5 kHz, profondeur de modulation de 50 kHz, pression de  $\sim 0,2 \mu\text{bar}$ , puissance pompe et sonde respective de 24  $\mu\text{W}$  et 3  $\mu\text{W}$ , 200 points, moyenne de 2 spectres (1 aller retour) enregistrés avec 100 ms par point par balayage, plage de 400 kHz). La reproductibilité expérimentale ( $\sigma_{\text{repro.}}$ ) est estimée à environ 1 kHz pour les spectres obtenus dans ces conditions expérimentales.

Le bilan des incertitudes permet donc d'évaluer l'incertitude totale ( $\sigma_{\text{tot}}$ ) sur la position du centre de la raie à  $\sim 1$  kHz :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sqrt{\sigma_{\text{OsO}_4}^2 + \sigma_{\text{laser}}^2 + \sigma_{\text{repro}}^2 + \sigma_{RQ(20,0)}^2} \approx 2 \text{ kHz} \quad \text{IV.1}$$

Nous en concluons que la fréquence de la composante hyperfine  $F=43/2 \rightarrow F'=43/2$  de la raie  ${}^R Q(20,0)$  du  ${}^{187}\text{MTO}$  est de 29 257 648,504(2) MHz soit 975,93010508(4)  $\text{cm}^{-1}$ .

## V. Spectroscopie du MTO en jet au LPL

Après avoir observé des raies du MTO en cellule, à 300 K autour de la bande à 10  $\mu\text{m}$  du laser  $\text{CO}_2$ , nous avons entamé des expériences de spectroscopie en absorption linéaire en jet. Comme pour l'expérience sur l'uréthane, nous avons utilisé l'hélium comme gaz porteur. Le dispositif de chauffage est décrit dans le chapitre 4.

Nous avons d'abord utilisé une buse et un écorceur de diamètres respectifs 50  $\mu\text{m}$  et 750  $\mu\text{m}$  cependant dans un premier temps nous n'avons pas observé de signal. Comme le signal d'absorption linéaire est proportionnel au flux de molécules, nous avons décidé d'augmenter progressivement le diamètre de la buse et de l'écorceur. Nous avons utilisé plusieurs buses de diamètre 50, 100, 200 et 300  $\mu\text{m}$  et écorceurs de diamètre 750  $\mu\text{m}$  et 2 mm. Le premier spectre en jet du MTO a été observé avec une buse et un écorceur de diamètres respectifs 200  $\mu\text{m}$  et 2 mm. A chaque étape nous avons caractérisé la quantité de MTO ainsi que certains paramètres du jet (vitesse, température translationnelle, fraction molaire de MTO) par la technique de temps de vol (voir chapitre 3).

Dans une première partie, nous présentons les expériences réalisées par temps de vol. Dans une seconde partie nous présentons les spectres d'absorption linéaire du MTO en jet. De plus, on montrera comment l'utilisation d'une cellule multi-passage placée sur le trajet du jet a permis d'améliorer le rapport signal sur bruit. Enfin, à partir des résultats de ces expériences, nous discutons les perspectives envisagées.

### A. Caractérisation par temps de vol

#### 1. Mise en évidence de la sublimation du MTO

Etant donné que le premier signal d'absorption linéaire a été obtenu avec une buse et un écorceur de diamètres respectifs 200  $\mu\text{m}$  et 2 mm, nous présentons plus particulièrement dans cette partie les résultats obtenus pour cette configuration géométrique.

La **Figure V.1** représente l'évolution de la vitesse en fonction de la température du réservoir lors d'une expérience de mise en jet du MTO ensemencé dans l'hélium. La procédure expérimentale de mise en jet du MTO est la même que celle employée pour l'uréthane et correspond à celle décrite dans le chapitre 4. Comme pour les expériences sur l'uréthane, le MTO (de masse molaire 249 g/mol) est une molécule plus lourde que l'hélium. En présence des molécules de MTO, la vitesse moyenne du jet diminue par rapport au jet d'hélium pur et d'autant plus que la quantité de MTO augmente.

Afin de ne pas risquer de dégrader le MTO, nous avons préféré limiter la température moyenne du réservoir entre 80°C et 90°C car nous soupçonnons que le MTO se fragmente à partir de 110°C (voir paragraphe I.B et Annexe 6). Nous pouvons observer sur la **Figure V.1** que le MTO se sublime bien dans la gamme de 20 à 80°C.

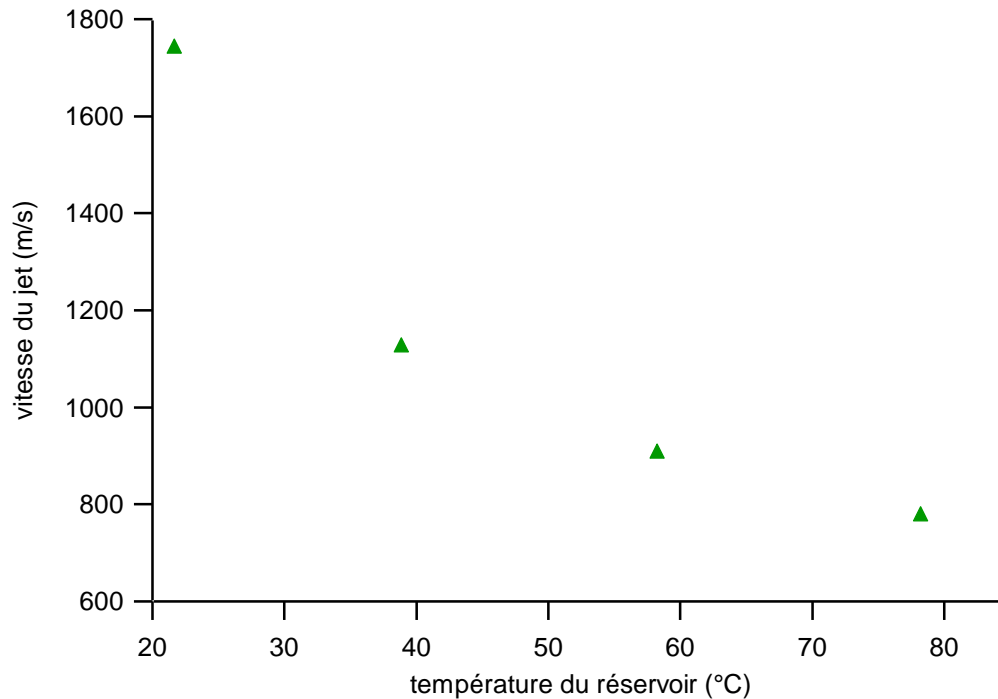


Figure V.1 Evolution de la vitesse du jet en fonction de la température du réservoir. Conditions expérimentales : buse et écorceur de diamètre respectif 200  $\mu\text{m}$  et 2 mm, distance buse-écorceur 7,5 mm, pression d'hélium 150 mbar, température de la buse 100°C. L'incertitude est plus petite que la taille des points.

## 2. Estimation de la quantité de MTO dans le jet

### a) Choix du coefficient de Poisson pour le MTO

Pour déterminer la fraction de MTO dans le jet, nous avons besoin de connaître la valeur du coefficient de Poisson. Le MTO possède 24 degrés de liberté dont 3 sont attribués à la translation, 3 à la rotation et 18 à la vibration. Si on suppose que tous les degrés de liberté du MTO sont activés, le coefficient de Poisson est  $\gamma_{\text{MTO}} = C_p/C_v = 22/21 = 1,05$ . Dans le cas d'une détente supersonique où tous les degrés de liberté de vibration seraient gelés, on obtiendrait un coefficient de Poisson  $\gamma_{\text{MTO}} = 8/6 = 1,33$ . Dans les conditions expérimentales utilisées (buse de diamètre 200  $\mu\text{m}$  et pression en amont de 150 mbar) et à partir du même raisonnement que pour l'uréthane (voir chapitre 4), nous estimons que 0 à 6 modes de vibration du MTO peuvent intervenir lors la détente supersonique. Le coefficient de Poisson du MTO est donc compris entre 1,33 et 1,11 ce qui est une hypothèse raisonnable. Par ailleurs nous n'avons trouvé aucune valeur de ce coefficient dans la littérature.

### b) Mesure de la pression partielle de MTO

Comme pour l'uréthane, on peut interpréter les fractions molaires en pression partielle, la définition de la pression partielle est présentée dans le chapitre 4. La **Figure V.2** représente la pression partielle de MTO calculée à partir de la mesure de la vitesse moyenne du jet, en fonction de la température moyenne du réservoir. Nous avons représenté la pression partielle du MTO pour des coefficients de Poisson de 1,33, 1,17 et 1,11 qui correspondent respectivement à aucun, 3 et 6 mode(s) de vibration refroidi(s) pendant la détente. Nous remarquons sur la **Figure V.2** que la valeur de la fraction molaire de MTO varie peu entre un

coefficient de Poisson de 1,11 et 1,33. Pour une pression d'hélium de 150 mbar, une température du réservoir de  $\sim 80^\circ\text{C}$  et une température de la buse de  $\sim 100^\circ\text{C}$ , la fraction molaire de MTO est de  $9,5 \pm 1,3\%$  et la pression partielle ( $pp_{\text{MTO}}$ ) de  $14,3 \pm 2$  mbar. Les incertitudes sur la fraction molaire et la pression partielle sont liées à celle du coefficient de Poisson compris entre 1,11 et 1,33.

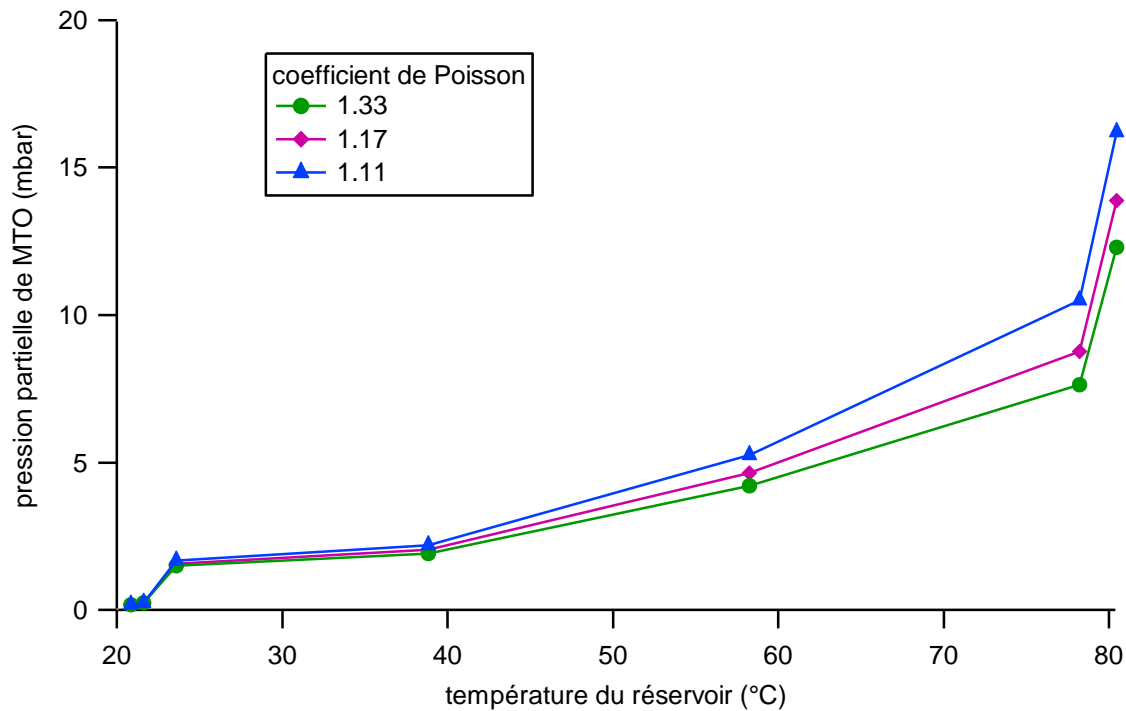


Figure V.2 Evolution de la pression partielle de MTO en fonction de la température du réservoir. Conditions expérimentales : buse et écorceur de diamètres respectifs  $200 \mu\text{m}$  et  $2 \text{ mm}$ , distance buse-écorceur  $7,5 \text{ mm}$ , pression d'hélium  $150 \text{ mbar}$  et température de la buse  $100^\circ\text{C}$ . Les barres d'erreur sont plus petites que la taille des points.

### 3. Etude de la pression partielle de MTO et de la température du jet en fonction de la pression d'hélium

A une température du réservoir donnée, la fraction molaire de MTO dans le jet peut être maximisée en faisant varier la pression d'hélium. La **Figure V.3** représente l'évolution de la pression partielle de MTO en fonction de la pression d'hélium pour une buse et un écorceur de diamètre respectif  $200 \mu\text{m}$  et  $2 \text{ mm}$ . Pour cette expérience, la pression partielle de MTO est maximum pour une pression d'hélium de  $150 \text{ mbar}$  à des températures du réservoir et de la buse respectives de  $80^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ . Nous avons également représenté la température translationnelle du jet sur la **Figure V.3**. L'optimum de pression partielle de MTO correspond à une température translationnelle du jet de  $32 \pm 4 \text{ K}$ .

Entre  $150$  et  $350 \text{ mbar}$ , nous observons que la pression partielle de MTO diminue et la température translationnelle du jet augmente. Nous attribuons cet effet à la limite de notre capacité de pompage qui se manifeste par une forte augmentation de la pression résiduelle de la chambre 1 lorsque  $p_{\text{He}}$  dépasse  $150 \text{ mbar}$ . Non seulement les collisions entre les particules du jet et celles du gaz résiduel détruisent le faisceau moléculaire, mais elles le chauffent également.

Nous avons réalisé la même expérience pour une buse de diamètre 100  $\mu\text{m}$ . La **Figure V.4** représente l'évolution de la température translationnelle et de la pression partielle en fonction de la pression d'hélium. Les températures respectives du réservoir et de la buse sont fixées à  $\sim 80^\circ\text{C}$  et  $\sim 100^\circ\text{C}$ . On observe là encore un optimum de pression partielle de MTO, atteint pour une pression d'hélium de 0,2 bar. La diminution de  $pp_{\text{MTO}}$  au-delà de 0,2 bar ne peut être due aux collisions avec le gaz résiduel, puisque la limite de capacité de pompage n'est pas atteinte dans la gamme de pressions utilisées. D'ailleurs, nous observons que la température translationnelle continue à diminuer. A l'optimum, les conditions sont :  $pp_{\text{MTO max}} = 10,6 \pm 0,9$  mbar et  $T_{\text{trans max}} = 10,3 \pm 0,9$  K.

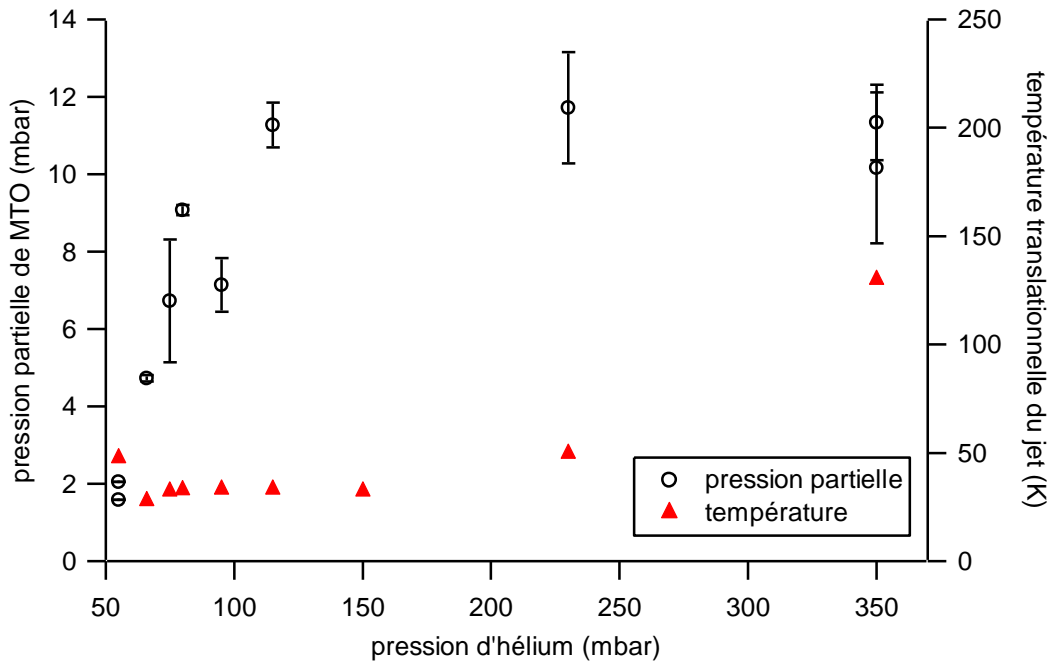


Figure V.3 Evolution de la pression partielle de MTO et de la température translationnelle en fonction de la pression d'hélium. Conditions expérimentales : buse et écorceur de diamètres respectifs 200  $\mu\text{m}$  et 2 mm, distance buse/écorceur 7,5 mm, température du réservoir  $\sim 80^\circ\text{C}$  et de la buse  $\sim 100^\circ\text{C}$ .

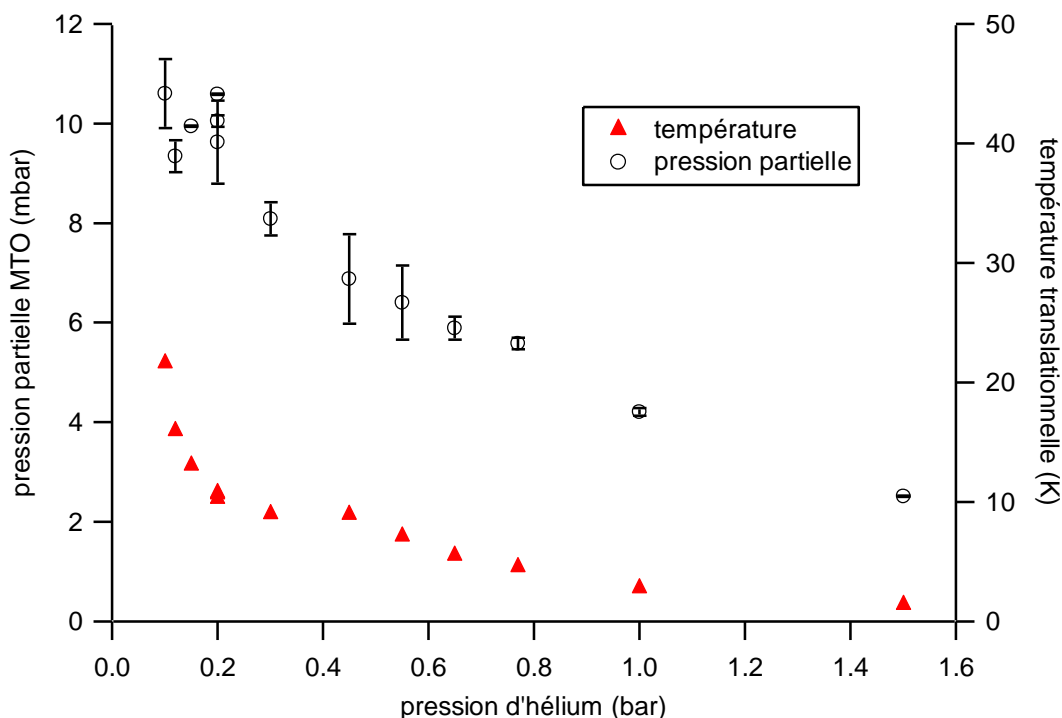


Figure V.4 Evolution de la pression partielle de MTO en fonction de la pression d'hélium. Conditions expérimentales : buse et écorceur de diamètre respectif 100  $\mu\text{m}$  et 750  $\mu\text{m}$ , distance buse/écorceur 9 mm, température du réservoir  $\sim 80^\circ\text{C}$  et de la buse  $\sim 100^\circ\text{C}$ .

#### 4. Caractéristiques du jet pour les différentes configurations géométriques de buse et d'écorceur

Pour chaque configuration géométrique de buse et d'écorceur, nous avons déterminé l'optimum en pression partielle de MTO en faisant varier la pression d'hélium. Le **Tableau III-1** représente les conditions expérimentales ainsi que les paramètres thermodynamiques du jet pour chaque optimum.

Nous pouvons remarquer que l'optimum en pression partielle de MTO ne varie pas beaucoup d'une configuration à l'autre et qu'il se situe autour de  $\sim 10$  mbar bien que le flux de molécules, qui est proportionnel à la surface de la buse, change. Par ailleurs, pour les buses de diamètres 50 et 100  $\mu\text{m}$ , la gamme de pression d'hélium utilisée ne limite pas la capacité de pompage, ce qui n'est pas le cas pour les buses de diamètre 200 et 300  $\mu\text{m}$ . Ceci explique que même si le paramètre  $P_0 \times d$  est plus élevé pour les buses de 200 et 300  $\mu\text{m}$  de diamètre que pour une buse de 100  $\mu\text{m}$ , la température translationnelle du jet l'est également à cause des collisions avec le gaz résiduel.

Pour conclure, le fait de varier le diamètre de la buse a pour conséquences de changer le flux de molécules, la température du jet et également les populations relatives des différents niveaux rovibrationnels. Ceci a un effet sur l'amplitude et la largeur du signal d'absorption linéaire.

Tableau V-1 Paramètres thermodynamiques du jet et conditions expérimentales pour atteindre l'optimum en pression partielle de MTO pour chaque configuration géométrique de buse et d'écorceur.

diamètre buse/écorceur	50 µm/750 µm	100 µm/750 µm	200 µm/2 mm	300 µm/2 mm
pression d'hélium (mbar)	1000	200	150	100
$P_0 \times d$ (bar.µm)	50	20	30	30
température du réservoir (°C)	80	80	80	80
température de la buse (°C)	100	100	100	100
vitesse du jet (m/s)	$1386 \pm 19$ <sup>1</sup>	$1007,1 \pm 0,4$ <sup>2</sup>	$823,5 \pm 1,4$ <sup>2</sup>	$865,7 \pm 0,9$ <sup>2</sup>
dispersion en vitesse (m/s)	non mesuré	$114,4 \pm 1,2$ <sup>2</sup>	$139,9 \pm 0,8$ <sup>2</sup>	$157,2 \pm 1,6$ <sup>2</sup>
masse molaire effective (g/mol) <sup>3</sup>	$8,2$ <sup>1</sup>	$13,0 \pm 1,1$ <sup>4</sup>	$27,3 \pm 3,2$ <sup>4</sup>	$24,1 \pm 2,4$ <sup>4</sup>
fraction molaire de MTO (%)	$1,7 \pm 0,4$ <sup>1</sup>	$5,3 \pm 0,5$ <sup>4</sup>	$9,5 \pm 1,3$ <sup>4</sup>	$8,2 \pm 1,0$ <sup>4</sup>
pression partielle de MTO (mbar)	$17,1 \pm 0,4$ <sup>1</sup>	$10,6 \pm 0,9$ <sup>4</sup>	$14,3 \pm 0,9$ <sup>4</sup>	$8,2 \pm 1,0$ <sup>4</sup>
température translationnelle (K)	non mesuré	$10,3 \pm 0,9$ <sup>4</sup>	$32,2 \pm 3,8$ <sup>4</sup>	$35,9 \pm 3,6$ <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Pour le diamètre de buse de 50 µm, la procédure d'ajustement n'a pas été réalisée et la vitesse a été obtenue en mesurant le centre du profil de temps de vol directement sur l'oscilloscope avec une incertitude correspondant au pas du pointeur ( $\pm 5$  µs).

<sup>2</sup> l'incertitude correspond à celle issue de l'ajustement.

<sup>3</sup>  $m_{\text{eff}} = x m_{\text{MTO}} + (1-x) m_{\text{He}}$ , où  $x$  est la fraction molaire de MTO dans le jet et  $m_{\text{MTO}}$  et  $m_{\text{He}}$  sont respectivement les masses molaires du MTO et l'hélium.

<sup>4</sup> l'incertitude correspond à celle du coefficient de Poisson compris entre 1,11 et 1,33, l'incertitude issue de l'ajustement est de l'ordre de  $\sim 0,01$ . Elle est considérée négligeable et n'est pas indiquée.

Il faut également noter que dans le cas de l'expérience avec une buse de 300 µm de diamètre, nous avons chauffé le réservoir jusqu'à 90°C. Pour une pression d'hélium de 100 mbar et une température de la buse de 100°C, la pression partielle de MTO obtenue est de  $18,7 \pm 5,4$  mbar et la température translationnelle  $46,6 \pm 12,5$  K.

## 5. Temps de consommation du MTO

Nous travaillons typiquement avec des bouteilles contenant 5g de MTO sous forme de poudre. La **Figure V.5** représente le temps de consommation du MTO en fonction du diamètre de la buse correspondant. Pour chaque buse utilisée, nous avons estimé le temps de consommation de 5 g de MTO. Ce temps est grossièrement proportionnel à l'inverse du carré du diamètre de la buse.



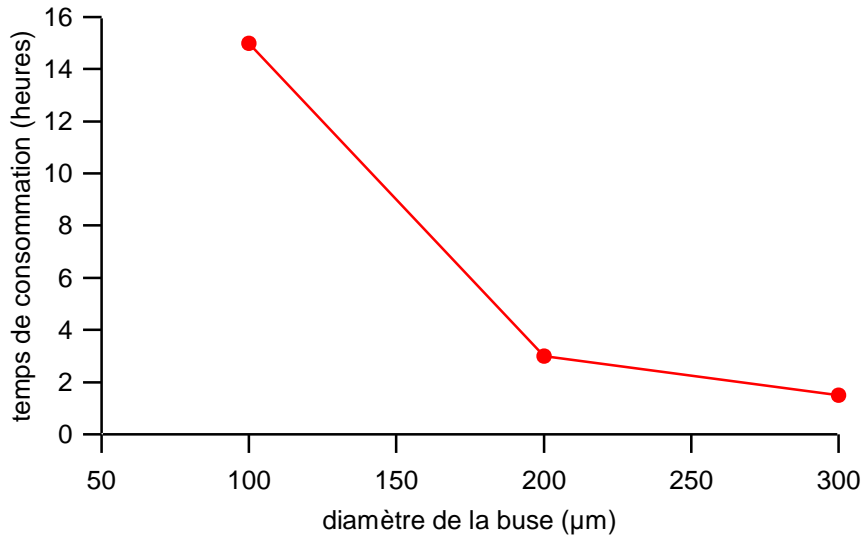


Figure V.5 Temps de consommation de 5g de MTO en fonction du diamètre de la buse.

## B. Spectroscopie d'absorption linéaire du MTO

Après avoir caractérisé la pression partielle de MTO optimale dans le jet, ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants, nous avons réalisé des expériences de spectroscopie en jet du MTO. Nous rappelons, qu'à partir du spectre IRTF, une première simulation du spectre barre du MTO a été réalisée (voir paragraphe VI). Nous avons donc accordé la fréquence du laser sur la raie  $R(20)$  pour être en coïncidence avec le spectre du MTO. Pour détecter des raies du MTO, nous avons utilisé la technique d'absorption linéaire présentée dans le chapitre 4 [Amy-Klein et al. 2000]. Cette technique présente l'avantage d'être simple à réaliser et d'être caractérisée par des raies larges (largeur à mi hauteur de  $\sim 20$  MHz) qui sont facilement détectables.

Dans cette partie, nous expliquons le choix que nous avons fait des paramètres expérimentaux pour détecter des raies en jet du MTO. Enfin, nous présentons les résultats de spectroscopie obtenus et les perspectives envisagées.

### 1. Principe de l'expérience

Le faisceau laser effectue deux passages à travers le jet afin d'augmenter d'un facteur deux la longueur d'absorption. Un miroir placé d'un côté de la chambre d'interaction permet de rétro-réfléchir le faisceau laser de manière à ce que les faisceaux aller et retour soient superposés (voir **Figure V.6**).

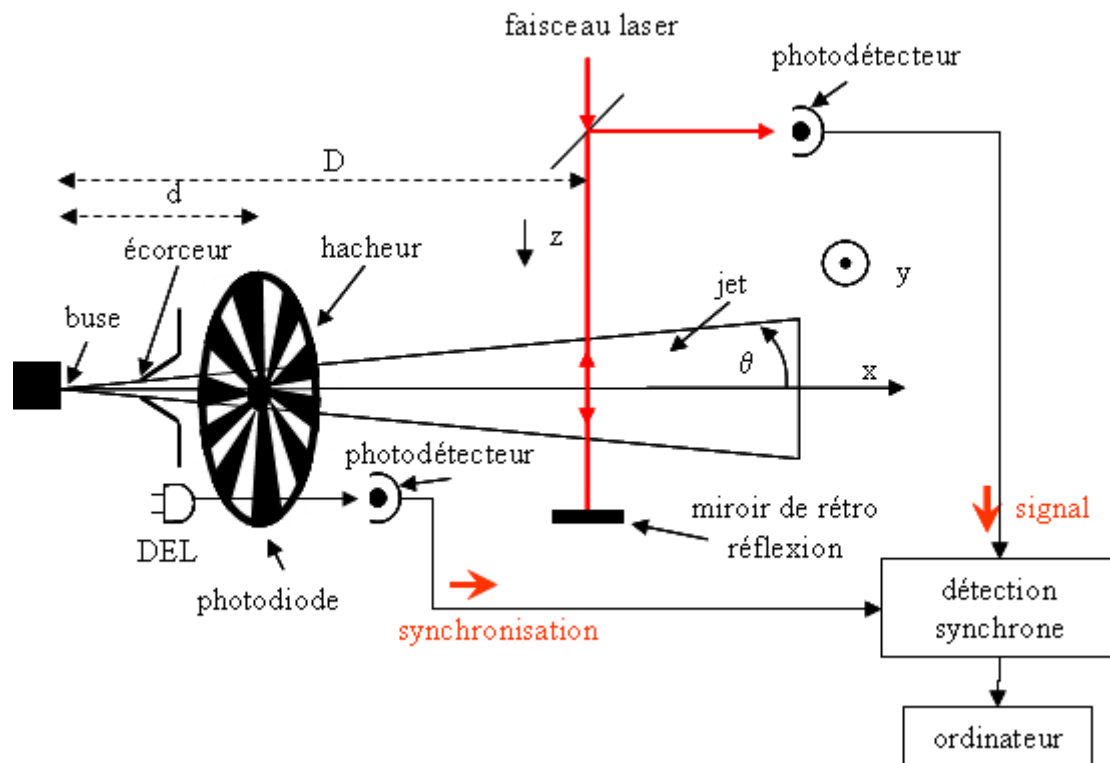


Figure V.6 Dispositif expérimental utilisé pour détecter le signal d'absorption linéaire en jet où  $D$  est la distance entre la buse et le faisceau laser,  $d$  est la distance entre la buse et le hacheur, et  $\theta$  est la divergence du jet. Le faisceau laser effectue un double passage à travers le jet.

Pour une buse et un écorceur de diamètres respectifs  $200 \mu\text{m}$  et  $2 \text{ mm}$  et pour une distance entre eux de  $7,5 \text{ mm}$ , la divergence  $\theta$  du jet est de  $133 \text{ mrad}$ . La distance entre la buse et le hacheur est  $d = 47,5 \text{ mm}$  et entre la buse et le laser  $D = 123 \text{ mm}$ . Le diamètre du jet au niveau du faisceau laser est donc d'environ  $32,9 \text{ mm}$ . Afin de collecter le signal d'un maximum de molécules, nous avons adapté la taille du faisceau laser au diamètre du jet grâce à un télescope placé avant la chambre d'interaction (chambre 1). Le rayon à  $1/e$  de l'amplitude du faisceau laser au niveau du jet est  $w = 17 \text{ mm}$ . D'après les expériences de temps de vol la vitesse moyenne du jet est de  $823,5 \text{ m/s}$  (voir **Tableau V-1**). La dispersion transverse du jet est donc de  $u \sim V\theta = 110 \text{ m/s}$ . Les élargissements Doppler et par temps de transit attendus sont respectivement de  $21,5 \text{ MHz}$  et  $22 \text{ kHz}$  (largeurs totales à  $1/e$ ) (voir chapitre 4).

Les lasers de référence et d'interrogation sont tous les deux placés à une longueur d'onde de  $10,25 \mu\text{m}$  qui correspond à la raie  $R(20)$  du  $\text{CO}_2$  car d'après les mesures réalisées au LADIR, c'est autour de cette raie d'émission laser du  $\text{CO}_2$  que l'on s'attend à avoir le plus de signal (voir **Figure III.4** du paragraphe III.b)). La fréquence du laser de référence est asservie sur la raie d'absorption saturée  $R(67)$  de la molécule d' $\text{OsO}_4$  (voir chapitre 3). Afin de balayer le laser d'interrogation en fréquence, il est asservi sur le laser de référence grâce à l'asservissement en phase (voir chapitre 3). Comme nous l'avons décrit pour l'expérience sur le MTO en cellule, nous avons utilisé deux MAO de fréquence  $40 \text{ MHz}$  et  $80 \text{ MHz}$  en double passage pour balayer la fréquence du laser de  $-280 \text{ MHz}$  à  $+280 \text{ MHz}$ , autour de la raie  $R(20)$  (voir paragraphe IV.A.2 de ce chapitre).

## 2. Premiers résultats expérimentaux obtenus

La **Figure V.7** représente le premier signal du MTO en jet enregistré au LPL par spectroscopie d'absorption linéaire autour de  $R(20)+160$  MHz. L'absorption est de l'ordre de  $1/100000$ . Nous avons également représenté le signal enregistré pour un jet d'hélium pur comme élément de comparaison.

Les conditions expérimentales d'acquisition du signal sont les suivantes : 550 points, une moyenne de 40 enregistrements (20 aller-retours) pour le spectre avec MTO et 30 (15 aller-retours) pour le spectre sans MTO. Ils sont tous les deux enregistrés avec 100 ms par point par balayage. Le temps total d'acquisition est donc de 37 min avec MTO et de 28 min (sans MTO). La puissance laser est de  $2 \mu\text{W}$  sur le photodétecteur. Comme pour l'expérience en cellule, elle est réglée de manière à ce que le bruit de détection soit juste au dessus de celui du photodétecteur (voir paragraphe I.B). Les conditions thermodynamiques sont les suivantes : la pression d'hélium est de 150 mbar, la température du réservoir de  $\sim 353$  K pour le spectre avec MTO et de 295 K pour celui sans MTO et la température de la buse de  $\sim 373$  K.

Bien que le rapport signal sur bruit soit de l'ordre de 1, nous pouvons observer sur le spectre la présence de une ou plusieurs structures dont les largeurs à mi-hauteur sont comprises entre 4 et 10 MHz (un signal d'absorption correspond à des ordonnées négatives). Ces structures correspondent aux raies d'absorption linéaire du MTO.

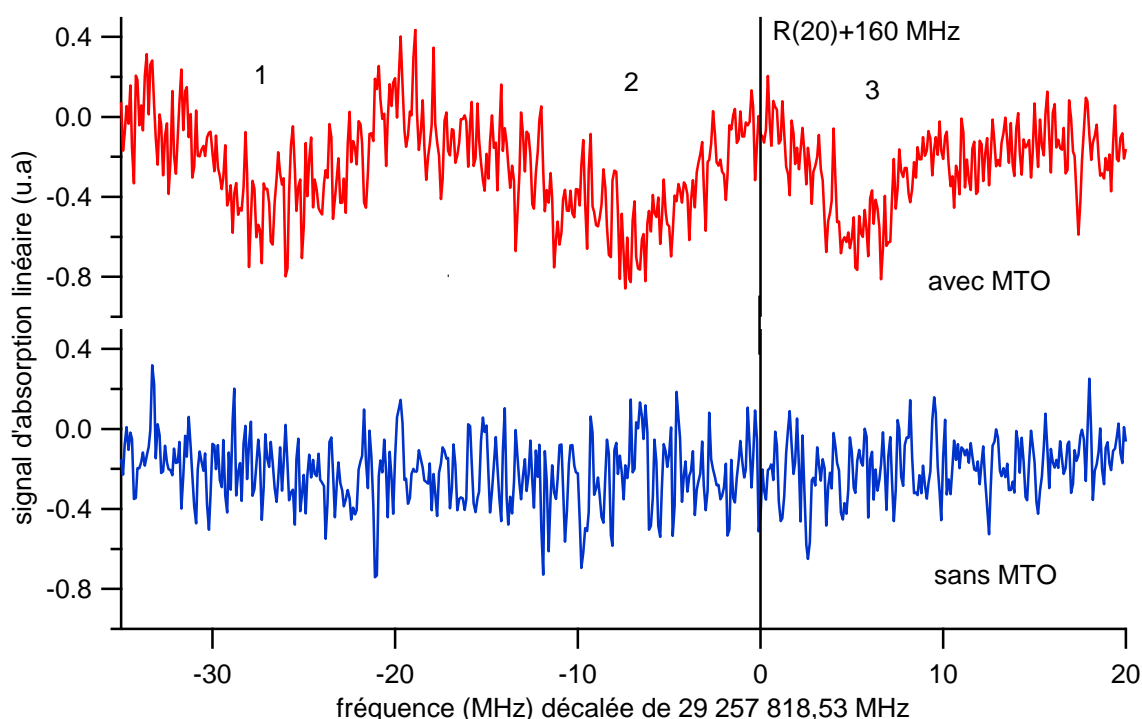


Figure V.7 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet supersonique autour de la raie  $R(20)+160$  MHz. Conditions expérimentales : buse et écorceur de diamètres respectifs  $200 \mu\text{m}$  et  $2 \text{ mm}$ , distance buse-écorceur  $7,5 \text{ mm}$ , puissance du faisceau  $4 \mu\text{W}$ , température du réservoir  $353 \text{ K}$  avec MTO et  $295 \text{ K}$  sans MTO, température de la buse  $373 \text{ K}$ , pression d'hélium  $150 \text{ mbar}$ , 550 points, moyenne de 40 spectres (20 aller-retours) avec MTO et de 30 spectres (15 allers-retours) sans MTO enregistrés avec  $100 \text{ ms/point/balayage}$ .

### 3. Profil attendu d'une raie d'absorption linéaire du MTO

Le profil de la raie d'absorption linéaire du MTO, dans ces conditions expérimentales décrites précédemment, est représenté sur la **Figure V.8**. Rappelons ici que, comme les différentes classes de vitesse transverse sont modulées en phase, le signal attendu est le produit d'une gaussienne (structure Doppler) et d'un cosinus (voir chapitre 4). On s'attend à ce que la demi-période du cosinus soit ici de 7,2 MHz, ce qui est nettement inférieure à l'élargissement Doppler et implique une forte modulation du profil de la raie.

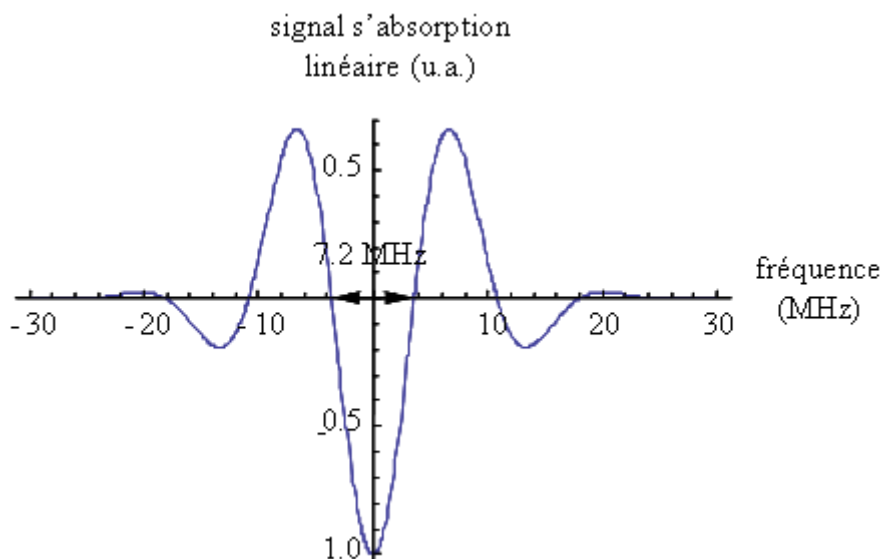


Figure V.8 Simulation du signal d'absorption linéaire du MTO attendu en modulation d'amplitude pour les conditions expérimentales décrites ci-dessus (voir chapitre IV partie II.A.2.d)).

Nous rappelons que la largeur de chacune des trois structures (trois minima noté 1, 2 et 3) observée sur la **Figure V.7** est environ trois fois plus faible que la largeur Doppler attendue. Du fait du rapport signal sur bruit insuffisant, ce signal n'est pas facile à interpréter, et il n'est pas évident d'y pointer de façon non ambiguë des centres de raies. Les structures peuvent par exemple être assimilées aux différents lobes d'un signal tel que celui représenté sur la **Figure V.8** provenant d'une raie unique. On peut également les interpréter comme les lobes centraux de trois raies différentes, séparées d'environ  $\sim 10$  MHz. C'est cette dernière interprétation qui nous paraît la plus probable, car la largeur de ces structures est proche de la largeur attendue pour le lobe central de l'ordre de 7,2 MHz, qui correspond à la demi-période du cosinus. Nous pensons donc pouvoir raisonnablement pointer trois raie notées 1, 2 et 3 sur la **Figure V.7**, centrées respectivement en 29 257 792,2(3) MHz, 29 257 810,2(3) MHz et 29 257 824,0(2) MHz et de largeur à mi hauteur respective 4,3(0,3) MHz, 6,2(0,3) MHz et 2,3(0,2) MHz. Nous avons réalisé un bilan des incertitudes, comme ce qui est présenté dans le paragraphe VI.A.1.c). Nous en avons déduit que l'incertitude, sur la position du centre des trois raies, est limitée par l'incertitude issue de l'ajustement qui dépend du rapport signal sur bruit. Il faut toutefois rester prudent et faire deux remarques : (i) le signal observé pourrait correspondre à l'enveloppe de plusieurs raies se chevauchant séparées de quelques MHz ; (ii) un éclatement hyperfin des différentes raies, non résolues par une telle expérience d'absorption linéaire est attendu.

Nous avons tenté d'augmenter le rapport signal sur bruit du spectre d'absorption linéaire, en variant certains des paramètres de l'expérience : la distance entre la buse et

l'écorceur de 3,5 à 25 mm et la pression d'hélium de 50 à 250 mbar. Nous n'avons toutefois pas réussi à changer notablement l'allure du spectre, en particulier le rapport signal sur bruit, avec de telles modifications.

#### 4. Expérience avec une buse de diamètre 300 $\mu\text{m}$

Afin d'augmenter le signal, nous avons réalisé la même expérience autour de  $R(20)+160$  MHz, mais avec une buse et un écorceur de diamètre respectif 300  $\mu\text{m}$  et 2 mm. La **Figure V.9** représente un spectre enregistré avec une buse de 300  $\mu\text{m}$  pour une température moyenne du réservoir de  $\sim 90^\circ\text{C}$ . Nous y observons une des raies enregistrées avec la buse de diamètre 200  $\mu\text{m}$  (raie notée 3 sur la **Figure V.7**). Le signal est environ deux fois plus élevé pour une buse de diamètre 300 que pour une buse de diamètre 200  $\mu\text{m}$ .

Lorsqu'on augmente le diamètre de la buse de 200  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ , à pression partielle de MTO fixe, on s'attend à ce que le flux moléculaire, augmente du rapport des surfaces des

buses, donc d'un facteur égal à  $\left(\frac{300}{200}\right)^2 = 2,25$ .

Il faut toutefois noter qu'en passant d'une buse de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre à 300  $\mu\text{m}$ , dans les conditions de température du réservoir de  $80^\circ\text{C}$  et à une pression de 100 mbar, la pression partielle diminue environ de moitié (de 13,1 mbar à 7,6 mbar voir **Tableau V-1**). Avec une buse de 300  $\mu\text{m}$ , il faut chauffer le réservoir jusqu'à  $\sim 90^\circ\text{C}$  pour retrouver une pression partielle de MTO de 15,1 mbar. On peut alors raisonnablement penser que dans ces conditions, le flux moléculaire sera multiplié par environ 2 par rapport à l'expérience présentée dans la section précédente.

Il faut cependant rappeler que le signal d'absorption linéaire est non seulement affecté par le flux moléculaire total, mais également par la température du jet qui affecte la population des différents niveaux d'énergie. Or pour une température du réservoir de  $90^\circ\text{C}$  et un diamètre de buse de 300  $\mu\text{m}$ , la température translationnelle du jet est de 38,2 K à comparer à 30 K pour une température du réservoir de  $80^\circ\text{C}$  et un diamètre de buse de 200  $\mu\text{m}$ . Cette variation de température étant modérée, il est probable que la population des transitions sondées soit peu modifiée en passant d'une expérience à l'autre.

Finalement nous attribuons l'augmentation du signal d'absorption d'un facteur deux entre les buses de diamètre 300  $\mu\text{m}$  et de diamètre 200  $\mu\text{m}$  essentiellement à l'augmentation du flux total de MTO.

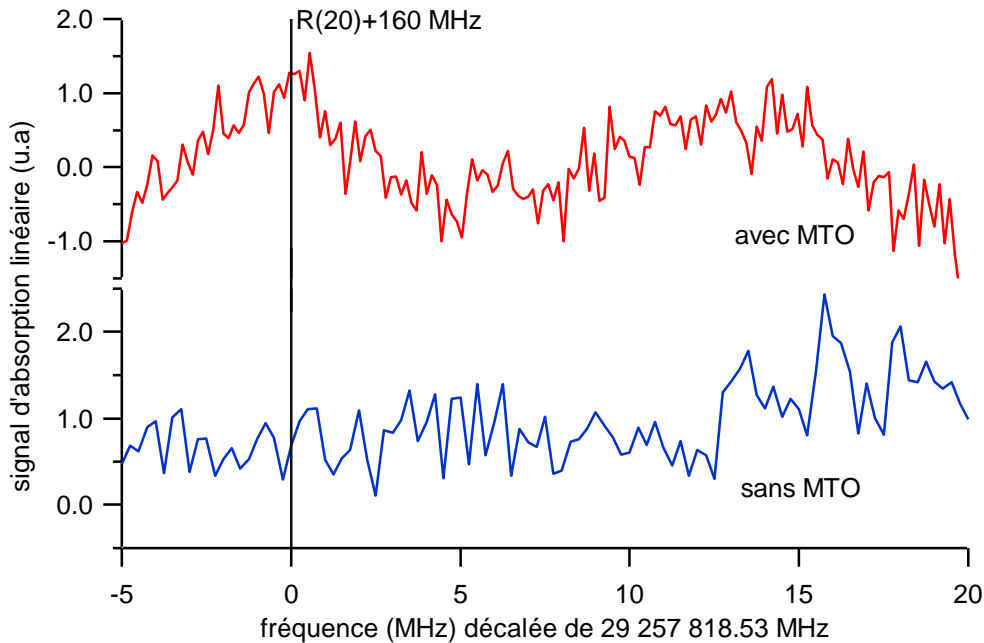


Figure V.9 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet supersonique autour de la raie  $R(20)+160$  MHz. Conditions expérimentales : buse et écorceur de diamètres respectifs 300  $\mu\text{m}$  et 2 mm, 167 points (avec MTO) et 100 points (sans MTO), moyenne de 40 spectres (20 aller-retours) enregistrés avec 100 ms/point/balayage, puissance du faisceau laser (en simple passage) 2  $\mu\text{W}$ , température du réservoir 363 K (avec MTO) et 295 K (sans MTO), température de la buse 373 K, pression d'hélium 100 mbar, distance buse-écorceur 7,5 mm.

## 5. Résultats obtenu en cellule multi-passages

### a) Description de la cellule multi-passages

Toujours dans le but d'augmenter le rapport signal sur bruit, nous avons construit une cellule multi-passages (CMP) de 9 passages permettant d'augmenter la longueur d'interaction des molécules avec le champ laser. Dans nos conditions expérimentales, le bruit de détection est proportionnel à la puissance laser. Le signal d'absorption linéaire augmente au mieux linéairement avec la puissance. Nous aurions pu travailler à plus haute puissance mais ceci n'aurait pas permis d'augmenter le rapport signal sur bruit. En revanche, l'utilisation d'une CMP permet d'obtenir un signal moléculaire plus important sans accroître le bruit et donc d'augmenter le rapport signal sur bruit.

La **Figure V.10** représente une photographie de la cellule hors de la chambre d'interaction. Les miroirs sont en or et le support est en acier inoxydable. La disposition de la cellule à l'intérieur de la chambre d'interaction est représentée sur la **Figure V.11**. Le jet traverse le faisceau laser perpendiculairement. Le faisceau laser est rétro-réfléchi grâce à un miroir placé à l'extérieur de la chambre de manière à ce qu'il croise le jet 18 fois et qu'il soit superposé au faisceau aller. La distance entre chaque position du faisceau est de 2 cm. Les positions du laser, dans la CMP, sont numérotées de 1 à 9. La position notée 4 correspond à celle du laser utilisée lors de l'expérience précédente en double passage où un unique faisceau laser était rétro-réfléchi (voir paragraphe V.B.2).

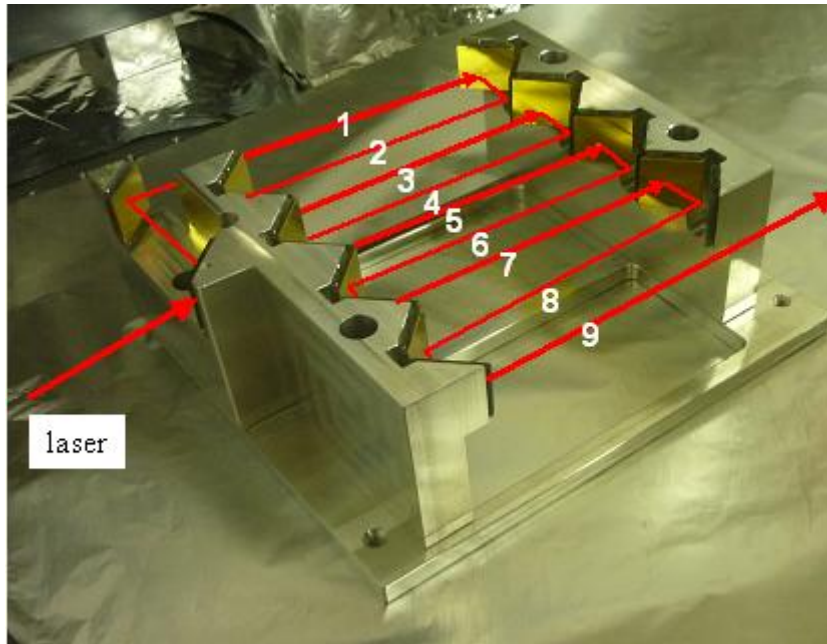


Figure V.10 Cellule multi-passages (9 passages) réalisée au LPL. Les positions du faisceau laser sont numérotées de 1 à 9.

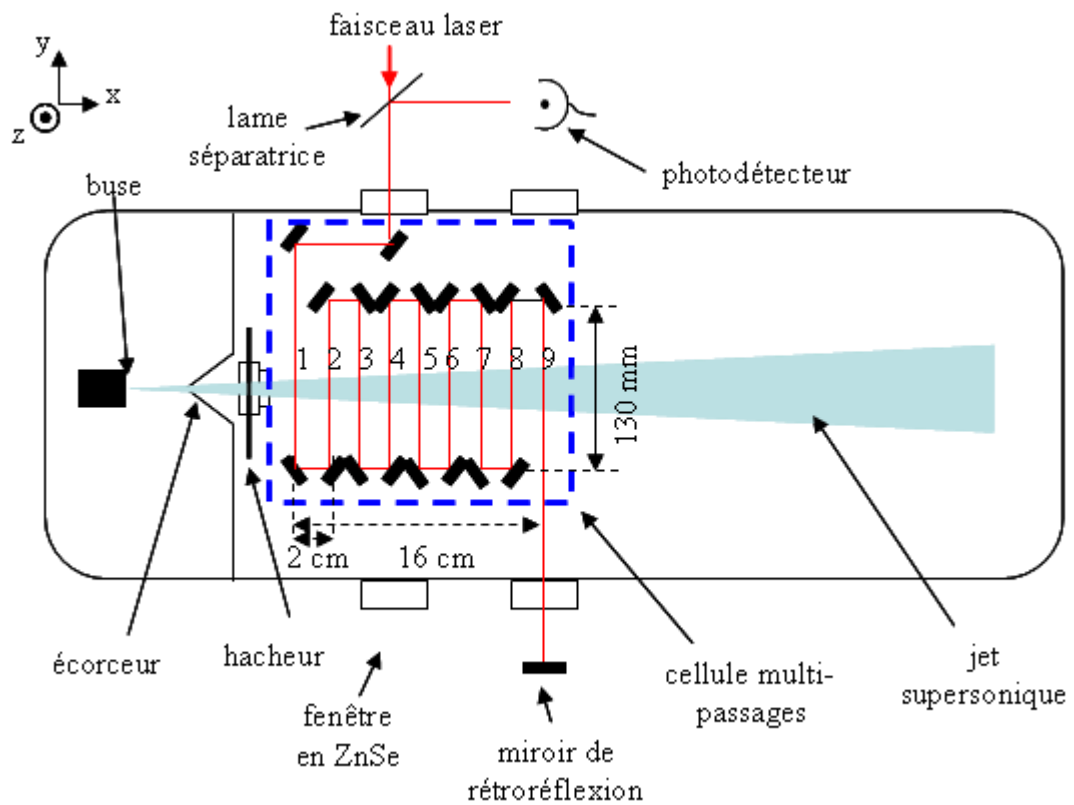


Figure V.11 Vue de la chambre d'interaction avec la cellule multi-passages. Les positions du faisceau laser sont numérotées de 1 à 9.

## b) Spectres obtenus en cellule multi-passages

La **Figure V.12** représente le spectre d'absorption linéaire du MTO en jet pour une buse de diamètre 200  $\mu\text{m}$  enregistré avec la CMP autour de la raie  $R(20)+160$  MHz. La région spectrale sondée correspond à la même que celle de la **Figure V.7**. Pour cette expérience, le faisceau laser effectue un aller-retour dans la CMP, soit 18 passages en tout. Les phases 1 et 2 correspondent aux deux phases de la détection synchrone déphasées entre elles de  $90^\circ$  (voir chapitre 4).

Nous avons voulu comparer le rapport signal sur bruit entre l'expérience en double passage et celle avec la CMP. Il faut d'abord noter que le temps d'acquisition du signal obtenu avec la CMP est deux fois moins élevé que celui en double passages (10 aller-retours avec la CMP contre 20 en double passage). Or le bruit dépend comme la racine carrée du temps d'acquisition. Pour comparer le bruit entre les deux expériences, il faut donc multiplier celui du signal obtenu en double passage par  $\sqrt{2}$ . Nous en déduisons qu'il est semblable pour les deux expériences. En ce qui concerne le signal, il est cinq fois plus élevé pour celui obtenu avec la CMP que celui en double passage. Nous en concluons que le gain sur le rapport signal sur bruit en utilisant la CMP est de 5. De plus, cette expérience permet d'extraire le signal en moins de temps (20 mn en CMP contre 40 mn en double passage) ce qui est techniquement moins contraignant.

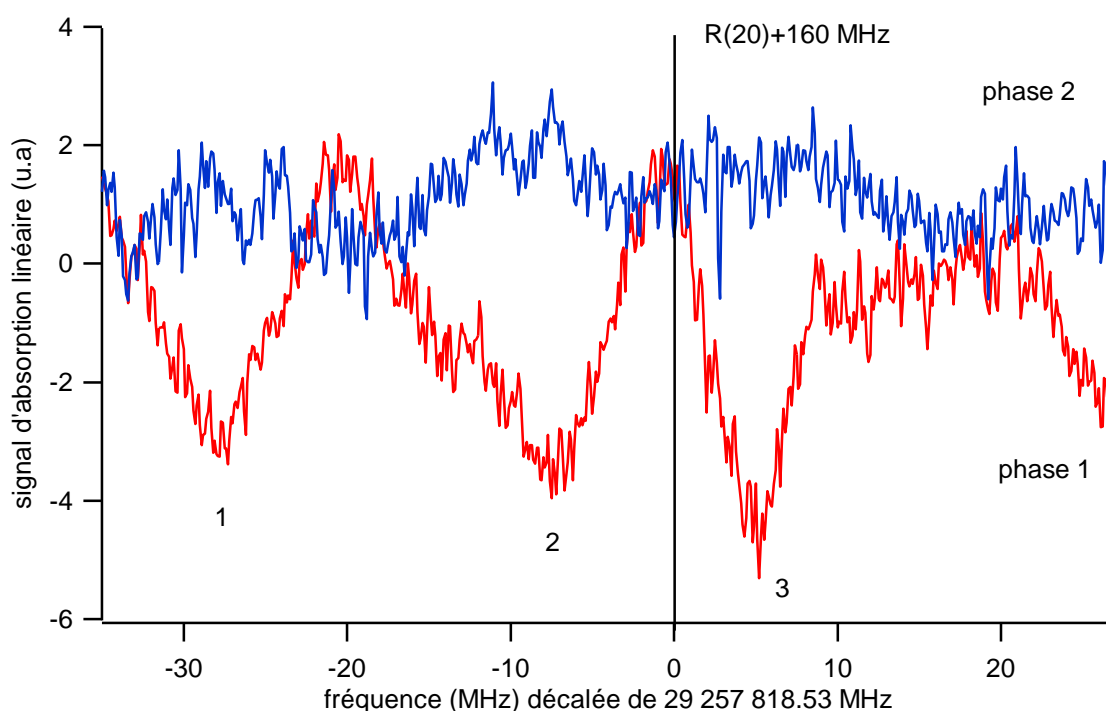


Figure V.12 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet avec la cellule multi-passages (18 passages) autour de la raie  $R(20)+160$  MHz. Conditions expérimentales : 620 points, moyenne de 20 spectres (10 aller-retours) enregistrés avec 100 ms/point/balayage, puissance du laser  $\sim 2$   $\mu\text{W}$  (après 18 passages), température du réservoir 353 K, température de la buse 373 K, pression d'hélium 150 mbar, diamètre respectif de la buse et de l'écorceur 200  $\mu\text{m}$  et 2 mm et distance buse-écorceur 7,5 mm. Les phases 1 et 2 correspondent aux deux phases de la détection synchrone déphasées entre elles de  $90^\circ$ .



Nous avons pu enregistrer le spectre d'absorption linéaire sur une plage de fréquence de  $\pm 284$  MHz autour de  $R(20)$  en utilisant les différentes configurations géométriques des MAO (voir IV.A.2). Les spectres correspondant à chaque région sont présentés en Annexe 8. La **Figure V.13** représente le spectre du MTO autour de  $R(20)$ -160 pour lequel le rapport signal sur bruit est le plus élevé.

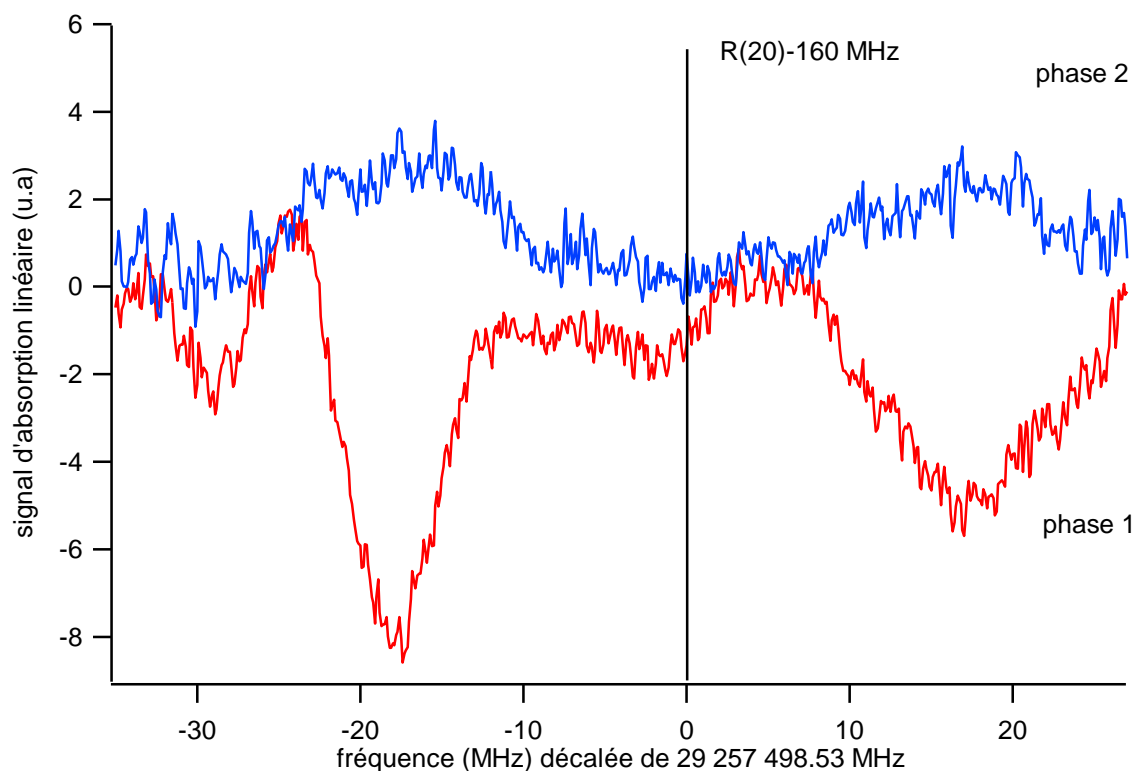


Figure V.13 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet avec la cellule multi-passages autour de la raie  $R(20)$ -160 MHz pour les mêmes conditions expérimentales que celui présenté sur la Figure V.12.

### c) Analyse des résultats

Il faut noter qu'entre l'expérience en double passage et celle avec la CMP, nous avons diminué le rayon à  $1/e$  du faisceau laser ( $w$ ) de 17 mm à 4 mm afin d'augmenter l'amplitude du signal. La **Figure V.14** représente l'évolution de l'amplitude du signal d'absorption linéaire (voir équation II.12 du chapitre 4) en fonction du rayon à  $1/e$  du laser ( $w$ ) dans nos conditions expérimentales. Nous observons deux tendances, l'amplitude est constante pour  $w$  compris entre 0 et 5 mm et elle décroît pour les valeurs de  $w$  supérieures à 5 mm.

Nous rappelons que l'amplitude du signal d'absorption linéaire dépend de la largeur homogène limitée par le temps de transit. En régime d'absorption linéaire et pour  $w > 5$  mm, plus  $w$  augmente, plus la largeur homogène diminue, moins le nombre de classes de vitesse interrogées est important et plus l'amplitude du signal décroît. Pour  $w < 5$  mm, cet effet est compensé par le fait qu'en réduisant trop  $w$ , la densité de molécules interrogées diminue et l'amplitude du signal d'absorption linéaire est constante. Afin de se placer dans la condition la plus favorable en terme de signal, nous avons donc ajusté le rayon à  $1/e$  du laser à 4 mm. Autour de cette valeur, l'amplitude du signal d'absorption linéaire ne dépend plus de  $w$ .

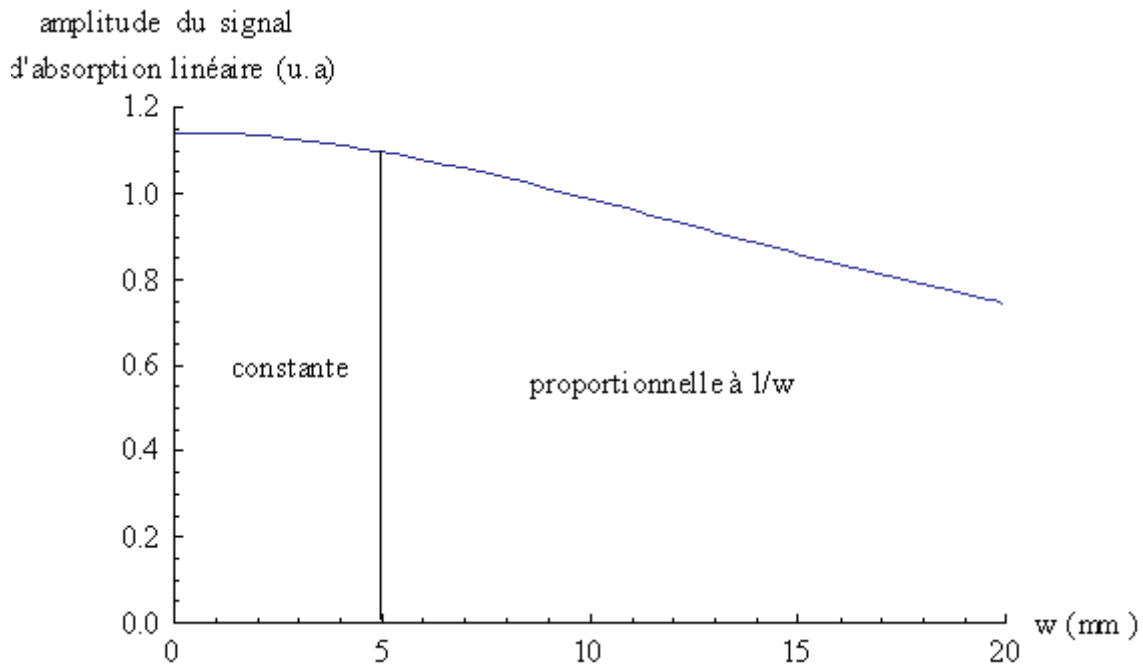


Figure V.14 Evolution de l'amplitude attendue du signal d'absorption linéaire en cellule multi-passages en fonction du rayon à 1/e du faisceau laser à partir de l'équation II.12 du chapitre 4.

Nous rappelons que l'amplitude du signal d'absorption linéaire, présenté au chapitre 4 (voir équation II.12), dépend de l'inverse de la taille du jet qui varie sur la longueur de la CMP (**Figure V.11**). De plus, il faut noter que d'une position à l'autre, les molécules sont déphasées de  $\phi_0 = \frac{2\pi(D-d)}{VT}$  où D est la distance entre la buse et le laser, d est la distance

entre le hacheur et la buse, V est la vitesse la plus probable des molécules dans le jet et T est la période de rotation du hacheur (voir chapitre 4). Nous avons montré dans le chapitre 4 qu'une variation de la phase induit celle de l'amplitude du signal d'absorption linéaire. Nous avons représenté sur la **Figure V.15** l'évolution théorique de l'amplitude du signal pour chaque position du laser dans la CMP en fonction de la distance par rapport au hacheur, choisi comme origine. De plus, nous avons voulu comparer les expériences en CMP et en double passage (voir paragraphe V.B.2). La position du laser correspond à la 4 pour l'expérience en double passage. Nous avons donc normalisé l'amplitude du signal à celle correspondant à cette position. A cause des effets de la phase et de la taille du jet, l'amplitude du signal diminue avec la distance. Nous remarquons également que plus le faisceau laser interagit près de la buse avec les molécules, plus l'amplitude du signal est élevée. Le signal détecté par le photodétecteur est égal à la somme des amplitudes correspondant à chaque interaction entre le laser et les molécules dans la-CMP. Il est représenté sur la **Figure V.17**. Nous en déduisons donc que l'utilisation de la CMP permet d'augmenter le signal d'un facteur 8,6 par rapport à celui enregistré en double passage.

Nous pouvons encore affiner cette étude. En effet, les miroirs de la CMP ont un coefficient de réflexion égal à 0,989635 à 10,24  $\mu\text{m}$  (donnée du fournisseur), ce qui implique que la puissance du laser varie sur la longueur de la CMP. Or le signal dépend linéairement de la puissance. Pour tenir compte de cet effet nous avons pondéré la contribution au signal d'absorption linéaire de chaque faisceau par sa puissance (voir équation II.12). En tenant compte de cet effet sur, nous estimons finalement que l'utilisation de la CMP permet d'augmenter le signal plutôt d'un facteur 10 par rapport à l'expérience en double passage.

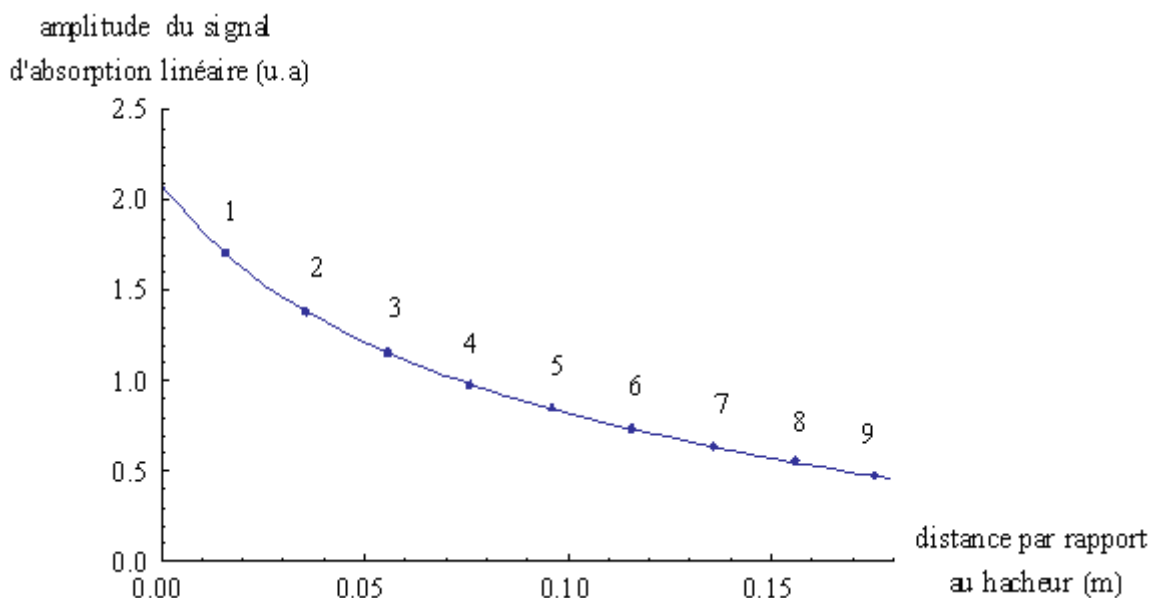


Figure V.15 Evolution de l'amplitude théorique du signal d'absorption linéaire (voir équation II.12 du chapitre 4) en fonction de la distance. Chaque position du laser dans la CMP est numérotée de 1 à 9. La position 0 correspond à celle du hacheur qui est pris comme origine.

Nous rappelons que pour l'expérience en CMP, le gain a été multiplié d'un facteur 5 par rapport à l'expérience en double passage. Cette valeur est moins élevée que celle attendue et plusieurs effets peuvent expliquer cette différence. Il faut spécifier que l'alignement du jet à travers les 9 passages du faisceau laser dans la cellule n'est pas optimum, ce qui implique qu'un certain nombre de molécules n'est pas interrogé. De plus, nous n'avons pas inclus, dans la simulation théorique de l'amplitude du signal, le fait que le faisceau laser diverge sur la longueur de la CMP.

#### d) Etude de la saturation d'une transition

Le but de cette étude est d'obtenir un ordre de grandeur de la puissance nécessaire pour saturer une transition du MTO, en vue des expériences d'absorption saturée. Pour cela, nous avons mesuré l'amplitude du signal d'absorption linéaire en fonction de la puissance du laser pour la raie notée 3 (voir **Figure V.7**). La **Figure V.16** représente l'évolution de l'amplitude du signal mesurée en fonction de la puissance du laser. La puissance représentée correspond à celle détectée par le photodétecteur multipliée par 18 car le laser interroge 18 fois les molécules dans la CMP. Pour la transition sondée, nous observons un début de saturation du signal d'absorption linéaire vers 380  $\mu\text{W}$ .

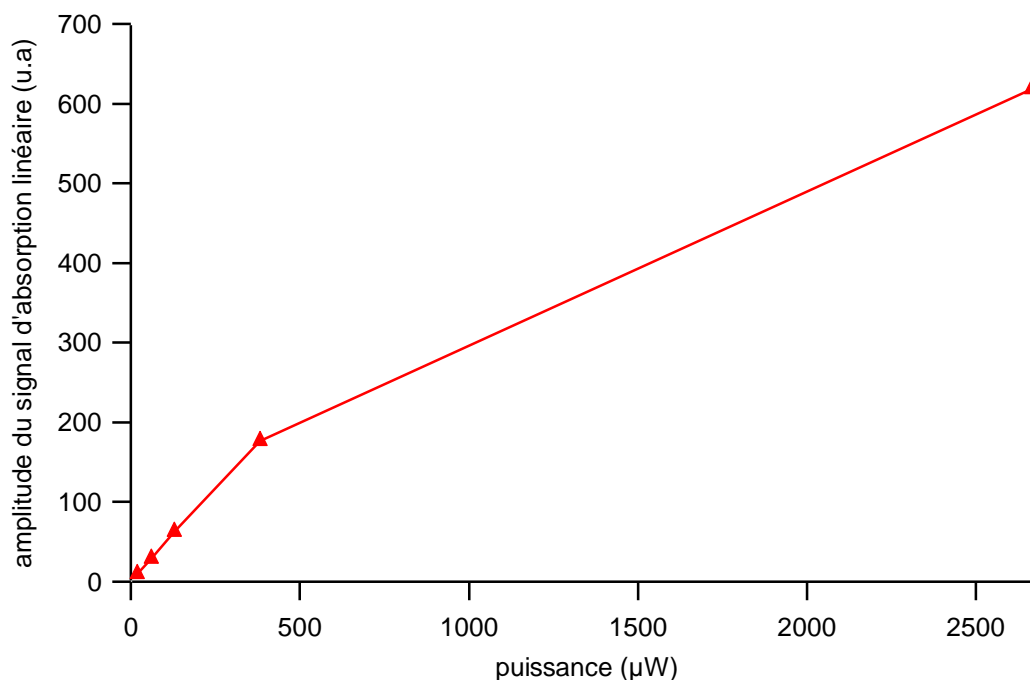


Figure V.16 Evolution de l'amplitude du signal d'absorption linéaire en fonction de la puissance laser dans la cellule multi-passages.

## 6. Conclusions et perspectives

La prochaine étape, à court terme, est d'enregistrer le spectre du MTO en jet en CMP avec un écorceur de diamètre 750 μm. La **Figure V.17** représente le signal théorique d'absorption linéaire pour un écorceur de diamètre 750 μm et 2 mm. Nous remarquons que pour l'écorceur de diamètre 750 μm, les ailes de raies sont moins modulées que pour celui de 2 mm. En effet, l'utilisation d'un écorceur de diamètre plus petit permettrait de réduire la divergence du jet, la dispersion en vitesse et donc d'obtenir une largeur Doppler moins élevée (~8 MHz). La demi période du cosinus (~7,2 MHz) serait donc du même ordre de grandeur que l'élargissement Doppler. Nous rappelons que nous n'avons pas pu déterminer avec certitude, si les structures observées (voir **Figure V.7**) correspondent à une ou plusieurs raies. L'utilisation d'un écorceur de diamètre plus petit permettrait donc de mieux résoudre les raies, éventuellement de mieux pointer leur fréquence centrale et donc de les attribuer.

Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit nous envisageons également d'utiliser une buse de diamètre plus petit (50 ou 100 μm). Bien que le flux sera réduit d'un facteur 4 à 16 (respectivement pour les buses de diamètre 100 μm et 50 μm), la température du jet qui affecte la population des niveaux vibrationnels sera moins élevée. En effet, nous rappelons que nous avons mesuré une température translationnelle de 5,3 K pour un diamètre de 100 μm par rapport à 30 K pour 200 μm (voir **Tableau V-1**). Nous nous attendons donc à ce que la densité de population des molécules change avec la température. Nous aurons donc la possibilité d'interroger des transitions à  $J$  faible qui seraient plus intenses malgré la diminution du flux moléculaire.

Enfin, la seconde étape sera d'enregistrer le spectre du MTO à plus haute résolution. Nous projetons pour cela d'utiliser la technique d'absorption saturée en CMP ou en cavité Fabry-Pérot. Nous avons déjà utilisé cette technique sur la molécule SF<sub>6</sub> (voir chapitre 4) et montré qu'elle permet d'obtenir une largeur de raie plus fine, de l'ordre de 22 kHz pour le MTO dans nos conditions expérimentales.

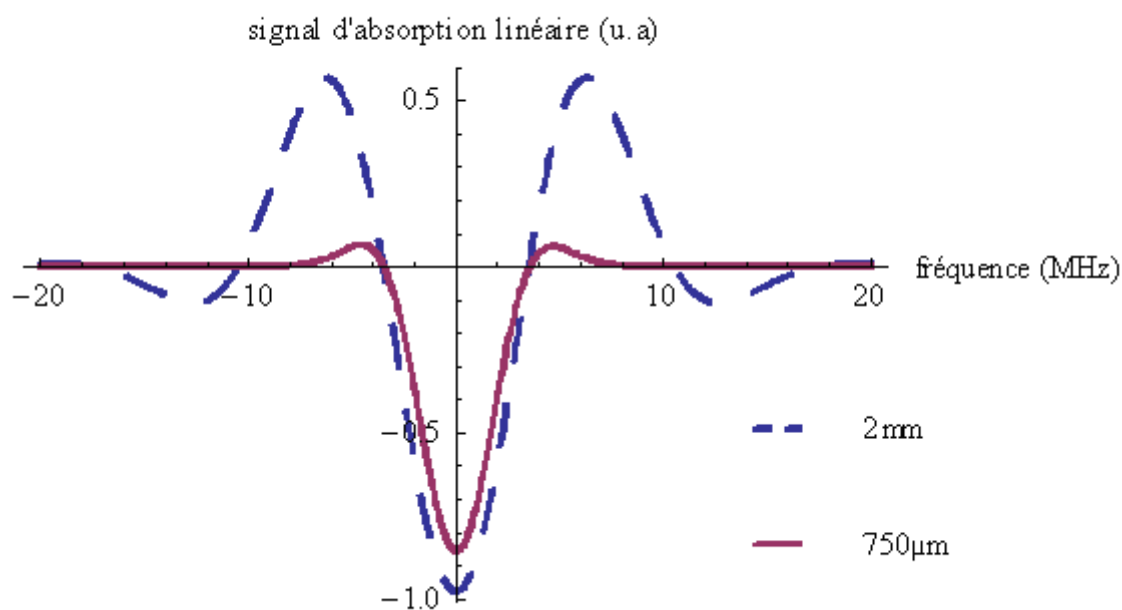


Figure V.17 Comparaison du spectre théorique d'absorption linéaire du MTO en jet avec la cellule multi-passages entre un écorceur de diamètre 2 mm et 750  $\mu\text{m}$ .

## VI. Analyse globale des données obtenues au PhLAM, au LADIR et au LPL

Nous avons vu, au début de ce chapitre, qu'une analyse préliminaire des données micro-ondes du PhLAM et infrarouges du LADIR avait permis d'obtenir une première détermination des paramètres de l'état de vibration  $v_{\text{as}}=1$  (voir paragraphe III.B.c)) ainsi que la température rotationnelle du jet du LADIR ( $10 \pm 3$  K). Les paramètres moléculaires obtenus à l'issue de cette analyse sont présentés dans le **Tableau III-1**. Après avoir enregistré des spectres en cellule et en jet du MTO au LPL, nous avons réalisé une deuxième analyse en combinant l'ensemble des données enregistrées et en améliorant l'analyse précédente par une nouvelle procédure que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

La démarche de cette nouvelle analyse a consisté, dans un premier temps, à attribuer progressivement de nouvelles raies. Pour l'analyse des données, nous avons utilisé les programmes développés par H. Pickett [Pickett 1991] qui se nomment SPFIT et SPCAT. Ils permettent respectivement d'ajuster les raies mesurées expérimentalement et de simuler le spectre barre de la molécule, en tenant compte notamment de sa symétrie, des constantes de distorsion centrifuge et de la structure hyperfine. A cette étape de l'analyse, la démarche a consisté à comparer, en plusieurs itérations successives, le spectre simulé et expérimental et à attribuer au fur et à mesure de plus en plus de raies.

Grâce à cette nouvelle analyse nous avons pu extraire les paramètres moléculaires de l'état fondamental de vibration  $v=0$ , de l'état excité  $v_{\text{as}}=1$  et obtenir le spectre simulé du MTO. Lors de cette étude, les données expérimentales du groupe du LADIR, du LPL et du PhLAM, obtenues à différentes longueurs d'onde et dans différentes conditions expérimentales avec notamment des résolutions expérimentales très différentes, ont été combinées. Dans ce chapitre nous décrivons les détails de chaque étape de cette analyse qui a permis de contraindre les paramètres moléculaires et d'obtenir un spectre barre simulé du MTO en incluant la structure hyperfine.

## A. Attribution des raies du spectre infrarouge du LADIR

La première étape de cette nouvelle analyse a consisté à identifier les raies  ${}^R R$ ,  ${}^R P$ ,  ${}^P P$ ,  ${}^P R$  dans le spectre infrarouge en jet obtenu au LADIR en pointant la position en fréquence des maxima en intensité. Ces raies sont représentées sur la **Figure III.3** et sont situées de part et d'autre de la partie centrale (de 973 à 975,5  $\text{cm}^{-1}$  et de 977 à 979  $\text{cm}^{-1}$ ). Elles sont isolées et résolues en  $J$  et  $K$  par rapport à celles de la partie centrale. Nous avons utilisé le programme SPFIT pour ajuster la position des raies expérimentales et déterminer les paramètres moléculaires du MTO. Puis, nous avons simulé le spectre théorique du MTO, à partir des paramètres moléculaires, grâce au programme SPCAT. Nous avons ensuite progressivement attribué de plus en plus de raies en comparant à chaque fois, le spectre simulé (calc.) et le spectre expérimental (obs.). Un premier critère de comparaison utilisé a été de reproduire la partie centrale du spectre IRTF. Nous avons également calculé la différence entre la position en fréquence des raies expérimentales et simulées (calc.-obs.) et déterminé l'écart type. Nous avons choisi comme second critère que l'écart-type de la différence (calc.-obs.) soit inférieur à l'incertitude expérimentale en fréquence de la position des raies.

La **Figure VI.4** représente certaines des transitions  ${}^R R(6,K)$  avec  $K=0$  à 6 de la bande  $\nu_{\text{as}}$  attribuées lors de cette analyse. Elles sont situées dans la partie haute fréquence du spectre IRTF par rapport à la partie centrale (de 977 à 979  $\text{cm}^{-1}$  sur la **Figure III.3**).

Lors de cette étude, nous avons finalement attribué 43 raies  ${}^R R$  et 25 raies  ${}^P P$  du  ${}^{187}\text{MTO}$  et 16  ${}^R R$  et 12  ${}^P P$  du  ${}^{185}\text{MTO}$ . Nous rappelons qu'à cause du rapport isotopique entre le  ${}^{185}\text{Re}$  et le  ${}^{187}\text{Re}$ , l'intensité des raies du  ${}^{185}\text{MTO}$  est plus faible que celle du  ${}^{187}\text{MTO}$ . Les paramètres moléculaires du  ${}^{185}\text{MTO}$  n'ont donc pas pu être déterminés par l'ajustement, à cause du rapport signal sur bruit trop faible. En revanche la simulation globale du spectre du  ${}^{187}\text{MTO}$  a été réalisée. L'ensemble des raies attribuées, qui ont été utilisées lors de cette analyse, ainsi que leur incertitude expérimentale correspondante, sont présentées dans les **Tableaux 10.3** de l'Annexe 10.

## B. Prise en compte de la structure hyperfine (SHF)

Dans la molécule MTO, l'atome de rhénium (de spin 5/2) possède une forte constante de couplage quadrupolaire  $eQq \approx 700$  MHz, qui est responsable d'un éclatement des transitions du spectre micro-onde et du spectre rovibrationnel. Cette structure hyperfine (SHF) n'est pas résolue dans le spectre IRTF en jet du LADIR mais il est important de l'inclure dans les simulations. En effet, elle permet d'évaluer l'impact de la structure hyperfine sur le spectre IRTF dont la résolution instrumentale est de  $\sim 100$  MHz. De plus, elle permet d'obtenir les raies simulées avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K$ ,  $l$ ,  $F$  correspondant. Ceci est une information importante pour l'expérience du LPL puisque notre spectromètre est capable de résoudre en partie la structure hyperfine. A ce stade de l'analyse, nous avons donc inclus la constante d'interaction quadrupolaire électrique  $eQq$  du rhénium ainsi que les termes d'interaction spin rotation  $C_{aa}$  et  $C_{bb}$  associés respectivement aux axes d'inertie A et B de la molécule.

## C. Attribution des raies obtenues au LPL

A ce stade de l'analyse, nous avons voulu inclure dans l'analyse les raies du spectre infrarouge obtenues par absorption saturée en cellule du MTO au LPL. Grâce à l'analyse réalisée à partir du spectre IRTF, nous avons déterminé que les raies  ${}^R Q(18,0)$ ,  ${}^R Q(19,0)$  et  ${}^R Q(20,0)$  étaient susceptibles d'être en coïncidence avec la région spectrale sondée autour de la raie  $R(20)$  du laser  $\text{CO}_2$ . Il faut noter qu'à cause de la structure hyperfine, les raies

correspondant à  $K=0$ , se présentent sous la forme de trois doublets. Pour cette analyse, nous avons adopté la même démarche que celle décrite dans le paragraphe VI.A et tenté d'attribuer les raies par triplet de doublet. Finalement, nous avons identifié la raie  ${}^R Q(20,0)$  et ses six composantes hyperfines les plus intenses. Nous avons essayé d'attribuer les raies  ${}^R Q(18,0)$ ,  ${}^R Q(19,0)$  mais sans succès à cause des critères décrits dans le paragraphe VI.A.

La **Figure VI.1** représente le spectre expérimental en cellule du MTO et les six composantes de la structure hyperfine les plus intenses de la raie  ${}^R Q(20,0)$  qui ont été attribuées. Elles correspondent aux transitions telles que  $\Delta F=0$  avec  $F=45/2, 43/2, 41/2, 39/2, 37/2$  et  $35/2$ . L'ensemble des raies et leurs incertitudes respectives sont répertoriées dans les **Tableaux 10.3** de l'Annexe 10.

Par ailleurs, nous observons sur la **Figure VI.1** que la densité de raie est très importante. Ceci nous indique que l'hamiltonien utilisé ne permet pas de décrire totalement les raies observées. Pour compléter l'hamiltonien, nous pourrions introduire la partie non diagonale de la constante de Coriolis. Le fait de tenir compte de cet effet provoque une redistribution des raies sur plusieurs centaines de MHz et cette redistribution est plus importante pour les transitions correspondant à  $K \neq 0$  que pour les transitions où  $K=0$ . Nous n'avons pas tenu compte de cet effet de second ordre de la constante de Coriolis dans l'analyse et c'est pour cette raison que nous n'avons tenté de n'attribuer que des raies correspondant à une transition avec  $K=0$  dans l'état fondamental. En effet leur attribution ne remet pas en cause l'analyse et la valeur des paramètres moléculaires obtenus.

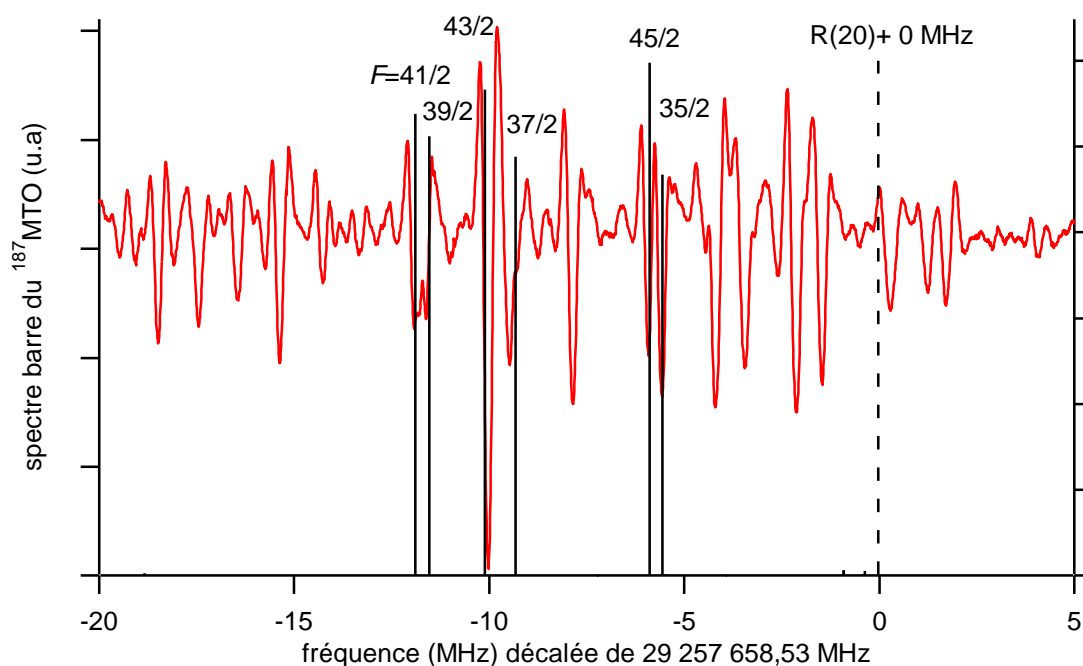


Figure VI.1 Spectre d'absorption saturée du  ${}^{187}\text{MTO}$  en cellule à 300 K enregistré au LPL, raie  $R(20)$  du laser  $\text{CO}_2$  et les six composantes hyperfines les plus intenses de la raie  ${}^R Q(20,0)$  du  ${}^{187}\text{MTO}$  attribuées. Elles correspondent à  $\Delta F=0$  et de la gauche vers la droite à  $F=41/2, 39/2, 43/2, 37/2, 45/2$  et  $35/2$ .

Nous avons ensuite inclus les raies du spectre d'absorption linéaire enregistrées en jet au LPL. Pour cela, nous avons simulé le spectre théorique à une température de 25 K et nous l'avons comparé au spectre expérimental. Nous avons proposé d'attribuer la raie notée 1 à la  ${}^R Q(19,0)$  et la raie notée 2 à la  ${}^P Q(12,1)$  qui sont en coïncidence avec la région spectrale

sondée (voir **Figure VI.2**) mais ces attributions ne sont pas certaines et demandent à être confirmées. Nous avons également tenté d'attribuer la raie notée 3 à la  $RQ(28,2)$  ou  $RQ(24,1)$  mais sans succès.

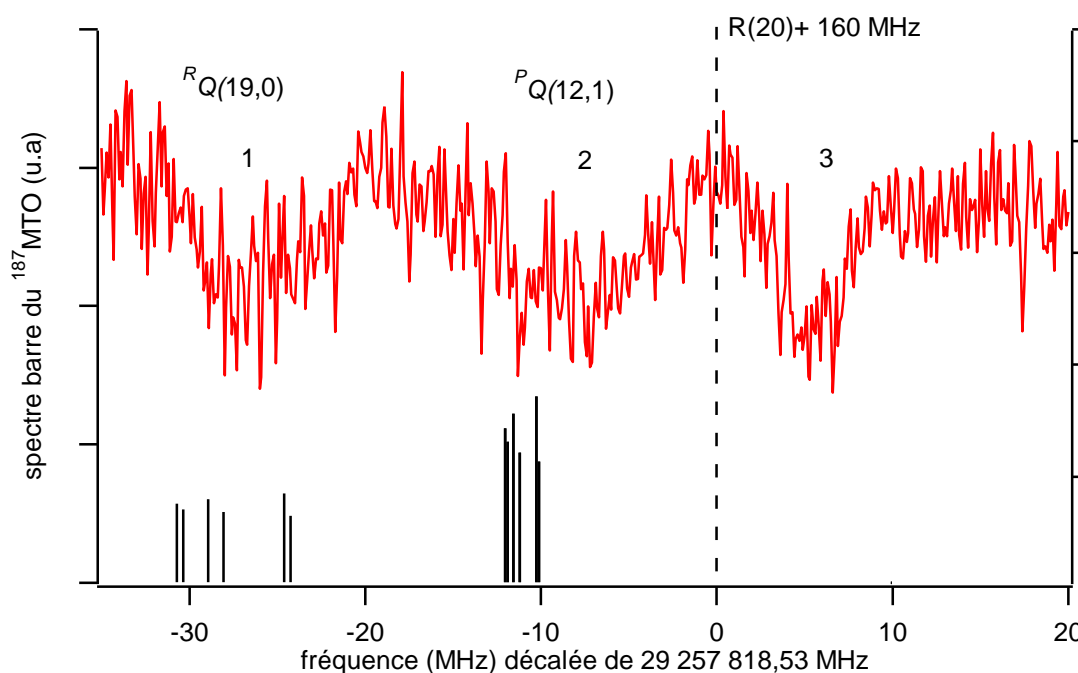


Figure VI.2 Spectre d'absorption linéaire du  $^{187}\text{MTO}$  en jet enregistré au LPL en double passage, spectre barre du  $^{187}\text{MTO}$  correspondant à une température rotationnelle de 15 K et raie  $R(20)$  du laser  $\text{CO}_2$  décalée de 160 MHz.

## D. Détermination des paramètres moléculaires

Une fois qu'un maximum de raies a été attribué à partir du spectre IRTF, MWTF et infrarouge du LPL nous avons voulu déterminer les paramètres moléculaires du  $\text{MTO}^{187}$  en utilisant le programme SPFIT. Toutes les raies utilisées, pour cet ajustement, sont présentées dans les **Tableaux 10.1** et **10.3** de l'Annexe 10. Nous avons inclus dans l'hamiltonien, les constantes moléculaires  $A$  et  $B$ , les termes d'interaction spin rotation  $C_{aa}$  et  $C_{bb}$ , la constante d'interaction quadrupolaire électrique  $eQq$  du rhénium, les constantes de distorsion centrifuges  $D_{JK}$  et  $D_J$  dans l'état fondamental et dans l'état excité  $v_{as}=1$ , la constante de Coriolis  $\zeta_I$  et la fréquence du mode normal de vibration  $\nu_0$ . Les coefficients de distorsions centrifuges et le terme d'interaction spin rotation  $C_{aa}$  ont été contraints à la même valeur dans l'état fondamental et dans l'état excité :  $D_{JK0} = D_{JK1}$ ,  $D_{J0} = D_{J1}$  et  $C_{aa0} = C_{aa1}$ . Ceci s'explique par le fait que le nombre de raies attribuées n'est pas assez suffisant pour pouvoir déterminer chacun des paramètres avec une grande précision.

Si on ne tient pas compte des paramètres de la structure hyperfine, nous pouvons remarquer, à partir de l'équation III.4 du chapitre 5, que pour les paramètres  $\nu_0$ ,  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $\zeta_I$  qui sont à déterminer, seulement cinq combinaisons de ces paramètres peuvent être ajustées :  $\nu_0 + (A_1 - B_1 - 2A_1\zeta_1)$ ,  $(B_1 - B_0)$ ,  $(B_1 + B_0)$ ,  $(A_1 - B_1 - A_1\zeta_1)$  et  $[(A_1 - A_0) - (B_1 - B_0)]$ . Nous avons donc réalisé deux ajustements des paramètres moléculaires effectifs, en fixant pour chacun, un des paramètres moléculaires. Dans un premier temps, nous



avons fixé le paramètre  $A_0$  à la valeur donnée dans le paragraphe III.B.2.c) de ce chapitre. L'analyse correspondante est notée **1** dans le **Tableau III-1**. A partir des résultats obtenus, nous avons remarqué que la valeur du paramètre de Coriolis  $\zeta_I = -0,0011(4)$  est très inférieure à 1. Pour l'analyse notée **2**, nous avons donc fixé le paramètre de Coriolis à zéro car il est négligeable. En réalité, ces deux ajustements sont équivalents.

Tableau VI-1 Paramètres moléculaires de l'état fondamental et de l'état excité du  $^{187}\text{MTO}$  issus de l'ajustement.

analyses	<b>1</b>	<b>2</b>
$A_0$ (MHz)	3849,81 <sup>b</sup>	3854,01(1,27)
$B_0$ (MHz)	3466,96481(39)	3466,96481(39)
$D_{J0}$ (kHz)	0,705(50) <sup>a</sup>	0,705(50) <sup>a</sup>
$D_{JK0}$ (kHz)	2,208(118) <sup>a</sup>	2,208(118) <sup>a</sup>
$eQq_0$ (MHz)	716,54005(192)	716,54005(192)
$C_{aa0}$ (kHz)	-52,22(37) <sup>a</sup>	-52,22(37) <sup>a</sup>
$C_{bb0}$ (kHz)	-51,464(92)	-51,464(92)
$\nu_0$ (cm <sup>-1</sup> )	975,9665(3)	975,9667(3)
$A_1$ (MHz)	3847,14(34)	3851,35(1,12)
$B_1$ (MHz)	3463,4362(224)	3463,4362(224)
$\zeta_1$	-0,0011(4)	0.0 <sup>b</sup>
$D_{J1}$ (kHz)	0,705(50) <sup>a</sup>	0,705(50) <sup>a</sup>
$D_{JK1}$ (kHz)	2,208(118) <sup>a</sup>	2,208(118) <sup>a</sup>
$eQq_1$ (MHz)	694,779(44)	694,779(44)
$C_{aa1}$ (kHz)	-52,22(37) <sup>a</sup>	-52,22(37) <sup>a</sup>
$C_{bb1}$ (kHz)	-53,005(149)	-53,005(149)

(a) Valeurs ajustées mais contraintes à la même valeur dans l'état excité et fondamental

(b) Valeurs fixées

## E. Discussion sur les résultats obtenus

Nous avons simulé le spectre du  $^{187}\text{MTO}$  à partir des paramètres moléculaires de la colonne **2** du **Tableau III-1** en tenant compte de la structure hyperfine. Les spectres barre représentés sur les **Figure VI.1**, **Figure VI.2** et **Figure VI.4** sont issus de cette analyse. Nous allons à présent comparer les spectres expérimentaux et le spectre simulé.

### 1. Analyse du spectre IRTF

La **Figure VI.3** représente la zone centrale de la bande  $\nu_{\text{as}}$  du  $^{187}\text{MTO}$  qui correspond aux transitions des branches  $^RQ$  et  $^PQ$  et de haut en bas : le spectre expérimental IRTF en jet

enregistré au LADIR, le spectre simulé qui ne tient pas compte de la SHF et le spectre simulé qui tient compte de la SHF. Les spectres calculés ont été convolués par la fonction d'apodisation Boxcar afin de tenir compte de l'effet de la différence de marche finie du bras de l'interféromètre IRTF (voir Annexe 4). Cette fonction correspond à un sinus cardinal.

La **Figure VI.3** illustre le bon accord entre le spectre expérimental et les spectres issus des deux simulations (avec et sans SHF). Le fait d'inclure la structure hyperfine ne change pratiquement pas la position des maxima des raies  $Q$ . Les petites oscillations du spectre sans SHF sont dues à la fonction d'apodisation. Le fait d'inclure la structure hyperfine pour le spectre avec SHF, provoque un éclatement des raies sur 100 MHz. Le fait de convoluer le spectre simulé avec SHF, avec la fonction d'apodisation, a pour effet de moyenner à zéro les oscillations. C'est pour cela que le spectre simulé avec SHF est plus lisse que celui calculé sans SHF.

Par ailleurs, il faut noter que les oscillations du spectre mesuré sont, quant à elles, dues au bruit de détection qu'il ne faut pas confondre avec l'effet de la fonction d'apodisation.

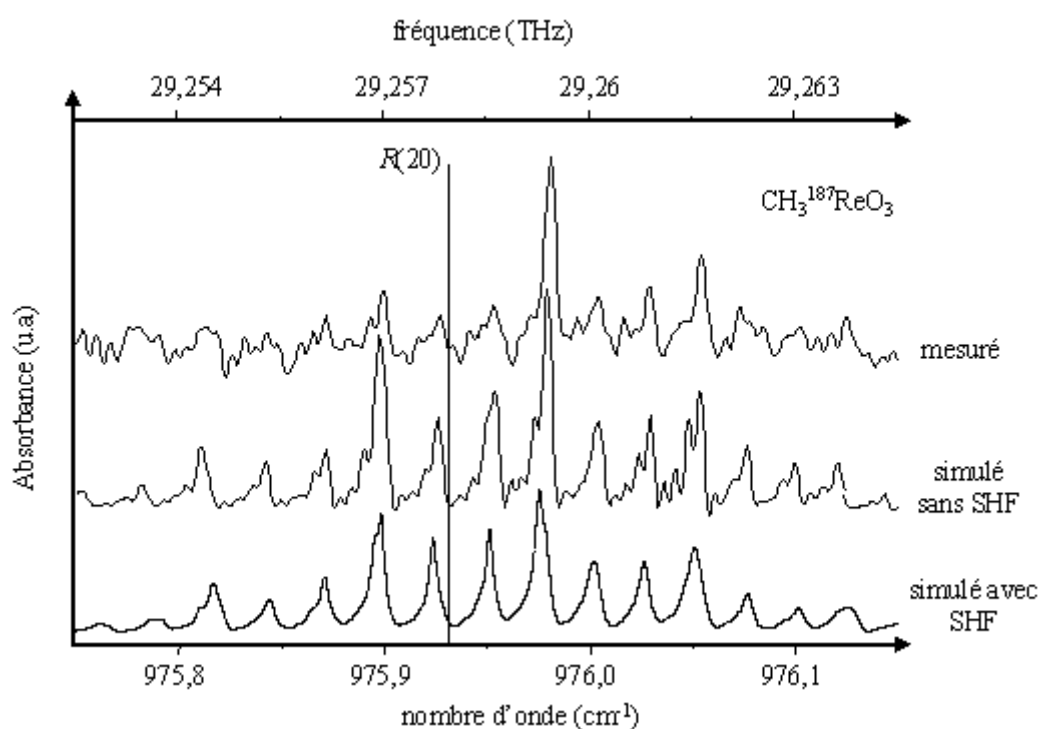


Figure VI.3 Spectre IRTF expérimental en jet de la partie centrale de la bande  $\nu_{as}$  du  $^{187}\text{MTO}$  (mesuré), et spectres issus des deux simulations qui tiennent compte (simulé avec SHF) ou ne tiennent pas compte (simulé sans SHF) de la structure hyperfine.

La **Figure VI.4** représente les raies  ${}^R R(6,K)$  avec  $K=0$  à 6 attribuées du spectre IRTF en jet et le spectre barre simulé à partir des paramètres de la colonne 2 du **Tableau III-1** en tenant compte de la structure hyperfine. Nous observons que l'effet de la structure hyperfine redistribue les raies sur  $\sim 100$  MHz ( $\sim 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) pour les valeurs de  $J$  faibles. L'ampleur de cette redistribution diminue lorsque  $J$  augmente et  $K$  diminue. Les raies  ${}^R R(7,K)$  représentées sont issues de la simulation mais n'ont pas été attribuées.

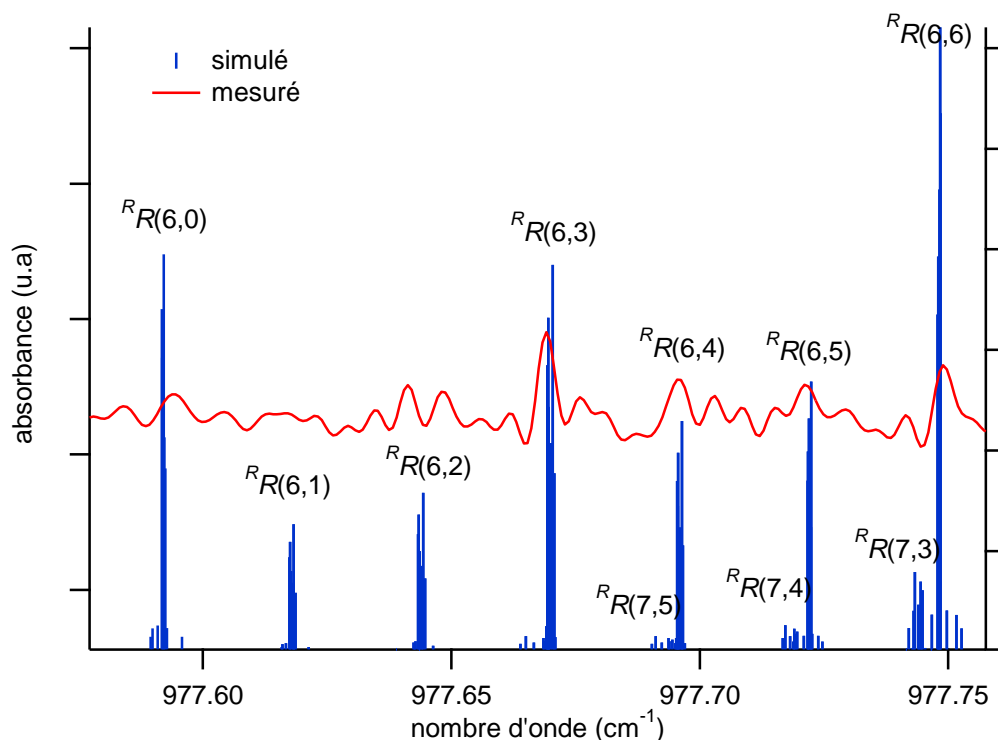


Figure VI.4 Spectre IRTF en jet mesuré du  $^{187}\text{MTO}$  et spectre simulé à partir des paramètres de la colonne 2 du Tableau III-1 en tenant compte de la SHF. Dans cette gamme spectrale, seules les transitions  $^R R(6,K)$  avec  $K=0$  à 6 de la bande  $\nu_{\text{as}}$  ont été attribuées.

## 2. Analyse du spectre infrarouge du LPL

Les **Tableaux 10.1** et **10.3** de l'Annexe 10 présentent l'ensemble des raies du  $^{187}\text{MTO}$  attribuées lors de cette analyse et leurs incertitudes respectives. Ces tableaux comprennent les 28 raies rotationnelles de l'état vibrationnel fondamental  $\nu=0$  observées (PhLAM), les 68 raies du spectre IRTF en jet (LADIR), les six composantes hyperfines du spectre en cellule à 300 K et les deux raies du spectre en jet (LPL), de l'état excité  $\nu_{\text{as}}=1$ . Nous présentons ici le résultat obtenu du spectre simulé et le comparons avec les spectres expérimentaux en jet et en cellule du LPL.

Nous rappelons que seules les six composantes les plus intenses de la raie  $^R Q(20,0)$  ont pu être attribuées dans le spectre d'absorption saturée en cellule. Nous pourrions améliorer cette analyse en attribuant plus de raies cependant la densité est trop importante, ce qui rend l'interprétation du spectre difficile. De plus, il faut noter la présence des raies du  $^{185}\text{MTO}$  dans cette région spectrale à 300 K. L'attribution des raies du  $^{187}\text{MTO}$  est donc incertaine. Enfin, il faut noter que l'hamiltonien utilisé n'est pas assez complet pour décrire suffisamment les raies observées. Pour l'améliorer, nous pourrions tenir compte des termes non diagonaux de l'effet de Coriolis. Cet effet induit un terme de dégénérescence du nombre quantique  $l$  appelé dédoublement- $l$  rotationnel, ce qui provoque une redistribution des raies sur  $\sim 100$  MHz. Dans le cas du spectre d'absorption linéaire, il faudrait également tenir compte de cet effet si l'on veut attribuer la raie notée 3 (voir **Figure VI.2**).

## 3. Incertitudes sur les raies attribuées

Nous présentons maintenant la valeur des incertitudes en fréquence des raies attribuées qui est donnée dans les **Tableaux 10.1**, **10.2** et **10.3** de l'Annexe 10.

L'incertitude des fréquences des raies micro-ondes est de 1 kHz, elle correspond à la sensibilité expérimentale du spectromètre MWTF du PhLAM (voir Annexe 3). Pour les spectres IRTF et en absorption linéaire en jet, nous avons montré que la SHF n'a pas été résolue. Nous avons donc considéré la fréquence de chaque composante hyperfine égale à la fréquence centrale de la raie mesurée correspondante. L'incertitude en fréquence des raies attribuées du spectre IRTF en jet, est donnée par la résolution du spectromètre, égale à  $0,0034 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 100 \text{ MHz}$ ) (voir Annexe 4). L'incertitude des raies du spectre d'absorption linéaire est égale à la largeur à  $1/e$  des raies mesurées (6,2 MHz pour les composantes de la  $^PQ(12,1)$  et 4,3 MHz pour celles de la  $^RQ(19,0)$ ). Enfin, l'incertitude en fréquence des raies enregistrées en cellule à 300K est de 10 kHz. Elle correspond à la différence de la fréquence entre chaque point. Nous rappelons pourtant qu'un bilan des incertitudes sur le pointé en fréquence du spectromètre a été réalisé. Nous avons estimé que l'incertitude est de l'ordre de 2 kHz (voir paragraphe IV.D.3.c) de ce chapitre). Cependant, nous soupçonnons dans le spectre d'absorption saturée en cellule, la présence de raies sous jacentes au niveau des raies attribuées. Nous pouvons l'observer par exemple sur la **Figure VI.1** où le spectre simulé des raies  $^RQ(20,0,43/2)$  et  $^RQ(20,0,37/2)$  est décalé par rapport au centre du minimum en intensité. Ceci montre la présence probable de deux ou trois raies.

#### 4. Incertitude en fréquence des raies simulées

Le programme SPCAT permet de générer un spectre simulé à partir des paramètres moléculaires obtenus de l'ajustement des données à l'aide du programme SPFIT. Il associe à chacune des transitions simulées, non seulement une fréquence, mais aussi une incertitude  $\sigma_f$  sur cette fréquence. Ces incertitudes sur les fréquences simulées sont obtenues par propagation des incertitudes des paramètres moléculaires au cours du calcul effectué par SPCAT. Les incertitudes sur les paramètres moléculaires calculées par SPFIT au cours de l'ajustement sont elles mêmes conséquences des incertitudes sur les fréquences expérimentales évoquées dans le paragraphe précédent. Nous avons analysé en détails la valeur des incertitudes en fréquence du spectre simulé, en fonction des nombres quantiques associés à la transition. Nous pouvons conclure que  $\sigma_f$  suit grossièrement la loi suivante :  $0,014J^2 + 0,327(2K - K')^2 \text{ MHz}$ . Nous rappelons que  $J$  et  $K$  correspondent aux nombres quantiques rotationnels de l'état fondamental et  $K'$  au nombre quantique rotationnel de l'état excité. Cette loi est valable quelque soit le type de raie,  $^RR$ ,  $^RP$ ,  $^PP$ ,  $^PR$ ,  $^RQ$  et  $^PQ$ , sauf pour les raies pour lesquelles  $J \sim 20$  et  $K \sim 0$ , dont l'incertitude est plus faible que ce que prédit la loi précédente (10 kHz au lieu de 5,9 MHz). C'est en fait pour ces raies que les incertitudes sur les fréquences simulées sont les plus faibles. Leurs fréquences sont en effet connues avec précision, du fait de l'attribution des composantes hyperfines de la raie  $^RQ(20,0)$  avec une très bonne incertitude expérimentale de 10 kHz, dans le spectre d'absorption saturée obtenu au cours de ce travail de thèse.

Nous avons représenté sur le **Tableau 10.4** de l'Annexe 10, la liste des raies du  $^{187}\text{MTO}$ , associées aux nombres quantiques  $J$  et  $K$ , potentiellement accessibles sur 560 MHz autour des raies  $R(18)$ ,  $R(20)$ ,  $R(22)$  et  $R(24)$  du laser  $\text{CO}_2$ . Les raies en gras sont celles mesurées en jet ou en cellule à 300K. L'incertitude en fréquence  $\sigma_f$  est donnée par  $\sigma_f \sim 0,016 J^2 + 0,328 K^2 \text{ MHz}$ . Elle est cependant plus faible ( $\sim 10 \text{ kHz}$ ) pour les raies correspondant à  $J \sim 20$  à cause de l'attribution de la  $^RQ(20,0)$ . Nous observons dans le **Tableau 10.4** que la densité de raies associée aux raies lasers est très différente. En effet, elle est élevée pour les raies  $R(18)$  et  $R(20)$  du laser  $\text{CO}_2$  alors qu'une seule raie, la  $^RR(4,3)$ , est en coïncidence avec la  $R(22)$ . En revanche, pour la  $R(24)$ , aucune raie n'est potentiellement observable. Grâce à ce résultat, nous pouvons identifier les transitions intenses et isolées accessibles par le spectromètre du LPL.

## F. Conclusion

Lors de cette analyse, nous avons combiné les données du PhLAM, du LADIR et du LPL, obtenues avec différents dispositifs expérimentaux, à différentes longueurs d'ondes (10,25  $\mu\text{m}$  pour le LPL et le LADIR et de 1,7 à 20 GHz pour le PhLAM), à différentes résolutions expérimentales (de 100 kHz à 10 MHz pour le LPL, 100 MHz pour le LADIR et 1 kHz pour le PhLAM). Nous avons obtenu les paramètres moléculaires du  $^{187}\text{MTO}$  : la fréquence  $\nu_0$  du mode de vibration associé à l'élongation antisymétrique  $\text{Re}=\text{O}$ , les constantes rotationnelles  $A$  et  $B$ , les coefficients de distorsion centrifuge  $D_{JK}$  et  $D_J$ , le paramètre de Coriolis  $\zeta_J$ , la constante d'interaction quadrupolaire électrique  $eQq$  du rhénium ainsi que les termes d'interaction spin-rotation  $C_{aa}$  et  $C_{bb}$ . Enfin nous avons obtenu une liste des transitions en fréquence calculées dont certaines sont accessibles au laser  $\text{CO}_2$ .

Depuis cette analyse, nous avons enregistré le spectre du  $^{187}\text{MTO}$  sur 560 MHz autour de la raie  $R(20)$  grâce à l'utilisation de la cellule multi-passages. La prochaine étape expérimentale du LPL, est d'enregistrer des spectres à plus haute résolution du  $^{187}\text{MTO}$  par la technique d'absorption saturée en jet. La largeur attendue des raies est de  $\sim 22$  kHz. Nous rappelons que la température translationnelle du jet est de  $\sim 30$  K pour une buse de 200  $\mu\text{m}$  (voir **Tableau V-1**). Ceci impose une distribution différente de la population dans les niveaux rovibrationnels par rapport à l'expérience en cellule à 300 K. Le spectre serait alors mieux interprétable et nous pourrions attribuer des raies plus facilement qu'en cellule à 300K.

Pour conclure, cette analyse nous a permis de simuler le spectre du  $^{187}\text{MTO}$ , ce qui nous permet d'analyser les spectres observés en jet au LPL. Ce travail justifie l'existence de notre collaboration puisqu'en combinant nos résultats expérimentaux, nous avons déterminé les paramètres moléculaires du MTO. De plus, nous avons réalisé un protocole de travail applicable pour les futures molécules chirales qui seront utilisées pour le test de NCP. Une analyse similaire des molécules chirales permettra de déterminer la raie candidate (intense et isolée) pour la mesure de la NCP.

## Conclusion générale



L'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire correspond au travail effectué de 2007 à 2011. Lors de cette période, nous avons entamé la construction du dispositif expérimental dédié à la mesure de la non conservation de la parité (NCP) dans les molécules chirales en jet supersonique. Nous avons testé, sur ce dispositif, le méthyltrioxorhénium (MTO) qui possède une bande d'absorption autour de 10  $\mu\text{m}$  accessible à notre laser  $\text{CO}_2$ . Nous rappelons que les molécules chirales, en cours de synthèse par nos collaborateurs chimistes, seront dérivées du MTO. Ceci en fait une molécule test idéale pour notre dispositif. L'utilisation du MTO nous a donc permis de caractériser et d'optimiser le dispositif expérimental dédié à la mesure de la NCP dans l'attente que le groupe de chimie expérimentale synthétise les énantiomères de la molécule chirale candidate. Nous présentons ici les principales étapes de la construction du dispositif que nous avons mis en oeuvre et les perspectives envisagées.

Nous rappelons que la spectroscopie du MTO ainsi que celle des futures molécules chirales est mal connue voire inconnue. Dans un premier temps, nous avons testé différentes techniques de spectroscopie à plus ou moins haute résolution en jet (absorption linéaire, absorption saturée, absorption à deux photons et franges de Ramsey). Nous avons caractérisé ces techniques sur la molécule  $\text{SF}_6$  dont la spectroscopie est parfaitement connue.

Comme nous l'avons présenté dans ce manuscrit, le MTO ainsi que les futures molécules chirales en cours de synthèse ont la propriété d'être à l'état solide à température ambiante. Afin de réaliser un jet supersonique à partir de ces molécules, nous avons construit et optimisé un dispositif permettant leur mise en phase vapeur par chauffage, suivie de leur ensemencement dans un gaz porteur (hélium). Nous avons utilisé une technique de temps de vol pour détecter les molécules en jet et déterminer la vitesse, la température translationnelle du jet et la fraction molaire des molécules d'intérêt. Pour caractériser ce dispositif, nous avons d'abord utilisé une molécule test, l'uréthane, qui a la propriété d'être solide à température ambiante. Ses propriétés thermodynamiques ne sont connues qu'en partie et elle possède une bande d'absorption à 9  $\mu\text{m}$ . Nous avons obtenu des résultats très satisfaisants sur l'uréthane puisqu'une fraction molaire importante de l'ordre de 10% a été détectée. Les expériences de mise en jet et de détection par temps de vol ont ensuite été reproduites sur le MTO et une quantité similaire a pu également être mise en jet.

Une deuxième étape a consisté à mesurer le spectre infrarouge à ultra haute résolution du MTO. Il faut noter que la spectroscopie infrarouge du MTO était très peu connue avant ce travail. Nous avons tout d'abord réalisé des expériences de spectroscopie d'absorption saturée en cellule. En effet, une expérience en cellule nécessite une faible quantité de molécules (environ  $\sim 10^{-3}$  mbar) par rapport à celle en jet supersonique où la consommation est continue dans le temps et de l'ordre de quelques g/h. De plus, nous avons voulu confirmer que le spectre d'absorption du MTO était bien en coïncidence avec celui d'émission du laser  $\text{CO}_2$ . Le spectre à ultra haute résolution du MTO, autour des raies d'émission laser  $R(18)$ ,  $R(20)$ ,  $R(22)$  et  $R(24)$  du  $\text{CO}_2$ , a ainsi été mesuré en 2009. Autour de chaque raie d'émission laser, nous avons observé plus d'une centaine de raies avec la structure hyperfine en partie résolue. La largeur de raie minimale qui a été mesurée est inférieure à 100 kHz, sans doute limitée par la structure hyperfine magnétique. En parallèle de ces mesures en cellule, nous avons effectué des expériences de spectroscopie d'absorption linéaire du MTO en jet avec une buse de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre. Un premier spectre a été obtenu en mars 2010 avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 1. Afin de l'améliorer, nous avons utilisé une cellule multi-passages (18 passages) conçue au LPL. Le laser  $\text{CO}_2$  d'interrogation effectue 18 passages perpendiculairement au jet moléculaire. Le faisceau est donc susceptible d'absorber 9 fois plus de lumière, comparé à un dispositif où le faisceau traverse deux fois le jet. En décembre 2010, nous avons ainsi pu enregistrer le spectre du MTO en jet avec un rapport signal sur



bruit amélioré d'un facteur 6 sur une plage de  $\pm 280$  MHz autour de la raie d'émission laser  $R(20)$  du  $\text{CO}_2$ .

Nous avons réalisé en 2010 une analyse détaillée du mode d'élongation antisymétrique  $\text{Re}=\text{O}$  du MTO. Pour cela, nous avons combiné les résultats obtenus en cellule et en jet au LPL et les données enregistrées en jet par les groupes du LADIR et du PhLAM par spectroscopie à transformée de Fourier infrarouge (IRTF) et micro-onde (MWTF). Cette analyse a permis de déterminer les paramètres moléculaires du MTO (constantes rotationnelles, paramètres de distorsion centrifuge, constante de coriolis) y compris ceux de la structure hyperfine (coefficients de couplage spin-rotation, constante de couplage quadrupolaire), d'attribuer des raies avec la structure hyperfine dans le spectre en cellule et enfin, d'obtenir une simulation de son spectre barre. La connaissance du spectre barre est une information importante puisqu'elle permet de déterminer les transitions isolées et intenses. Cette analyse est un des succès de notre collaboration et de la démarche adoptée en vue de l'étude des molécules chirales.

### *Perspectives*

Dans le but d'optimiser au mieux le dispositif dédié à la mesure de la NCP, la prochaine étape consiste à enregistrer le spectre à ultra haute résolution du MTO en jet par la technique d'absorption saturée. Cette étape sera importante puisqu'elle démontrera la capacité de notre spectromètre à mesurer des spectres à ultra haute résolution de complexes organométalliques en jet. Pour cela, il sera nécessaire de sélectionner une raie intense et isolée du spectre d'absorption linéaire et de pointer en fréquence, de manière précise, son centre de raie. La sensibilité du pointé en fréquence dépend du rapport signal sur bruit des spectres d'absorption linéaire et nous envisageons de l'augmenter davantage. Une voie que nous projetons de suivre, est d'accroître le nombre de passages dans la cellule multi-passages d'un facteur 10 à 100 afin d'augmenter d'autant le rapport signal sur bruit. Nous envisageons également d'avoir recours à la cavité Fabry Perot de finesse 1800 (voir chapitre 2 et 4). Afin de simplifier le spectre observé, nous projetons d'enregistrer le spectre en jet du MTO avec une buse de diamètre plus petit. Bien que le flux moléculaire sera réduit, la température du jet diminuera également ce qui aura pour effet de modifier la distribution de la population. En effet, seules les transitions correspondant à  $J$  faible seront interrogées. Le spectre serait plus facile à interpréter pour pointer en fréquence les centres des raies.

L'étape suivante sera d'étudier les transitions à deux photons du MTO dans la perspective de réaliser une expérience de frange de Ramsey à deux photons en jet. Dans un premier temps, nous effectuerons des expériences en cellule qui, pour les mêmes raisons que précédemment, nécessitent une faible quantité de MTO.

Si la molécule s'avère favorable et que nous déterminons une raie à deux photons intense et isolée, l'étape suivante consistera à mesurer des transitions à deux photons en jet. Nous envisagerons alors d'enregistrer le spectre des franges de Ramsey à deux photons en jet du MTO. Le dispositif expérimental dédié à la mesure de la NCP sera alors optimisé sur cette molécule.

Bien que le MTO soit disponible commercialement, son prix est relativement élevé. De plus, lorsque les chimistes auront synthétisé les énantiomères de la molécule chirale candidate, les quantités qu'ils nous fourniront seront de l'ordre du gramme. Nous envisageons donc de recycler une partie des molécules mises en jet afin de les réutiliser. Pour cela, nous projetons de construire un dispositif de recyclage des molécules pour récupérer une partie des molécules. Le principe consiste à recondenser les molécules en phase solide, sur les parois d'un piège à azote liquide, placé sur la ligne de pompage de l'enceinte à vide.

Actuellement, la synthèse de dérivés chiraux du MTO par nos collaborateurs chimistes est en bonne voie et nous devrions prochainement recevoir des molécules. Nous reproduirons alors la démarche expérimentale utilisée sur le MTO qui nous a permis de déterminer les paramètres moléculaires. Pour cela, nos collaborateurs enregistreront le spectre IRTF et MWTF de la molécule en jet. Si les résultats obtenus sont positifs, nous réaliserons sa spectroscopie d'absorption saturée puis à deux photons en cellule. Suivant les quantités fournies, nous envisagerons de les mettre en jet sur notre dispositif et de les détecter par temps de vol. Nous tenterons ensuite de mesurer le spectre d'absorption linéaire puis saturée et enfin à deux photons en jet. Enfin, nous adapterons notre dispositif afin de réaliser la mise en jet, de manière alternée, des deux énantiomères. Pour cela, nous dupliquerons le dispositif de mise en phase vapeur par chauffage (voir chapitre 4). Chaque réservoir contiendra un des deux énantiomères et les deux dispositifs seront connectés à la buse. Afin de réduire la longueur actuelle du tube entre le réservoir et la buse, nous projetons de placer les futurs réservoirs plus près de la buse. Ceci réduira au maximum les temps expérimentaux d'alternance entre un énantiomère et l'autre.

Un des principaux défauts de notre spectromètre est son accordabilité trop faible. Il existe actuellement des diodes lasers à cascades quantiques (QCL) largement accordable. Couplées à notre dispositif expérimental l'utilisation de telles sources permettrait d'élargir la fenêtre spectrale d'accordabilité actuelle dans l'infrarouge moyen. Ceci lèverait une contrainte forte du cahier des charges de la molécule candidate pour le groupe de chimie de synthèse, qui impose une bande d'absorption à 10  $\mu\text{m}$ .

Notre équipe a donc entrepris la construction d'un spectromètre à partir de diodes QCL largement accordable et à ultra haute résolution. La source QCL, actuellement étudiée, émet continûment sur une plage de 200 GHz autour de  $\sim 30$  THz. A terme, nous projetons de contrôler, de manière ultra précise, la fréquence de la source QCL via un asservissement sur cavité Fabry Perot et le peigne de fréquences.

Afin d'améliorer la sensibilité expérimentale, nous pourrions envisager, à plus long terme, de combiner notre jet à un dispositif de décélération moléculaire. Les décélérateurs utilisent l'effet Stark pour ralentir des molécules polaires en les plaçant dans un gradient de champ électrique. Combiné à notre jet, l'utilisation d'un décélérateur permettrait de réduire la vitesse des molécules et donc la période des franges. Cela permettrait d'augmenter la sensibilité expérimentale. Ces techniques de décélération ont notamment été développées en jet supersonique par le groupe de G. Meijer sur  $\text{ND}_3$  [van Veldhoven et al. 2004] pour des expériences de spectroscopie à haute résolution et par le groupe de E. A. Hinds sur YbF [Tarbutt M. R. et al. 2009].

Une autre manière de diminuer la vitesse du jet serait de réaliser des expériences de refroidissement par gaz tampon. La technique consiste à sublimer des molécules en réalisant l'ablation laser comme sur SrF [Barry et al. 2011] ou YbF [Skoff et al. 2010], ou à injecter des molécules à l'état gazeux comme  $\text{ND}_3$  [van Buuren et al. 2009] dans une cellule cryogénique à 3 K contenant de l'hélium. Les collisions entre les molécules et l'hélium tendent à abaisser la température interne des molécules jusqu'à quelques kelvins. Le mélange d'hélium et des molécules réalisent ensuite un jet effusif à travers un trou et la température rotationnelle est abaissée jusqu'à environ quelques kelvins [van Buuren et al. 2009; Barry et al. 2011].

Dans le but d'augmenter le temps d'interaction molécule-laser, nous pourrions envisager de réaliser un autre type d'expérience en confinant les molécules dans un piège électrostatique, radiofréquence, micro-onde [Tokunaga S.K. et al. 2011], [Bethlem et al.

2006], magnétique, optique ou magnéto-optique [Stuhl et al. 2008], et en les refroidissant par la technique de refroidissement sympathique, par collision avec des atomes eux-mêmes refroidis par laser. Les molécules seraient interrogées dans un interféromètre de type Ramsey et le temps d'interaction molécule-laser pourrait alors atteindre des durées de l'ordre de la seconde. Ces différentes techniques sont détaillées dans l'article de revue [Carr L. D. 2009].

Pour finir, nous pouvons citer deux groupes qui proposent actuellement de réaliser des mesures de spectroscopie à haute résolution dont un des objectifs est de mesurer la NCP dans les molécules chirales. Le groupe de M. Schnell [Schnell M. et Küpper 2011] envisage de développer une expérience basée sur le même principe que le nôtre. Par rapport à notre dispositif. Ils projettent de ralentir le jet de molécules en utilisant les techniques de décélérateurs et d'interroger des transitions dans le domaine micro-onde. Le groupe de Bethlem [Bethlem H.L. et al. 2008] propose quant à lui de mesurer le rapport de la masse du proton sur celle de l'électron en réalisant un jet supersonique de molécules ( $\text{NH}_3$ ), un ralentissement par les méthodes de décélération et enfin une expérience de fontaine moléculaire ceci combinée à un interféromètre de franges de Ramsey.

Pour conclure, bien que les molécules chirales candidates ne soient pas encore synthétisées par le groupe de chimie de synthèse, les résultats obtenus sur le MTO sont très encourageants et montrent que notre dispositif expérimental dédié à la mesure de la NCP sera opérationnel prochainement. Il faut noter que cette expérience reste un véritable défi expérimental d'un point de vue technique et on constate qu'actuellement, très peu de groupes envisagent de réaliser une mesure de la NCP dans les molécules. En effet, les molécules sont des édifices très complexes, leur compréhension et leur manipulation, notamment au niveau du kelvin, n'en sont encore qu'aux prémices. C'est pour cette raison que notre expérience en plus de mesurer la NCP qui reste une des grandes énigmes de la nature, vise également à la connaissance des propriétés des molécules de manière générale.

# Annexes



# Annexe 1 Estimation de la différence de vitesse et des températures transverses dans un mélange

Dans un jetensemencé, la différence de masse entre les deux espèces entraîne une concentration transverse différente et donc une dispersion en vitesse transverse différente pour les deux espèces. Nous proposons d'estimer les températures transverses pour un mélange de deux espèces [Miller 1988].

L'espèce la plus lourde est notée i et la plus légère est notée j. Nous considérons que les interactions entre les particules dans un jet supersonique, sont de types Van der Waals avec un potentiel de Lennard Jones. Nous proposons de réaliser le calcul pour un mélange de 80% d'hélium et de 20% de SF<sub>6</sub> où  $\sigma_{LJ, He} = 2,70 \times 10^{-10}$  m,  $\sigma_{LJ, SF_6} = 5,51 \times 10^{-10}$  m,  $\epsilon_{He} = 1,50 \times 10^{-22}$  Joules,  $\epsilon_{SF_6} = 2,76 \times 10^{-21}$  Joules [Hirschfelder et al. 1964],  $C_{6ij} = (C_{6i}C_{6j})^{1/2} = 5,9 \times 10^{-43}$  cm<sup>2</sup> [Miller 1988]. Les intégrales de collisions sont obtenues à partir de la référence [Miller 1988] :  $\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)} = 1,2 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>,  $\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)} = 1,5 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>,  $\sigma_{ii}^2 \Omega_{ii}^{(2,2)} = 1,5 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>,  $\sigma_{jj}^2 \Omega_{jj}^{(2,2)} = 1,5 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>.

Le paramètre VSP (velocity slip parameter) permet d'estimer la différence de vitesse longitudinale entre les deux espèces. Pour notre exemple, il est égal à :

$$VSP = \frac{\sqrt{\mu_{ij} \bar{m}}}{|m_j - m_i|} n_0 d \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)} \quad 1.1$$

où  $m_{SF_6} = m_j = 146$  g/mol et  $m_{He} = m_i = 4$  g/mol,  $\bar{m}$  est la masse moyenne  $\bar{m} = x_i m_i + x_j m_j$  et  $\mu_{ij}$  est la masse réduite  $\mu_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$  [Miller 1988]. Dans notre cas  $VSP = 57,8$ . La différence entre les vitesses longitudinales des deux espèces est notée  $\Delta V_\infty = V_i - V_j$  où  $V_i = V_{He}$  et  $V_j = V_{SF_6}$ . Le rapport entre  $\Delta V_\infty$  et  $V_\infty$  s'écrit en fonction du paramètre VSP :

$$\frac{\Delta V_\infty}{V_\infty} \cong 0,5(VSP)^{-1.07} \quad 1.2$$

or  $V_\infty = 656,5$  m/s (voir chapitre 3), on obtient  $\frac{\Delta V_\infty}{V_\infty} = 0,0065$ .

Le paramètre TSP (temperature slip parameter) permet de calculer la température transverse pour chaque espèce [Patch 1972].

$$TSP_i = C_i n_0 d \left( \frac{\bar{m}}{\mu_{ij}} \right)^{1/2} \quad 1.3$$

$$TSP_j = C_j n_0 d \left( \frac{\bar{m}}{\mu_{ij}} \right)^{1/2}$$

avec

$$C_i = C_{\text{He}} = \frac{B}{A_i} \quad 1.4$$

$$C_j = C_{\text{SF}_6} = \frac{B}{A_j}$$

et

$$B = \frac{2x_i^2\mu_{ij}}{m_i + m_j} \left( \frac{m_i}{m_j} + 5 \right) \left( \frac{2\mu_{ij}}{m_i} \right)^{1/2} \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)} \sigma_{ii}^2 \Omega_{ii}^{(2,2)} + \frac{2x_j^2\mu_{ij}}{m_i + m_j} \left( \frac{m_j}{m_i} + 5 \right) \left( \frac{2\mu_{ij}}{m_j} \right)^{1/2} \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)} \sigma_{jj}^2 \Omega_{jj}^{(2,2)} + x_i x_j \left[ \frac{10\mu_{ij}}{m_i + m_j} \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)} \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)} + \left( \frac{2\mu_{ij}}{m_i} \right)^{1/2} \left( \frac{2\mu_{ij}}{m_j} \right)^{1/2} \sigma_{ii}^2 \Omega_{ii}^{(2,2)} \sigma_{jj}^2 \Omega_{jj}^{(2,2)} \right] \quad 1.5$$

$$A_i = A_{\text{He}} = \frac{2\mu_{ij}m_i}{m_i + m_j} \left( \frac{x_i}{m_j} - \frac{x_j}{m_i} \right) \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)} + \frac{5\mu_{ij}}{m_i + m_j} \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)} + x_j \left( \frac{2\mu_{ij}}{m_j} \right)^{1/2} \sigma_{jj}^2 \Omega_{jj}^{(2,2)} \quad 1.6$$

$$A_j = A_{\text{SF}_6} = \frac{2\mu_{ij}m_j}{m_i + m_j} \left( \frac{x_j}{m_i} - \frac{x_i}{m_j} \right) \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)} + \frac{5\mu_{ij}}{m_i + m_j} \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)} + x_i \left( \frac{2\mu_{ij}}{m_i} \right)^{1/2} \sigma_{ii}^2 \Omega_{ii}^{(2,2)} \quad 1.7$$

Pour l'exemple considéré, on obtient  $B = 5 \times 10^{-31} \text{ cm}^4$ ,  $A_{\text{He}} = 3,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ,  $A_{\text{SF}_6} = 1,16 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ,  $C_i = 1,32 \times 10^{-15}$ ,  $C_j = 4,29 \times 10^{-16}$  et finalement  $TSP_i = 2304$  et  $TSP_j = 746,7$ .

A partir du paramètre TSP, on en déduit la température transverse de chaque espèce à partir des relations suivantes :

$$T_i^\infty = T_{\text{He}}^\infty \cong 7,0 T_0 (TSP_{\text{He}})^{-1,064} \quad 1.8$$

$$T_j^\infty = T_{\text{SF}_6}^\infty \cong 8,0 T_0 (TSP_{\text{SF}_6})^{-1,112}$$

Le **Tableau 1.1** récapitule les valeurs des températures obtenues pour cet exemple :

Tableau 1.1 Calcul des températures pour un mélange de 80% d'hélium et de 20% de SF<sub>6</sub>.

$T_{\text{SF}_6}^\infty$	1,5 K
$T_{\text{He}}^\infty$	0,5 K

## Annexe 2 Forme analytique de la fonction d'appareil carrée en temps de vol

Nous avons calculé la forme analytique de la fonction d'appareil carrée lorsque  $a_1 \ll a_2$  ou  $a_1 \gg a_2$  où  $a_1$  est le diamètre de la partie utile du jet qui traverse le diaphragme de la jauge au niveau du hacheur et  $a_2$  est la largeur des deux fentes. Le jet commence à passer à travers une des fentes à l'instant  $t = 0$ . La forme analytique de la fonction d'appareil carrée s'écrit :

$s(t, v_0, \Delta v, \tau_1, \tau_2, L) =$

$$\frac{1}{4(2t - \tau_1)} e^{-\frac{v_0^2 + \frac{4L^2}{(-2t + \tau_1)^2}}{\Delta v^2}} \Delta v \left( 2e^{\frac{4Lv_0}{\Delta v^2(2t - \tau_1)}} \Delta v (2L + v_0 2t - v_0 \tau_1) + e^{\frac{v_0^2 + \frac{4L^2}{(-2t + \tau_1)^2}}{\Delta v^2}} \sqrt{\pi} (2v_0^2 + \Delta v^2) (2t - \tau_1) \operatorname{Erf} \left( \frac{v_0 - \frac{2L}{2t - \tau_1}}{\Delta v} \right) \right) -$$

$$\frac{1}{4(2t + \tau_1)} e^{-\frac{v_0^2 + \frac{4L^2}{(2t + \tau_1)^2}}{\Delta v^2}} \Delta v \left( 2e^{\frac{4Lv_0}{\Delta v^2(2t + \tau_1)}} \Delta v (2L + v_0 2t + v_0 \tau_1) + e^{\frac{v_0^2 + \frac{4L^2}{(2t + \tau_1)^2}}{\Delta v^2}} \sqrt{\pi} (2v_0^2 + \Delta v^2) (2t + \tau_1) \operatorname{Erf} \left( \frac{v_0 - \frac{2L}{2t + \tau_1}}{\Delta v} \right) \right)$$

2.1

où  $L$  est la distance entre le hacheur et la jauge BA,  $v_0$  est la vitesse des molécules du jet,  $\Delta v$  est la largeur à  $1/e$  de la distribution en vitesse,  $\tau_1 = \frac{a_1}{\omega \times r}$  et  $\tau_2 = \frac{a_2}{\omega \times r}$  correspondent respectivement au temps de traversée du jet par une fente et au temps d'ouverture de la fente où  $r$  la distance entre le jet et le centre du disque et  $\omega \times r$  est la vitesse de rotation.





## Annexe 3 Présentation du spectromètre MWTF du PhLAM

Nous présentons ici le principe du spectromètre micro-onde à transformée de Fourier (MWTF) du PhLAM ainsi que le dispositif de mise en jet supersonique des molécules solides.

### A. Description du dispositif de mise en jet supersonique des molécules solides

Le principe consiste à réaliser une détente supersonique pulsée à partir d'un mélange composé d'un gaz rareensemencé par les molécules à étudier, qui sont sublimées par chauffage. Le gaz rare peut être de l'hélium, du néon ou de l'argon. Cette technique, en jet pulsé, a la caractéristique de nécessiter une faible quantité de produit. La poudre est contenue dans un réservoir de l'ordre de  $1 \text{ mm}^3$  de volume qui se situe proche de la buse. La consommation de la poudre, lors d'une expérience qui dure plusieurs heures, est de l'ordre d'un gramme. Les molécules sont diluées dans un gaz porteur, typiquement à une pression de 1 à 3 bar. La mise en phase vapeur des molécules à l'état solide, est réalisée par chauffage de 300 K à 480 K. Le mélange des deux espèces réalise une détente supersonique de manière pulsée dans une enceinte sous vide grâce à une vanne pulsée. La température rotationnelle atteinte, au sein du jet, est de l'ordre de quelques kelvins. Seuls les plus bas niveaux d'énergie de rotation sont fortement peuplés. L'enceinte est pompée par une pompe secondaire qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar.

### B. Principe de la spectroscopie MWTF

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la **Figure 3.1** [Margulès et al. 2010]. Le principe de l'expérience est le suivant. Une courte impulsion micro-onde de  $\tau=2 \mu\text{s}$  crée une polarisation macroscopique des molécules en jet. Le temps de cette impulsion est réglé de manière à réaliser une impulsion  $\pi/2$  tel que  $\frac{\mu\varepsilon}{\hbar}\tau = \frac{\pi}{2}$ , où  $\mu$  est le moment dipolaire permanent,  $\varepsilon$  est l'amplitude de l'impulsion micro-onde et  $\hbar$  est la constante de Planck réduite. Lorsque le champ est coupé, les molécules émettent un signal transitoire à leur fréquence propre. Deux ondes contra propageantes (représentées sur la **Figure 3.1**) de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  et  $-\vec{k}$ , sont émises par les molécules, de pulsation respectivement  $\omega(1-v/c)$  et  $\omega(1+v/c)$  où  $\omega$  est la pulsation du champ électrique,  $v$  est la vitesse longitudinale des molécules dans le jet et  $c$  est la vitesse de la lumière. Ce signal émis est alors amplifié, converti vers les basses fréquences, filtré et échantillonné avec un taux de répétition de 120 MHz. Le spectre de rotation est obtenu en calculant la transformée de Fourier du signal transitoire émis par les molécules. Chaque transition se traduit dans le signal par un doublet correspondant aux deux composantes Doppler. La fréquence de la raie est calculée en faisant la moyenne des deux centres de raies mesurés.

La spectroscopie des molécules en jet est réalisée dans une cavité Fabry Pérot micro onde (voir **Figure 3.1**) de finesse  $F= 10\,000$ . La longueur de la cavité est balayée, grâce à un moteur pas à pas, et varie de 600 mm et 650 mm. Le rayon des deux miroirs est de 400 mm. Le spectromètre a une bande de fonctionnement de 18 GHz (de 1,7 à 20 GHz). La résolution expérimentale est de 10 kHz. Elle est limitée par l'effet Doppler résiduel dans le jet supersonique. L'incertitude sur le pointé d'une raie est estimée à  $\pm 2$  kHz. Etant donné la

sensibilité expérimentale, le spectromètre est synchronisé sur un GPS qui permet d'atteindre une stabilité en fréquence de  $10^{-13}$ .

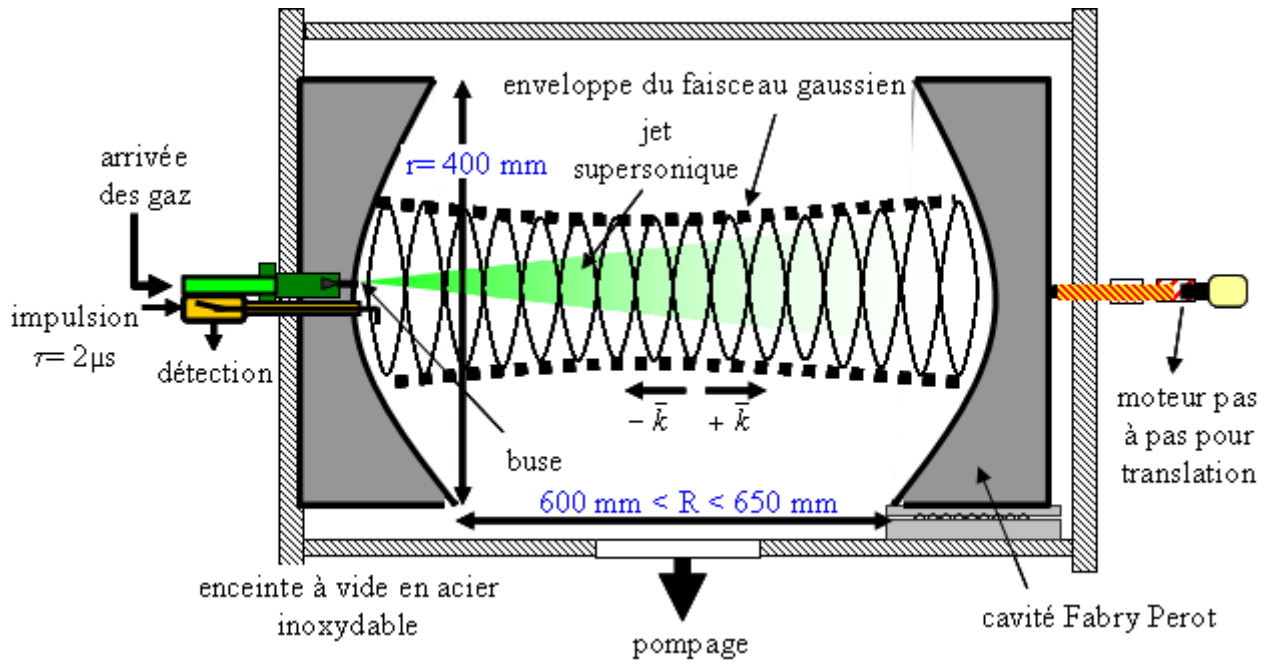


Figure 3.1 Dispositif expérimental utilisé par le PhLAM pour enregistrer le spectre rotationnel des molécules en jet supersonique pulsé.

## Annexe 4 Présentation du spectromètre IRTF en jet du LADIR

Nous présentons ici le principe du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du LADIR ainsi que le dispositif de mise en jet supersonique des molécules solides.

### A. Principe de la mise en jet des molécules

Au début de l'expérience, le réservoir qui est à température ambiante et qui contient les molécules à l'état solide, est traversé par un flux de gaz porteur qui est de l'argon. La buse, le tube et le réservoir (voir **Figure 4.1**) sont ensuite chauffés progressivement. Les molécules qui se subliment dans le réservoir sont alorsensemencées dans l'argon. Après la détente supersonique, le mélange traverse la cellule multi passages et les spectres sont enregistrés grâce à l'interféromètre IRTF qui est décrit dans le paragraphe suivant.

Le réservoir qui contient les molécules (représenté sur la **Figure 4.1**) est en verre. Toute la ligne de gaz, qui va de la sortie de la bouteille d'argon à la buse, est en acier inoxydable. Le réservoir est fermé par un bouchon qui est enduit d'une graisse thermique spécialement adaptée pour le vide primaire. Le joint est traversé par un thermomètre qui permet de mesurer la température à l'intérieur du réservoir. Toute la ligne de gaz, qui va du réservoir à la buse, est chauffée par des cordons chauffants. La buse est un élément critique de l'expérience car elle peut éventuellement se boucher si les molécules s'y condensent. Elle est donc maintenue en température de sorte à être le point le plus chaud. Des thermocouples sont placés le long du tube et au niveau de la buse afin de mesurer la température. La vanne, qui est en aval du réservoir, (voir **Figure 4.1**) est spécialement adaptée au chauffage jusqu'à 250°C et est à boisseau sphérique.

La détente supersonique a lieu dans une enceinte sous vide pompée par une pompe à diffusion de débit d'environ 18 m<sup>3</sup>/h. La buse est de diamètre 1 mm et il n'y a pas d'écorceur. La pression maintenue dans l'enceinte est de l'ordre de 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-6</sup> Torr sans jet et 10<sup>-3</sup> Torr avec jet.

### B. Principe de l'interféromètre IRTF du LADIR

Le principe de l'interféromètre IRTF, qui est représenté sur la **Figure 4.1**, se base sur celui de l'interféromètre de Michelson. Le faisceau issu de la source infrarouge traverse la lame séparatrice. Les deux faisceaux, ainsi générés, se recombinent après réflexion sur le miroir M<sub>1</sub> qui est fixe et sur le miroir M<sub>2</sub> qui est mobile. La superposition de ces deux ondes est ensuite focalisée sur le détecteur après avoir traversé le jet de molécule. La combinaison tantôt constructive, tantôt destructive, des deux ondes reçues par le détecteur fournit l'interférogramme  $I(\delta)$ . Ce dernier représente l'intensité lumineuse en fonction de la différence de marche des 2 faisceaux  $\delta$  ( $\delta = 2x$  avec  $x$  le déplacement du miroir mobile) et du nombre d'ondes  $\tilde{\nu}$  de la source d'intensité  $S(\tilde{\nu})$  :

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} S(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2\pi \cdot \tilde{\nu} \cdot \delta) \cdot d\tilde{\nu} \quad 4.1$$

Le spectre des molécules est obtenu en calculant la transformée de Fourier de l'interférogramme. Cependant cette transformation est mathématiquement valable pour des

variables continues ce qui n'est pas le cas. Le signal interférométrique  $I(n\Delta\delta)$  ( $n$  entier) est enregistré pour  $N$  valeurs discrètes de  $\delta$  équidistantes de  $\Delta\delta$  ce qui correspond au déplacement du miroir mobile par un moteur pas à pas. On obtient ainsi le spectre discret  $S(k\Delta\nu)$  ( $k$  entier) de résolution  $\Delta\nu$  par transformée de Fourier discrète :

$$S(k\Delta\nu) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta\delta) \cdot \exp\left(\frac{2\pi i \cdot n \cdot k}{N}\right) \quad 4.2$$

De plus il faut noter que la différence maximale de marche du bras de l'interféromètre IRTF a une valeur finie. L'interférogramme discret résulte de la multiplication de l'interférogramme infini par la transformée de Fourier d'une fonction « porte » qui correspond à un sinus cardinal (de largeur  $0,0044 \text{ cm}^{-1}$  dans notre cas). Cela se traduit dans l'espace des nombres d'onde par des oscillations, de part et d'autre du signal, lui prélevant une partie de son intensité. Des fonctions dites d'apodisation (Happ-Genzel, Triangular) dont la coupure est moins abrupte que la fonction "boîte", peuvent être utilisées afin de limiter cet effet. Cependant, elles ont tendance à élargir les raies du spectre enregistré. Lorsqu'on n'a pas recours à ce type de fonction, on dit qu'on utilise la fonction d'apodisation Boxcar (boite) qui correspond en fait à ne pas utiliser de fonction d'apodisation [Rabolt et Bellar 1981].

Afin de limiter les fluctuations de la ligne de base du spectre dues aux conditions expérimentales, un spectre de référence sans jet noté  $S_0$ , est enregistré au début de l'expérience. Le spectre de la molécule en absorbance  $A(\nu)$  est donné par  $A(\nu) = -\log \frac{S}{S_0}$ .

La résolution du spectromètre est inversement proportionnelle au déplacement  $\delta$  du miroir mobile  $M_2$  (bras de l'interféromètre sur la **Figure 4.1**) :

$$\Delta\nu = \frac{1}{\delta} \quad 4.3$$

L'interféromètre du LADIR est de marque Brücker et de série IFS 120 HR. La longueur du déplacement du miroir mobile est au minimum de 2 cm et au maximum de 2,25 m. La résolution atteinte est donc au minimum de  $0,0044 \text{ cm}^{-1}$  et au maximum de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  (voir équation 2.3).

Le dispositif de l'interféromètre, représenté sur la **Figure 2.1**, est une version simplifiée de la réalité. En effet il est équipé de plusieurs sources, de séparatrices et de détecteurs interchangeables permettant de couvrir un large domaine spectral allant du proche infrarouge (environ  $9000 \text{ cm}^{-1}$ ) au lointain infrarouge (environ  $15 \text{ cm}^{-1}$ ). Différents diaphragmes sont placés devant la source pour contrôler son intensité. L'ensemble du spectromètre est maintenu à une pression d'environ  $10^{-2}$  mbar, afin d'éliminer les bandes d'absorption de l'air (essentiellement  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ ). Nous ne présentons pas tous les éléments qui composent l'interféromètre mais seulement ceux qui sont utilisés pour l'expérience sur l'uréthane. Les caractéristiques de l'interféromètre IRTF en jet sont détaillées dans la thèse de M. Goubet [Goubet 2003]. Le jet passe à travers une cellule de type White de 16 passages (voir **Figure 4.1**) qui permet d'augmenter la longueur d'absorption [Asselin et al. 1996]. L'acquisition des données et le calcul de la transformée de Fourier de l'interférogramme se fait grâce à un programme développé et fourni par la société Brücker.

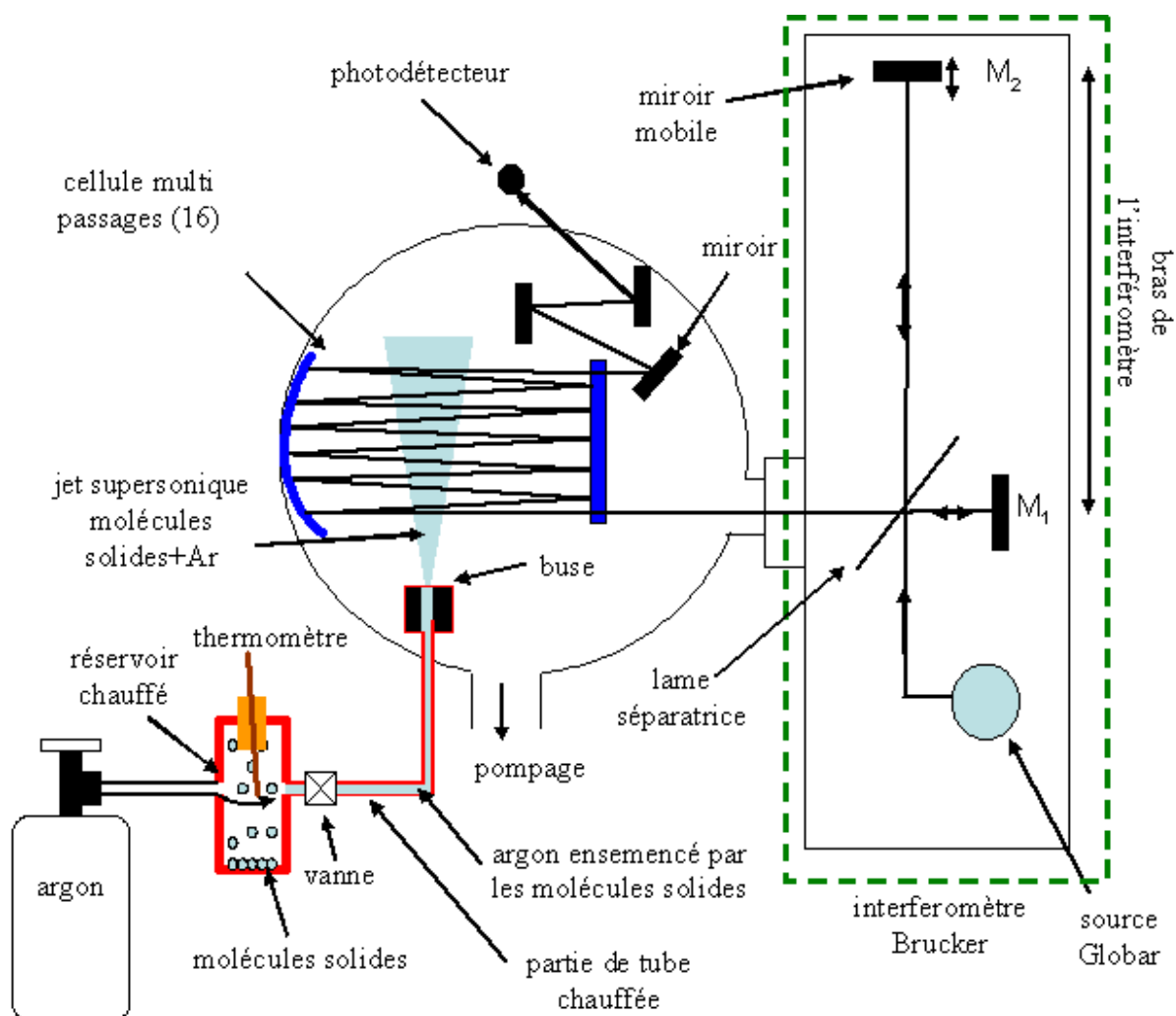


Figure 4.1 Dispositif expérimental du spectromètre IRTF en jet du LADIR incluant le dispositif de chauffage et de mise en jet de molécules solides.

### C. Système de récupération des molécules

Lors d'une expérience en jet avec des molécules solides, un système de récupération peut-être mis en place. Ce système, qui est représenté sur la **Figure 4.2**, est constitué d'un réservoir en acier inoxydable qui contient un piège à azote liquide sur les parois duquel se recondensent les molécules. Il est placé à la sortie de la pompe à diffusion. A la fin de l'expérience, le réservoir est retiré et mis à l'air. La poudre des molécules est prélevée sur les parois du réservoir.

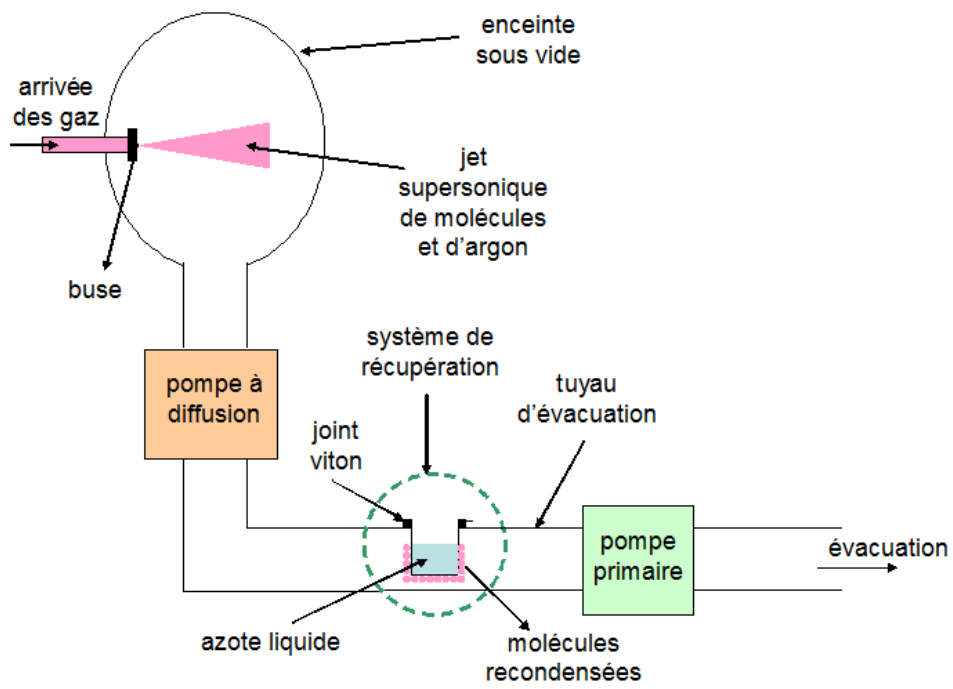


Figure 4.2 Principe du système de récupération des molécules solides sur l'expérience du LADIR, par recondensation des molécules sur les parois d'un piège à azote liquide.

## Annexe 5 Données sur les conformères I et II de l'uréthane

Nous présentons ici les fréquences calculées des 33 modes de vibrations, certaines des fréquences infrarouges mesurées par spectroscopie infrarouge au LADIR (voir **Tableau 5.1**), les paramètres de la structure géométrique (voir **Tableau 5.2**) ainsi que les paramètres moléculaires rotationnels (voir **Tableau 5.3** et **5.4**) obtenus par spectroscopie micro-onde au PhLAM des deux conformères I et II de l'uréthane.

Tableau 5.1 Comparaison entre les calculs des fréquences des conformères I et II de l'uréthane et les valeurs expérimentales obtenues avec le spectromètre IRTF en jet du LADIR [Goubet et al. 2009].

mode n	I			II		
	cal. (cm <sup>-1</sup> )	cal. (µm)	exp. (cm <sup>-1</sup> )	cal. (cm <sup>-1</sup> )	cal. (µm)	exp. (cm <sup>-1</sup> )
1	68.9	145.14		68.9	145.14	
2	138.1	72.411		138.1	72.411	
3	204.4	48.924		204.4	48.924	
4	267.8	37.341		267.8	37.341	
5	367.9	27.181		367.9	27.181	
6	376.0	26.596		376.0	26.596	
7	471.3	21.218		471.3	21.218	
8	515.3	19.406		515.3	19.406	
9	665.1	15.035		665.1	15.035	
10	785.4	12.732		785.4	12.732	
11	820.1	12.194		820.1	12.194	
12	869.1	11.506		869.1	11.506	
13	1008.4	9.9167		1008.4	9.9167	
14	1102.6	9.06947		1102.6	9.06947	
15	1126.7	8.87548	1078	1126.7	8.87548	
16	1154.9	8.65876		1154.9	8.65876	1107
17	1191.0	8.39631		1191.0	8.39631	
18	1309.6	7.63592		1309.6	7.63592	
19	1353.0	7.39098	1333	1353.0	7.39098	1333
20	1412.4	7.08015	1381	1412.4	7.08015	1381
21	1439.0	6.94927	1410	1439.0	6.94927	1410
22	1506.9	6.63614		1506.9	6.63614	
23	1519.2	6.58241		1519.2	6.58241	
24	1538.8	6.49857		1538.8	6.49857	
25	1623.2	6.16067	1580	1623.2	6.16067	1580
26	1806.9	5.53434	1773	1806.9	5.53434	1770
27	3081.5	3.24517		3081.5	3.24517	
28	3098.7	3.22716		3098.7	3.22716	
29	3150.4	3.1742		3150.4	3.1742	
30	3172.9	3.15169		3172.9	3.15169	
31	3181.8	3.14288		3181.8	3.14288	
32	3628.6	2.75588		3628.6	2.75588	
33	3766.0	2.65534		3766.0	2.65534	



Tableau 5.2 Paramètres de la structure moléculaire des conformères I et II de l'uréthane [Goubet et al. 2009].

distances (pm)	I	II	distances (pm)	I	II
C2-O1	121.4	121.5	C4-C5	150,8	151.2
C2-O3	135.4	135.4	C5-H9	108.9	109.0
C2-N6	136.6	136.5	C5-H10	108.8	108.8
C4-O3	144.2	144.3	C5-H11	108.8	108.9
C4-H7	108.9	108.7	N6-H12	100.4	100.4
C4-H8	108.9	108.8	N6-H13	100.4	100.4
Angles (°)	I	II	Angles (°)	I	II
O1-C2-C3	124.7	125.0	C4-C5-H9	109.6	109.7
C2-O3-C4	113.9	114.5	C4-C5-H10	110.7	110.3
O3-C4-C5	106.9	111.0	C4-C5-H11	110.7	110.5
O3-C2-N6	109.9	109.8	C2-N6-H12	115.8	116.0
O3-C4-H7	108.7	104.2	C2-N6-H13	118.1	118.3
O3-C4-H8	108.8	108.8			
Angles diédraux (°)	I	II	Angles diédraux (°)	I	II
O1-C2-O3-C4	1.0	-1.1	O3-C4-C5-H9	-179.9	-176.7
C2-O3-C4-C5	179.8	-82.5	O3-C4-C5-H10	60.4	63.9
C4-O3-C2-N6	-177.2	-179.1	O3-C4-C5-H11	-60.2	-57.1
C2-O3-C4-H7	58.6	157.2	O1-C2-N6-H12	16.3	15.7
C2-O3-C4-H8	-58.9	40.3	O1-C2-N6-H13	164.7	165.5

Tableau 5.3 Constantes moléculaires rotationnelles du conformère I de l'uréthane dans l'état vibrationnel fondamental  $v=0$  et dans les états,  $v_1=1$  et  $v_2=1$ , obtenus par spectroscopie MWTF en jet au PhLAM [Goubet et al. 2009].

	$v=0$	$v_1=1$	$v_2=1$
$A_0$	8989.50712(13)	8936.13594(20)	8976.061(65)
$B_0$	2136.621931(27)	2136.747260(53)	2134.7454(56)
$C_0$	1766.526182(27)	1770.725476(51)	1766.03290(78)
$D_{J0}$	0.178200(13)	0.186067(30)	0.1965(17)
$D_{JK0}$	1.236546(96)	1.09795(15)	
$D_{K0}$	5.2607(13)	6.06177(71)	
$d_{J0}$	0.0346656(32)	0.0339900(42)	0.0454(10)
$d_{K0}$	0.64648(18)	0.42428(58)	
$H_{J0}$	0.0258(23)	0.0413(51)	
$H_{JK0}$	-0.00127(11)	-0.00226(24)	
$H_{KJ0}$	-0.03095(39)	-0.04806(82)	
$H_{K0}$	0.0403(37)	-	
$h_{J0}$	0.01064(81)	-	
$h_{JK0}$	-0.743(82)	-1.73(18)	
$h_{K0}$	0.0218(27)	0.0418(64)	
$L_{JJ0}$			
$L_{KJ0}$			
$L_{KKJ0}$			
$l_{JK0}$			
$C_{aa0}$	2.1151(14)	2.1151 <sup>a</sup>	
$C_{cc0}$	-4.2818(15)	-4.2818 <sup>a</sup>	
N	1165	577	30
$\sigma$	0.0149	0.0169	0.022

(a) Valeurs ajustées mais contraintes à la même valeur dans l'état excité et fondamental.

Tableau 5.4 Constantes moléculaires rotationnelles du conformère II de l'uréthane dans l'état vibrationnel fondamental  $v=0$  et dans les états,  $v_1=1$  et  $v_2=1$ , obtenus par spectroscopie MWTF en jet au PhLAM [Goubet et al. 2009].

	$v=0$	$v_1=1$	$v_2=1$
$A_0$	7565.418436(75)	7551.71088(48)	7606.09495(65)
$B_0$	2414.784339(23)	2397.83112(11)	2407.22157(20)
$C_0$	2116.375044(27)	2105.344828(86)	2115.79653(11)
$D_{J0}$	0.916116(15)	1.164396(82)	0.80868(16)
$D_{JK0}$	0.386058(86)	1.5003(13)	-0.1613(19)
$D_{K0}$	12.56420(63)	11.0493(43)	14.6518(60)
$d_{J0}$	0.0837883(48)	0.120708(36)	0.060010(76)
$d_{K0}$	-3.49003(40)	-7.9644(34)	-2.2624(49)
$H_{J0}$	-1.3236(30)	-1.729(19)	-2.745(57)
$H_{JK0}$	-0.001802(95)	-0.0279(11)	0.0138(22)
$H_{KJ0}$	-0.010742(43)	-0.3413(97)	0.213(12)
$H_{K0}$	0.1058(11)	0.418(13)	-0.209(18)
$h_{J0}$	-0.7398(11)	-0.5809(97)	-0.795(28)
$h_{JK0}$	0.08468(23)	0.16195(97)	0.1512(17)
$h_{K0}$	0.7697(20)	0.227(32)	1.494(63)
$L_{JJ0}$	-0.0006489(35)	-	-
$L_{KJ0}$	0.003879(61)	-0.0326(41)	-
$L_{KK0}$	-0.01152(53)	-	-
$l_{JK0}$	0.001658(36)	-	-
$C_{aa0}$	1.8923(11)	2.111.92(21)	1.73(31)
$C_{cc0}$	-3.7841(11)	-3.75(12)	-3.72(17)
N	1521	343	236
$\sigma$	0.0137	0.0155	0.0166

## Annexe 6 Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de la microcalorimétrie différentielle à balayage (DSC) de l'uréthane et du MTO

Dans le cadre de notre collaboration, l'**analyse thermo gravimétrique** (ATG) et la **microcalorimétrie différentielle à balayage** (DSC) ont été réalisées par le groupe de l'ENS Lyon pour caractériser les températures de changement de phase et de fragmentation de l'uréthane et du MTO. Nous présentons ici les résultats de ces analyses.

### A. Principe de l'ATG

L'ATG (ou *Thermo Gravimetric Analysis* (TGA) en anglais) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'appareil se compose typiquement d'une enceinte, d'un four permettant de chauffer l'échantillon, d'une microbalance et d'un thermocouple pour mesurer la température. Cette technique met en évidence les changements de phase et les dégradations de l'échantillon étudié : une perte de masse partielle est le signe d'une dégradation et une perte de masse totale met en évidence le passage en phase vapeur. La courbe d'ATG est appelée *thermo gravimétrie* (voir figure 1.1 TG). La dérivée de la courbe d'ATG (TG) appelée *thermo gravimétrie différentielle* (DTG), permet de mettre en évidence à quel point les variations de masse sont importantes. Sur les figures représentant l'ATG, la courbe en trait plein (bleue) correspond à la TG (*Thermo Gravimetry*) en pourcentage ( $\frac{m_{\text{échantillon}}}{m_{\text{initiale}}} \times 100$ ) où  $m_{\text{échantillon}}$  correspond à la masse de l'échantillon étudié en fonction de la température et  $m_{\text{initiale}}$  à la masse de l'échantillon au début de l'expérience à température ambiante. La courbe en pointillé (rouge) correspond à la DTG en pourcentage par minute (%/min). La vitesse de variation est de l'ordre de 1°/min.

#### A.1 ATG de l'uréthane

La **Figure 6.1** représente l'ATG de l'uréthane. Cette analyse montre une perte de masse quasi-totale à environ 190°C, ce qui correspond à la température d'évaporation. Cette valeur est légèrement supérieure à celle trouvée dans la littérature (~185°C, voir chapitre 4). Ceci peut s'expliquer par des différences de pureté des échantillons étudiés. De plus nous pouvons observer que l'uréthane se vaporise sans dégradation préalable.

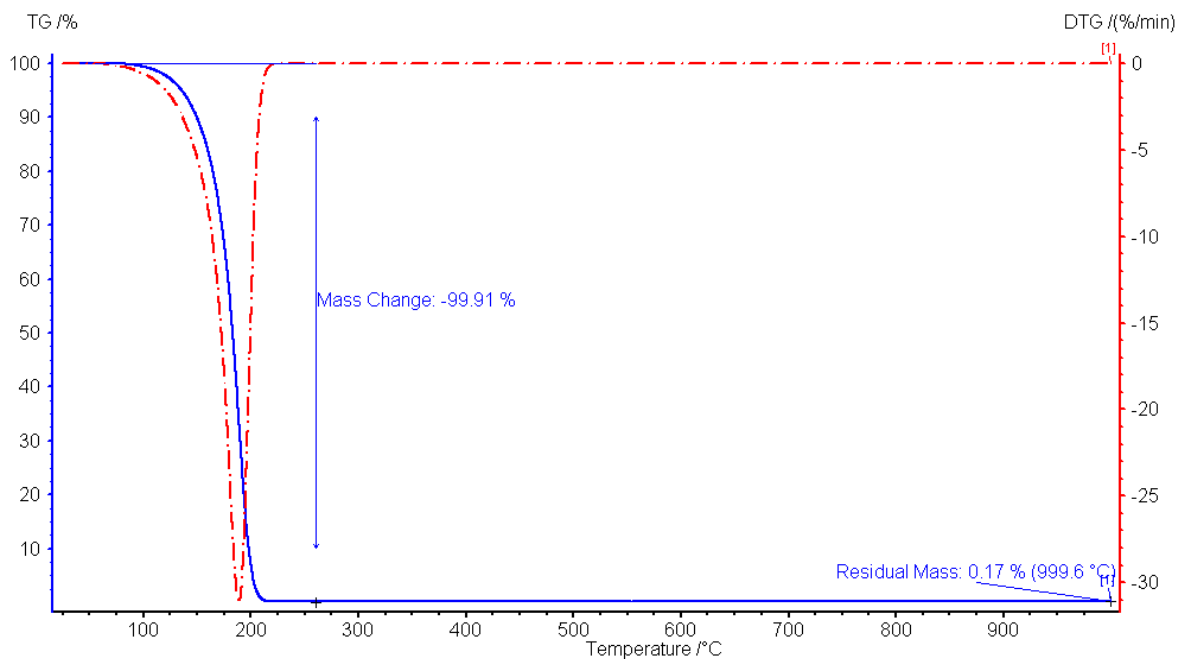


Figure 6.1 ATG de l'uréthane.

#### A.2 ATG du MTO

La **Figure 6.2** représente l'ATG du MTO. Nous pouvons remarquer que comme attendu, l'échantillon commence à se sublimer autour de 110°C. Ces résultats doivent être pris à titre indicatif. En effet, une partie de la courbe, qui correspond à une perte de masse supérieure à la masse initiale, est aberrante. Ceci n'a pas pu être expliqué par nos collaborateurs chimistes. Dans la gamme de 20 à 100°C le MTO ne se dégrade pas. A partir de 400°C, nous pouvons observer une perte de masse sûrement due à une dégradation.

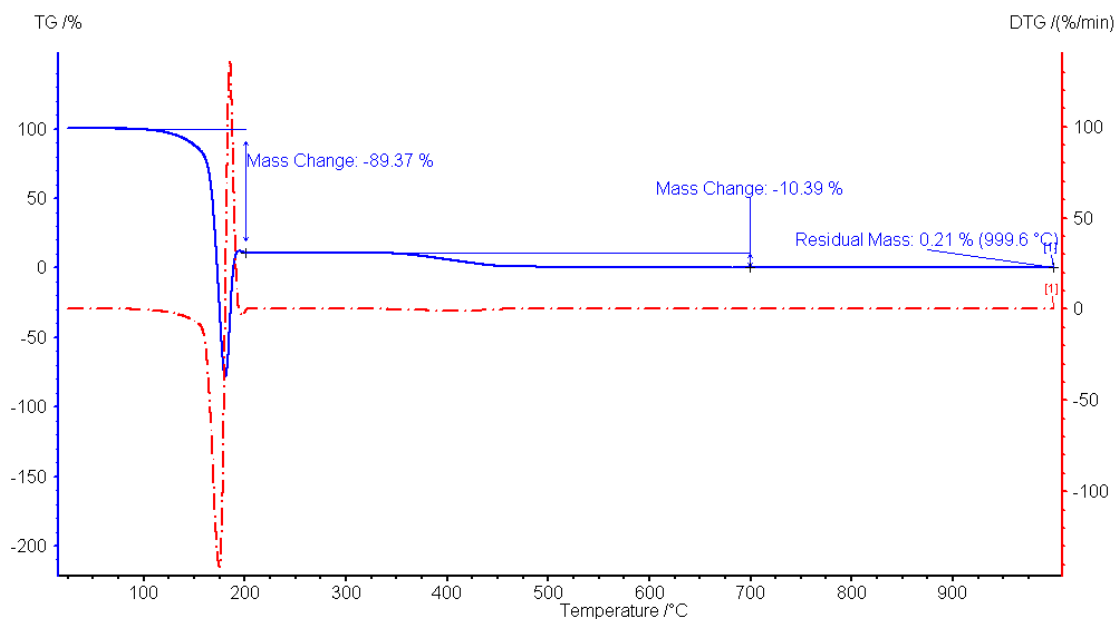


Figure 6.2 ATG du MTO.

## B. Principe de la DSC

La technique de *microcalorimétrie différentielle à balayage* (DSC) (ou *Differential Scanning Calorimetry* en anglais) est également une technique d'analyse thermique. Elle permet de déterminer les températures de changement de phase et la capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) de la molécule à étudier. Elle permet également de détecter des signes de fragmentation.

Cette technique consiste à chauffer linéairement un échantillon à étudier et une référence. Des thermocouples mesurent la température de l'échantillon et de la référence. Le principe de la DSC consiste à comparer la puissance (électrique dans le cas où le chauffage se fait par effet joule) fournie à l'échantillon et celle fournie à la référence, pour maintenir égales leurs températures. La quantité de chaleur nécessaire à une transformation physique telle qu'un changement de phase de l'échantillon, peut ainsi être mesurée. Suivant le signe de cet échange de chaleur, le caractère endothermique ou exothermique de la transformation peut être déduit.

L'échantillon de référence (réf.) qui a été utilisé par le groupe de l'ENS Lyon, est du saphir dont la masse ( $m_{\text{réf.}}$ ) et la capacité calorifique à pression constante ( $C_{p_{\text{ref}}}$ ), sont connues en fonction de la température. Lors de l'expérience, les échantillons (échant.) de la molécule étudiée (uréthane ou MTO) et de saphir sont contenus dans un creuset. La capacité calorifique de l'échantillon est déterminée par l'**équation 6.1** où  $P_i$  correspond à la puissance nécessaire pour chauffer l'élément  $i$ .

$$C_{P_{\text{échant.}}} = \frac{m_{\text{réf.}}}{m_{\text{échant.}}} \frac{P_{\text{échant.}+\text{creuset vide}} - P_{\text{creuset vide}}}{P_{\text{réf.}+\text{creuset vide}} - P_{\text{creuset vide}}} C_{P_{\text{réf.}}} \quad 6.1$$

### B.1 DSC de l'uréthane

La DSC de l'échantillon d'uréthane étudié est représentée sur la **Figure 6.3**. Les courbes 1, 2 et 3 correspondent respectivement à l'échantillon de référence saphir+creuset, d'uréthane+creuset et au creuset vide (la ligne de base). Les trois points de mesure ont permis de déterminer la capacité calorifique de l'uréthane à 80°C  $C_{P_{\text{uréthane}}}^{80^\circ\text{C}} = 2,63 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ , à partir de l'**équation 6.1**. Nous pouvons observer sur la courbe 2 de la **Figure 6.3**, un processus endothermique à 53,9°C qui est corrélé à la fusion de l'uréthane. Cette valeur est supérieure à celle trouvée dans la littérature (~48°C, voir chapitre 4). Ceci peut s'expliquer par des différences de pureté des échantillons étudiés. L'enthalpie de fusion est de  $\Delta H_{\text{fusion}} = 174,9 \text{ J/g}$  (l'enthalpie de changement d'état est obtenue à partir de l'air du pic associé). A partir de 140°C, la courbe 2 s'incurve ce qui est le signe du début de la vaporisation de l'échantillon d'uréthane. L'uréthane est stable dans la gamme de 30°C à 150°C car on n'observe pas de saut brutal de la courbe.

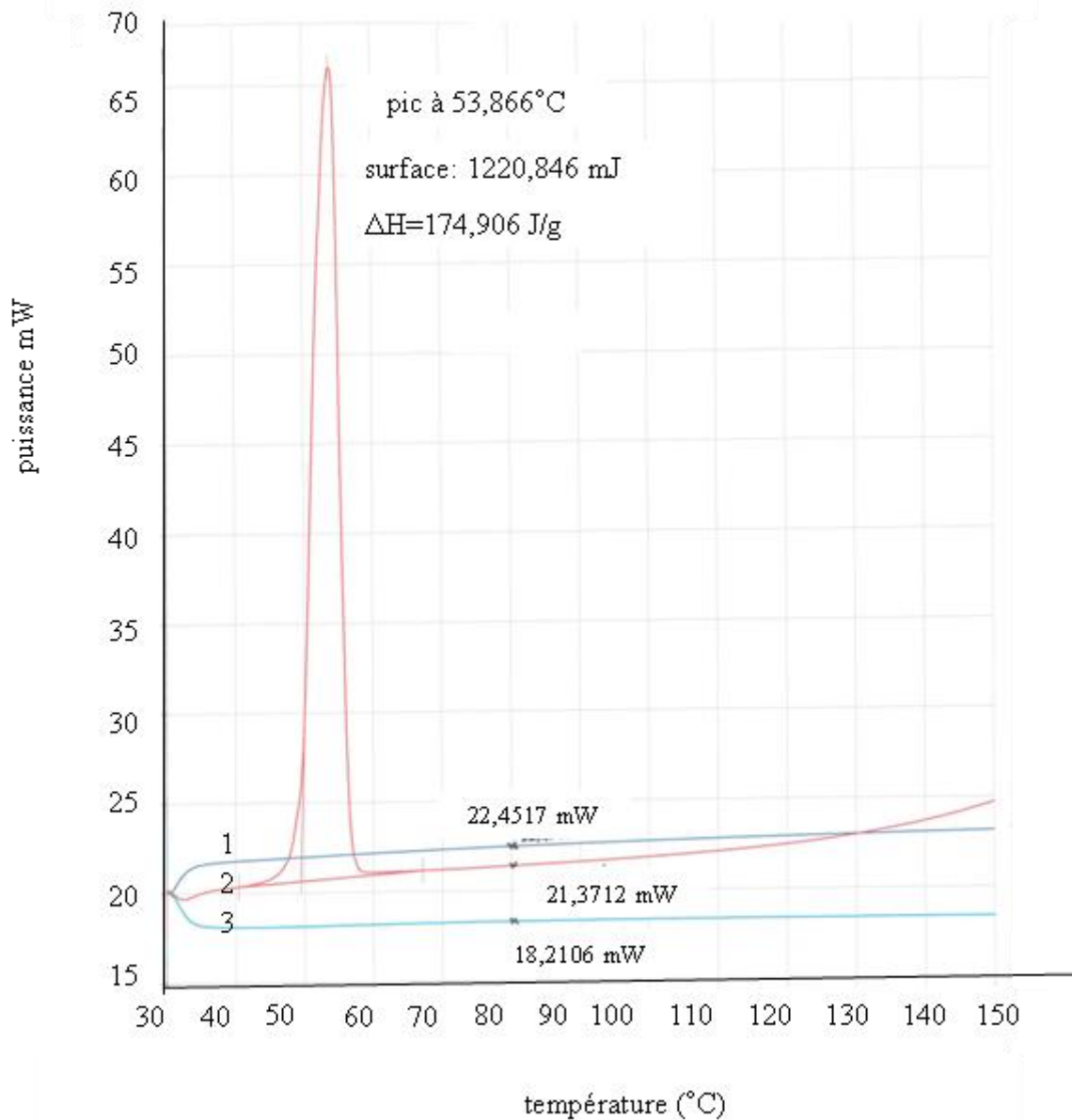


Figure 6.3 DSC de l'uréthane.

## B.2 DSC du MTO

La **Figure 6.4** représente l'analyse de DSC du MTO. Les courbes 1, 2 et 3 correspondent respectivement à l'échantillon de référence (saphir), de MTO et au creuset vide (la ligne de base). Les trois points de mesure ont permis de déterminer la capacité calorifique du MTO à 80°C à partir de l'équation 6.1 :  $C_{p_{MTO}}^{80^{\circ}C} = 0,5$  J/(g.K). Le pic endothermique correspond à la fusion de l'échantillon de MTO qui a été mesuré à 117°C et dont l'enthalpie de changement d'état est égale à  $\Delta H_{\text{fusion}} = 77,22$  J/g. Là encore, les mesures de DSC du MTO confirment que la température de fusion du MTO, se situe autour de 110°C, valeur trouvée dans la littérature. Cette différence peut s'expliquer des différences de pureté des échantillons

étudiés. Cette étude montre également que dans la gamme de 30 à 100°C, l'échantillon est stable et ne se dégrade pas.

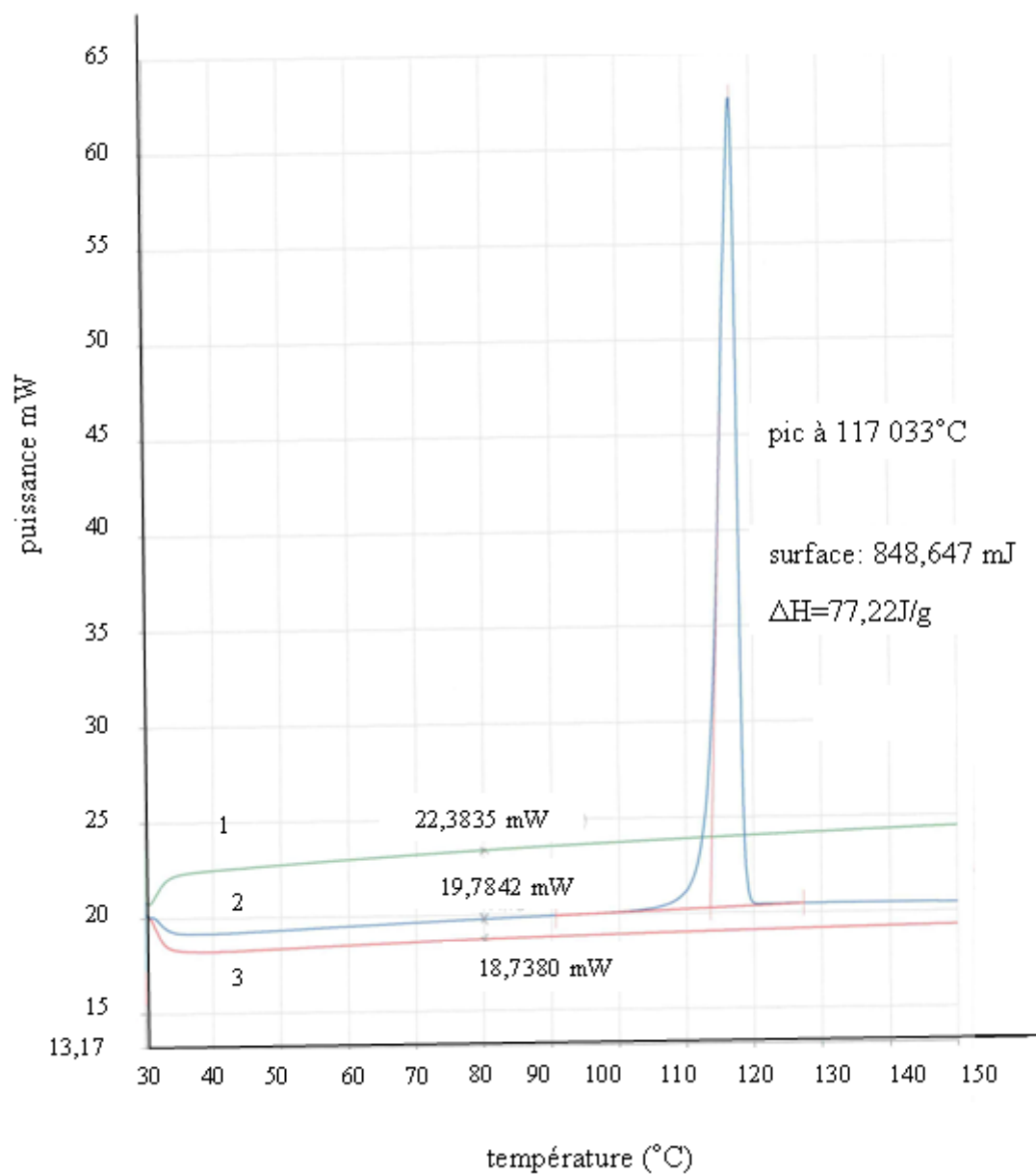


Figure 6.4 DSC du MTO.





## Annexe 7 Calcul de la constante rotationnelle $A_0$ du MTO

Nous présentons le calcul de la constante rotationnelle  $A_0$  qui a été déterminé à partir des paramètres géométriques de la molécule MTO. Les distances interatomiques et les angles sont représentés sur la **Figure 7.1** où  $r(\text{C-H}) = r_{\text{H}} = 108,8(7)$  pm,  $r(\text{O-Re}) = r_{\text{O}} = 170,3(2)$  pm,  $\theta(\text{H-C-Re}) = \theta_{\text{H}} = 108,9(2)^\circ$ ,  $\theta(\text{C-Re-O}) = \theta_{\text{O}} = 106,4(4)^\circ$  [Wikrent et al. 1997].

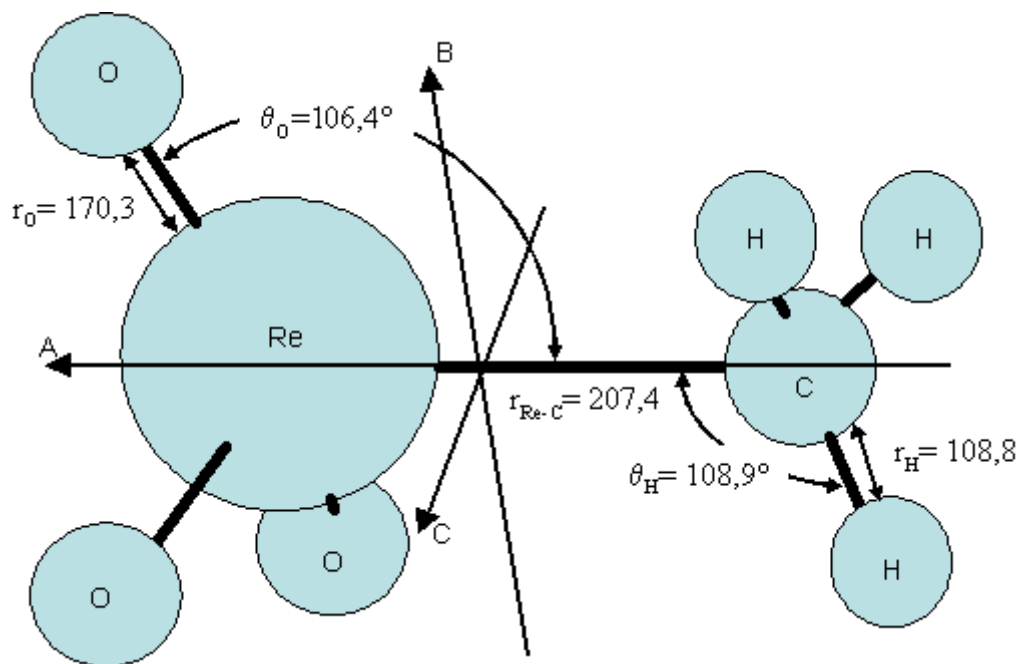


Figure 7.1 Géométrie du MTO d'après la référence [Sickafoose et al. 1996] (longueurs en pm).

Le moment d'inertie selon l'axe A s'écrit :

$$I_A = \sum_i m_i r_i^2 = 3 \times m_{\text{H}} (r_{\text{H}} \sin(\theta_{\text{H}}))^2 + 3 \times m_{\text{O}} (r_{\text{O}} \sin(\theta_{\text{O}}))^2 \quad 7.1$$

La constante rotationnelle  $A_0$  s'écrit :

$$A_0 = \frac{h}{8\pi^2 I_A} = 3848,6 \text{ MHz} \quad 7.2$$

où  $h$  est la constante de Planck.

L'incertitude de  $A_0$  s'écrit en fonction des incertitudes des paramètres :

$$\Delta A_0 = \sqrt{\left(\frac{\partial A_0}{\partial r_{\text{H}}}\right)^2 \Delta r_{\text{H}}^2 + \left(\frac{\partial A_0}{\partial \theta_{\text{H}}}\right)^2 \Delta \theta_{\text{H}}^2 + \left(\frac{\partial A_0}{\partial r_{\text{O}}}\right)^2 \Delta r_{\text{O}}^2 + \left(\frac{\partial A_0}{\partial \theta_{\text{O}}}\right)^2 \Delta \theta_{\text{O}}^2} = 8,9 \text{ MHz} \quad 7.3$$



## Annexe 8 Spectre du MTO obtenu en jet au LPL

Les **Figures 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6** et **8.7** représentent le spectre d'absorption linéaire du MTO en jet enregistré en transmission de la cellule multi-passages (18 passages) respectivement autour des plages de fréquence  $R(20)$ -244.48 MHz,  $R(20)$ -160 MHz,  $R(20)$ -84,48 MHz,  $R(20)$  MHz,  $R(20)$ +84,48 MHz,  $R(20)$ +160 MHz et  $R(20)$ +244.48 MHz.

Les conditions expérimentales sont les mêmes pour les sept plages sondées : 620 points, une moyenne de 20 spectres (10 aller-retours) enregistrés avec 100 ms par point par balayage, une puissance du faisceau (après les 18 passages) de  $\sim 2 \mu\text{W}$ , une température du réservoir de 353 K, une température de la buse de 373 K, une pression d'hélium de 150 mbar, une buse et un écorceur de diamètre respectif 200  $\mu\text{m}$  et 2 mm et une distance entre la buse et l'écorceur de 7,5 mm. La phase 1 et 2 correspondent aux deux phases de la détection synchrone déphasées entre elles de  $90^\circ$ .

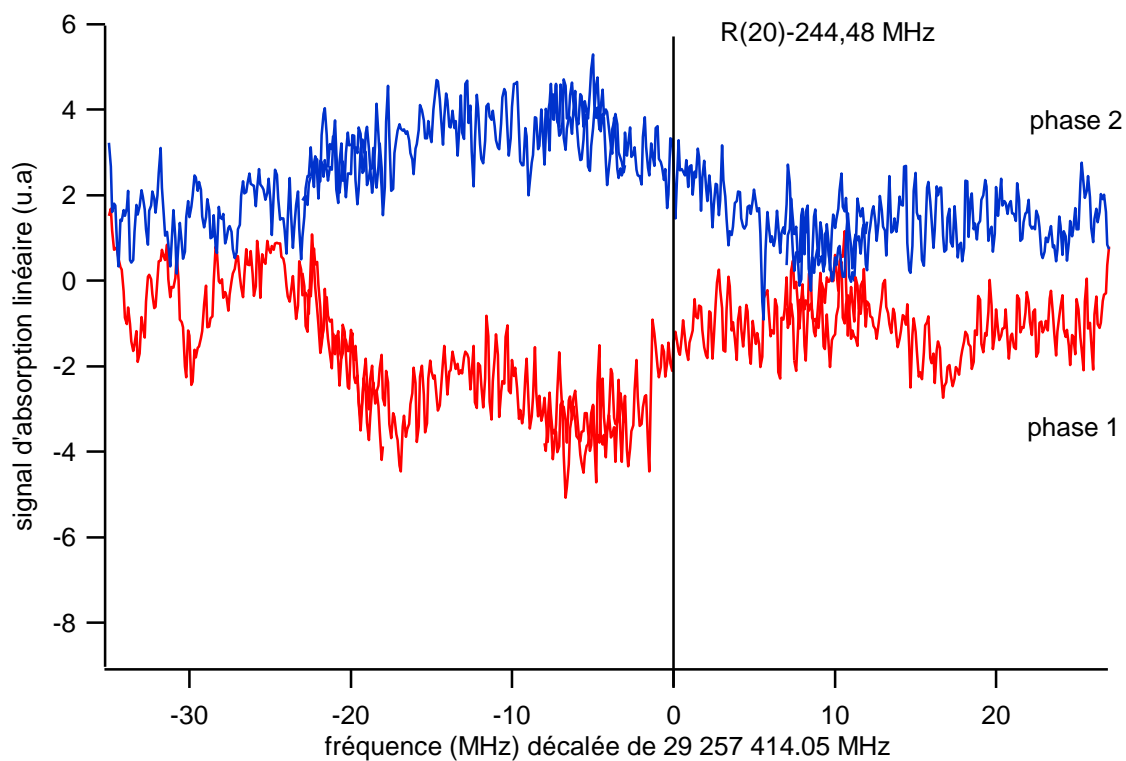


Figure 8.1 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet autour de la raie  $R(20)$ -244,48 MHz.

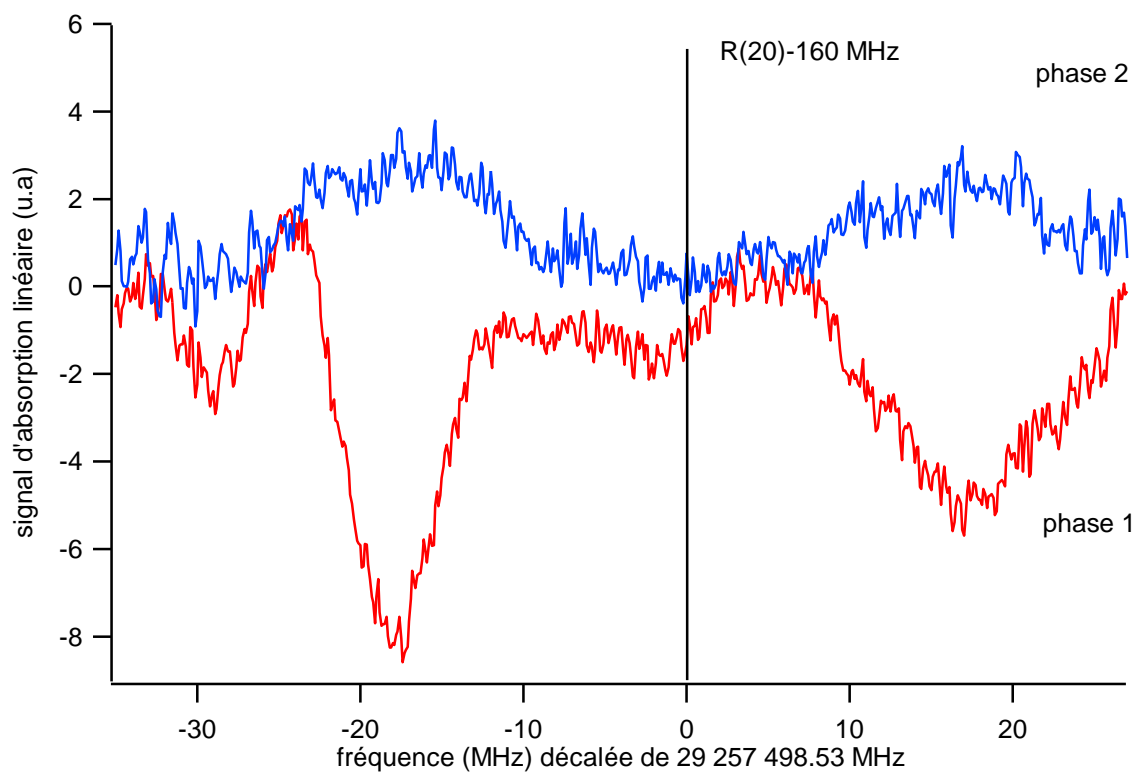


Figure 8.2 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet autour de la raie R(20)-160 MHz.

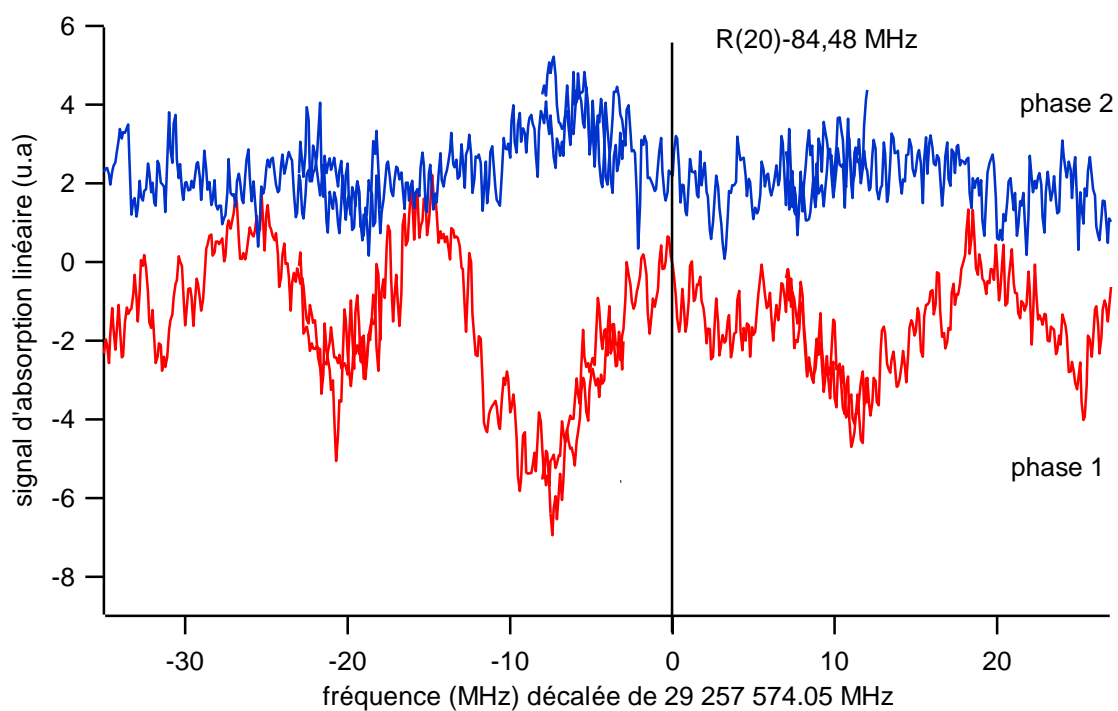


Figure 8.3 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet autour de la raie R(20)-84,48 MHz.

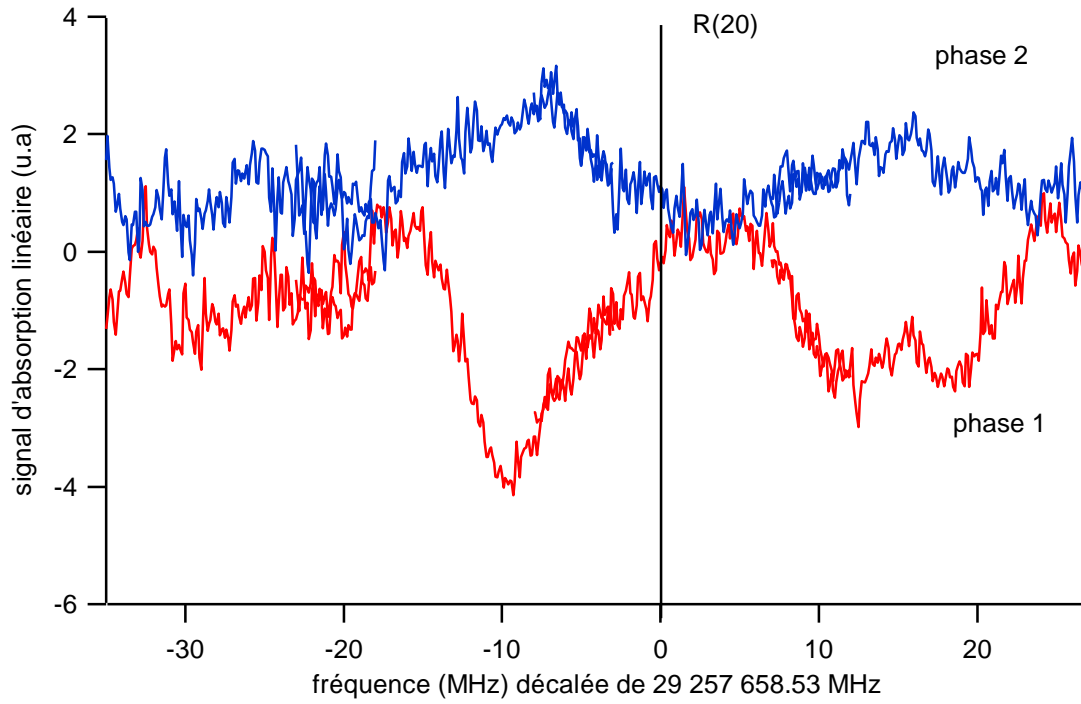


Figure 8.4 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet autour de la raie  $R(20)$ .

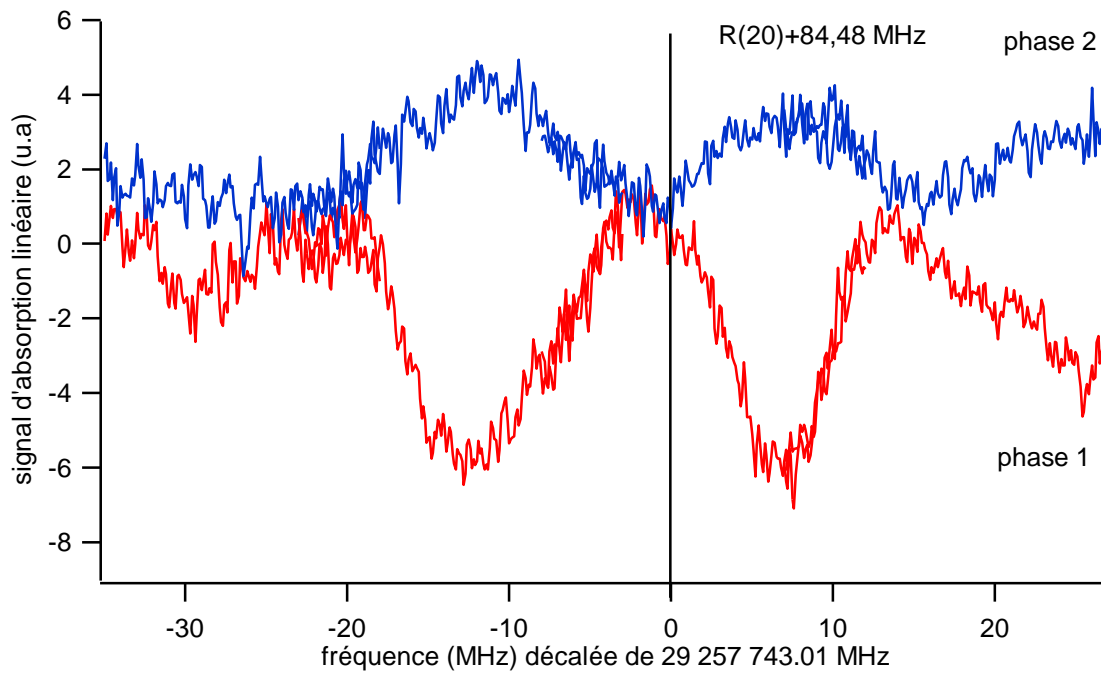


Figure 8.5 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet autour de la raie  $R(20)+84,48$  MHz.

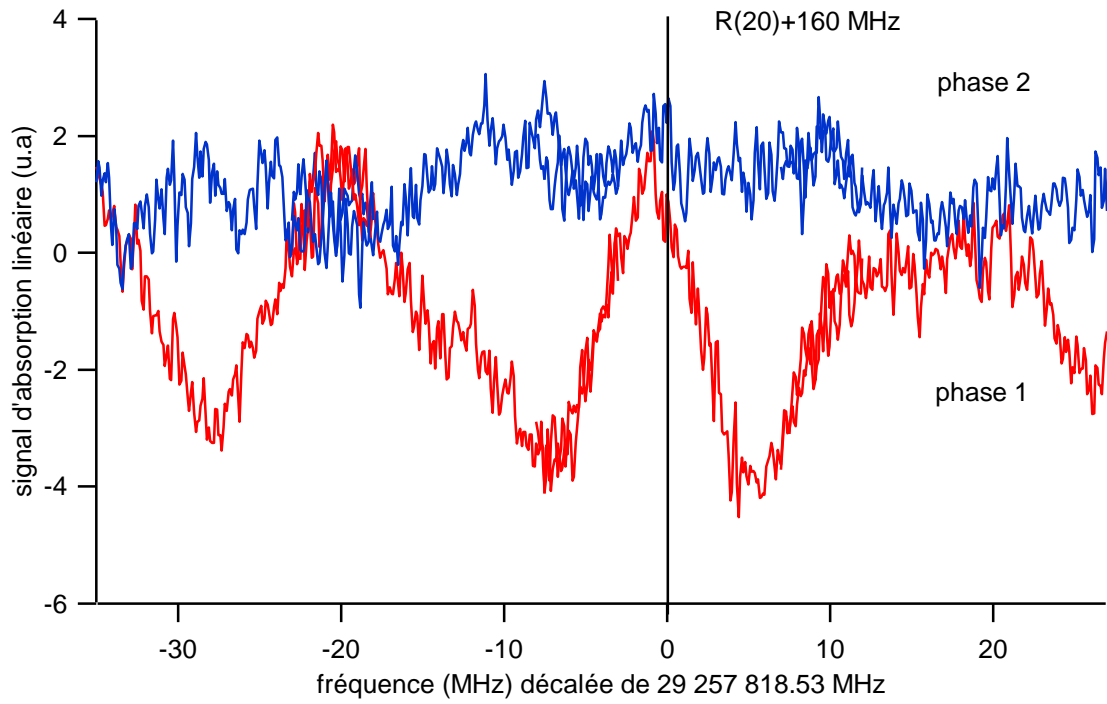


Figure 8.6 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet autour de la raie  $R(20)+160$  MHz.

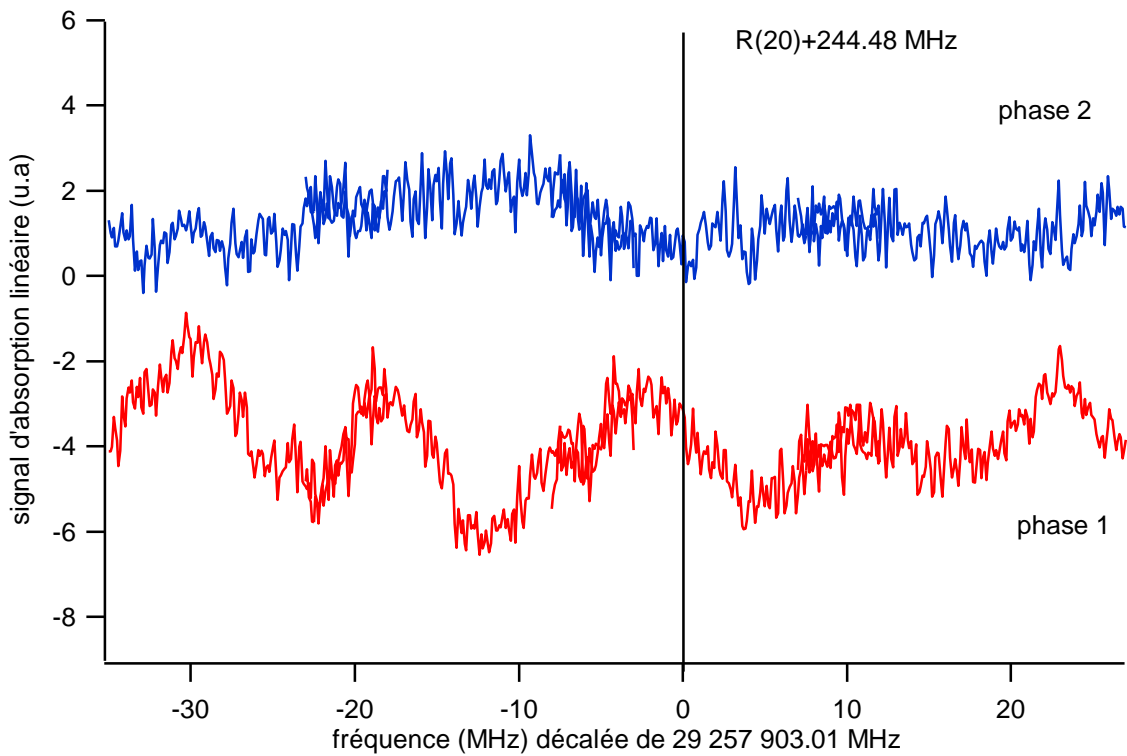


Figure 8.7 Spectre d'absorption linéaire du MTO en jet autour de la raie  $R(20)+244,48$  MHz.

## Annexe 9 Population dans le niveau rovibrationnel $P(4)E$ de $SF_6$

Nous présentons ici le calcul de la population des molécules de  $SF_6$  dans le niveau  $P(4)E$  de  $SF_6$ .

La population à l'équilibre thermodynamique du niveau rovibrationnel  $a$ , de dégénérescence  $g_a$  et d'énergie  $E_a$  est donné par la formule de Boltzmann :

$$n_a = \frac{N}{Z(T)} g_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad 9.1$$

où  $N$  est le nombre total de molécules et  $Z(T)$  la fonction de partition totale qui s'exprime comme le produit des contributions des différents degrés de liberté :

$$Z(T) = Z_{\text{vib}}(T_{\text{vib}}) Z_{\text{rot}}(T_{\text{rot}}) Z_n \quad 9.2$$

où  $Z_{\text{vib}}$ ,  $Z_{\text{rot}}$  et  $Z_n$  sont respectivement les fonctions de partition vibrationnelle, rotationnelle et nucléaire et  $T_{\text{vib}}$  et  $T_{\text{rot}}$  sont les température vibrationnelle et rotationnelle.

La fonction de partition vibrationnelle s'écrit [Fox 1976] :

$$Z_{\text{vib}}(T) = (1 - e^{-773,6\beta})^{-1} (1 - e^{-642,1\beta})^{-2} (1 - e^{-947,96\beta})^{-3} (1 - e^{-615,03\beta})^{-3} (1 - e^{-522,9\beta})^{-3} (1 - e^{-346\beta})^{-3} \quad 9.3$$

avec  $\beta = hc/kT_{\text{vib}}$ ,  $h$  est la constante de Planck,  $c$  est la vitesse de la lumière et  $k$  est la constante de Boltzmann.

Les fonctions de partition rotationnelle et nucléaire s'écrivent :

$$Z_{\text{rot}}(T) Z_n = \frac{8}{3} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\alpha J(J+1)} \cong \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} e^{\alpha/4} \quad 9.4$$

avec  $\alpha = B_0 hc/kT$ ,  $B_0 = 0,0910842001(10) \text{ cm}^{-1}$  [Bobin et al. 1987] est la constante rotationnelle de  $SF_6$  dans l'état vibrationnel fondamental, le facteur  $8/3 = 2^6/24$  correspond au poids de statistique de spin.

La population dans un niveau rotationnel du niveau vibrationnel fondamental pour une symétrie de type  $E$  s'écrit :

$$n_J(T) = \frac{N}{Z(T)} g(2J+1) e^{-\alpha J(J+1)} \quad 9.5$$

avec  $g = 8$  [Fox 1976].



Dans un jet supersonique, on considère que les degrés de liberté vibrationnels ne sont pas refroidis au cours de la détente et  $T_{\text{vib}} = 300\text{K}$  et  $Z_{\text{vib}}(300\text{K}) = 3,32$ . La **Figure 9.1** représente la fraction de molécule dans le niveau  $J=4$  en fonction de la température rotationnelle. A une température rotationnelle de 80 K, la fraction de molécules dans le niveau  $J=4$ , E est égal à  $\frac{n_4(80\text{K})}{N} = 2,8 \times 10^{-4}$ .

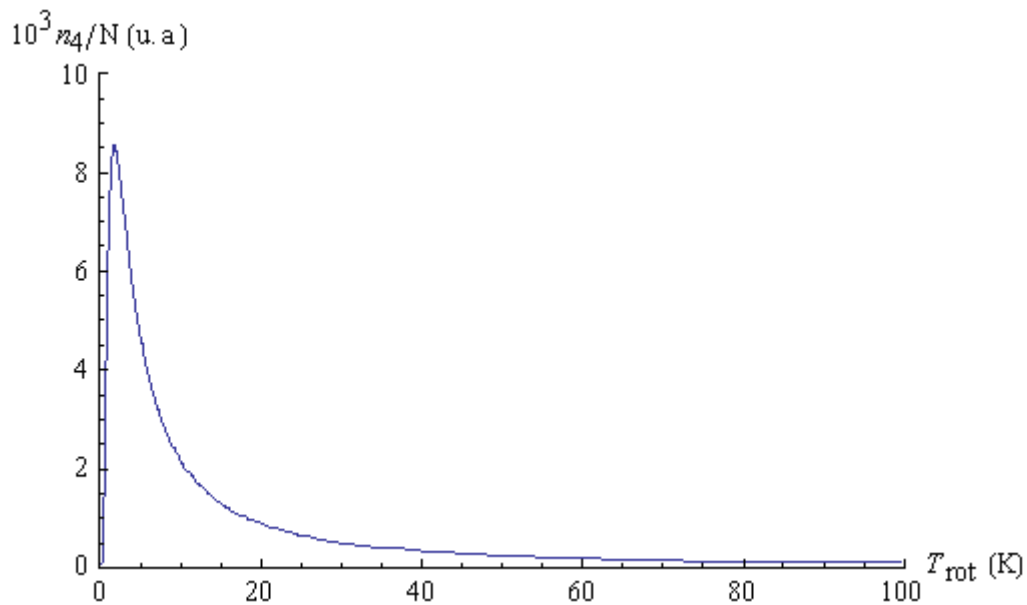


Figure 9.1 Fraction de molécules dans le niveau  $J=4$ ,  $E$  de la bande fondamentale de la  $\nu_3$  de  $\text{SF}_6$  en fonction de la température rotationnelle.

# Annexe 10 Liste des raies attribuées lors de l'analyse des données infrarouge du LADIR et du LPL et micro-onde du PhLAM

Les **Tableaux 10.1**, **10.2** et **10.3** présentent les raies du  $^{187}\text{MTO}$  et du  $^{185}\text{MTO}$  attribuées et simulées par les programmes SPFIT et SPCAT, lors de l'analyse présentée dans la partie VI du chapitre 5. Le **Tableau 10.4** représente les raies accessibles par le spectromètre du LPL autour des raies  $R(18)$ ,  $R(20)$ ,  $R(22)$ , et  $R(24)$  du laser  $\text{CO}_2$ .

Les raies micro-ondes enregistrées au PhLAM, sont données dans les **Tableaux 10.1** et **10.2** respectivement pour le  $^{187}\text{MTO}$  et  $^{185}\text{MTO}$ . La première colonne des **Tableaux 10.1** et **10.2** représentent les transitions correspondantes où  $J'$ ,  $K'$ , et  $F'$  sont les nombres quantiques correspondant à l'état excité et  $J$ ,  $K$  et  $F$  à l'état fondamental. La deuxième colonne représente les fréquences expérimentales des raies attribuées, la troisième correspond aux fréquences des raies simulées, la quatrième présente la différence entre les fréquences des raies simulées et expérimentales, enfin la dernière correspond à l'incertitude des fréquences simulées. A la fin des **Tableaux 10.1** et **10.2** sont présentés les paramètres moléculaires rotationnels et leur incertitude respective.

Le **Tableau 10.3** représente les raies rovibrationnels attribuées à partir des données infrarouges du LADIR et du LPL où  $J'$ ,  $K'$ ,  $l'$  et  $F'$  sont les nombres quantiques de l'état excité et  $J$ ,  $K$ ,  $l$  et  $F$  de l'état fondamental. La deuxième colonne correspond aux fréquences expérimentales des raies attribuées, la troisième à la différence entre les fréquences expérimentales et simulées enfin la quatrième représente l'incertitude en fréquence des raies simulées.

Tableau 10.1 Transitions micro-onde attribuées et ajustement des paramètres moléculaires rotationnels de l'état fondamental de vibration de  $\text{CH}_3^{187}\text{ReO}_3$  (MHz).

```

Methyl rhenium trioxide CH3(187)ReO3 T. Huet Thu Aug 12 18:15:56 2010
      F2=2F'+1 F1=2F+1
      J' K' F2 J K F1 EXP.FREQ. - CALC.FREQ. - DIFF. - EXP.ERR.- EST.ERR.
1: 1 0 2 0 0 3 6834.21080 6834.21287 -0.00207 0.00100 0.00000
2: 1 0 4 0 0 3 6898.66370 6898.66310 0.00060 0.00100 0.00000
3: 1 0 3 0 0 3 7049.07550 7049.07403 0.00147 0.00100 0.00000
4: 2 0 2 1 0 3 13702.05500 13702.05750 -0.00250 0.00100 0.00000
5: 2 1 1 1 -1 2 13746.94030 13746.93695 0.00335 0.00100 0.00000
6: 2 -1 1 1 1 2 13746.94030 13746.93695 0.00335 0.00100 0.00000
7: 2 1 2 1 -1 2 13794.04740 13794.04830 -0.00090 0.00100 0.00000
8: 2 -1 2 1 1 2 13794.04740 13794.04830 -0.00090 0.00100 0.00000
9: 2 0 3 1 0 3 13805.30630 13805.30852 -0.00222 0.00100 0.00000
10: 2 0 1 1 0 2 13824.74830 13824.74408 0.00422 0.00100 0.00000
11: 2 1 5 1 -1 4 13824.90000 13824.89762 0.00238 0.00100 0.00000
12: 2 -1 5 1 1 4 13824.90000 13824.89762 0.00238 0.00100 0.00000
13: 2 0 4 1 0 3 13840.31860 13840.31786 0.00074 0.00100 0.00000
14: 2 1 3 1 -1 2 13844.51230 13844.51692 -0.00462 0.00100 0.00000
15: 2 -1 3 1 1 2 13844.51230 13844.51692 -0.00462 0.00100 0.00000
16: 2 0 5 1 0 4 13852.77410 13852.77155 0.00255 0.00100 0.00000
17: 2 1 3 1 -1 4 13876.13530 13876.13524 0.00006 0.00100 0.00000
18: 2 1 4 1 -1 4 13894.61460 13894.62118 -0.00658 0.00100 0.00000
19: 2 -1 4 1 1 4 13894.61460 13894.62118 -0.00658 0.00100 0.00000
20: 2 1 2 1 -1 3 13900.71520 13900.71040 0.00480 0.00100 0.00000
21: 2 0 2 1 0 2 13916.91920 13916.91866 0.00054 0.00100 0.00000
22: 2 1 3 1 -1 3 13951.18010 13951.17902 0.00108 0.00100 0.00000
23: 2 -1 3 1 1 3 13951.18010 13951.17902 0.00108 0.00100 0.00000
24: 2 0 3 1 0 4 13955.71880 13955.71945 -0.00065 0.00100 0.00000
25: 2 1 4 1 -1 3 13969.66540 13969.66497 0.00043 0.00100 0.00000
26: 2 -1 4 1 1 3 13969.66540 13969.66497 0.00043 0.00100 0.00000
27: 2 0 4 1 0 4 13990.72890 13990.72880 0.00010 0.00100 0.00000
28: 2 0 3 1 0 2 14020.16690 14020.16968 -0.00278 0.00100 0.00000
NEW PARAMETER (EST. ERROR) -- CHANGE THIS ITERATION
1 10000 A 3849.810000263( 0) -0.000000000
  
```

2	20000	B	3466.96481( 39)	0.00000
3	200	-DJ	-0.705( 50)E-03	-0.000E-03
4	1100	-DJK	-2.208(118)E-03	0.000E-03
5	110010000	1.5eQq	1074.81007(288)	0.00000
6	10010000	-Caa	0.05222( 37)	-0.00000
7	10020000	-Cbb	0.051464( 92)	-0.000000
MICROWAVE AVG =		-0.000000 MHz,	IR AVG =	0.00000
MICROWAVE RMS =		0.002743 MHz,	IR RMS =	0.00000

Tableau 10.2 Transitions micro-onde attribuées et ajustement des paramètres moléculaire de l'état fondamental de vibration de CH<sub>3</sub><sup>185</sup>ReO<sub>3</sub> (MHz).

Methyl rhenium trioxide CH3(185)ReO3 Tue Aug 03 19:49:39 2010

		F2=2F'+1		F1=2F+1							
	J'	K'	F2	J	K	F1	EXP.FREQ.	CALC.FREQ.	DIFF.	EXP.ERR.	EST.ERR.
1:	1	0	2	0	0	3	6828.78270	6828.78445	-0.00175	0.00100	0.00000
2:	1	0	4	0	0	3	6896.85030	6896.85022	0.00008	0.00100	0.00000
3:	1	0	3	0	0	3	7055.81220	7055.81053	0.00167	0.00100	0.00000
4:	2	0	2	1	0	3	13693.02400	13693.02337	0.00063	0.00100	0.00000
5:	2	1	1	1	-1	2	13740.49430	13740.49521	-0.00091	0.00100	0.00000
6:	2	1	2	1	-1	2	13790.33260	13790.33190	0.00070	0.00100	0.00000
7:	2	-1	2	1	1	2	13790.33260	13790.33190	0.00070	0.00100	0.00000
8:	2	0	3	1	0	3	13802.16800	13802.16801	-0.00001	0.00100	0.00000
9:	2	0	1	1	0	2	13822.65960	13822.65336	0.00624	0.00100	0.00000
10:	2	1	5	1	-1	4	13822.82130	13822.82022	0.00108	0.00100	0.00000
11:	2	-1	5	1	1	4	13822.82130	13822.82022	0.00108	0.00100	0.00000
12:	2	0	4	1	0	3	13839.08760	13839.09216	-0.00456	0.00100	0.00000
13:	2	1	3	1	-1	2	13843.59960	13843.60357	-0.00397	0.00100	0.00000
14:	2	-1	3	1	1	2	13843.59960	13843.60357	-0.00397	0.00100	0.00000
15:	2	0	5	1	0	4	13852.25860	13852.25603	0.00257	0.00100	0.00000
16:	2	1	3	1	-1	4	13877.01580	13877.01920	-0.00340	0.00100	0.00000
17:	2	1	4	1	-1	4	13896.56420	13896.56531	-0.00111	0.00100	0.00000
18:	2	-1	4	1	1	4	13896.56420	13896.56531	-0.00111	0.00100	0.00000
19:	2	1	2	1	-1	3	13903.01690	13903.01164	0.00526	0.00100	0.00000
20:	2	-1	2	1	1	3	13903.01690	13903.01164	0.00526	0.00100	0.00000
21:	2	0	2	1	0	2	13920.04980	13920.04945	0.00035	0.00100	0.00000
22:	2	1	3	1	-1	3	13956.28490	13956.28331	0.00159	0.00100	0.00000
23:	2	-1	3	1	1	3	13956.28490	13956.28331	0.00159	0.00100	0.00000
24:	2	0	3	1	0	4	13961.12340	13961.12833	-0.00493	0.00100	0.00000
25:	2	1	4	1	-1	3	13975.83020	13975.82943	0.00077	0.00100	0.00000
26:	2	-1	4	1	1	3	13975.83020	13975.82943	0.00077	0.00100	0.00000
27:	2	0	4	1	0	4	13998.05390	13998.05248	0.00142	0.00100	0.00000
28:	2	0	3	1	0	2	14029.19240	14029.19410	-0.00170	0.00100	0.00000
NEW PARAMETER (EST. ERROR) -- CHANGE THIS ITERATION											
1	10000	A	3849.810000000( 0)	0.000000000							
2	20000	B	3467.04957( 39)	0.00000							
3	200	-DJ	-0.755( 50)E-03	-0.000E-03							
4	1100	-DJK	-1.971(118)E-03	-0.000E-03							
5	110010000	1.5eQq	1135.77262(288)	0.00000							
6	10010000	-Caa	0.05066( 37)	0.00000							
7	10020000	-Cbb	0.051165( 92)	-0.000000							
MICROWAVE AVG =		-0.000000 MHz,	IR AVG =	0.00000							
MICROWAVE RMS =		0.002792 MHz,	IR RMS =	0.00000							

Tableau 10.3 Transitions micro-ondes et infrarouges attribuées et ajustement des paramètres moléculaires de l'état fondamental de vibration et de la  $\nu_{11}=1$  de CH<sub>3</sub><sup>187</sup>ReO<sub>3</sub> ( $\zeta$  est fixé à 0).

Methyl rhenium trioxide CH3(187)ReO3 T. Huet Mon Sep 06 15:37:45 2010

		F2=2F'+1		F1=2F+1							
	J'	K'	l'	F2	J	K	l	F1	EXP.FREQ.	DIFF.	EXP.ERR.
1	0	0	2	0	0	0	3	6834.21080		-0.00207	0.00100
1	0	0	4	0	0	0	3	6898.66370		0.00060	0.00100
1	0	0	3	0	0	0	3	7049.07550		0.00147	0.00100
2	0	0	2	1	0	0	3	13702.05500		-0.00250	0.00100
2	1	0	1	1	1	0	2	13746.94030		0.00335	0.00100
2	1	0	2	1	1	0	2	13794.04740		-0.00090	0.00100
2	0	0	3	1	0	0	3	13805.30630		-0.00221	0.00100
2	0	0	1	1	0	0	2	13824.74830		0.00422	0.00100
2	1	0	5	1	1	0	4	13824.90000		0.00237	0.00100
2	0	0	4	1	0	0	3	13840.31860		0.00074	0.00100
2	1	0	3	1	1	0	2	13844.51230		-0.00462	0.00100
2	0	0	5	1	0	0	4	13852.77410		0.00255	0.00100
2	1	0	3	1	1	0	4	13876.13530		0.00005	0.00100

2	1	0	4	1	1	0	4	13894.61460	-0.00659	0.00100
2	1	0	2	1	1	0	3	13900.71520	0.00479	0.00100
2	0	0	2	1	0	0	2	13916.91920	0.00054	0.00100
2	1	0	3	1	1	0	3	13951.18010	0.00107	0.00100
2	0	0	3	1	0	0	4	13955.71880	-0.00065	0.00100
2	1	0	4	1	1	0	3	13969.66540	0.00043	0.00100
2	0	0	4	1	0	0	4	13990.72890	0.00010	0.00100
2	0	0	3	1	0	0	2	14020.16690	-0.00278	0.00100
20	1	1	21	20	0	0	21	29257646.61000	-0.02451	0.01000
20	1	1	20	20	0	0	20	29257646.91000	-0.08177	0.01000
20	1	1	22	20	0	0	22	29257648.50200	0.08441	0.01000
20	1	1	19	20	0	0	19	29257649.27000	0.07182	0.01000
20	1	1	23	20	0	0	23	29257652.61000	-0.03453	0.01000
20	1	1	18	20	0	0	18	29257652.96000	-0.01543	0.01000
12	0	2	13	12	1	0	13	29257810.00000	3.52396	6.20000
12	0	2	12	12	1	0	12	29257810.00000	3.35036	6.20000
12	0	2	14	12	1	0	14	29257810.00000	3.03475	6.20000
12	0	2	11	12	1	0	11	29257810.00000	2.66061	6.20000
12	0	2	15	12	1	0	15	29257810.00000	1.72027	6.20000
12	0	2	10	12	1	0	10	29257810.00000	1.58745	6.20000
19	-1	1	20	19	0	0	20	29257792.00000	4.19379	4.30000
19	-1	1	19	19	0	0	19	29257792.00000	3.80698	4.30000
19	-1	1	18	19	0	0	18	29257792.00000	1.54369	4.30000
19	-1	1	21	19	0	0	21	29257792.00000	2.39200	4.30000
19	-1	1	22	19	0	0	22	29257792.00000	-1.92435	4.30000
19	-1	1	17	19	0	0	17	29257792.00000	-2.29841	4.30000
12	8	2	15	13	9	0	16	972.7221430	-0.0019919	-0.0034000
12	8	2	11	13	9	0	12	972.7221430	-0.0023083	-0.0034000
12	8	2	14	13	9	0	15	972.7221430	-0.0024160	-0.0034000
12	8	2	12	13	9	0	13	972.7221430	-0.0025357	-0.0034000
12	8	2	13	13	9	0	14	972.7221430	-0.0025840	-0.0034000
11	8	2	9	12	9	0	10	972.9571760	-0.0009208	-0.0034000
11	8	2	14	12	9	0	15	972.9571760	-0.0009696	-0.0034000
11	8	2	10	12	9	0	11	972.9571760	-0.0013153	-0.0034000
11	8	2	13	12	9	0	14	972.9571760	-0.0014123	-0.0034000
11	8	2	11	12	9	0	12	972.9571760	-0.0015503	-0.0034000
11	8	2	12	12	9	0	13	972.9571760	-0.0015939	-0.0034000
11	5	2	9	12	6	0	10	973.0385330	0.0042475	-0.0034000
11	5	2	14	12	6	0	15	973.0385330	0.0041463	-0.0034000
11	5	2	10	12	6	0	11	973.0385330	0.0038970	-0.0034000
11	5	2	13	12	6	0	14	973.0385330	0.0037095	-0.0034000
11	5	2	11	12	6	0	12	973.0385330	0.0036514	-0.0034000
11	5	2	12	12	6	0	13	973.0385330	0.0035678	-0.0034000
10	8	2	8	11	9	0	9	973.1907010	-0.0012078	-0.0034000
10	8	2	13	11	9	0	14	973.1907010	-0.0012372	-0.0034000
10	8	2	9	11	9	0	10	973.1907010	-0.0016151	-0.0034000
10	8	2	12	11	9	0	13	973.1907010	-0.0016786	-0.0034000
10	8	2	10	11	9	0	11	973.1907010	-0.0018447	-0.0034000
10	8	2	11	11	9	0	12	973.1907010	-0.0018733	-0.0034000
10	5	2	8	11	6	0	9	973.2713050	0.0032552	-0.0034000
10	5	2	13	11	6	0	14	973.2713050	0.0031382	-0.0034000
10	5	2	9	11	6	0	10	973.2713050	0.0028559	-0.0034000
10	5	2	12	11	6	0	13	973.2713050	0.0026395	-0.0034000
10	5	2	10	11	6	0	11	973.2713050	0.0025752	-0.0034000
10	5	2	11	11	6	0	12	973.2713050	0.0024787	-0.0034000
10	2	2	8	11	3	0	9	973.3458830	0.0008942	-0.0034000
10	2	2	13	11	3	0	14	973.3458830	0.0007797	-0.0034000
10	2	2	9	11	3	0	10	973.3458830	0.0007036	-0.0034000
10	2	2	10	11	3	0	11	973.3458830	0.0005306	-0.0034000
10	2	2	12	11	3	0	13	973.3458830	0.0004934	-0.0034000
10	2	2	11	11	3	0	12	973.3458830	0.0004369	-0.0034000
9	8	2	12	10	9	0	13	973.4257330	0.0002122	-0.0034000
9	8	2	7	10	9	0	8	973.4257330	0.0001964	-0.0034000
9	8	2	11	10	9	0	12	973.4257330	-0.0001870	-0.0034000
9	8	2	8	10	9	0	9	973.4257330	-0.0002038	-0.0034000
9	8	2	10	10	9	0	11	973.4257330	-0.0003945	-0.0034000
9	8	2	9	10	9	0	10	973.4257330	-0.0004014	-0.0034000
9	5	2	7	10	6	0	8	973.5033240	0.0017401	-0.0034000
9	5	2	12	10	6	0	13	973.5033240	0.0016082	-0.0034000
9	5	2	8	10	6	0	9	973.5033240	0.0012879	-0.0034000
9	5	2	11	10	6	0	12	973.5033240	0.0010437	-0.0034000
9	5	2	9	10	6	0	10	973.5033240	0.0009705	-0.0034000
9	5	2	10	10	6	0	11	973.5033240	0.0008617	-0.0034000
9	2	2	7	10	3	0	8	973.5786550	0.0001321	-0.0034000
9	2	2	12	10	3	0	13	973.5786550	-0.0000147	-0.0034000
9	2	2	8	10	3	0	9	973.5786550	-0.0001058	-0.0034000
9	2	2	9	10	3	0	10	973.5786550	-0.0003232	-0.0034000

9	2	2	11	10	3	0	12	973.5786550	-0.0003737	-0.0034000
9	2	2	10	10	3	0	11	973.5786550	-0.0004426	-0.0034000
8	8	2	8	9	9	0	8	973.6577530	0.0020189	-0.0034000
8	8	2	9	9	9	0	9	973.6577530	-0.0003732	-0.0034000
8	8	2	11	9	9	0	12	973.6577530	-0.0011567	-0.0034000
8	8	2	10	9	9	0	11	973.6577530	-0.0014304	-0.0034000
8	8	2	6	9	9	0	7	973.6577530	-0.0012718	-0.0034000
8	8	2	9	9	9	0	10	973.6577530	-0.0016518	-0.0034000
8	8	2	8	9	9	0	9	973.6577530	-0.0017380	-0.0034000
8	8	2	7	9	9	0	8	973.6577530	-0.0016260	-0.0034000
8	8	2	10	9	9	0	10	973.6577530	-0.0035992	-0.0034000
8	5	2	6	9	6	0	7	973.7345900	-0.0003056	-0.0034000
8	5	2	11	9	6	0	12	973.7345900	-0.0004458	-0.0034000
8	5	2	7	9	6	0	8	973.7345900	-0.0008120	-0.0034000
8	5	2	10	9	6	0	11	973.7345900	-0.0010724	-0.0034000
8	5	2	8	9	6	0	9	973.7345900	-0.0011624	-0.0034000
8	5	2	9	9	6	0	10	973.7345900	-0.0012784	-0.0034000
7	5	2	7	8	6	0	7	973.9711290	0.0033235	-0.0034000
7	5	2	5	8	6	0	6	973.9711290	0.0031218	-0.0034000
7	5	2	10	8	6	0	11	973.9711290	0.0029961	-0.0034000
7	5	2	6	8	6	0	7	973.9711290	0.0025674	-0.0034000
7	5	2	8	8	6	0	8	973.9711290	0.0025044	-0.0034000
7	5	2	9	8	6	0	10	973.9711290	0.0023307	-0.0034000
7	5	2	7	8	6	0	8	973.9711290	0.0022009	-0.0034000
7	5	2	8	8	6	0	9	973.9711290	0.0020955	-0.0034000
7	5	2	9	8	6	0	9	973.9711290	0.0017108	-0.0034000
7	2	2	5	8	3	0	6	974.0440110	-0.0008174	-0.0034000
7	2	2	10	8	3	0	11	974.0440110	-0.0010712	-0.0034000
7	2	2	6	8	3	0	7	974.0444010	-0.0007971	-0.0034000
7	2	2	7	8	3	0	8	974.0440110	-0.0015385	-0.0034000
7	2	2	9	8	3	0	10	974.0440110	-0.0016462	-0.0034000
7	2	2	8	8	3	0	9	974.0440110	-0.0017429	-0.0034000
6	5	2	5	7	6	0	5	974.2028650	0.0041219	-0.0034000
6	5	2	6	7	6	0	6	974.2028650	0.0031209	-0.0034000
6	5	2	7	7	6	0	7	974.2028650	0.0018201	-0.0034000
6	5	2	4	7	6	0	5	974.2028650	0.0018854	-0.0034000
6	5	2	9	7	6	0	10	974.2028650	0.0018418	-0.0034000
6	5	2	5	7	6	0	6	974.2028650	0.0013050	-0.0034000
6	5	2	8	7	6	0	9	974.2028650	0.0012129	-0.0034000
6	5	2	6	7	6	0	7	974.2028650	0.0009749	-0.0034000
6	5	2	7	7	6	0	8	974.2028650	0.0009338	-0.0034000
6	5	2	8	7	6	0	8	974.2028650	0.0001677	-0.0034000
6	5	2	9	7	6	0	9	974.2028650	-0.0018810	-0.0034000
6	4	2	4	7	5	0	5	974.2281950	0.0018754	-0.0034000
6	4	2	9	7	5	0	10	974.2281950	0.0016667	-0.0034000
6	4	2	5	7	5	0	6	974.2281950	0.0012530	-0.0034000
6	4	2	8	7	5	0	9	974.2281950	0.0008679	-0.0034000
6	4	2	6	7	5	0	7	974.2281950	0.0007996	-0.0034000
6	4	2	7	7	5	0	8	974.2281950	0.0006285	-0.0034000
6	3	2	4	7	4	0	5	974.2526780	0.0008265	-0.0034000
6	3	2	9	7	4	0	10	974.2526780	0.0005176	-0.0034000
6	3	2	5	7	4	0	6	974.2526780	0.0002436	-0.0034000
6	3	2	6	7	4	0	7	974.2526780	-0.0002512	-0.0034000
6	3	2	8	7	4	0	9	974.2526780	-0.0003171	-0.0034000
6	3	2	7	7	4	0	8	974.2526780	-0.0005004	-0.0034000
6	2	2	4	7	3	0	5	974.2769720	-0.0006041	-0.0034000
6	2	2	9	7	3	0	10	974.2769720	-0.0009474	-0.0034000
6	2	2	5	7	3	0	6	974.2769720	-0.0010657	-0.0034000
6	2	2	8	7	3	0	8	974.2769720	-0.0011303	-0.0034000
6	2	2	6	7	3	0	7	974.2769720	-0.0015191	-0.0034000
6	2	2	8	7	3	0	9	974.2769720	-0.0016850	-0.0034000
6	2	2	7	7	3	0	8	974.2769720	-0.0017947	-0.0034000
6	2	2	7	7	3	0	7	974.2769720	-0.0023119	-0.0034000
6	2	2	6	7	3	0	6	974.2769720	-0.0027288	-0.0034000
5	5	2	4	6	6	0	4	974.4354490	0.0055159	-0.0034000
5	5	2	5	6	6	0	5	974.4354490	0.0045085	-0.0034000
5	5	2	6	6	6	0	6	974.4354490	0.0027092	-0.0034000
5	5	2	8	6	6	0	9	974.4354490	0.0016997	-0.0034000
5	5	2	7	6	6	0	8	974.4354490	0.0013282	-0.0034000
5	5	2	3	6	6	0	4	974.4354490	0.0014578	-0.0034000
5	5	2	6	6	6	0	7	974.4354490	0.0009495	-0.0034000
5	5	2	4	6	6	0	5	974.4354490	0.0009069	-0.0034000
5	5	2	5	6	6	0	6	974.4354490	0.0007633	-0.0034000
5	5	2	7	6	6	0	7	974.4354490	-0.0002215	-0.0034000
5	5	2	8	6	6	0	8	974.4354490	-0.0046936	-0.0034000
5	4	2	5	6	5	0	5	974.4594610	0.0011712	-0.0034000
5	4	2	3	6	5	0	4	974.4594610	0.0004097	-0.0034000

5	4	2	8	6	5	0	9	974.4594610	0.0002911	-0.0034000
5	4	2	6	6	5	0	6	974.4594610	0.0000696	-0.0034000
5	4	2	4	6	5	0	5	974.4594610	-0.0002720	-0.0034000
5	4	2	7	6	5	0	8	974.4594610	-0.0004992	-0.0034000
5	4	2	5	6	5	0	6	974.4594610	-0.0007021	-0.0034000
5	4	2	6	6	5	0	7	974.4594610	-0.0008025	-0.0034000
5	4	2	7	6	5	0	7	974.4594610	-0.0012890	-0.0034000
5	3	2	3	6	4	0	4	974.4830960	-0.0013013	-0.0034000
5	3	2	8	6	4	0	9	974.4830960	-0.0016587	-0.0034000
5	3	2	4	6	4	0	5	974.4830960	-0.0019916	-0.0034000
5	3	2	5	6	4	0	5	974.4830960	-0.0022333	-0.0034000
5	3	2	5	6	4	0	6	974.4830960	-0.0025712	-0.0034000
5	3	2	7	6	4	0	8	974.4830960	-0.0026418	-0.0034000
5	3	2	6	6	4	0	6	974.4830960	-0.0027123	-0.0034000
5	3	2	7	6	4	0	7	974.4830960	-0.0028032	-0.0034000
5	3	2	6	6	4	0	7	974.4830960	-0.0028597	-0.0034000
5	2	2	8	6	3	0	8	974.5097440	0.0006901	-0.0034000
5	2	2	3	6	3	0	4	974.5097440	-0.0002876	-0.0034000
5	2	2	8	6	3	0	9	974.5097440	-0.0007589	-0.0034000
5	2	2	4	6	3	0	5	974.5097440	-0.0008639	-0.0034000
5	2	2	7	6	3	0	7	974.5097440	-0.0013811	-0.0034000
5	2	2	5	6	3	0	6	974.5097440	-0.0014538	-0.0034000
5	2	2	7	6	3	0	8	974.5097440	-0.0017127	-0.0034000
5	2	2	6	6	3	0	7	974.5097440	-0.0018312	-0.0034000
5	2	2	4	6	3	0	4	974.5097440	-0.0019142	-0.0034000
5	2	2	6	6	3	0	6	974.5097440	-0.0022466	-0.0034000
5	2	2	5	6	3	0	5	974.5097440	-0.0023124	-0.0034000
5	1	2	3	6	2	0	4	974.5327200	-0.0032358	-0.0034000
5	1	2	4	6	2	0	5	974.5327200	-0.0035752	-0.0034000
5	1	2	8	6	2	0	9	974.5327200	-0.0036939	-0.0034000
5	1	2	5	6	2	0	6	974.5327200	-0.0040346	-0.0034000
5	1	2	7	6	2	0	8	974.5327200	-0.0043989	-0.0034000
5	1	2	6	6	2	0	7	974.5327200	-0.0044014	-0.0034000
4	3	2	3	5	4	0	3	974.7180340	0.0020668	-0.0034000
4	3	2	4	5	4	0	4	974.7180340	0.0012789	-0.0034000
4	3	2	2	5	4	0	3	974.7180340	0.0011957	-0.0034000
4	3	2	7	5	4	0	8	974.7180340	0.0009059	-0.0034000
4	3	2	5	5	4	0	5	974.7180340	0.0003515	-0.0034000
4	3	2	3	5	4	0	4	974.7180340	0.0003898	-0.0034000
4	3	2	6	5	4	0	7	974.7180340	-0.0001433	-0.0034000
4	3	2	4	5	4	0	5	974.7180340	-0.0002101	-0.0034000
4	3	2	5	5	4	0	6	974.7180340	-0.0004447	-0.0034000
4	3	2	6	5	4	0	6	974.7180340	-0.0006449	-0.0034000
4	3	2	7	5	4	0	7	974.7180340	-0.0015674	-0.0034000
4	2	2	2	5	3	0	3	974.7423280	0.0001393	-0.0034000
4	2	2	7	5	3	0	7	974.7423280	-0.0000798	-0.0034000
4	2	2	7	5	3	0	8	974.7423280	-0.0004995	-0.0034000
4	2	2	3	5	3	0	4	974.7423280	-0.0005783	-0.0034000
4	2	2	3	5	3	0	3	974.7423280	-0.0008566	-0.0034000
4	2	2	4	5	3	0	5	974.7423280	-0.0013406	-0.0034000
4	2	2	4	5	3	0	4	974.7423280	-0.0015892	-0.0034000
4	2	2	6	5	3	0	6	974.7423280	-0.0016699	-0.0034000
4	2	2	6	5	3	0	7	974.7423280	-0.0017284	-0.0034000
4	2	2	5	5	3	0	6	974.7423280	-0.0018508	-0.0034000
4	2	2	5	5	3	0	5	974.7423280	-0.0019958	-0.0034000
3	3	2	2	4	4	0	2	974.9501470	0.0029459	-0.0034000
3	3	2	3	4	4	0	3	974.9501470	0.0027337	-0.0034000
3	3	2	4	4	4	0	4	974.9501470	0.0017779	-0.0034000
3	3	2	6	4	4	0	7	974.9501470	0.0007873	-0.0034000
3	3	2	5	4	4	0	6	974.9501470	0.0001617	-0.0034000
3	3	2	1	4	4	0	2	974.9501470	0.0003290	-0.0034000
3	3	2	4	4	4	0	5	974.9501470	-0.0005535	-0.0034000
3	3	2	5	4	4	0	5	974.9501470	-0.0005676	-0.0034000
3	3	2	2	4	4	0	3	974.9501470	-0.0006461	-0.0034000
3	3	2	3	4	4	0	4	974.9501470	-0.0009114	-0.0034000
3	3	2	6	4	4	0	6	974.9501470	-0.0051444	-0.0034000
5	1	1	4	4	0	0	4	977.1352120	0.0046540	-0.0034000
5	1	1	3	4	0	0	3	977.1352120	0.0044787	-0.0034000
5	1	1	5	4	0	0	5	977.1352120	0.0041613	-0.0034000
5	1	1	7	4	0	0	6	977.1352120	0.0031525	-0.0034000
5	1	1	6	4	0	0	5	977.1352120	0.0029776	-0.0034000
5	1	1	8	4	0	0	7	977.1352120	0.0025264	-0.0034000
5	1	1	5	4	0	0	4	977.1352120	0.0024801	-0.0034000
5	1	1	6	4	0	0	6	977.1352120	0.0024640	-0.0034000
5	1	1	4	4	0	0	3	977.1352120	0.0020375	-0.0034000
5	1	1	3	4	0	0	2	977.1352120	0.0019102	-0.0034000
5	1	1	7	4	0	0	7	977.1352120	-0.0010721	-0.0034000

5	5	1	7	4	4	0	7	977.2354960	0.0047504	-0.0034000
5	5	1	6	4	4	0	6	977.2354960	-0.0000104	-0.0034000
5	5	1	5	4	4	0	4	977.2354960	-0.0003542	-0.0034000
5	5	1	4	4	4	0	3	977.2354960	-0.0003106	-0.0034000
5	5	1	6	4	4	0	5	977.2354960	-0.0007397	-0.0034000
5	5	1	3	4	4	0	2	977.2354960	-0.0007767	-0.0034000
5	5	1	7	4	4	0	6	977.2354960	-0.0011814	-0.0034000
5	5	1	8	4	4	0	7	977.2354960	-0.0012714	-0.0034000
5	5	1	5	4	4	0	5	977.2354960	-0.0026856	-0.0034000
5	5	1	4	4	4	0	4	977.2354960	-0.0039557	-0.0034000
5	5	1	3	4	4	0	3	977.2354960	-0.0043687	-0.0034000
6	1	1	5	5	0	0	5	977.3646890	0.0043892	-0.0034000
6	1	1	4	5	0	0	4	977.3646890	0.0045485	-0.0034000
6	1	1	6	5	0	0	6	977.3646890	0.0035820	-0.0034000
6	1	1	8	5	0	0	7	977.3646890	0.0026338	-0.0034000
6	1	1	7	5	0	0	6	977.3646890	0.0025558	-0.0034000
6	1	1	9	5	0	0	8	977.3646890	0.0021552	-0.0034000
6	1	1	6	5	0	0	5	977.3646890	0.0022276	-0.0034000
6	1	1	7	5	0	0	7	977.3646890	0.0017626	-0.0034000
6	1	1	5	5	0	0	4	977.3646890	0.0018980	-0.0034000
6	1	1	4	5	0	0	3	977.3646890	0.0017510	-0.0034000
6	1	1	8	5	0	0	8	977.3646890	-0.0014888	-0.0034000
6	4	1	7	5	3	0	6	977.4389840	-0.0006373	-0.0034000
6	4	1	7	5	3	0	7	977.4389840	-0.0006959	-0.0034000
6	4	1	6	5	3	0	6	977.4389840	-0.0007797	-0.0034000
6	4	1	8	5	3	0	7	977.4389840	-0.0008528	-0.0034000
6	4	1	6	5	3	0	5	977.4389840	-0.0009248	-0.0034000
6	4	1	5	5	3	0	5	977.4389840	-0.0012518	-0.0034000
6	4	1	8	5	3	0	8	977.4389840	-0.0012725	-0.0034000
6	4	1	5	5	3	0	4	977.4389840	-0.0015005	-0.0034000
6	4	1	9	5	3	0	8	977.4389840	-0.0018335	-0.0034000
6	4	1	4	5	3	0	4	977.4389840	-0.0019071	-0.0034000
6	4	1	4	5	3	0	3	977.4389840	-0.0021854	-0.0034000
6	5	1	8	5	4	0	8	977.4661970	0.0025234	-0.0034000
6	5	1	7	5	4	0	7	977.4661970	0.0008163	-0.0034000
6	5	1	7	5	4	0	6	977.4661970	0.0003147	-0.0034000
6	5	1	6	5	4	0	5	977.4661970	0.0002656	-0.0034000
6	5	1	8	5	4	0	7	977.4661970	0.0000501	-0.0034000
6	5	1	5	5	4	0	4	977.4661970	-0.0000613	-0.0034000
6	5	1	6	5	4	0	6	977.4661970	-0.0005306	-0.0034000
6	5	1	9	5	4	0	8	977.4661970	-0.0005705	-0.0034000
6	5	1	4	5	4	0	3	977.4661970	-0.0006208	-0.0034000
6	5	1	5	5	4	0	5	977.4661970	-0.0015503	-0.0034000
6	5	1	4	5	4	0	4	977.4661970	-0.0022978	-0.0034000
6	6	1	8	5	5	0	8	977.4920920	0.0056483	-0.0034000
6	6	1	7	5	5	0	7	977.4920920	0.0009416	-0.0034000
6	6	1	6	5	5	0	5	977.4920920	0.0000354	-0.0034000
6	6	1	5	5	5	0	4	977.4920920	0.0001189	-0.0034000
6	6	1	7	5	5	0	6	977.4920920	-0.0002657	-0.0034000
6	6	1	4	5	5	0	3	977.4920920	-0.0001640	-0.0034000
6	6	1	8	5	5	0	7	977.4920920	-0.0005614	-0.0034000
6	6	1	9	5	5	0	8	977.4920920	-0.0005516	-0.0034000
6	6	1	6	5	5	0	6	977.4920920	-0.0019716	-0.0034000
6	6	1	5	5	5	0	5	977.4920920	-0.0035957	-0.0034000
6	6	1	4	5	5	0	4	977.4920920	-0.0043496	-0.0034000
7	1	1	5	6	0	0	5	977.5937890	0.0042970	-0.0034000
7	1	1	6	6	0	0	6	977.5937890	0.0039020	-0.0034000
7	1	1	7	6	0	0	7	977.5937890	0.0028997	-0.0034000
7	1	1	9	6	0	0	8	977.5937890	0.0020259	-0.0034000
7	1	1	8	6	0	0	7	977.5937890	0.0019957	-0.0034000
7	1	1	7	6	0	0	6	977.5937890	0.0017620	-0.0034000
7	1	1	10	6	0	0	9	977.5937890	0.0016389	-0.0034000
7	1	1	6	6	0	0	5	977.5937890	0.0015019	-0.0034000
7	1	1	5	6	0	0	4	977.5937890	0.0013533	-0.0034000
7	1	1	8	6	0	0	8	977.5937890	0.0010249	-0.0034000
7	1	1	9	6	0	0	9	977.5937890	-0.0020215	-0.0034000
7	3	1	8	6	2	0	7	977.6412470	-0.0020546	-0.0034000
7	3	1	9	6	2	0	8	977.6412470	-0.0022034	-0.0034000
7	3	1	7	6	2	0	6	977.6412470	-0.0023692	-0.0034000
7	3	1	6	6	2	0	5	977.6412470	-0.0029102	-0.0034000
7	3	1	10	6	2	0	9	977.6412470	-0.0030938	-0.0034000
7	3	1	5	6	2	0	4	977.6412470	-0.0034824	-0.0034000
7	4	1	7	6	3	0	7	977.6692130	0.0000686	-0.0034000
7	4	1	6	6	3	0	6	977.6692130	-0.0000180	-0.0034000
7	4	1	8	6	3	0	7	977.6692130	-0.0000815	-0.0034000
7	4	1	9	6	3	0	8	977.6692130	-0.0002802	-0.0034000
7	4	1	7	6	3	0	6	977.6692130	-0.0003468	-0.0034000

7	4	1	8	6	3	0	8	977.6692130	-0.0004130	-0.0034000
7	4	1	5	6	3	0	5	977.6692130	-0.0004532	-0.0034000
7	4	1	6	6	3	0	5	977.6692130	-0.0008766	-0.0034000
7	4	1	10	6	3	0	9	977.6692130	-0.0011785	-0.0034000
7	4	1	5	6	3	0	4	977.6692130	-0.0015034	-0.0034000
7	4	1	9	6	3	0	9	977.6692130	-0.0017292	-0.0034000
7	5	1	8	6	4	0	8	977.6957680	0.0004830	-0.0034000
7	5	1	8	6	4	0	7	977.6957680	0.0003216	-0.0034000
7	5	1	7	6	4	0	6	977.6957680	0.0001655	-0.0034000
7	5	1	9	6	4	0	8	977.6957680	0.0000984	-0.0034000
7	5	1	7	6	4	0	7	977.6957680	0.0000182	-0.0034000
7	5	1	6	6	4	0	5	977.6957680	-0.0002526	-0.0034000
7	5	1	6	6	4	0	6	977.6957680	-0.0005906	-0.0034000
7	5	1	10	6	4	0	9	977.6957680	-0.0006442	-0.0034000
7	5	1	5	6	4	0	4	977.6957680	-0.0008297	-0.0034000
7	6	1	8	6	5	0	8	977.7212860	0.0003189	-0.0034000
7	6	1	8	6	5	0	7	977.7212860	-0.0004710	-0.0034000
7	6	1	7	6	5	0	6	977.7212860	-0.0004579	-0.0034000
7	6	1	9	6	5	0	8	977.7212860	-0.0006950	-0.0034000
7	6	1	6	6	5	0	5	977.7212860	-0.0006649	-0.0034000
7	6	1	10	6	5	0	9	977.7212860	-0.0011163	-0.0034000
7	6	1	5	6	5	0	4	977.7212860	-0.0010884	-0.0034000
7	6	1	7	6	5	0	7	977.7212860	-0.0013300	-0.0034000
7	6	1	6	6	5	0	6	977.7212860	-0.0025382	-0.0034000
8	2	2	6	7	3	0	5	977.7414370	-0.0016094	-0.0034000
8	2	2	11	7	3	0	10	977.7414370	-0.0018603	-0.0034000
8	2	2	7	7	3	0	6	977.7414370	-0.0025546	-0.0034000
8	2	2	10	7	3	0	9	977.7414370	-0.0029785	-0.0034000
8	2	2	8	7	3	0	7	977.7414370	-0.0031869	-0.0034000
8	2	2	9	7	3	0	8	977.7414370	-0.0033744	-0.0034000
7	7	1	9	6	6	0	9	977.7489700	0.0069342	-0.0034000
7	7	1	8	6	6	0	8	977.7489700	0.0022936	-0.0034000
7	7	1	7	6	6	0	6	977.7489700	0.0009864	-0.0034000
7	7	1	6	6	6	0	5	977.7489700	0.0010890	-0.0034000
7	7	1	8	6	6	0	7	977.7489700	0.0007439	-0.0034000
7	7	1	5	6	6	0	4	977.7489700	0.0009220	-0.0034000
7	7	1	9	6	6	0	8	977.7489700	0.0005409	-0.0034000
7	7	1	10	6	6	0	9	977.7489700	0.0006088	-0.0034000
7	7	1	7	6	6	0	7	977.7489700	-0.0007732	-0.0034000
7	7	1	6	6	6	0	6	977.7489700	-0.0026562	-0.0034000
7	7	1	5	6	6	0	5	977.7489700	-0.0036870	-0.0034000
8	3	1	9	7	2	0	8	977.8710060	-0.0017631	-0.0034000
8	3	1	10	7	2	0	9	977.8710060	-0.0019097	-0.0034000
8	3	1	8	7	2	0	7	977.8710060	-0.0020061	-0.0034000
8	3	1	7	7	2	0	6	977.8710060	-0.0024550	-0.0034000
8	3	1	11	7	2	0	10	977.8710060	-0.0026570	-0.0034000
8	3	1	6	7	2	0	5	977.8710060	-0.0029553	-0.0034000
8	4	1	7	7	3	0	7	977.8990670	0.0008469	-0.0034000
8	4	1	8	7	3	0	8	977.8990670	0.0006218	-0.0034000
8	4	1	9	7	3	0	8	977.8990670	0.0003290	-0.0034000
8	4	1	10	7	3	0	9	977.8990670	0.0001410	-0.0034000
8	4	1	8	7	3	0	7	977.8990670	0.0001046	-0.0034000
8	4	1	9	7	3	0	9	977.8990670	-0.0002258	-0.0034000
8	4	1	7	7	3	0	6	977.8990670	-0.0003628	-0.0034000
8	4	1	11	7	3	0	10	977.8990670	-0.0006548	-0.0034000
8	4	1	6	7	3	0	5	977.8990670	-0.0009288	-0.0034000
8	5	1	9	7	4	0	8	977.9258090	0.0009764	-0.0034000
8	5	1	8	7	4	0	7	977.9258090	0.0008054	-0.0034000
8	5	1	10	7	4	0	9	977.9258090	0.0007690	-0.0034000
8	5	1	7	7	4	0	6	977.9258090	0.0003854	-0.0034000
8	5	1	11	7	4	0	10	977.9258090	0.0000333	-0.0034000
8	5	1	6	7	4	0	5	977.9258090	-0.0001719	-0.0034000
8	6	1	9	7	5	0	8	977.9505740	-0.0004789	-0.0034000
8	6	1	8	7	5	0	7	977.9505740	-0.0005614	-0.0034000
8	6	1	10	7	5	0	9	977.9505740	-0.0006843	-0.0034000
8	6	1	7	7	5	0	6	977.9505740	-0.0008687	-0.0034000
8	6	1	11	7	5	0	10	977.9505740	-0.0012506	-0.0034000
8	6	1	6	7	5	0	5	977.9505740	-0.0013433	-0.0034000
8	7	1	10	7	6	0	10	977.9783520	0.0044934	-0.0034000
8	7	1	9	7	6	0	9	977.9783520	0.0019985	-0.0034000
8	7	1	8	7	6	0	7	977.9783520	0.0009945	-0.0034000
8	7	1	9	7	6	0	8	977.9783520	0.0009533	-0.0034000
8	7	1	7	7	6	0	6	977.9783520	0.0008647	-0.0034000
8	7	1	10	7	6	0	9	977.9783520	0.0007706	-0.0034000
8	7	1	6	7	6	0	5	977.9783520	0.0005465	-0.0034000
8	7	1	11	7	6	0	10	977.9783520	0.0004839	-0.0034000
8	7	1	8	7	6	0	8	977.9783520	0.0001082	-0.0034000



8	7	1	7	7	6	0	7	977.9783520	-0.0012813	-0.0034000
8	7	1	6	7	6	0	6	977.9783520	-0.0022704	-0.0034000
9	1	1	9	8	0	0	9	978.0465270	-0.0031219	-0.0034000
9	1	1	11	8	0	0	10	978.0465270	-0.0038643	-0.0034000
9	1	1	10	8	0	0	9	978.0465270	-0.0038519	-0.0034000
9	1	1	9	8	0	0	8	978.0465270	-0.0039891	-0.0034000
9	1	1	12	8	0	0	11	978.0465270	-0.0041480	-0.0034000
9	1	1	8	8	0	0	7	978.0465270	-0.0041713	-0.0034000
9	1	1	7	8	0	0	6	978.0465270	-0.0043120	-0.0034000
9	6	1	10	8	5	0	9	978.1805210	0.0003531	-0.0034000
9	6	1	9	8	5	0	8	978.1805210	0.0002429	-0.0034000
9	6	1	11	8	5	0	10	978.1805210	0.0001562	-0.0034000
9	6	1	8	8	5	0	7	978.1805210	-0.0000903	-0.0034000
9	6	1	12	8	5	0	11	978.1805210	-0.0004437	-0.0034000
9	6	1	7	8	5	0	6	978.1805210	-0.0005721	-0.0034000
9	7	1	10	8	6	0	10	978.2078290	0.0020081	-0.0034000
9	7	1	10	8	6	0	9	978.2078290	0.0013882	-0.0034000
9	7	1	9	8	6	0	8	978.2078290	0.0013489	-0.0034000
9	7	1	11	8	6	0	10	978.2078290	0.0012081	-0.0034000
9	7	1	8	8	6	0	7	978.2078290	0.0011211	-0.0034000
9	7	1	9	8	6	0	9	978.2078290	0.0009400	-0.0034000
9	7	1	12	8	6	0	11	978.2078290	0.0007736	-0.0034000
9	7	1	7	8	6	0	6	978.2078290	0.0007350	-0.0034000
9	8	1	9	8	7	0	8	978.2318400	-0.0009250	-0.0034000
9	8	1	10	8	7	0	9	978.2318400	-0.0009786	-0.0034000
9	8	1	8	8	7	0	7	978.2318400	-0.0010026	-0.0034000
9	8	1	11	8	7	0	10	978.2318400	-0.0011248	-0.0034000
9	8	1	7	8	7	0	6	978.2318400	-0.0012390	-0.0034000
9	8	1	12	8	7	0	11	978.2318400	-0.0013166	-0.0034000
9	9	1	8	8	8	0	7	978.2571710	-0.0018445	-0.0034000
9	9	1	9	8	8	0	8	978.2571710	-0.0019616	-0.0034000
9	9	1	10	8	8	0	9	978.2571710	-0.0021304	-0.0034000
9	9	1	7	8	8	0	6	978.2571710	-0.0018776	-0.0034000
9	9	1	11	8	8	0	10	978.2571710	-0.0022261	-0.0034000
9	9	1	12	8	8	0	11	978.2571710	-0.0020971	-0.0034000
10	-1	1	11	9	0	0	10	978.2762860	-0.0030183	-0.0034000
10	-1	1	12	9	0	0	11	978.2762860	-0.0030410	-0.0034000
10	-1	1	10	9	0	0	9	978.2762860	-0.0031288	-0.0034000
10	-1	1	9	9	0	0	8	978.2762860	-0.0032878	-0.0034000
10	-1	1	13	9	0	0	12	978.2762860	-0.0032939	-0.0034000
10	-1	1	8	9	0	0	7	978.2762860	-0.0034241	-0.0034000
10	2	1	11	9	1	0	10	978.3034050	-0.0016689	-0.0034000
10	2	1	12	9	1	0	11	978.3034050	-0.0017545	-0.0034000
10	2	1	10	9	1	0	9	978.3034050	-0.0018083	-0.0034000
10	2	1	9	9	1	0	8	978.3034050	-0.0020666	-0.0034000
10	2	1	13	9	1	0	12	978.3034050	-0.0021851	-0.0034000
10	2	1	8	9	1	0	7	978.3034050	-0.0023524	-0.0034000
10	3	1	11	9	2	0	10	978.3282640	-0.0026710	-0.0034000
10	3	1	12	9	2	0	11	978.3282640	-0.0028047	-0.0034000
10	3	1	10	9	2	0	9	978.3282640	-0.0028251	-0.0034000
10	3	1	9	9	2	0	8	978.3282640	-0.0031500	-0.0034000
10	3	1	13	9	2	0	12	978.3282640	-0.0033577	-0.0034000
10	3	1	8	9	2	0	7	978.3282640	-0.0035438	-0.0034000
10	4	1	11	9	3	0	10	978.3576430	0.0007554	-0.0034000
10	4	1	10	9	3	0	9	978.3576430	0.0006008	-0.0034000
10	4	1	12	9	3	0	11	978.3576430	0.0005884	-0.0034000
10	4	1	9	9	3	0	8	978.3576430	0.0002420	-0.0034000
10	4	1	13	9	3	0	12	978.3576430	-0.0000318	-0.0034000
10	4	1	8	9	3	0	7	978.3576430	-0.0002182	-0.0034000
10	5	1	11	9	4	0	10	978.3809960	-0.0019357	-0.0034000
10	5	1	10	9	4	0	9	978.3809960	-0.0020764	-0.0034000
10	5	1	12	9	4	0	11	978.3809960	-0.0021213	-0.0034000
10	5	1	9	9	4	0	8	978.3809960	-0.0024366	-0.0034000
10	5	1	13	9	4	0	12	978.3809960	-0.0027534	-0.0034000
10	5	1	8	9	4	0	7	978.3809960	-0.0029217	-0.0034000
10	6	1	11	9	5	0	10	978.4096210	0.0005537	-0.0034000
10	6	1	10	9	5	0	9	978.4096210	0.0004411	-0.0034000
10	6	1	12	9	5	0	11	978.4096210	0.0003642	-0.0034000
10	6	1	9	9	5	0	8	978.4096210	0.0001122	-0.0034000
10	6	1	13	9	5	0	12	978.4096210	-0.0002244	-0.0034000
10	6	1	8	9	5	0	7	978.4096210	-0.0003565	-0.0034000
10	7	1	11	9	6	0	10	978.4367400	0.0014456	-0.0034000
10	7	1	10	9	6	0	9	978.4367400	0.0013755	-0.0034000
10	7	1	12	9	6	0	11	978.4367400	0.0012666	-0.0034000
10	7	1	9	9	6	0	8	978.4367400	0.0011103	-0.0034000
10	7	1	13	9	6	0	12	978.4367400	0.0007773	-0.0034000
10	7	1	8	9	6	0	7	978.4367400	0.0006994	-0.0034000

10	8	1	11	9	7	0	10	978.4600930	-0.0015200	-0.0034000
10	8	1	10	9	7	0	9	978.4600930	-0.0015332	-0.0034000
10	8	1	12	9	7	0	11	978.4600930	-0.0016742	-0.0034000
10	8	1	9	9	7	0	8	978.4600930	-0.0017022	-0.0034000
10	8	1	13	9	7	0	12	978.4600930	-0.0020082	-0.0034000
10	8	1	8	9	7	0	7	978.4600930	-0.0020144	-0.0034000
10	9	1	10	9	8	0	9	978.4879650	0.0000003	-0.0034000
10	9	1	11	9	8	0	10	978.4879650	-0.0000581	-0.0034000
10	9	1	9	9	8	0	8	978.4879650	-0.0000404	-0.0034000
10	9	1	12	9	8	0	11	978.4879650	-0.0001735	-0.0034000
10	9	1	8	9	8	0	7	978.4879650	-0.0002129	-0.0034000
10	9	1	13	9	8	0	12	978.4879650	-0.0002959	-0.0034000
10	10	1	9	9	9	0	8	978.5158380	0.0015776	-0.0034000
10	10	1	10	9	9	0	9	978.5158380	0.0014579	-0.0034000
10	10	1	11	9	9	0	10	978.5158380	0.0013133	-0.0034000
10	10	1	8	9	9	0	7	978.5158380	0.0015855	-0.0034000
10	10	1	12	9	9	0	11	978.5158380	0.0012504	-0.0034000
10	10	1	13	9	9	0	12	978.5158380	0.0013965	-0.0034000
10	10	1	10	9	9	0	10	978.5158380	0.0001793	-0.0034000
11	1	1	13	10	0	0	12	978.5052920	-0.0027231	-0.0034000
11	1	1	12	10	0	0	11	978.5052920	-0.0026934	-0.0034000
11	1	1	11	10	0	0	10	978.5052920	-0.0027845	-0.0034000
11	1	1	14	10	0	0	13	978.5052920	-0.0029529	-0.0034000
11	1	1	10	10	0	0	9	978.5052920	-0.0029262	-0.0034000
11	1	1	9	10	0	0	8	978.5052920	-0.0030585	-0.0034000
11	4	1	12	10	3	0	11	978.5866490	0.0010608	-0.0034000
11	4	1	11	10	3	0	10	978.5866490	0.0009315	-0.0034000
11	4	1	13	10	3	0	12	978.5866490	0.0009038	-0.0034000
11	4	1	10	10	3	0	9	978.5866490	0.0006143	-0.0034000
11	4	1	14	10	3	0	13	978.5866490	0.0003511	-0.0034000
11	4	1	9	10	3	0	8	978.5866490	0.0001966	-0.0034000
11	7	1	12	10	6	0	11	978.6642400	0.0003085	-0.0034000
11	7	1	11	10	6	0	10	978.6642400	0.0002289	-0.0034000
11	7	1	13	10	6	0	12	978.6642400	0.0001322	-0.0034000
11	7	1	10	10	6	0	9	978.6642400	-0.0000452	-0.0034000
11	7	1	14	10	6	0	13	978.6642400	-0.0003684	-0.0034000
11	7	1	9	10	6	0	8	978.6642400	-0.0004587	-0.0034000
11	10	1	11	10	9	0	10	978.7448440	0.0018878	-0.0034000
11	10	1	12	10	9	0	11	978.7448440	0.0018285	-0.0034000
11	10	1	10	10	9	0	9	978.7448440	0.0018740	-0.0034000
11	10	1	13	10	9	0	12	978.7448440	0.0017389	-0.0034000
11	10	1	9	10	9	0	8	978.7448440	0.0017524	-0.0034000
11	10	1	14	10	9	0	13	978.7448440	0.0016688	-0.0034000
12	4	1	13	11	3	0	12	978.8164080	0.0023686	-0.0034000
12	4	1	12	11	3	0	11	978.8164080	0.0022594	-0.0034000
12	4	1	14	11	3	0	13	978.8164080	0.0022209	-0.0034000
12	4	1	11	11	3	0	10	978.8164080	0.0019767	-0.0034000
12	4	1	15	11	3	0	14	978.8164080	0.0017243	-0.0034000
12	4	1	10	11	3	0	9	978.8164080	0.0015952	-0.0034000
12	7	1	13	11	6	0	12	978.8932450	0.0009069	-0.0034000
12	7	1	12	11	6	0	11	978.8932450	0.0008273	-0.0034000
12	7	1	14	11	6	0	13	978.8932450	0.0007349	-0.0034000
12	7	1	11	11	6	0	10	978.8932450	0.0005575	-0.0034000
12	7	1	15	11	6	0	14	978.8932450	0.0002436	-0.0034000
12	7	1	10	11	6	0	9	978.8932450	0.0001530	-0.0034000
12	10	1	13	11	9	0	12	978.9738490	0.0025303	-0.0034000
12	10	1	12	11	9	0	11	978.9738490	0.0025434	-0.0034000
12	10	1	14	11	9	0	13	978.9738490	0.0024218	-0.0034000
12	10	1	11	11	9	0	10	978.9738490	0.0024531	-0.0034000
12	10	1	10	11	9	0	9	978.9738490	0.0022538	-0.0034000
12	10	1	15	11	9	0	14	978.9738490	0.0022276	-0.0034000
13	7	1	14	12	6	0	13	979.1230040	0.0024973	-0.0034000
13	7	1	13	12	6	0	12	979.1230040	0.0024217	-0.0034000
13	7	1	15	12	6	0	14	979.1230040	0.0023307	-0.0034000
13	7	1	12	12	6	0	11	979.1230040	0.0021623	-0.0034000
13	7	1	16	12	6	0	15	979.1230040	0.0018579	-0.0034000
13	7	1	11	12	6	0	10	979.1230040	0.0017722	-0.0034000
13	10	1	13	12	9	0	12	979.1983350	-0.0010877	-0.0034000
13	10	1	15	12	9	0	14	979.1983350	-0.0011963	-0.0034000
13	10	1	12	12	9	0	11	979.1983350	-0.0012217	-0.0034000
13	10	1	16	12	9	0	15	979.1983350	-0.0014615	-0.0034000
13	10	1	11	12	9	0	10	979.1983350	-0.0014668	-0.0034000
13	13	1	12	12	12	0	11	979.2789390	0.0002054	-0.0034000
13	13	1	13	12	12	0	12	979.2789390	0.0000839	-0.0034000
13	13	1	14	12	12	0	13	979.2789390	-0.0000143	-0.0034000
13	13	1	11	12	12	0	10	979.2789390	0.0002880	-0.0034000
13	13	1	15	12	12	0	14	979.2789390	-0.0000172	-0.0034000

```

13 13 1 16 12 12 0 15 979.2789390 0.0001577 -0.0034000
14 10 1 15 13 9 0 14 979.4273410 0.0000637 -0.0034000
14 10 1 14 13 9 0 13 979.4273410 0.0000381 -0.0034000
14 10 1 16 13 9 0 15 979.4273410 -0.0000644 -0.0034000
14 10 1 13 13 9 0 12 979.4273410 -0.0001201 -0.0034000
14 10 1 17 13 9 0 16 979.4273410 -0.0003690 -0.0034000
14 10 1 12 13 9 0 11 979.4273410 -0.0003914 -0.0034000
NEW PARAMETER (EST. ERROR) -- CHANGE THIS ITERATION
1 10000 A 3854.01(127) 0.00
2 20000 B 3466.96481( 39) -0.00000
3 200 -DJ0 -0.705( 50)E-03 0.000E-03
4 1100 -DJK0 -2.208(118)E-03 -0.001E-03
5 2000 -DK -0.189(100)E-36 0.000E-36
6 110010000 1.5eQq 1074.81007(288) -0.00001
7 10010000 -Caa0 0.05222( 37) 0.00000
8 10020000 -Cbb 0.051464( 92) -0.0000000
9 11 V11 29258744.5( 91) -0.0
10 10011 A 3851.35(112) 0.00
11 20011 B 3463.4362(224) 0.00000
12 200011 -2AZetall 0.793(100)E-36 -0.000E-36
13 2011 -DK -0.189(100)E-36 -0.000E-36
14 110010011 1.5eQq 1042.169( 66) -0.0000
15 10020011 -Cbb 0.053005(149) 0.0000000
MICROWAVE RMS = 0.546983 MHz, IR RMS = 0.00170

```

Tableau 10.4 Raies simulées du  $^{187}\text{MTO}$  accessibles sur 560 MHz autour des raies  $R(18)$ ,  $R(20)$ ,  $R(22)$  et  $R(24)$  du laser  $\text{CO}_2$ . La troisième colonne représente la liste des nombres quantiques (J, K) associés aux raies. Les raies attribuées sont notées en gras.

$R(18)$	${}^P Q$	(45,45), (46,45), (47,44), (47,45), (47,46), (48,44), (48,46), (48,45), (49,43), (49,44), (49,45), (50,43), (50,44), (50,45), (51,42), (51,43), (51,44), (52,42), (52,43), (52,44), (52,43), (53,41), (53,42), (53,43), (54,41), (54,42), (55,40), (55,41), (55,42), (56,40), (56,41), (57,39), (57,40), (57,41), (58,40), (59,38), (59,39), (59,40), (60,38), (60,39), (61,37), (61,38), (62,36), (62,37), (62,38), (62,36), (63,37), (64,35), (64,36), (65,35), (65,36), (66,34), (66,35), (67,33), (67,34), (68,34), (68,33), (69,32), (69,33), (70,31), (70,32), (71,31), (71,32), (72,30), (72,31), (73,30), (74,30), (75,28), (75,29), (76,28), (77,27), (79,25), (79,26), (80,25), (84,22), (85,21), (73,29), (74,29), (76,27), (77,26), (78,26), (80,24), (81,23), (81,24), (82,23), (83,22), (84,21), (85,20), (86,19), (86,20), (87,19), (88,18), (89,17), (90,16), (91,15), (91,16), (92,14), (92,15), (94,12), (95,12), (98,9)
	${}^R P$	(6,1)
$R(20)$	${}^P Q$	(2,2), (3,2), (4,2), (5,2), (6,2), (7,2), (11,1), ( <b>12,1</b> ) <sup>a</sup> , (13,1), (14,1), (15,1), (16,1)
	${}^R Q$	(18,0), ( <b>19,0</b> ) <sup>a</sup> , ( <b>20,0</b> ) <sup>b</sup> , (21,0), (24,1), (25,1), (26,1), (28,2), (29,2), (30,2), (31,3), (32,3), (33,3), (35,4), (36,4), (39,5), (38,5), (41,6), (42,6), (43,7), (44,7), (46,8), (47,8), (48,9), (49,9), (50,10), (51,10), (52,11), (53,11), (54,12), (55,12), (56,13), (57,13), (58,14), (59,14), (60,15), (61,15), (62,16), (63,16), (63,17), (64,17), (65,18), (66,18), (67,19), (68,19), (68,20), (69,20), (70,21), (71,21), (71,22), (72,22), (73,23), (74,23), (74,24), (75,24), (76,25), (77,25), (77,26), (78,26), (78,27), (79,27), (80,28), (81,28), (81,29), (82,29), (82,30), (83,30), (84,30), (84,31), (85,31), (85,32), (86,32), (86,33), (87,33), (87,34), (88,34), (89,34), (89,35), (90,35), (90,36), (91,36), (93,39), (94,39), (95,39)
$R(22)$	${}^R R$	(4,3)
$R(24)$		∅

(a) raies attribuées à partir du spectre d'absorption linéaire en jet (voir **Figure VI.2**)

(b) raies attribuées à partir du spectre d'absorption saturée en cellule (voir **Figure VI.1**)

## Annexe 11 Spectres du MTO obtenus en cellule à 300 K au LPL

Les **Figures 11.1, 11.2, 11.3, 11.4, 11.5** et **11.6** représentent le spectre d'absorption saturée du MTO en cellule à 300 K enregistré respectivement autour des plages de fréquence  $R(20)-160$  MHz,  $R(20)-75,52$  MHz,  $R(20)+0$  MHz,  $R(20)+84,48$  MHz,  $R(20)+160$  MHz et  $R(20)+244,48$  MHz. Les conditions expérimentales sont : une température de la cellule de 294 K, une pression de MTO d'environ  $\sim 2$   $\mu$ bar, une fréquence de modulation de 5 kHz et une profondeur de modulation de 200 kHz.

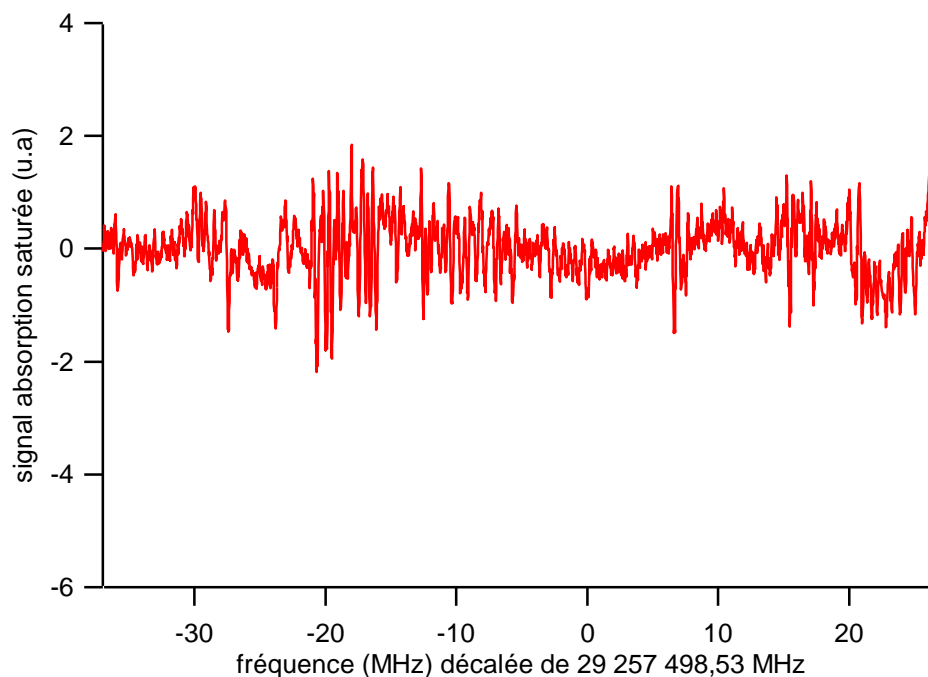


Figure 11.1 Spectre d'absorption saturée du MTO en cellule à 300 K autour de la raie  $R(20)-160$  MHz. Conditions expérimentales : puissance des faisceaux pompe et sonde respective de 5  $\mu$ W et 40  $\mu$ W, 3250 points, moyenne de 2 spectres (1 aller-retour) avec 100 ms/point/balayage.

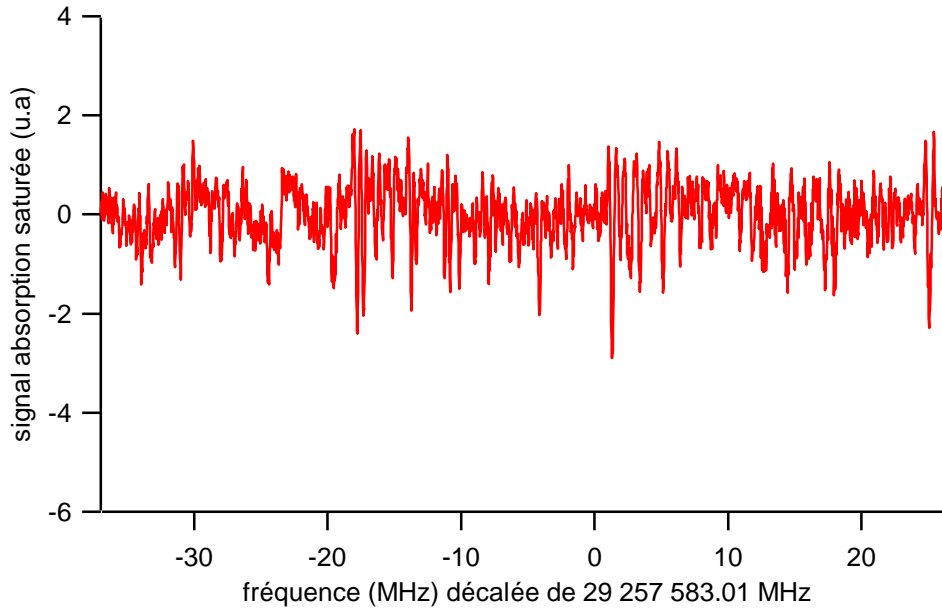


Figure 11.2 Spectre d'absorption saturée du MTO en cellule à 300 K autour de la raie  $R(20)-75,52$  MHz. Conditions expérimentales : puissance des faisceaux pompe et sonde respective de  $5 \mu\text{W}$  et  $40 \mu\text{W}$ , 3250 points, moyenne de 2 spectres (1 aller-retour) avec 100 ms/point/balayage.

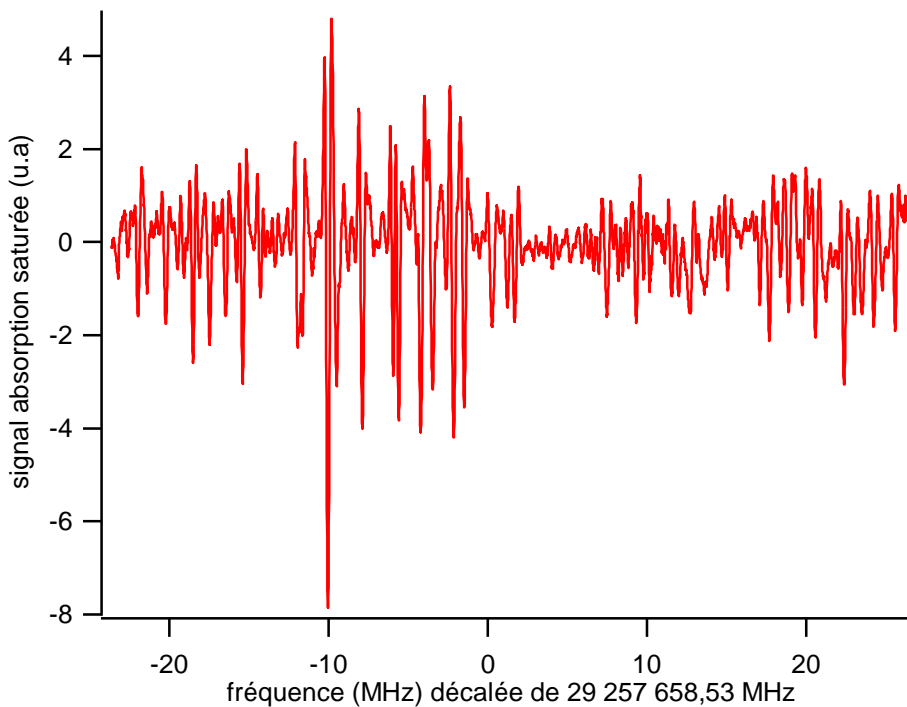


Figure 11.3 Spectre d'absorption saturée du MTO en cellule à 300 K autour de la raie  $R(20)+0$  MHz. Conditions expérimentales : puissance des faisceaux pompe et sonde respective de  $12 \mu\text{W}$  et  $95 \mu\text{W}$ , 5000 points, moyenne de 2 spectres (1 aller-retour) avec 100 ms/point/balayage.

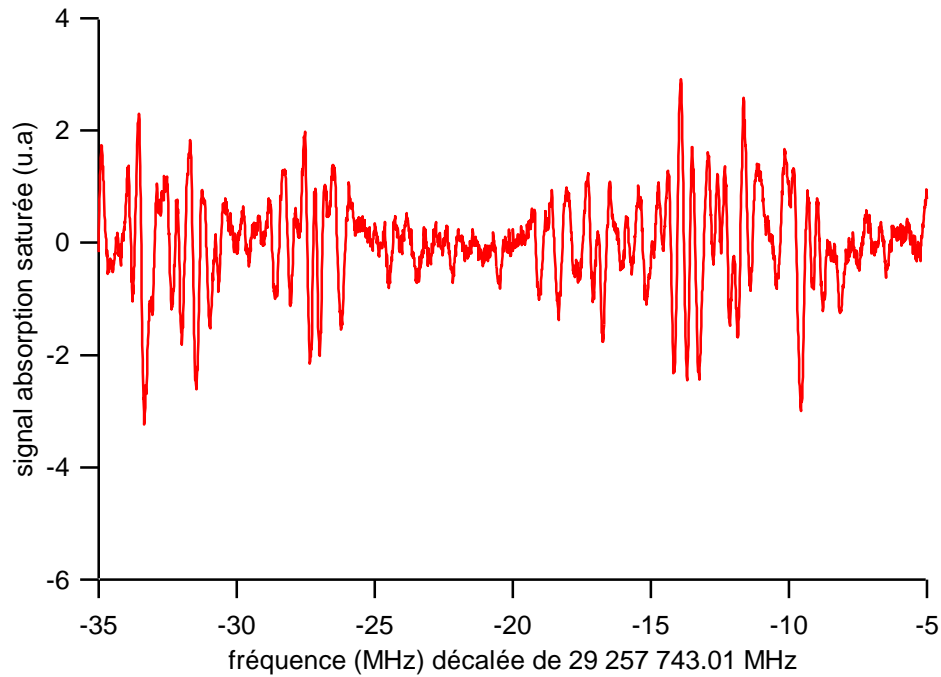


Figure 11.4 Spectre d'absorption saturée du MTO en cellule à 300 K autour de la raie  $R(20)+84,48$  MHz. Conditions expérimentales : puissance des faisceaux pompe et sonde respective de  $5 \mu\text{W}$  et  $40 \mu\text{W}$ , 3000 points, moyenne de 10 spectres (5 aller-retour) avec 100 ms/point/balayage.

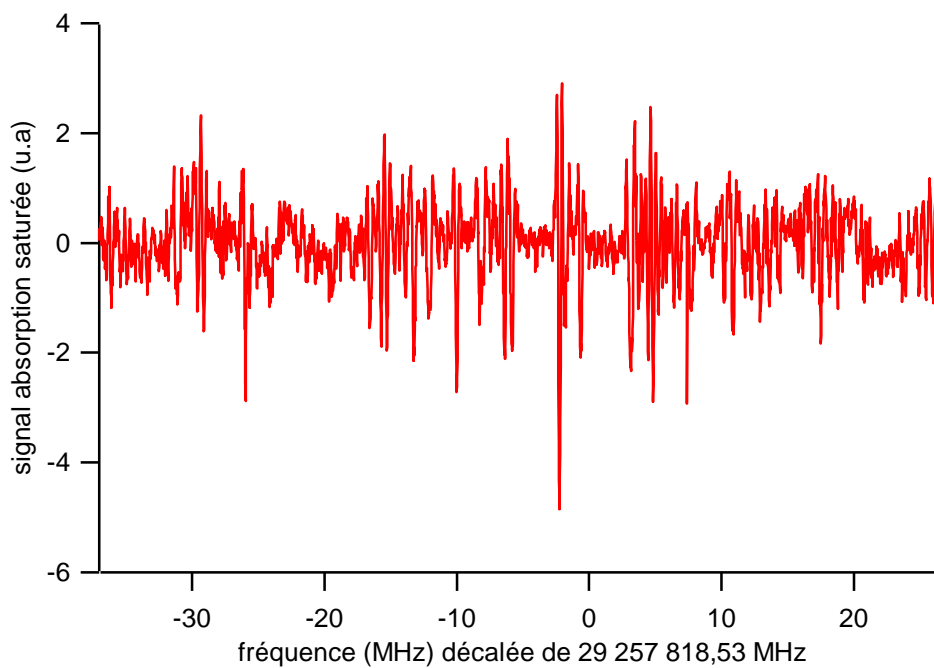


Figure 11.5 Spectre d'absorption saturée du MTO en cellule à 300 K autour de la raie  $R(20)+160$  MHz. Conditions expérimentales : puissance des faisceaux pompe et sonde respective de  $5 \mu\text{W}$  et  $40 \mu\text{W}$ , 3250 points, moyenne de 2 spectres (1 aller-retour) avec 100 ms/point/balayage.

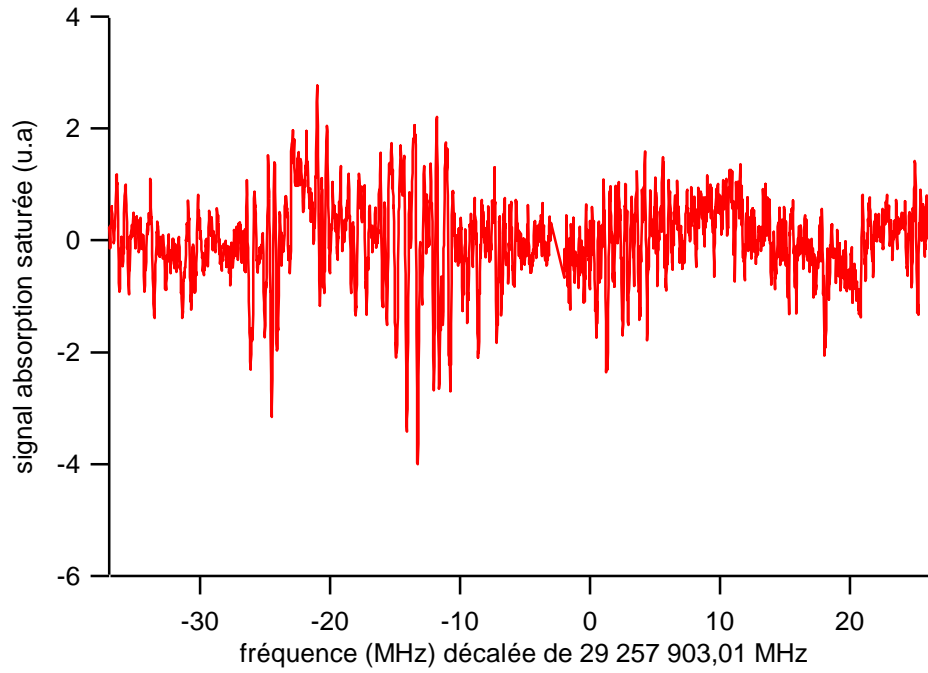


Figure 11.6 Spectre d'absorption saturée du MTO en cellule à 300 K autour de la raie  $R(20)+244,48$  MHz. Conditions expérimentales : puissance des faisceaux pompe et sonde respective de  $5 \mu\text{W}$  et  $40 \mu\text{W}$ , 3250 points, moyenne de 2 spectres (1 aller-retour) avec 100 ms/point/balayage.

## Références





. "[http://www-phlam.univ-lille1.fr/pub/f/themas/spec/simo/SIMO\\_CAVITE.htm](http://www-phlam.univ-lille1.fr/pub/f/themas/spec/simo/SIMO_CAVITE.htm)."  
[www.cheric.org](http://www.cheric.org).

- Acef, O. (1999). "Absolute frequency measurements with a set of transportable methane optical frequency standards." Proceedings of the 1999 Joint Meeting of the European Frequency and Time Forum and the International Frequency Control Symposium: 742-745.
- Acef, O. (1997). "CO<sub>2</sub>/OsO<sub>4</sub> Lasers as Frequency Standards in the 29 THz Range." IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement **46**: 162-165.
- Acef, O. (1997). "Metrological properties of CO<sub>2</sub>/OsO<sub>4</sub> optical frequency standard." Optics Communications **134**: 479-486.
- Acef, O., F. Michaud, et al. (1999). "Accurate determination of OsO<sub>4</sub> Absolute Frequency Grid at 28/29 THz." IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement **48**(2): 567-570.
- Acef, O., J. J. Zondy, et al. (1993). "A CO<sub>2</sub> to visible optical frequency synthesis chain: accurate measurement of the 473 THz HeNe/I2 laser." Optics Communications **97**: 29.
- Amy-Klein, A., L. F. Constantin, et al. (2000). "High-resolution spectroscopy with a molecular beam at 10.6 μm." Physical Review A **63**(01): 0134041-8.
- Amy-Klein, A., L. F. Constantin, et al. (1999). "Slow molecule detection or Ramsey fringes in two-photon spectroscopy: which is better for high resolution spectroscopy and metrology?" Optics Express **4**(2): 67-76.
- Amy-Klein, A., A. Goncharov, et al. (2004). "Absolute frequency measurement in the 28 THz spectral region with a femtosecond laser comb and a long-distance optical link to a primary standard." Applied Physics B **78**: 25-30.
- Amy-Klein, A., A. Goncharov, et al. (2005). "Absolute frequency measurement of a SF<sub>6</sub> two-photon line by use of a femtosecond optical comb and sum-frequency generation." Optics Letters **30**(24): 3320-3322.
- Anthony, P. L., R. G. Arnold, et al. (2005). "Precision measurement of the weak mixing angle in Moller scattering." Physical Review Letters **95**(8).
- Apatin, V. M., G. N. Makarov, et al. (2001). "High-power IR laser-induced acceleration of SF<sub>6</sub> molecules in a secondary pulsed molecular beam." Chemical Physics Letters **347**(1-3): 101-107.
- Arimondo, E., P. Glorieux, et al. (1977). "Observation of inverted infrared lamb dips in separated optical isomers." Optics Communications **23**: 369-372.
- Ashkenas, H. and F. S. Sherman (1966). The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels. Rarefied Gas Dynamics IV.
- Asselin, P., P. Souldard, et al. (1996). "High resolution Fourier transform infrared spectroscopy of the nu(6) and nu(10) bands of jet-cooled Fe(CO)(5)." Journal of Chemical Physics **104**(12): 4427-4433.
- Auerbach, D. J. (1988). Velocity Measurements by Time-of-flight Methods. Atomic and Molecular Beam Methods. G. Scoles, D. Bassi, U. Buck and D. Lainé. Oxford, Oxford University Press: 362-378.
- Bagayev, S. N., A. K. Dmitriyev, et al. (1997). "Transportable He-Ne/CH<sub>4</sub> Frequency Standard for Precision Measurements." Laser Physics **7**: 989-992.
- Bajaj, P. N. and P. K. Chakraborti (1986). "Characterization Of Supersonic Beams Of Polyatomic-Molecules." Chemical Physics **104**(1): 41-48.
- Bajaj, P. N. and P. K. Chakraborti (1992). "Characterization Of Supersonic Beams By Time-Of-Flight Technique." Pramana-Journal Of Physics **38**(4): 397-409.
- Baklanov, E. V., V. P. Chebotayev, et al. (1976). "The Resonance of Two-Photon Absorption in Separated Optical Fields." Applied Physics **11**(2): 201-202.

- Baldacchini, G., S. Marchetti, et al. (1982). "Diode laser spectrum of the  $\nu_3$  band of  $^{34}\text{SF}_6$ ." Journal of Molecular Spectroscopy **91**(1): 80.
- Barra, A. L., J. B. Robert, et al. (1986). "Parity non-conservation and NMR observables. Calculation of Tl resonance frequency differences in enantiomers." Physics Letters A **115**: 443.
- Barry, J. F., E. S. Shuman, et al. (2011). "A bright, slow cryogenic molecular beam source for free radicals." Physical Chemistry Chemical Physics.
- Bartell, L. S. and M. A. Kacner (1984). "Electron-Diffraction Studies Of Laser-Pumped Molecules.4.  $\text{SF}_6$ , Experiment, And Theory." Journal Of Chemical Physics **81**(1): 280-287.
- Bassi, D., A. Boschetti, et al. (1982). "Infrared Multiple Photon Excitation Of Sulfur-Hexafluoride In A Molecular-Beam." Chemical Physics **71**(2): 239-245.
- Bast, R. and T. Saue (personal communication).
- Beattie, I. R. and P. J. Jones (1979). "Methyltrioxorhenium - Air-Stable Compound Containing A Carbon-Rhenium Bond." Inorganic Chemistry **18**(8): 2318-2319.
- Beijerinck, H. C. W. and N. F. Verster (1981). "Absolute Intensities And Perpendicular Temperatures Of Supersonic Beams Of Polyatomic Gases." Physica B & C **111**(2-3): 327-352.
- Berger, R. (2003). "Molecular parity violation in electronically excited states." Physical Chemistry Chemical Physics **5**(1): 12-17.
- Berger, R., M. Gottselig, et al. (2001). "Parity violation dominates the dynamics of chirality in dichlorodisulfane." Angewandte Chemie-International Edition **40**(22): 4195-4198.
- Bernard, V. (1997). Stabilisation en fréquence de laser à  $\text{CO}_2$  au niveau du Hz. Application à la métrologie des fréquences de 30 THz., université Paris 6. **thèse de doctorat**.
- Bernard, V., C. Daussy, et al. (1997). " $\text{CO}_2$  laser stabilization to 0.1 Hz level using external electrooptic modulation." IEEE Journal of Quantum Electronics **QE-33**: 1282-1287.
- Bethlem H.L., Kajita M., et al. (2008). "Prospects for precision measurements on ammonia molecules in a fountain." The European Physical Journal D **163**(10.1140): 55-69.
- Bethlem, H. L., J. v. Veldhoven, et al. (2006). "Trapping polar molecules in an ac trap." Physical Review A **74**(6): 063403.
- Bird, G. A. (1976). "Transition Regime Behavior Of Supersonic Beam Skimmers." Physics Of Fluids **19**(10): 1486-1491.
- Bobin, B., C. J. Borde, et al. (1987). "Vibration-Rotation Molecular-Constants For The Ground And ( $\nu_3=1$ ) States Of  $\text{SF}_6$  From Saturated Absorption-Spectroscopy." Journal Of Molecular Spectroscopy **121**(1): 91-127.
- Bordé, C. J. (1977). "Sur les franges de Ramsey en spectroscopie sans élargissement Doppler." C. R. Séances Acad. Sc. Paris **B 284**: 101-104.
- Bordé, C. J. (1982). Développements récents en spectroscopie infrarouge à ultra-haute résolution. Revue du Cethedec- Ondes et signal-NS 83-1: 1-118.
- Bordé, C. J. (1983). Density matrix equations and diagrams for high resolution non-linear laser spectroscopy: application to Ramsey fringes in the optical domain. Advances in laser spectroscopy. F. T. Arecchi, F. Strumia and H. Walther, Plenum publishing corporation: 1-70.
- Bouchiat, C. (1977). "Parity Violation In Atomic Processes." Journal Of Physics G-Nuclear And Particle Physics **3**(2): 183-197.
- Bouchiat, M. A., C. Bouchiat (1974). "Parity violation induced by weak neutral currents in atomic physics (Part I)." Le journal de Physique **35**: 899.
- Bracher, B. H. and R. W. H. Small (1967). "Crystal Structure Of Ethyl Carbamate." Acta Crystallographica **23**: 410-&.

- Burak, I., D. G. Sutton, et al. (1970). "Observation Of Laser-Induced Acoustic Waves In Sf6." Journal Of Chemical Physics **53**(9): 3632-&.
- Campargue, R. (1984). "Progress In Overexpanded Supersonic Jets And Skimmed Molecular-Beams In Free-Jet Zones Of Silence." Journal Of Physical Chemistry **88**(20): 4466-4474.
- Camy, G. (1979). Spectroscopie de saturation de  $^{127}\text{I}_2$  avec un laser à  $\text{Ar}^+$  stabilisé en fréquence. Application à la recherche d'un étalon dans le visible, Université P.et M. Curie. **Thèse de doctorat**.
- Carr L. D., D. D., Krems R. V and Ye J. (2009). "Cold and ultracold molecules: science, technology and applications." New Journal of Physics **11**(055049).
- Chambon, D., S. Bize, et al. (2005). "Design and realization of a flywheel oscillator for advanced time and frequency metrology." Review of Scientific Instruments **76**: 094704.
- Chardonnet, C. and C. J. Bordé (1994). "Hyperfine interactions in the  $\nu_3$  band of osmium tetroxide. Accurate determination of the spin-rotation constant by crossover resonance spectroscopy." Journal of Molecular Spectroscopy **167**: 71-98.
- Chardonnet, C., C. Daussy, et al. (1999). Parity violation test in chiral molecules by laser spectroscopy. Parity violation in atomic physics and electron scattering. B. Frois and M. A. Bouchiat. New-York, World Scientific: 325-355.
- Constantin, L. F. (2000). Franges de Ramsey à deux photons à très haute résolution de  $\text{SF}_6$ : vers un nouvel étalon de fréquence à 28 THz, Université Paris 13. **Thèse de doctorat**.
- Constantin, L. F., R. J. Butcher, et al. (1999). "2.3 kHz two-photon Ramsey fringes at 30 THz." Physical Review A **60**(2): 753-756.
- Costante-Crassous, J., T. J. Marrone, et al. (1997). "Absolute configuration of bromochlorofluoromethane from molecular dynamics simulation of its enantioselective complexation by cryptophane-C." Journal of the American Chemical Society **119**: 3818-3823.
- Costante, J., L. Hecht, et al. (1997). "Absolute configuration of bromochlorofluoromethane from experimental and ab initio theoretical vibrational Raman optical activity." Angewandte Chemie **36**: 885-887.
- Crassous, J. and S. Hediger (2003). "Dynamics of  $\text{CHFCIBr}$  and  $\text{CDFCIBr}$  inside a thiomethylated cryptophane, studied by F-19-H-1 CSA-DD cross-correlated relaxation and H-2 quadrupolar relaxation measurements." Journal of Physical Chemistry A **107**(48): 10233-10240.
- Cuisset, A., J. R. Aviles Moreno, et al. (2005). "The chiral molecule  $\text{CHClFI}$ : First determination of its molecular parameters by Fourier transform microwave and millimeter-wave spectroscopies supplemented by ab initio calculations." J. Phys. Chem. A **109**(25): 5708-5716.
- Cundiff, S. T., J. Ye, et al. (2001). "Optical frequency synthesis based on mode-locked lasers." Review of Scientific Instruments **72**(10): 3749-3771.
- Darquié, B., C. Stoeffler, et al. (2010). "Progress Toward the First Observation of Parity Violation in Chiral Molecules by High-Resolution Laser Spectroscopy." Chirality **22**(10): 870-884.
- Daussy, C. (1999). Premier test de très haute précision de violation de la parité dans le spectre de la molécule chirale  $\text{CHFCIBr}$ . Villetaneuse, Paris 13. **Thèse de doctorat**.
- Daussy, C., O. Lopez, et al. (2005). "Long-distance frequency dissemination with a resolution of  $10^{-17}$ ." Physical Review Letters **94**: 203904.
- Daussy, C., T. Marrel, et al. (1999). "Limit on the parity nonconserving energy difference between the enantiomers of a chiral molecule by laser spectroscopy." Physical Review Letters **83**: 1554-1557.

- Davies, M. and A. H. Jones (1959). "Lattice Energies Of Some N-Methyl Amides And Of Some Carbamates." Transactions Of The Faraday Society **55**(8): 1329-1332.
- De Montigny, F., R. Bast, et al. (2010). "Chiral oxorhenium(V) complexes as candidates for the experimental observation of molecular parity violation: a structural, synthetic and theoretical study." Physical Chemistry Chemical Physics.
- De Montigny, F., L. Guy, et al. (2009). "Subtle chirality in oxo- and sulfidorhenium(v) complexes." Chemical Communications(32): 4841-4843.
- Durand, P. E. (1997). Spectroscopie à deux photons à ultra-haute résolution: sélection des molécules lentes ou franges de Ramsey. **thèse de l'Université Paris 13**.
- Eichten, T., H. Faissner, et al. (1973). "Measurement Of Neutrino-Nucleon And Antineutrino-Nucleon Total Cross-Sections." Physics Letters B **46**(2): 274-280.
- Fox, K. (1976). "Strengths Of Sf6 Transitions Pumped By A Co2-Laser." Optics Communications **19**(3): 397-400.
- Furer, V. L. (1998). "Hydrogen bonding in ethyl carbamate studied by IR spectroscopy." Journal Of Molecular Structure **449**(1): 53-59.
- Gajzago, E. and G. Marx (1974). "Energy difference of mirror molecules." Atomki Kozlemenkev Suppl. **16/2**: 177-184.
- Goubet (2003). Dynamique vibrationnelle des complexes à liaison hydrogène (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S – HF et (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S – DF étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et calculs *ab initio*. Paris, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6. **Thèse de doctorat**.
- Goubet, M., R. A. Motiyenko, et al. (2009). "Influence of the geometry of a hydrogen bond on conformational stability: a theoretical and experimental study of ethyl carbamate." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(11): 1719-1728.
- Grabner, F. R., D. R. Coulter, et al. (1980). "Laser Pumping Of Sf6 In The Collisional Region Of A Supersonic Molecular-Beam." Bulletin Of The American Physical Society **25**(3): 289-289.
- Grain, C. (2004). Franges de Ramsey à deux photons sur un jet supersonique de SF<sub>6</sub> à 10.6µm: augmentation de la sensibilité de détection et de la résolution, comparaison à la fontaine à Césium par laser femtoseconde., Université Paris 13. **Thèse de doctorat**.
- Grain, C., A. Shelkovnikov, et al. (2002). "High-sensitivity detection of two-photon Ramsey fringes at 30 THz by frequency-comb assisted stimulated emission." IEEE Journal of Quantum Electronics **38**(10): 1406-1411.
- Harris, R. A. and L. Stodolski (1978). "The effect of the parity violating electron-nucleous interaction on the spin-spin coupling hamiltonian of chiral molecules." Journal Chemical Physics **73**: 3862.
- Herrmann, W. A., R. A. Fischer, et al. (1988). "Multiple Bonds Between Main Group Elements And Transition-Metals.56. Acid-Catalyzed Alkyne Alkene Coupling At Re(Iii) Centers." Angewandte Chemie-International Edition In English **27**(11): 1509-1511.
- Herrmann, W. A., F. E. Kuhn, et al. (1992). "Simple And Efficient Synthesis Of Methyltrioxorhenium (VII) - A General-Method." Inorganic Chemistry **31**(21): 4431-4432.
- Herrmann, W. A., A. M. J. Rost, et al. (2007). "A cheap, efficient, and environmentally benign synthesis of the versatile catalyst methyltrioxorhenium (MTO)." Angewandte Chemie-International Edition **46**(38): 7301-7303.
- Herrmann, W. A., W. Wagner, et al. (1991). "Methyltrioxorhenium as Catalyst for Olefin Metathesis." Angewandte Chemie-International Edition in English **30**(12): 1636-1638.
- Herzberg, G. (1945). Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra. New York, D. Van Nostrand Company, Inc.

- Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, et al. (1964). *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Nueva York, EUA: Wiley.
- Ilyushin, V. V., E. A. Alekseev, et al. (2005). "Millimeter wave spectrum of glycine." *Journal Of Molecular Spectroscopy* **231**(1): 15-22.
- Jiang, H., F. Kéfélian, et al. (2008). "Long-distance frequency transfer over an urban fiber link using optical phase stabilization." *Journal Of The Optical Society Of America B-Optical Physics* **25**(12): 2029-2035.
- Jiang, Z. J., J. Crassous, et al. (2005). "Gas-chromatographic separation of tri(hetero)halogenomethane enantiomers." *Chirality* **17**(8): 488-493.
- Kersten, P., F. Mensing, et al. (1999). "A transportable optical calcium frequency standard." *Applied Physics B* **68**: 27-38.
- Keszthelyi, L. (1994). "Possibilities To Measure The Parity-Violating Energy Difference." *Journal Of Biological Physics* **20**(1-4): 241-245.
- Kompanets, O. N., A. R. Kukudzhinov, et al. (1976). "Narrow resonances of saturated absorption of the asymmetrical molecule CHFCIBr and the possibility of weak current detection in molecular physics." *Optics Communications* **19**: 414-416.
- Kondepudi, D. K. and G. W. Nelson (1985). "Weak neutral currents and the origin of biomolecular chirality." *Nature* **314**: 438-441.
- Lahamer, A. S., S. M. Mahurin, et al. (2000). "Search for a parity-violating energy difference between enantiomers of a chiral iron complex." *Physical Review Letters* **85**(21): 4470-4473.
- Lassen, P. R., L. Guy, et al. (2006). "Synthesis and vibrational circular dichroism of enantiopure chiral oxorhenium(V) complexes containing the hydrotris(1-pyrazolyl)borate ligand." *Inorganic Chemistry* **45**(25): 10230-10239.
- Lee, T. D. and C. N. Yang (1956). "Question of parity conservation in weak interactions." *Physical Review* **104**: 254.
- Letokhov, V. S. (1975). "Difference Of Energy-Levels Of Left And Right Molecules Due To Weak Interactions." *Physics Letters A* **53**(4): 275-276.
- Lopez, O., A. Amy-Klein, et al. (2008). "86-km optical link with a resolution of  $2 \times 10^{-18}$  for RF frequency transfer." *EPJ D* **48**: 35-41.
- Lopez, O., A. Haboucha, et al. (2010). "Cascaded multiplexed optical link on a telecommunication network for frequency dissemination." *Optics Express* **18**(16): 16849-16857.
- Luijks, G., S. Stolte, et al. (1981). "Molecular-Beam Diagnostics By Raman-Scattering." *Chemical Physics* **62**(1-2): 217-229.
- Margulès, L., T. R. Huet, et al. (2010). "Rotational Spectrum and Tentative Detection of Dcooch3-Methyl Formate in Orion." *Astrophysical Journal* **714**(2): 1120-1132.
- Marstokk, K. M. and H. Mollendal (1999). "Microwave spectrum, conformational equilibrium and quantum chemical calculations of urethane (ethyl carbamate)." *Acta Chemica Scandinavica* **53**(5): 329-334.
- Miller, D. R. (1988). *Free jet sources. Atomic and Molecular Beam Methods*. G. Scoles. New York - Oxford, Oxford University Press. **1**: 14-53.
- Mink, J., G. Keresztury, et al. (1994). "Multiple Bonds between Transition-Metals and Main-Group Elements.18. Vibrational Spectroscopic and Force-Field Studies of Organorhenium(Vii), Ethyltrioxorhenium(Vii) and (N-Propyl)Trioxorhenium(Vii)." *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **50**(12): 2039-2057.
- Motiyenko, R. A., E. A. Alekseev, et al. (2006). "Microwave spectrum and structure of furfural." *Journal of Molecular Spectroscopy* **240**(1): 93.

- Narbonneau, F., M. Lours, et al. (2006). "High Resolution Frequency Standard Dissemination via Optical Fibre Metropolitan Network." Review of Scientific Instruments **77**: 064701.
- Niering, M., R. Holzwarth, et al. (2000). "Measurement of the Hydrogen 1S-2S Transition Frequency by Phase Coherent Comparison with a Microwave Cesium Fountain Clock." Physical Review Letters **84**: 5496-5499.
- Olivier, S. (2009). Physique - PC PC\* - 2e année.
- Parker, S. F. and H. Herman (2000). "The vibrational spectrum of methyltrioxorhenium(VII)." Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy **56**(6): 1123-1129.
- Patch, D. F. (1972). Application of Free Jet Sources to Reactive Crossed Molecular Beam Experiments. San Diego, University of California. **PhD thesis**.
- Pickett, H. M. (1991). "The Fitting and Prediction of Vibration-Rotation Spectra with Spin Interactions." Journal of Molecular Spectroscopy **148**(2): 371-377; see the web page at: <http://spec.jpl.nasa.gov>.
- Quack, M. (1986). "On the measurement of the parity violating energy difference between enantiomers." Chemical Physics Letters **132**: 147.
- Quack, M. (1989). "Structure And Dynamics Of Chiral Molecules." Angewandte Chemie-International Edition In English **28**(5): 571-586.
- Quinn, T. J. (1999). "Practical realization of the definition of the metre (1997)." Metrologia **36**: 211-244.
- Rabolt, J. F. and R. Bellar (1981). "The Nature Of Apodization In Fourier-Transform Spectroscopy." Applied Spectroscopy **35**(1): 132-135.
- Ramsey, N. F. (1950). "A molecular beam resonance method with separated oscillating fields." Physical Review **78**: 695-699.
- Reichert, J., R. Holzwarth, et al. (1999). "Measuring the frequency of light with mode-locked lasers." Optics Communications **172**(1-6): 59-68.
- Rein, D. W. (1974). "Some remarks on parity violating effects of intramolecular interactions." Journal of Molecular Evolution **4**: 15-22.
- Salam, A. (1968). Elementary particle theory: relativistic groups and analyticity (8th Nobel symposium), Almqvist and Wiskell.
- Schnatz, H., B. Lipphardt, et al. (1996). "First Phase-Coherent Frequency Measurement of Visible Radiation." Physical Review Letters **76**(1): 18-21.
- Schnell M. and J. Küpper (2011). "Tailored molecular samples for precision spectroscopy experiments." Faraday Discuss.(150): 33-49.
- Schwerdtfeger, P. and R. Bast (2004). "Large Parity Violation Effects in the Vibrational Spectrum of Organometallic Compounds." Journal of the American Chemical Society **126**: 1652.
- Schwerdtfeger, P., J. K. Laerdahl, et al. (2002). "Calculation of parity-violation effects for the C-F stretching mode of chiral methyl fluorides." Physical Review A **65**(4): 042508.
- Schwerdtfeger, P., T. Saue, et al. (2005). "Relativistic Second-Order Many-Body and Density Functional Theory for the Parity-Violation Contribution to the C-F Stretching Mode in CHFClBr." Physical Review A **71**: 012103.
- Scoles, G. (1988). Atomic and Molecular Beam Methods. New-York, Oxford, Oxford University Press.
- Shelkovich, A., R. J. Butcher, et al. (2008). "Stability of the proton-to-electron mass ratio." Physical Review Letters **100**(15): 150801.
- Shelkovich, A., C. Grain, et al. (2004). "Two-photon Ramsey fringes at 30 THz referenced to an H Maser / Cs fountain via an optical frequency comb at the 1-Hz level." IEEE Journal of Quantum Electronics **40**(8): 1023-1029.

- Shinitzky, M., F. Nudelman, et al. (2002). "Unexpected differences between D- and L-tyrosine lead to chiral enhancement in racemic mixtures - Dedicated to the memory of Prof. Shneior Lifson - A great liberal thinker." Origins Of Life And Evolution Of The Biosphere **32**(4): 285-297.
- Sickafoose, S. M., P. Wikrent, et al. (1996). "Microwave spectra and quadrupole coupling measurements for methyl rhenium trioxide." Chemical Physics Letters **263**(1-2): 191-196.
- Skoff, S. M., R. J. Hendricks, et al. (2010). "Diffusion, thermalization, and optical pumping of YbF molecules in a cold buffer-gas cell." Physical Review A **83**(2): 023418.
- Soulard, P., P. Asselin, et al. (2006). "Chlorofluoriodomethane as a potential candidate for parity violation measurements: supersonic beam spectroscopy and VCD in the gas phase. Preparation of its partially resolved enantiomers and enantioselective recognition by a chiral cryptophane." Physical Chemistry Chemical Physics **8**(1): 79-92.
- Stoeffler, C., B. Darquié, et al. (2010). "High resolution spectroscopy of methyltrioxorhenium: towards the observation of parity violation in chiral molecules." Physical Chemistry Chemical Physics **13**(3): 854.
- Stuhl, B. K., B. C. Sawyer, et al. (2008). "Magneto-optical Trap for Polar Molecules." Physical Review Letters **101**(24): 243002.
- Tarbutt M. R., Hudson J. J., et al. (2009). "Preparation and manipulation of molecules for fundamental physics tests." (arXiv:0803.0967v2).
- Toennies, J. P. and K. Winkelmann (1977). "Theoretical Studies Of Highly Expanded Free Jets - Influence Of Quantum Effects And A Realistic Intermolecular Potential." Journal Of Chemical Physics **66**(9): 3965-3979.
- Tokunaga S.K., Skomorowski W., et al. (2011). "Prospects for sympathetic cooling of molecules in electrostatic, ac and microwave traps." The European Physical Journal D **10.1140**.
- Tranter, G. E. (1985). "The effects of parity violation on molecular structure." Chemical Physics Letters **121**: 339.
- Trava-Airoldi, V. J. e. a. (1986). "Characterization of free jet expansion of SF<sub>6</sub> molecules." Journal of Applied Physics **61**(7): 2674.
- Udem, T., S. A. Diddams, et al. (2001). "Absolute frequency measurements of the Hg<sup>+</sup> and Ca optical clock transitions with a femtosecond laser." Physical review letters **86**(22): 4996-4999.
- van Buuren, L. D., C. Sommer, et al. (2009). "Electrostatic Extraction of Cold Molecules from a Cryogenic Reservoir." Physical Review Letters **102**(3): 033001.
- van Veldhoven, J., J. Kupper, et al. (2004). "Decelerated molecular beams for high-resolution spectroscopy - The hyperfine structure of (ND<sub>3</sub>)-N-15." European Physical Journal D **31**(2): 337-349.
- Vian C., Rosenbusch P., et al. (2005). "BNM-SYRTE Fountains: Recent Results." IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement **54**(2): 833-835.
- Visscher, L., H. J. A. Jensen, et al. (2008). "DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program." see the web page at dirac.chem.sdu.dk.
- Weinberg, S. (1967). "A model of leptons." Physical Review Letters **19**: 1264.
- Wikrent, P., B. J. Drouin, et al. (1997). "Measurements of the structure of methyltrioxorhenium using microwave spectroscopy." Journal of Chemical Physics **107**(7): 2187-2192.
- Willaert, F., H. Mollendal, et al. (2006). "The microwave and submillimeterwave spectrum of C-13(1)-methyl formate in its ground torsional state ((HCOOCH<sub>3</sub>)-C-13)." Journal Of Molecular Structure **795**(1-3): 4-8.



- William E., e. a. (1993). CRC Handbook of Chemistry and Physics.
- Wood, C. S., S. C. Bennett, et al. (1997). "Measurement of parity nonconservation and an anapole moment in cesium." Science **275**(5307): 1759-1763.
- Wu, C. S., E. Ambler, et al. (1957). "Experimental test of parity conservation in beta decay." Physical Review **105**: 1413-1415.
- Yamagata, Y. (1966). "A hypothesis for the asymmetric appearance of biomolecules on Earth." Journal of Theoretical Biology **11**: 495-498.
- Ziskind, M. (2001). Spectroscopie infrarouge à ultra-haute résolution appliquée à l'étude de symétries fondamentales dans les molécules polyatomiques: recherche d'un effet de violation de parité et test du postulat de symétrisation. Villetaneuse, Paris 13. **Thèse de doctorat**: 226.
- Ziskind, M., T. Marrel, et al. (2002). "Improved Sensitivity in the Search for a Parity-Violating Energy Difference in the Vibrational Spectrum of the Enantiomers of CHFCIBr." EPJ D **20**: 219-225.



## Résumé

Le travail, présenté dans ce manuscrit, a consisté en l'élaboration et l'optimisation d'un dispositif expérimental dédié à la mesure de la violation de la parité (VP) dans les molécules chirales en jet supersonique. Les molécules envisagées qui sont en cours de synthèse, ont la propriété d'être à l'état solide à 300 K. Afin de pouvoir les mettre en jet, nous avons construit un dispositif permettant de réaliser la mise en phase vapeur par chauffage et leur ensemencement dans un gaz porteur. De plus, nous avons utilisé une technique de détection par temps de vol, afin d'estimer la quantité de moléculesensemencées. Nous avons testé notre dispositif avec le méthyltrioxorhénium (MTO) dont des dérivés chiraux sont en cours de synthèse. Nous avons mis au point une procédure expérimentale afin de déterminer les caractéristiques spectrales et les paramètres moléculaires du MTO. Pour cela, nous avons mesuré le spectre d'absorption saturée en cellule à 300 K. Puis, nous avons réalisé la mise en jet du MTO dans de l'hélium par chauffage et obtenu de très bons résultats, puisqu'une fraction molaire de MTO de ~10% a été mesurée. Enfin, nous avons enregistré le spectre d'absorption linéaire du MTO en jet sur le dispositif expérimental dédié à la mesure de la VP, notamment grâce à l'utilisation d'une cellule multi-passages. L'analyse des données nous a permis d'obtenir une simulation du spectre théorique. Ces résultats sont très prometteurs en vue des expériences sur les molécules chirales.

## MOTS CLEFS

violation de la parité, molécules chirales, laser à CO<sub>2</sub> ultra stable, asservissement en fréquence, jet supersonique, interféromètre en franges de Ramsey à deux photons, spectroscopie d'absorption linéaire, spectroscopie d'absorption saturée

## Abstract

The work presented in this manuscript consisted in the elaboration and optimisation of an experimental set up dedicated to the observation of parity violation (PV) in a supersonic beam of chiral molecules. Remarkably enough, the molecules considered which are currently being synthesized are in the solid phase at 300 K. We thus built a set up which enables to obtain a vapour phase of the molecules of interest by heating to realise a supersonic expansion via a pickup method with helium as a carrier gas. Furthermore, we used a time of flight technique to detect and estimate the amount of seeded molecules. We tested our set up with methyltrioxorhenium (MTO), a molecule from which chiral derivatives are being synthesized. We built up an experimental procedure to obtain the spectral characteristics and molecular parameters of the studied molecule. For that purpose we used saturated absorption spectroscopy in a cell at 300 K. Then a supersonic expansion of MTO in helium was obtained showing very good results. Indeed a ~10% molar fraction of MTO could be reached. Finally we recorded linear absorption spectra of MTO in beam on the experimental set up dedicated to the PV observation using a multi pass cell. The experimental data analysis enabled to simulate the theoretical spectrum of MTO. These results are very promising results with respect to the future experiments planned with chiral molecules.

## KEY WORDS

parity violation, chiral molecules, ultrastable CO<sub>2</sub> laser, frequency stabilisation, supersonic jet, two-photon Ramsey fringes interferometer, linear absorption spectroscopy, saturated absorption spectroscopy