



**HAL**  
open science

**Mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie  
laser : vers une contribution au futur Système  
International d'unités**

Cyril Lemarchand

► **To cite this version:**

Cyril Lemarchand. Mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser : vers une contribution au futur Système International d'unités. Optique [physics.optics]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2012. Français. NNT : 2012PA132013 . tel-00764087

**HAL Id: tel-00764087**

**<https://theses.hal.science/tel-00764087v1>**

Submitted on 12 Dec 2012

**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

**Cyril Lemarchand**

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 13  
Discipline : Physique

## **Mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser : vers une contribution au futur Système International d'unités**

Soutenue le 13/07/2012 devant la commission d'examen :

Monsieur	Sébastien	Bize	
Monsieur	Christian	Chardonnet	
Monsieur	Christophe	Daussy	Directeur de thèse
Monsieur	François	Nez	Rapporteur
Monsieur	François	Rohart	Rapporteur
Monsieur	Daniele	Romanini	Président



*UNIVERSITÉ PARIS 13*  
Institut Galilée  
Laboratoire de **Physique des Lasers**

# **THÈSE**

présentée par

**Cyril Lemarchand**

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 13  
Discipline : Physique

## **Mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser : vers une contribution au futur Système International d'unités**

Soutenue le 13/07/2012 devant la commission d'examen :

Monsieur	Sébastien	Bize	
Monsieur	Christian	Chardonnet	
Monsieur	Christophe	Daussy	Directeur de thèse
Monsieur	François	Nez	Rapporteur
Monsieur	François	Rohart	Rapporteur
Monsieur	Daniele	Romanini	Président



## Remerciements

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé de Septembre 2008 à Juillet 2012 au sein du Laboratoire de Physique des Lasers de l'université Paris XIII. Je souhaiterais donc en tout premier lieu remercier Monsieur Charles Desfrancois, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli et permis de mener mes travaux de recherches dans les meilleures conditions. Je remercie également le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, dont le soutien financier a été indispensable à l'amélioration de cette expérience et à l'obtention de nombreux résultats.*

*Je tiens bien sûr à remercier l'ensemble des membres de l'équipe Métrologie, Molécules et Tests Fondamentaux (MMTF), dans laquelle j'ai eu la chance de travailler. En particulier Anne Amy-Klein et Christian Chardonnet pour m'avoir accueilli dans leur équipe. Tout au long de ces années de thèse, j'ai pu profiter de leurs multiples compétences scientifiques et ils ont tous deux été déterminants dans la réalisation de ce projet.*

*Je ne saurais trouver les mots pour remercier pleinement Christophe Daussy. Consécutivement encadrant de stage de Master 2 puis directeur de thèse, il est la personne grâce à laquelle j'ai le plus appris et évolué pendant ces années, et je lui en suis profondément reconnaissant. Parce qu'il n'y a que 24h dans une journée, je le remercie d'avoir su se rendre si disponible et, en quittant le laboratoire, j'espère prendre dans mes bagages ne serait-ce qu'un peu de son dynamisme, de son optimisme sans faille, de sa bonne humeur communicative, de sa rigueur « métrologique », de son efficacité redoutable ainsi que nombre de ses autres qualités scientifiques. Je le remercie également chaleureusement de m'avoir donné l'opportunité de m'investir dans divers événements de vulgarisation scientifique et ainsi avoir pu partager, tout comme il le fait avec tant de pédagogie, ma passion pour la physique. Ce fut un très grand plaisir de travailler et « vulgariser » à ses côtés. Merci Christophe !*

*Je tiens également à exprimer tous mes remerciements aux membres de l'équipe avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler sur la « manip ' Boltzmann ». Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Benoît Darquié qui, en plus de travailler sur l'expérience « non conservation de la parité dans les molécules chirales », s'est grandement investi dans ce projet. J'ai beaucoup appris à ses côtés et ai toujours été très impressionné par son engagement personnel, sa rigueur et sa curiosité scientifique ainsi que par sa disponibilité. Toute la partie électronique de l'expérience n'aurait pu aussi bien fonctionner sans l'aide régulière d'Olivier Lopez. Je lui exprime mes vifs remerciements car ses compétences et ses conseils précieux ont été des points clés dans l'avancement de ce projet. Ce sont des remerciements tout particuliers que j'adresse à Khélifa Djerroud, pour m'avoir transmis, alors que je n'étais encore qu'un tout jeune étudiant, son savoir et ses « petites astuces » sur l'expérience avec tant de patience et de gentillesse. Je remercie Meriam Triki, qui a travaillé avec moi pendant 2 ans en tant que post-doctorante sur cette expérience parfois capricieuse. Une partie importante des résultats que nous avons obtenus n'aurait pu voir le jour sans sa grande ténacité. Je remercie également Vincent Roncin, Hichem Mezaoui, Papa Lat Tabara Sow et Mickael Maurin, que j'ai eu grand plaisir à former sur l'expérience et qui ont représenté une aide précieuse. J'espère que ces derniers ont, ainsi que Meriam, apprécié autant que moi ces moments de travail côte à côte. Je tiens également à exprimer mes remerciements à Sinda Mejri et Sean Tokunaga, arrivés en tant que post-doctorants pendant la rédaction de ce manuscrit. Ils ont, dès leur arrivé, apportés beaucoup à l'expérience grâce à leurs multiples compétences. Ne serait-ce que pour leur dynamisme et leur enthousiasme, j'aurais aimé avoir l'occasion de travailler davantage avec eux.*

*Cette expérience, et par conséquent ce travail de thèse, n'aurait jamais vu le jour sans Christian J. Bordé. Malgré ses hautes responsabilités, il a toujours su se rendre disponible et a été à la fois l'initiateur*

et l'une des pièces maîtresses de ce projet. Je tiens à lui exprimer mes plus profonds remerciements. Je remercie également Frédéric Du Burck, Alexandre Shelkovnikov et Andrei Goncharov pour les multiples discussions que nous avons pu avoir et qui ont toujours été extrêmement enrichissantes. J'ai une pensée toute particulière pour Clara Stoeffler, doctorante sur l'expérience « non conservation de la parité dans les molécules chirales ». Nous avons partagé les hauts et bas d'une thèse et elle a été un grand soutien. Je la remercie chaleureusement et lui souhaite également une bonne réussite. Merci également à Bruno Chanteau (nos débriefings après les TD de mécanique ont été pour moi pédagogiquement extrêmement enrichissants), Frédéric Auguste, et Anthony Bercy, respectivement en dernière, seconde et première année de thèse dans l'équipe. Je leur souhaite plein de courage (surtout Bruno pour la rédaction de sa thèse pendant son ATER...) et également beaucoup de réussite.

Je remercie vivement les membres de mon jury de thèse. Daniele Romanini pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. François Nez et François Rohart pour avoir accepté d'être rapporteurs. Leur lecture rigoureuse et appliquée et les remarques pertinentes qu'ils ont émises ont permis d'améliorer grandement mon manuscrit. Merci également à Sébastien Bize d'avoir accepté de faire partie du jury et d'avoir montré un vif intérêt pour mon travail.

Les améliorations apportées au dispositif expérimental n'auraient jamais pu voir le jour sans le soutien régulier et efficace des différents ateliers du laboratoire. Les plus « volumineuses » d'entre elles ont été créées à l'atelier de mécanique, grâce au travail de Michel Foss et Albert Kaladjian. La mise en place, épique, du nouveau thermostat dans la salle d'expérience restera notamment gravée dans ma mémoire. Grâce à leur savoir-faire, de nombreux éléments de l'expérience ont été créés ou modifiés avec une grande qualité, et je leur en suis extrêmement reconnaissant. Je remercie également Thierry Billeton pour son aide dans la réalisation, le polissage et le nettoyage de nombreux éléments optiques. Merci également pour tous ses conseils (même si mes bras souffrent encore du polissage de la garde en cuivre...), toujours donnés avec la plus grande amabilité. Merci également à Fabrice Wiotte et Julien De Lapeyre De Bellair pour la réalisation et la réparation de nombreux dispositifs électroniques. Ils ont tous deux toujours fait preuve d'une extrême gentillesse, amabilité et constante disponibilité. Un grand merci à Martine Alsters, Sabine Barbut et Solen Guezennec qui ont toutes les trois grandement facilité, et toujours avec le sourire, le côté administratif de la vie du laboratoire. Je remercie également Marc Barbier et Dejan Kocic grâce à qui ces années de thèses se sont déroulées dans un environnement informatique de premier choix.

Pour tout le côté « thermométrie » de l'expérience et notamment l'étalonnage des sondes de température, je remercie Yves Hermier, Fernando Sparasci, et Laurent Pitre du Laboratoire Commun de Métrologie LNE-CNAM, ainsi que Stephan Briaudeau grâce à qui le thermostat ainsi que tous les outils nécessaires au contrôle de la température ont été mis en place.

Ces remerciements seraient incomplets si je ne n'en adressais pas à l'ensemble des membres du Laboratoire de Physique des Lasers qui, en plus de rendre ce lieu de travail si agréable au jour le jour, m'ont tous à leur manière appris quelque chose sur le plan scientifique ou humain. Certains, comme Frédéric L. (il se reconnaîtra), sont même allés plus loin en m'apprenant à jouer au go. Je tiens à le remercier pour sa pédagogie et sa patience lors de nos parties passées entre 12h et 13h avec un sandwich à la main. Ces moments en sa compagnie ainsi que celle de Julien, Benjamin et Romain (je m'abstiendrai de divulguer leurs noms afin qu'ils puissent continuer à jouer en toute quiétude...) ont toujours été extrêmement agréables.

Pour terminer, je ne peux omettre de remercier tous mes proches, en particulier Doriane, que je remercie de tout mon cœur pour m'avoir encouragé, soutenu et parfois même « supporté » durant ces années...

# Table des matières

<i>Introduction</i>	<b>7</b>
<b>I. Mesure de <math>k_B</math> dans le cadre de la refonte du Système International d'unités</b>	<b>11</b>
<b>A. La refonte du Système International d'unités</b>	<b>13</b>
1. Notion de grandeurs et d'unités	13
2. Le Système International d'unités	13
3. Le futur Système International d'unités	14
<b>B. Mesure de <math>k_B</math> dans le cadre de la redéfinition du kelvin : état de l'art en 2008</b>	<b>19</b>
1. Introduction	19
2. Valeur de $k_B$ recommandée par le CODATA 2006	19
3. Méthodes alternatives pour la mesure de $k_B$	22
4. Mesure optique de $k_B$ par thermométrie à élargissement Doppler (DBT)	25
<b>II. Développements expérimentaux</b>	<b>45</b>
<b>A. Contrôle et mesure de la température</b>	<b>48</b>
1. Amélioration du contrôle en température : objectifs et principe	48
2. Principe de la mesure de température	50
3. Construction du nouveau thermostat	53
4. Caractérisation du nouveau thermostat	60
5. Conclusion	65
<b>B. Contrôle de la ligne de base</b>	<b>66</b>
1. Limites de l'ancien montage optique	66
2. Réduction des fluctuations temporelles : nouveau montage optique	67
<b>C. Augmentation de la plage de balayage</b>	<b>69</b>
1. Limites de l'ancienne CFP de filtrage	70
2. Configuration de la nouvelle CFP de filtrage	72
3. Mise en place et test de la nouvelle CFP	74
<b>D. Automatisation de l'expérience</b>	<b>75</b>
<b>E. Conclusion</b>	<b>76</b>
<b>III. Modélisation de la forme de raie</b>	<b>79</b>
<b>A. Introduction</b>	<b>81</b>
<b>B. Profil d'absorption linéaire</b>	<b>81</b>
<b>C. Modélisation de la forme de raie</b>	<b>83</b>
1. Régime de propagation libre	83
2. Collisions déphasantes	84
3. Collisions modifiant la vitesse des molécules	88
4. Au-delà du rétrécissement Dicke	92
<b>D. Conclusion</b>	<b>97</b>
<b>IV. Etude de la structure hyperfine de <math>^{14}\text{NH}_3</math></b>	<b>99</b>
<b>A. Structure hyperfine théorique</b>	<b>101</b>
1. Choix de la raie d'absorption	101

2.	Hamiltonien hyperfin de $^{14}\text{NH}_3$	103
3.	Structure hyperfine de la raie saQ(6,3)	105
<b>B.</b>	<b>Enregistrement de la structure hyperfine</b>	<b>108</b>
1.	Montage expérimental	108
2.	Enregistrement des différentes composantes	109
<b>C.</b>	<b>Analyse de la structure hyperfine</b>	<b>113</b>
1.	Ajustement numérique des composantes centrales	113
2.	Position en fréquence des croisements de niveaux	115
3.	Spectre hyperfin de la raie saQ(6,3)	116
<b>V.</b>	<b><i>Vers une nouvelle mesure de <math>k_B</math></i></b>	<b>119</b>
<b>A.</b>	<b>Première modélisation de la forme de raie au-delà du profil de Voigt</b>	<b>121</b>
1.	Limites du profil de Voigt	121
2.	Prise en compte de l'effet Dicke	123
3.	Application aux spectres expérimentaux	125
<b>B.</b>	<b>Réduction de l'incertitude statistique</b>	<b>130</b>
1.	Améliorations expérimentales	130
2.	Nouvelle procédure d'ajustement numérique	131
3.	Résultats	134
<b>C.</b>	<b>Etude des effets systématiques</b>	<b>138</b>
1.	Structure hyperfine	139
2.	Saturation de la transition	140
3.	Effets liés à la composition du gaz	145
4.	Modélisation des collisions	150
5.	Autres effets systématiques	168
6.	Conclusion	169
<b>D.</b>	<b>Etudes complémentaires et conclusion</b>	<b>170</b>
1.	Etudes préliminaires	170
2.	Bilan	174
3.	Etat de l'art de la mesure de $k_B$ en 2012	175
	<b><i>Conclusion générale et perspectives</i></b>	<b>185</b>
	<b><i>Annexe</i></b>	<b>193</b>
	<b><i>Références bibliographiques</i></b>	<b>207</b>

# **Introduction**



La création du Système métrique décimal lors de la révolution française et le dépôt de deux étalons en platine représentant le mètre et le kilogramme le 22 Juin 1799 aux Archives de la République à Paris peuvent être considérés comme la première étape de la mise en place d'un système pratique d'unités de mesure. Les étapes qui ont suivies pendant presque deux siècles ont finalement conduit au Système international d'unités (SI), désormais utilisé dans le monde entier dans le domaine des sciences et de la technologie. Le SI n'est pas statique, il suit les progrès de la métrologie et reflète les meilleures pratiques en matière de mesure du moment. Depuis 1971, il est constitué de 7 unités de base : le mètre, le kilogramme, la seconde, l'ampère, le kelvin, la mole et la candela. Aujourd'hui, il existe une forte tendance à redéfinir l'ensemble de ces unités en les rattachant entre elles par des invariants de la nature, considérés comme des constantes fondamentales de la physique. Pour l'instant, seuls le mètre et l'ampère sont directement liés à de telles constantes fondamentales. Compte tenu des différentes initiatives prises pour déterminer la valeur d'un certain nombre de constantes fondamentales et aux nombreux progrès qui ont été réalisés depuis le début des années 2000, quatre autres unités (le kilogramme, l'ampère, le kelvin et la mole) seront redéfinies d'ici 2015 en fixant la valeur numérique de quatre constantes fondamentales (respectivement la constante de Planck, la charge de l'électron, la constante de Boltzmann et le nombre d'Avogadro). La redéfinition de ces 4 unités participera à la mise en place d'un nouveau SI. Le choix des valeurs des constantes fondamentales fixées dépendra des résultats obtenus par plusieurs expériences en cours de développement dont celle sur laquelle j'ai travaillé au cours de ma thèse.

Ce travail de thèse a débuté en 2008. Il a été effectué au sein de l'équipe Métrologie Molécules et Tests Fondamentaux (MMTF) du Laboratoire de Physique des Lasers de l'université Paris 13 (Villetaneuse). Parmi les différents projets expérimentaux développés par cette équipe, l'un d'eux vise à développer une expérience de métrologie dans le but de réaliser une mesure optique de la constante de Boltzmann,  $k_B$ . L'objectif de ce projet, qui s'inscrit dans le cadre de mise en place du futur SI, est de mesurer cette constante par spectroscopie laser avec une incertitude relative de quelques  $10^{-6}$  afin que cette valeur soit prise en compte dans la future redéfinition du kelvin. Ce mémoire, composé de 5 parties, rapporte le travail qui a été réalisé dans le cadre de ce travail de thèse pour parvenir à cet objectif.

Le **premier chapitre** de ce manuscrit est consacré au SI et à sa prochaine redéfinition. Nous détaillons les futures définitions envisagées pour les 7 unités de base, la manière dont ces définitions ont été choisies, ainsi que les avantages de cette nouvelle formulation. Nous nous intéressons ensuite plus particulièrement à la constante de Boltzmann, dont la valeur était, à la date du début de ce travail de thèse, obtenue par une méthode unique de thermométrie acoustique datant de 1988. Nous faisons un état de l'art de la mesure de cette constante ainsi que des expériences et méthodes alternatives prometteuses au début de l'année 2008 pour fournir de nouvelles valeurs de  $k_B$  avec une incertitude relative proche de  $10^{-6}$ . Nous présentons en particulier la méthode choisie par notre équipe pour accéder à la valeur de  $k_B$ , la thermométrie à élargissement Doppler (DBT). Le principe de cette méthode est fondé sur la spectroscopie d'absorption linéaire d'un gaz moléculaire à faible pression et maintenu à température constante. Nous rappelons les travaux antérieurs à mon arrivée dans l'équipe (dispositif expérimental, modélisation du profil d'absorption,...), les résultats obtenus ainsi que les conclusions sur lesquels nous nous sommes appuyés pour mener l'ensemble des travaux présentés dans les chapitres suivants de ce manuscrit.

Dans le **deuxième chapitre** est détaillé l'ensemble des améliorations apportées au dispositif expérimental, dans le but de réduire l'incertitude de mesure. Pour cela, nous nous basons sur les limites mises en avant lors des travaux de thèse antérieurs sur ce projet. Le dispositif expérimental a été analysé et amélioré suivant 4 axes : le contrôle et la mesure de température du gaz moléculaire, la plage de fréquence sur laquelle sont enregistrés les spectres d'absorption, le contrôle de la ligne de base (signal enregistré en absence de gaz dans la cellule d'absorption), et l'automatisation de l'expérience.

Le **troisième chapitre** est une présentation non exhaustive des modèles théoriques à notre disposition pour décrire le profil d'absorption linéaire enregistré. Cette modélisation est un des challenges de la méthode DBT car elle impact directement l'exactitude avec laquelle la constante de Boltzmann peut être mesurée. Nous nous intéressons en particulier aux différentes façons de prendre en compte les collisions entre molécules dans nos conditions expérimentales. Nous présentons les modèles utilisés jusqu'à présent dans notre équipe, ceux utilisés dans le cadre de ce travail de thèse, et ceux qu'il pourrait être nécessaire d'utiliser à l'avenir pour réduire encore l'incertitude de mesure sur  $k_B$ .

Le **quatrième chapitre** est consacré à l'étude de la structure hyperfine de la molécule utilisée dans notre expérience, l'ammoniac, dans le but d'estimer pour la première fois son impact sur la mesure de  $k_B$ . Après une présentation de la transition choisie pour mesurer la constante de Boltzmann ainsi que sa structure hyperfine théorique, nous décrivons en détail le montage expérimental mis en place afin d'enregistrer cette structure hyperfine par spectroscopie d'absorption saturée. L'analyse des résultats obtenus est ensuite détaillée dans la dernière partie de ce chapitre.

Enfin dans le **cinquième chapitre**, nous présentons et analysons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail de thèse dans le but de réduire l'incertitude de mesure sur  $k_B$  à un niveau inférieur à une dizaine de  $10^{-6}$ . Sur la base des mesures antérieures à mon arrivée dans l'équipe, nous avons tout d'abord mené une première étude afin d'améliorer la modélisation du profil d'absorption. Par la suite, plusieurs nouvelles séries de mesures ont été enregistrées dans des conditions expérimentales variées (gamme de pression, plage en fréquence d'enregistrement, ...). Nous décrivons le travail qui a été mené à partir de ces nouvelles données, d'une part pour réduire l'incertitude statistique sur la mesure de  $k_B$  à un niveau inférieur à la dizaine de  $10^{-6}$ , et d'autre part pour effectuer une étude complète des effets systématiques affectant la mesure (structure hyperfine, contrôle en température du gaz moléculaire, modélisation du profil d'absorption,...). L'analyse de ces résultats, associée à des études préliminaires, nous conduit à proposer plusieurs pistes pour atteindre l'objectif fixé, une mesure de  $k_B$  au niveau de  $10^{-6}$ . Finalement, l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse est replacé dans le contexte de la future refonte du SI en faisant l'état de l'art de la mesure de  $k_B$  au début de l'année 2012.

# **I. Mesure de $k_B$ dans le cadre de la refonte du Système International d'unités**



## A. La refonte du Système International d'unités

### 1. Notion de grandeurs et d'unités

La mise en place d'un système d'unités repose sur un système de grandeurs et une série d'équations définissant les relations entre ces grandeurs. La valeur d'une grandeur  $Q$  est ainsi généralement exprimée sous la forme du produit d'un nombre  $\{Q\}$  par une unité  $[Q]$  :

$$Q = \{Q\}[Q] \quad \text{I-1}$$

Pour une grandeur particulière, de nombreuses unités peuvent être utilisées. L'unité n'est qu'un exemple particulier de la grandeur concernée et le nombre est le rapport entre la valeur de la grandeur en question et l'unité. Pour établir un système de grandeurs, il est commode de choisir un nombre restreint de grandeurs de base et d'exprimer les autres grandeurs, dites dérivées, en utilisant les équations donnant les grandeurs dérivées en fonction des grandeurs de base. Cette division des grandeurs en grandeurs de base et grandeurs dérivées reste conventionnelle. A chacune des grandeurs de base est alors associée une unité de base, et la définition des unités dérivées en fonction des unités de base découle directement des équations définissant les grandeurs dérivées en fonction des grandeurs de base. Les unités de base assurent ainsi le fondement de l'ensemble du système d'unités. Elles doivent être accessibles à tous, sont supposées constantes dans le temps et l'espace et doivent être faciles à réaliser avec une exactitude élevée.

### 2. Le Système International d'unités

Le Système International d'unités (SI) en vigueur à l'heure actuelle a été formellement adopté lors de la 11<sup>ème</sup> Conférence Générale des Poids et Mesure (CGPM) en 1960 [1]. Approuvé internationalement et en usage dans la grande majorité des pays du monde, il a été établi et défini afin de mettre en place un système d'unités cohérent adapté aux besoins scientifiques, technologiques et commerciaux du 20<sup>ème</sup> siècle. Les grandeurs de base utilisées dans le SI sont la longueur, la masse, le temps, le courant électrique, la température thermodynamique, la quantité de matière et l'intensité lumineuse. Les 7 unités de base correspondantes sont le mètre, le kilogramme, la seconde, l'ampère, le kelvin, la mole et la candela. Les unités dérivées du SI sont formées des produits de puissances de ces unités de base, selon les relations algébriques qui définissent les grandeurs dérivées en fonction des grandeurs de base. Il est important de noter que les unités de base, contrairement aux grandeurs de base, ne sont pas indépendantes les unes des autres. Ainsi, la définition du mètre fait appel à la seconde, celle de l'ampère fait appel au mètre, au kilogramme et à la seconde, celle de la mole fait appel au kilogramme et la définition de la candela fait appel au mètre, au kilogramme et à la seconde.

Chaque unité de base est définie en reliant l'unité à une grandeur de référence qui est considérée comme invariante afin d'être utilisée comme référence. La formulation explicite de la définition consiste alors à donner la valeur numérique exacte du rapport entre l'unité et la grandeur de référence. Le kelvin est par exemple défini comme étant la fraction  $1/273,16$  de la température thermodynamique du point triple de l'eau [2]. Dans ce cas, la grandeur de référence est la température du point triple de l'eau, supposée invariante et valant exactement  $T_{TPW}=273,16$  K. Les grandeurs de référence actuelles pour l'ensemble des unités de base sont données dans le Tableau I-1. Par ailleurs, il est important de faire la distinction entre la définition d'une unité et la réalisation de cette définition, également appelée « mise en pratique ». La définition de chaque unité de base

du SI est rédigée de manière à ce qu'elle soit unique et fournisse un fondement théorique solide permettant d'effectuer les mesures les plus exactes et les plus reproductibles. La réalisation de la définition d'une unité est la procédure selon laquelle la définition de l'unité peut être utilisée afin d'établir la valeur et l'incertitude associée d'une grandeur associée de même nature que l'unité. Les mises en pratiques des définitions actuelles sont répertoriées dans l'annexe 2 de [2] et sont régulièrement mises à jour.

Depuis les premières définitions du mètre et du kilogramme lors de la 1<sup>ère</sup> CGPM en 1889, et plus particulièrement depuis que le SI a été formellement adopté en 1960, les définitions des unités de base ont été plusieurs fois modifiées (les dates des dernières définitions sont données dans le Tableau I-1). Ces changements ont été décidés au regard des progrès accomplis (en termes de reproductibilité) dans la réalisation de ces définitions. Grâce aux progrès expérimentaux de ces dernières années notamment dans le domaine de la physique quantique, il existe aujourd'hui une forte tendance à redéfinir l'ensemble des unités du SI à partir de phénomènes atomiques en considérant les propriétés des atomes comme des grandeurs de référence dans la mise en pratique des mesures, et en les rattachant entre elles par des invariants de la nature, considérés comme des constantes fondamentales de la physique. Pour l'instant, seuls le mètre et l'ampère sont directement liés à de telles constantes fondamentales. La seconde est définie à partir d'une transition hyperfine de l'état fondamental de l'atome de césium  $^{133}\text{Cs}$  et le mètre est défini en le reliant à la seconde via la vitesse de la lumière dans le vide  $c$  (fixée à  $c=299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  en 1983). La définition de l'ampère est liée à la constante magnétique du vide  $\mu_0$ , également appelée perméabilité du vide ( $\mu_0=4\pi\times 10^{-7}\text{ H/m}$ ).

Unité de base du SI (symbole)	Date de la dernière définition (numéro CGPM)	Grandeur de référence associée
mètre (m)	1983 (17 <sup>ème</sup> )	$c=299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
kilogramme (kg)	1889 (1 <sup>ère</sup> )	$m(\mathcal{K})=1\text{ kg}$
seconde (s)	1968 (13 <sup>ème</sup> )	$\Delta\nu(^{133}\text{Cs})_{\text{hfs}}=9\,192\,631\,770\text{ Hz}$
ampère (A)	1948 (9 <sup>ème</sup> )	$\mu_0=4\pi\times 10^{-7}\text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$
kelvin (K)	1968 (13 <sup>ème</sup> )	$T_{TPW}=273,16\text{ K}$
mole (mol)	1971 (14 <sup>ème</sup> )	$m(^{12}\text{C})=12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
candela (cd)	1979 (16 <sup>ème</sup> )	$K_{cd}=683\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$

Tableau I-1 : Unités de base du SI.  $c$  : vitesse de la lumière dans le vide,  $m(\mathcal{K})$  : masse du prototype international du kilogramme,  $\Delta\nu(^{133}\text{Cs})_{\text{hfs}}$  : fréquence de transition hyperfine de l'état fondamental de l'atome de césium,  $\mu_0$  : constante magnétique du vide,  $T_{TPW}$  : température thermodynamique du point triple de l'eau,  $m(^{12}\text{C})$  : masse molaire du carbone 12,  $K_{cd}$  : efficacité lumineuse spectrale d'un rayonnement monochromatique de fréquence  $540\times 10^{12}\text{ Hz}$ .

### 3. Le futur Système International d'unités

#### a) Le cas particulier de l'unité de masse

D'après le Tableau I-1, on peut noter que seule la définition de l'unité de masse (kilogramme) est restée inchangée depuis son adoption en 1889. C'est actuellement la seule unité de base encore

définie à partir d'un objet matériel (artefact), à savoir le prototype international du kilogramme, dénoté  $\mathcal{K}$ , conservé à Sèvres. Le principal inconvénient de cette définition est qu'elle fait référence à la masse de l'artefact dont on sait, par nature, qu'elle ne peut être parfaitement stable. Les résultats des comparaisons effectuées entre le prototype international et des prototypes témoins tendent à confirmer une dérive au cours du temps. Des variations de l'ordre de  $50 \mu\text{g}$  ( $5 \times 10^{-8}$  en valeur relative) de la masse des étalons depuis le premier étalonnage effectué il y a plus de cent ans ont été observées. Ces variations sont attribuées à une accumulation inévitable de polluants sur les surfaces. Par ailleurs, les définitions de la mole, de l'ampère et de la candela dépendent du kilogramme, toute variation de l'unité de masse a donc des répercussions directes sur ces 3 unités de base.

### **b) Définition envisagée du futur SI**

Pour les raisons citées ci-dessus, lors de sa 21<sup>ème</sup> réunion en 1999, la CGPM a recommandé de poursuivre les efforts expérimentaux entrepris pour affiner les expériences qui relient l'unité de masse à des constantes fondamentales, l'objectif étant de parvenir à une définition « quantique » du kilogramme. Suite aux nombreux progrès qui ont été réalisés en ce sens pendant les 10 années qui ont suivi et compte tenu des différentes initiatives prises pour déterminer la valeur d'un certain nombre de constantes fondamentales, il a été envisagé, lors de la 23<sup>ème</sup> CGPM en 2008, de redéfinir le kilogramme, l'ampère, le kelvin et la mole en utilisant des valeurs fixées de certaines constantes fondamentales [3]. Finalement, lors de sa 24<sup>ème</sup> réunion en 2011, la CGPM a pris acte de l'intention du Comité International des Poids et Mesures (CIPM) de proposer une révision à venir du SI dans le but de répondre aux besoins de la science, de la technologie et du commerce [4]. Ces modifications, qui ont fait l'objet de nombreuses discussions depuis plus de 10 ans, ont été proposées à partir de 2005 [5-8] et ont été développées par le comité consultatif des unités (CCU) lors de ses réunions en 2009 et 2010 [9]. Bien qu'elles aient été approuvées par la CGPM lors de sa 24<sup>ème</sup> réunion, elles ne prendront pas effet avant 2013-2015 car les résultats d'expériences en cours devraient permettre d'ici là d'améliorer la détermination des valeurs de certaines constantes fondamentales qui seront utilisées dans les définitions du nouveau SI.

Ainsi, le futur SI, tel que rédigé par le CCU lors de sa 20<sup>ème</sup> réunion en 2010, deviendrait le système d'unités dans lequel :

- La fréquence de transition hyperfine de l'état fondamental du césium 133  $\Delta\nu(^{133}\text{Cs})_{\text{hfs}}$  est exactement  $9\,192\,631\,770 \text{ Hz}$ ,
- La vitesse de la lumière dans le vide  $c$  est exactement  $299\,792\,458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,
- La constante de Planck  $h$  est exactement  $6,626\,06\dots \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ,
- La charge élémentaire  $e$  est exactement  $1,60217\dots \times 10^{-19} \text{ C}$ ,
- La constante de Boltzmann  $k_B$  est exactement  $1,380\,65\dots \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
- Le nombre d'Avogadro  $N_A$  est exactement  $6,022\,14\dots \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- L'efficacité lumineuse spectrale  $K_{cd}$  d'un rayonnement monochromatique de fréquence  $540 \times 10^{12} \text{ Hz}$  est exactement  $683 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$

Les valeurs numériques pour la constante de Planck  $h$ , la charge élémentaire  $e$ , la constante de Boltzmann  $k_B$  et le nombre d'Avogadro  $N_A$  contiendront des chiffres significatifs supplémentaires qui n'ont pas encore été choisis mais qui le seront à la date où le nouveau SI sera adopté, en se basant sur les mesures les plus récentes disponibles à ce moment là. Les unités de base découlant de cette définition resteront identiques mais leurs définitions seront reformulées de manière à rendre explicite le fait que chaque définition fixe la valeur d'une constante fondamentale qui lui est

associée. Les définitions du kilogramme, de l'ampère, du kelvin et de la mole seront modifiées et respectivement liées aux valeurs fixées des constantes fondamentales  $h$ ,  $e$ ,  $k_B$  et  $N_A$ , alors que celles du mètre, de la seconde, et de la candela (respectivement liées à  $c$ ,  $\Delta\nu(^{133}\text{Cs})_{\text{hfs}}$  et  $K_{cd}$ ) seront seulement réécrites. Le cas de la candela est un cas à part, car sa définition actuelle est reliée à la constante  $K_{cd}$ , qui peut être vue comme un invariant de la nature. Il n'y a pour l'instant aucune proposition pour changer cette définition.

A titre d'exemple, la définition du kilogramme, qui était jusqu'à présent :

***Le kilogramme est l'unité de masse ; il est égal à la masse du prototype international du kilogramme.***

Deviendra alors :

***Le kilogramme, symbole kg, est l'unité de masse ; son amplitude est déterminée en fixant la valeur numérique de la constante de Planck à exactement  $6,626069... \times 10^{-34}$  lorsqu'elle est exprimée en  $s^{-1} m^2 kg$ , unité du SI égale au joule seconde, J s.***

De manière similaire, la définition du mètre, qui était jusqu'à présent :

***Le mètre est la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de 1/299 792 458 de seconde.***

Sera quant à elle réécrite :

***Le mètre, symbole m, est l'unité de longueur ; son amplitude est déterminée en fixant la valeur numérique de la vitesse de la lumière dans le vide à exactement 299 792 458 lorsqu'elle est exprimée en unité du SI  $m s^{-1}$ .***

L'ensemble des formulations proposées pour les 7 unités de bases est référencé dans [9]. Parmi ces définitions, seules celles de la seconde et de la mole sont indépendantes. En effet, puisque la valeur fixée de la vitesse de la lumière dans le vide définit l'unité de vitesse,  $m \cdot s^{-1}$ , la définition de la seconde est nécessaire pour compléter la définition du mètre. Par un raisonnement similaire sur les différentes unités définies en fixant les valeurs numériques de  $h$ ,  $e$ ,  $k_B$  et  $K_{cd}$ , il peut être déduit que les définitions de la seconde et du mètre sont nécessaires pour compléter celle du kilogramme, que la définition de la seconde est nécessaire pour compléter celle de l'ampère, que les définitions de la seconde, du kilogramme et du mètre sont nécessaires pour compléter la définition du kelvin et que les définitions de la seconde, du kilogramme et du mètre sont nécessaires pour compléter celle de la candela.

### ***c) Intérêts du nouveau SI***

#### **(1) Formulation à constante explicite**

Si l'on se réfère à l'équation I-1 pour exprimer la valeur d'une constante fondamentale, la valeur de la constante  $\{Q\}$  est supposée être invariable. L'unité  $[Q]$  peut être choisie de différentes manières, correspondant à différentes valeurs numériques  $\{Q\}$ . Dans le SI actuel, chaque unité est formulée en exprimant de manière explicite la valeur numérique d'une grandeur de référence. Cette formulation est dite à « unité explicite ». Dans cette formulation, l'unité  $[Q]$  d'une constante fondamentale est définie indépendamment, et il est alors nécessaire de déterminer sa valeur numérique  $\{Q\}$  expérimentalement. La mesure de cette dernière présente donc une incertitude expérimentale. Dans le futur SI, les définitions des unités de base seront présentées différemment,

en spécifiant la valeur numérique exacte de chacune des 7 constantes fondamentales. Cette formulation est dite à « constante explicite ». Cela consiste à fixer la valeur numérique  $\{Q\}$ , ce qui a pour conséquence de définir l'unité  $[Q]$ . Cette formulation aura pour conséquence, lorsque le futur SI sera mis en place, de transférer l'incertitude expérimentale des constantes fondamentales  $h$ ,  $e$ ,  $k_B$  et  $N_A$  aux 4 grandeurs de référence  $m(\mathcal{K})$ ,  $\mu_0$ ,  $T_{TPW}$  et  $m(^{12}\text{C})$  utilisées dans le SI actuel. Cela est illustré dans le Tableau I-2, dans lequel les incertitudes répertoriées sont basées sur les valeurs les plus récentes recommandées dans [10] mais qui seront probablement plus petites à la date d'adoption du nouveau SI.

Unité	Constante utilisée pour définir l'unité	Symbole	Incertitude dans le SI actuel		Incertitude dans le futur SI	
kg	Masse du prototype international	$m(\mathcal{K})$	exacte	0	expérimentale	$4,4 \times 10^{-8}$
	Constante de Planck	$h$	expérimentale	$4,4 \times 10^{-8}$	exacte	0
A	Constante magnétique	$\mu_0$	exacte	0	expérimentale	$2,2 \times 10^{-8}$
	Charge élémentaire	$e$	expérimentale	$2,2 \times 10^{-8}$	exacte	0
K	Température du point triple de l'eau	$T_{TPW}$	exacte	0	expérimentale	$9,1 \times 10^{-7}$
	Constante de Boltzmann	$k_B$	expérimentale	$9,1 \times 10^{-7}$	exacte	0
mol	Masse molaire de $^{12}\text{C}$	$m(^{12}\text{C})$	exacte	0	expérimentale	$4,4 \times 10^{-8}$
	Nombre d'Avogadro	$N_A$	expérimentale	$4,4 \times 10^{-8}$	exacte	0

Tableau I-2 : Effet du passage du SI actuel au futur SI sur l'incertitude relative des constantes utilisées pour définir le kilogramme, l'ampère, le kelvin et la mole.

La formulation à constante explicite permet d'exprimer la définition du futur SI dans son intégralité en une seule expression (voir partie b) ci-dessus), en donnant uniquement l'expression des 7 constantes fondamentales choisies, sans faire la distinction entre unité de base et unité dérivée. Par ailleurs, cette formulation présente également l'avantage de ne désigner aucune méthode particulière pour la mise en pratique des unités de base. En fonction des avancées expérimentales, de nouvelles méthodes pour réaliser les unités pourront donc être proposées. Ainsi, lors de l'adoption du futur SI, la mise en pratique de chaque unité sera choisie en fonction de l'état de l'art mais pourra être modifiée à l'avenir sans que cela n'implique un changement de la définition des unités de base.

## (2) Choix des constantes de référence

Les constantes de référence  $h$ ,  $e$ ,  $k_B$  et  $N_A$  ont été choisies pour plusieurs raisons. Tout d'abord, une définition du kilogramme basée sur un invariant de la nature, la constante de Planck  $h$ , plutôt qu'un artefact matériel, assurera une stabilité à long terme de l'unité de masse. Il sera alors possible de réaliser, avec une exactitude de l'ordre de quelques  $10^{-8}$ , l'unité de masse en réalisant le kilogramme avec l'expérience de balance du Watt et/ou de la sphère de silicium [11]. Par ailleurs,  $h$

et  $c$  sont des constantes fondamentales de la mécanique quantique et de la théorie de la relativité, il est donc naturel de fixer leur valeur numérique. Pour les mesures électriques, fixer les valeurs de  $h$  et  $e$  présente plusieurs intérêts. En effet, les valeurs de la constante de Josephson  $K_J=2e/h$  et de la constante de Von Klitzing  $R_K=h/e^2$  seront des constantes exactes ce qui permettra, grâce à l'effet Josephson et l'effet Hall quantique, de réaliser l'ampère, le volt et l'ohm ainsi que d'autres unités électriques avec une exactitude jamais atteinte. Par ailleurs, la définition de l'unité de température ne sera plus donnée par la température thermodynamique du point triple de l'eau mais par la valeur exacte de la constante de Boltzmann  $k_B$ . Cette unité pourra donc être réalisée par une grande variété d'expériences, sur une vaste gamme de température, en mesurant directement la température thermodynamique de n'importe quel état de la matière (ou rayonnement) à l'équilibre thermodynamique. Enfin la nouvelle définition de la quantité de matière, donnée par la valeur exacte du nombre d'Avogadro au lieu de la masse molaire du carbone  $^{12}\text{C}$ , sera une manière plus simple de définir cette unité. Cette définition distinguera plus clairement qu'auparavant la grandeur « quantité de matière », qui concerne le dénombrement d'un certain nombre d'entités, de la grandeur « masse ».

***d) Choix des valeurs numériques des constantes adoptées dans le nouveau SI***

A la date d'adoption du futur SI, les valeurs numériques des 4 constantes fondamentales  $h$ ,  $e$ ,  $k_B$  et  $N_A$  devront être fixées. Cela sera réalisé en se basant sur les valeurs les plus récentes fournies à cette date par le CODATA (Committee on Data for Science and Technology), de manière à ce que l'amplitude des nouvelles unités soit en accord avec leurs valeurs dans le SI actuel.

Le CODATA est un comité dont le but est de fournir aux communautés scientifiques et technologiques un ensemble auto-consistant de valeurs recommandées de constantes de base et de facteurs de conversion utilisés en physique et en chimie. Les valeurs recommandées par le CODATA sont issues de l'ensemble des données disponibles dans la littérature à un instant donné et sont actualisées tous les 4 ans. Dans le cas du nouveau SI, il existe un très grand nombre de relations (issues de lois de la physique) entre les 7 constantes fondamentales utilisées. Il est donc important que leur valeurs soient fixées en se basant sur l'ensemble des données disponibles, afin de préserver la consistance des valeurs adoptées. A la période de rédaction de ce manuscrit, la révision la plus récemment publiée était celle de 2006 [12], mais la version 2010 (dont la publication est prévue pour le début de l'année 2012), était disponible sur [10]. Cependant, de nombreux résultats expérimentaux concernant ces constantes fondamentales sont attendus d'ici 2013-2015, et le futur SI présenté ci-dessus ne sera donc adopté que lorsque ces nouveaux résultats auront été pris en compte dans les valeurs fournies par le CODATA. L'expérience décrite dans ce manuscrit vise à contribuer à la redéfinition du SI, et plus particulièrement à la redéfinition du kelvin. L'objectif est de mesurer la constante de Boltzmann avec une incertitude suffisamment petite pour que cette mesure contribue significativement à la valeur finale de cette constante qui sera donnée par le CODATA au CIPM pour le nouveau SI.

## B. Mesure de $k_B$ dans le cadre de la redéfinition du kelvin : état de l'art en 2008

### 1. Introduction

Dans le cadre de la redéfinition du système international d'unités, le CIPM a proposé une nouvelle définition de l'unité de température, le kelvin, liée à la valeur fixée de la constante de Boltzmann  $k_B$ . La définition de cette unité, qui est actuellement :

***Le kelvin, unité de température thermodynamique, est la fraction 1/273,16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau.***

Deviendra dans le futur SI [9]:

***Le kelvin, K, est l'unité de température thermodynamique ; son amplitude est déterminée en fixant la valeur numérique de la constante de Boltzmann à exactement  $1,380\ 6... \times 10^{-23}$  lorsqu'elle est exprimée en  $s^{-2} m^2 kg K^{-1}$ , unité du SI égale au  $J K^{-1}$ .***

La valeur numérique de  $k_B$  sera donnée avec des chiffres significatifs supplémentaires qui seront déterminés à la date où le nouveau SI sera adopté, en se basant sur la valeur recommandée par le CODATA. Afin que cette valeur finale soit la plus consistante possible, il est important que des mesures expérimentales de  $k_B$  soient réalisées à l'aide d'expériences variées qui font appel à des lois physiques différentes. Nous faisons dans la suite de ce chapitre un premier bilan de l'état de l'art et des différentes méthodes développées jusqu'en 2008, date à laquelle a débuté ce travail de thèse. Un second bilan, qui fera état des résultats obtenus jusqu'en 2012, sera ensuite présenté à la fin de ce manuscrit (voir V.D.3).

### 2. Valeur de $k_B$ recommandée par le CODATA 2006

Jusqu'en 2008, aucune mesure directe de la constante de Boltzmann ayant été réalisée avec une incertitude suffisamment compétitive, la valeur de  $k_B$  recommandée par le CODATA était uniquement déduite de manière indirecte. En effet,  $k_B$  peut être déduit de la relation :

$$k_B = R \frac{2R_\infty h}{c A_r(e) M_u \alpha^2} = \frac{R}{N_A} \quad \text{I-2}$$

avec  $R_\infty$  la constante de Rydberg,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $A_r(e)$  la masse atomique relative de l'électron,  $M_u$  la constante de masse molaire ( $M_u = 10^{-3}$  kg.mol<sup>-1</sup> exactement),  $\alpha$  la constante de structure fine,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Les valeurs recommandées par le CODATA 2006 pour ces constantes sont [12] :

$$\begin{aligned} R_{(2006)} &= 8,314\ 472(15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1,7 \times 10^{-6}) \\ N_{A(2006)} &= 6,022\ 141\ 79(30) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (5 \times 10^{-8}) \end{aligned} \quad \text{I-3}$$

L'incertitude sur la valeur de  $N_{A(2006)}$  est limitée au niveau de  $5 \times 10^{-8}$  par celle sur  $h_{(2006)}$ . La valeur recommandée de  $R_{(2006)}$  résulte de la moyenne pondérée de deux mesures indépendantes de la vitesse du son dans l'argon à la température du point triple de l'eau réalisées par une méthode de thermométrie acoustique à gaz (AGT). Le premier résultat a été obtenu au NPL (Angleterre) en 1979 avec une incertitude relative de  $8,4 \times 10^{-6}$  [13] et le second au NIST (Etats-Unis) en 1988 avec une incertitude de  $1,8 \times 10^{-6}$  [14]. Ces deux valeurs de  $R$ , obtenues par des expériences similaires de thermométrie acoustique à gaz (AGT), sont consistantes. Cependant, du fait de la plus faible

incertitude du résultat obtenu au NIST, ce dernier contribue majoritairement à la valeur finale de  $R_{(2006)}$ . Il est à noter qu'en 2002, He et al. ont réalisé, de manière similaire au NIST, une mesure de  $R$  en utilisant un résonateur acoustique sphérique et un gaz d'argon à une température de 20°C [15]. L'incertitude relative sur la valeur obtenue, 20 fois supérieure à celle obtenue au NIST, est cependant trop élevée pour être prise en compte. La valeur de  $k_B$  déduite de  $R_{(2006)}$  et  $N_{A(2006)}$  est :

$$k_{B(2006)} = 1,380\ 650\ 4(24) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} (1,7 \times 10^{-6}) \quad \text{I-4}$$

L'incertitude relative sur cette valeur est limitée par celle sur  $R$  au niveau de  $1,7 \times 10^{-6}$  et résulte, à un facteur  $1/N_A$  près, de deux mesures de la constante des gaz parfait réalisées par une méthode unique de thermométrie acoustique à gaz. Pour que la définition de l'unité de température devienne celle envisagée dans le futur SI, il est donc indispensable que de nouvelles mesures de  $k_B$  soient réalisées avec des méthodes alternatives et avec une incertitude compétitive (c'est-à-dire inférieures à  $10 \times 10^{-6}$  en valeur relative). Nous présentons ci-dessous plus en détail les mesures de  $R$  réalisées en 1979 et 1988 respectivement en Angleterre et aux Etats-Unis par thermométrie acoustique à gaz, puis les expériences et méthodes alternatives prometteuses à la date du début de ce travail de thèse.

#### **a) Mesures historiques par thermométrie acoustique à gaz (AGT)**

De manière générale, les expériences de thermométrie acoustique à gaz reposent sur la mesure de la vitesse quadratique du son  $c_{ac}^2$  d'un gaz réel à la pression  $p$  et à la température thermodynamique  $T$ . Cette vitesse est donnée par le développement du viriel :

$$c_{ac}^2(p, T) = \gamma \frac{RT}{M} (1 + \beta_2(T)p + \beta_3(T)p^2 + \dots) \quad \text{I-5}$$

Avec  $M$  la masse moléculaire,  $\gamma = c_p/c_v$  le rapport des capacités calorifiques à pression et volume constant, et  $\beta_i$  les coefficients du viriel.

Dans la limite où la pression tend vers 0, la vitesse du son  $c_{ac}^2(0, T)$  du gaz considéré et la constante des gaz parfaits  $R$  sont reliés par la relation :

$$R = \frac{c_{ac}^2(0, T)M}{\gamma T} = \frac{c_{ac}^2(0, T)A_r(X)M_u}{\gamma T} \quad \text{I-6}$$

Où  $A_r(X)$  est la masse atomique relative des atomes ou molécules constituant le gaz et  $M_u = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette méthode permet donc d'effectuer une mesure indirecte de la constante de Boltzmann  $k_B = R/N_A$ .

Dans l'expérience menée au NIST par Moldover *et al.* en 1988, un résonateur acoustique sphérique en acier inoxydable de dimension fixe (de diamètre 18 cm), maintenu à la température du point triple de l'eau  $T_{TPW}$  et rempli d'une vapeur d'argon, a été utilisé [14]. Pour une cavité parfaitement sphérique, la vitesse du son dans le gaz peut être estimée en mesurant, avec un transducteur électro-acoustique, les fréquences de résonance du résonateur et en utilisant la relation :

$$c(p, T_{TPW}) = \frac{2\pi f_n}{z_n} a \quad \text{I-7}$$

Avec  $a$  le rayon de la cavité sphérique (déterminé ici en mesurant la masse de mercure qu'elle peut contenir),  $f_n$  la fréquence du  $n^{\text{ième}}$  mode de résonance et  $z_n$  la valeur propre correspondante (connue exactement). L'extrapolation à pression nulle de  $c(p, T_{TPW})$  a été réalisée

en mesurant la fréquence de 5 modes de résonance à des pressions comprises entre 25 kPa et 0,5 MPa et a permis d'obtenir la valeur  $R=8,314\ 471(15)$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, soit une incertitude relative de  $1,8 \times 10^{-6}$ .

Dans l'expérience menée au NPL en 1979 par Colclough *et al.*, de l'argon a également été utilisé, mais le gaz a été placé dans un interféromètre acoustique cylindrique de longueur variable maintenu à la température  $T_{TPW}$  [13]. En utilisant un transducteur électro-acoustique à la fréquence fixe  $f=5,6$  kHz les fréquences de résonance peuvent dans cette configuration être parcourues en faisant varier la longueur du résonateur, cette variation étant mesurée par interférométrie optique. Il est ainsi possible de mesurer la longueur d'onde de l'onde stationnaire dans la cavité et, connaissant  $f$ , d'en déduire la vitesse du son  $c(p, T_{TPW})$ . La valeur  $R=8,314\ 504(70)$  ( $8,4 \times 10^{-6}$ ) J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> a été obtenue en extrapolant à pression nulle les valeurs de  $c(p, T_{TPW})$  mesurées à des pressions comprises entre 30 kPa et 1,3 MPa.

La méthode de thermométrie acoustique à gaz est principalement limitée par :

- la mesure du volume (ou du « rayon moyen ») du résonateur dans le cas d'un résonateur de dimensions fixes
- l'uniformité et la stabilité thermique de l'ensemble du résonateur et du gaz
- l'incertitude sur la masse moléculaire du gaz utilisé (notamment à cause de la contamination du gaz par des impuretés)
- la modélisation des corrections à appliquer sur les valeurs mesurées des fréquences de résonance, afin de prendre en compte les conditions de propagations non idéales des ondes acoustiques

### **b) Développements de la méthode AGT**

En 2008, une expérience de thermométrie acoustique à gaz, basée sur les mêmes principes que celle réalisée en 1988 au NIST par Moldover *et al.* était en cours de développement en France au Laboratoire Commun de Métrologie (LCM-LNE-CNAM) [16]. L'objectif visé est de réaliser une nouvelle mesure de  $k_B$  par la méthode AGT en réduisant l'influence des sources d'erreur principales listées ci-dessus, sans augmenter l'effet d'autres sources d'erreur et sans en créer de nouvelles.

Pour cela, un résonateur en cuivre a été construit. Cela permet d'assurer, par la grande conductivité thermique de ce matériau, une meilleure homogénéité de la température du gaz. Le cuivre n'étant pas compatible avec l'utilisation de mercure pour mesurer le volume du résonateur (de volume environ 0,5 L), ce dernier est estimé de manière innovante, en mesurant les fréquences électromagnétiques de résonance micro-ondes du résonateur. Cela est facilité par la grande conductivité thermique du cuivre, qui permet de réduire l'épaisseur de peau pour les fréquences micro-ondes. Pour faciliter encore l'estimation de ces fréquences, un résonateur quasi-sphérique (sphère volontairement déformée) est utilisé, ce qui permet de lever la dégénérescence des fréquences de résonance micro-ondes présente dans le cas d'une sphère parfaite. Enfin, l'hélium a été choisi à la place de l'argon. L'avantage de ce gaz est que toutes ses propriétés thermophysiques peuvent être calculées par des méthodes *ab initio*. En revanche, la mesure de la vitesse du son dans ce gaz, dont la masse molaire est très faible, est très sensible aux impuretés. Pour palier ce problème, la solution consiste à utiliser un débit constant d'hélium pur balayant continuellement le résonateur. Au début de ce travail de thèse, une mesure de  $R$  au LCM par la méthode AGT et avec une incertitude relative inférieure à  $10 \times 10^{-6}$  était visée.

### 3. Méthodes alternatives pour la mesure de $k_B$

Jusqu'en 2008, aucune mesure de la constante de Boltzmann par une méthode autre que la thermométrie acoustique à gaz n'avait été réalisée avec une incertitude relative inférieure à  $10 \times 10^{-6}$ . Cependant, des méthodes alternatives prometteuses étaient en cours de développement.

#### a) Thermométrie à bruit Johnson (JNT)

Le bruit Johnson décrit dans un conducteur électrique à une température finie les fluctuations de tension et courant dues à l'agitation thermique des électrons de conduction. Ce bruit est généralement caractérisé par le carré moyen du bruit de tension  $\langle V^2 \rangle$  aux bornes d'un conducteur ohmique. Pour des fréquences inférieures à 10 MHz et des températures supérieures à 250 K,  $\langle V^2 \rangle$  est approximé à mieux que  $10^{-6}$  par la formule de Nyquist [17]:

$$\langle V^2 \rangle = 4k_B T R_s \Delta f \quad \text{I-8}$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $R_s$  la résistance du conducteur ohmique à la température  $T$  et  $\Delta f$  la bande passante dans laquelle est mesuré  $\langle V^2 \rangle$ .

De manière conventionnelle, le bruit Johnson est utilisé pour réaliser des mesures de température. L'avantage de cette méthode est qu'elle est indépendante de toutes les propriétés matérielles du capteur choisi, hormis sa résistance. Dans ces systèmes, le bruit de tension aux bornes d'une résistance à une température connue (souvent le point triple de l'eau) et le bruit de tension aux bornes d'une seconde résistance de température inconnue sont mesurés. La température inconnue est alors déduite du rapport des bruits de tension et des résistances en utilisant l'équation I-8. Inversement, connaissant la température et la résistance de deux conducteurs ohmiques, le rapport de leur bruit de tension permet de réaliser une mesure de  $k_B$ . La première mesure du bruit de tension aux bornes d'un conducteur a été réalisée par Johnson en 1928, ce qui lui a permis de déduire une mesure de  $k_B$  avec une incertitude relative de 1 % [18]. Jusqu'à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle, les difficultés techniques et les performances des composants électriques disponibles ne permettaient pas à la JNT d'atteindre des incertitudes de mesure inférieures à  $10^{-4}$ . Ce n'est qu'au début des années 2000, suite aux avancées dans le domaine de l'électronique rapide, notamment l'amélioration de la rapidité et de la linéarité des convertisseurs analogique-numérique, ainsi qu'à l'utilisation de sources de tension stables basées sur l'effet Josephson AC, que les thermomètres à bruit Johnson ont commencé à atteindre une incertitude de mesure de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  [19, 20].

La difficulté expérimentale principale liée à cette méthode est due aux niveaux très faibles des signaux générés par les résistances. Par exemple, le bruit généré pour une résistance de 100  $\Omega$  à la température de 300 K dans une bande passante de 100 kHz est typiquement de 0,4  $\mu\text{V}$  rms. Cela rend critique le contrôle et la réduction des sources extérieures de bruit. Il est donc nécessaire d'utiliser des amplificateurs à très faible bruit avec bande passante et gain constants. Un deuxième défi expérimental est le temps de mesure. En effet, l'incertitude relative statistique sur la mesure de  $k_B$  est proportionnelle à  $(\Delta f_c t)^{-1/2}$ , avec  $t$  le temps de mesure et  $\Delta f_c$  la bande passante de corrélation du système. En 2005, le temps de mesure était typiquement de 9 semaines pour espérer atteindre une incertitude relative inférieure à  $10 \times 10^{-6}$  [20]. Sur des durées d'accumulation si importantes, la dérive caractéristique des composants électroniques n'est pas négligeable. En 2008, aucune mesure de  $k_B$  par JNT n'avait été publiée mais une expérience était en cours de développement au NIST avec l'objectif d'atteindre une incertitude de mesure inférieure à  $10 \times 10^{-6}$  [21].

**b) Thermométrie à gaz par mesure de la constante diélectrique (DCGT)**

Le point de départ de cette méthode est l'expansion du viriel de l'équation d'état d'un gaz réel :

$$p = \rho RT[1 + \rho b(T) + \rho^2 c(T) + \rho^3 d(T) + \dots] \quad \text{I-9}$$

Avec  $p$  la pression du gaz,  $\rho$  sa densité,  $T$  sa température thermodynamique,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $b(T)$  le premier coefficient du viriel,  $c(T)$  le second, ... ; ainsi que l'équation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \rho A_\varepsilon [1 + \rho B_\varepsilon(T) + \rho^2 C_\varepsilon(T) + \rho^3 D(T) + \dots] \quad \text{I-10}$$

Avec  $A_\varepsilon$  la polarisabilité molaire du gaz,  $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$  sa constante diélectrique relative (permittivité relative),  $\varepsilon$  sa constante diélectrique,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide (dont la valeur est connue exactement) et  $B_\varepsilon(T)$ ,  $C_\varepsilon(T)$ , etc. les coefficients diélectriques du viriel.

La polarisabilité molaire d'un gaz est directement reliée à la constante de Boltzmann par l'expression :

$$\frac{A_\varepsilon}{R} = \frac{\alpha_0}{3\varepsilon_0 k_B} \quad \text{I-11}$$

Avec  $\alpha_0$  la polarisabilité statique (actuellement déterminée dans le cas de l'hélium à mieux que  $10^{-6}$  par des calculs *ab initio* [22]). Le principe de la DCGT est de réaliser une mesure directe de  $k_B$  en déterminant le rapport  $A_\varepsilon/R$  par une mesure expérimentale de  $\varepsilon_r$ . Cette mesure est déduite de la variation relative de capacité  $C$  d'un condensateur dont l'espace entre les électrodes est rempli du gaz étudié à la pression  $p$  :

$$\frac{C(p) - C(0)}{C(0)} = \varepsilon_r - 1 + \varepsilon_r \kappa_{eff} p = \gamma \quad \text{I-12}$$

Avec  $C(0)$  la capacité à  $p=0$  Pa et  $\kappa_{eff}$  la compressibilité effective du condensateur, qui décrit la variation de capacité due à la déformation des électrodes du condensateur avec la pression. En combinant les équations I-9 et I-10, l'expression de la pression  $p$  du gaz peut être développée en puissances de  $\mu = \gamma/\gamma + 3$  :

$$p = A_1(\mu + A_2\mu^2 + A_3\mu^3 + \dots) \quad \text{I-13}$$

Avec  $A_1 = (A_\varepsilon/RT + \kappa_{eff}/3)^{-1}$  et  $A_2$  et  $A_3$  qui dépendent de  $b(T)$ ,  $c(T)$  et  $A_\varepsilon$ . Par régression linéaire d'un grand nombre de paires de données  $(p, \mu)$  mesurées à température constante (mesures d'isothermes), le coefficient  $A_1$  peut être déterminé. Si  $A_\varepsilon/R$  et  $\kappa_{eff}$  sont connus théoriquement, la DCGT est alors une méthode primaire de thermométrie. Inversement, si la température du gaz est mesurée par une méthode alternative, la DCGT permet de réaliser une mesure de  $A_\varepsilon/R$  et donc de  $k_B$ , sous condition que  $\alpha_0$  et  $\kappa_{eff}$  soient suffisamment bien connus. Outre l'incertitude sur ces deux derniers paramètres, les principales sources de limitation de cette méthode sont la mesure de pression, la stabilité de la capacité du condensateur et la présence d'impuretés dans le gaz.

La DCGT a été utilisée pour la première fois au NPL par Guaga *et al.* en 1980 pour réaliser, avec un gaz d'hélium, des mesures de température avec une exactitude d'environ 0,3 mK dans la

gamme allant de 4,4 K à 27,1 K, ainsi que des mesures des coefficients du viriel et de la polarisabilité molaire de ce gaz [23]. Cette technique a été par la suite reprise et améliorée au PTB, en Allemagne. Les résultats obtenus en 1996 dans ce laboratoire par Luther *et al.* dans la gamme de température 4,2 K-27 K et de pression 7 kPa-300 kPa ont permis d'estimer le rapport  $A_\varepsilon/R$  d'un gaz de  $^4\text{He}$  avec une incertitude relative de  $30 \times 10^{-6}$  [24]. Cependant, les valeurs théoriques de la polarisabilité statique de l'hélium obtenues à l'époque par différents auteurs présentaient de trop grands désaccords pour pouvoir déduire une valeur de  $k_B$ . Ce n'est qu'à partir de 2001, suite à la réduction de l'incertitude et au meilleur accord des valeurs théoriques de  $\alpha_0$ , que la première mesure de  $k_B$  par DCGT a pu être déduite, limitée au niveau de  $30 \times 10^{-6}$  par la mesure expérimentale de  $A_\varepsilon/R$ . En améliorant la mesure de capacité, de température et de pression, et en réalisant de nouvelles mesures entre 3,7 K et 26 K, cette incertitude a par la suite été réduite d'un facteur 2 [25]. En 2008, afin de contribuer significativement à la redéfinition du kelvin dans le cadre du futur SI, une expérience de seconde génération visant à effectuer une mesure de  $k_B$  par DCGT à la température du point triple de l'eau avec une incertitude relative inférieure à  $10 \times 10^{-6}$  était en cours d'élaboration [26].

### ***c) Thermométrie à gaz par mesure de l'indice de réfraction (RIGT)***

Cette méthode repose exactement sur le même principe que la DCGT, à savoir la détermination de  $k_B$  à partir de la mesure de  $A_\varepsilon/R$ . La différence réside dans la technique de détermination de  $A_\varepsilon/R$ , qui est dans ce cas basée sur la mesure des valeurs  $n^2(T, p) = \varepsilon_r \mu_r$  d'un gaz à la température  $T$  et pression  $p$ , avec  $n(T, p)$  son indice de réfraction,  $\varepsilon_r$  sa constante diélectrique relative,  $\mu_r = \mu / \mu_0$  sa perméabilité magnétique relative,  $\mu$  sa perméabilité, et  $\mu_0$  la constante magnétique (perméabilité magnétique du vide, connue exactement).

Cette technique a été mise en œuvre au NIST avec un gaz d'hélium maintenu à la température  $T_{TPW}$ , et a permis de réaliser en 2007 une mesure directe de  $k_B$  avec une incertitude relative de  $9,1 \times 10^{-6}$  [27]. Pour cela,  $n(T, p)$  a été obtenu en mesurant les fréquences de résonance micro-ondes (comprises entre 2,7 GHz et 7,6 GHz) d'un résonateur quasi-sphérique (similaire à ceux utilisés dans la thermométrie acoustique à gaz) en cuivre, vide ou rempli d'hélium à des pressions comprises entre 0,1 MPa et 6,3 MPa. L'extrapolation à pression nulle a ensuite été réalisée en utilisant des valeurs théoriques et expérimentales des coefficients du viriel disponibles dans la littérature. Puisque  $^4\text{He}$  est légèrement diamagnétique, la quantité déterminée est en toute rigueur  $(A_\varepsilon + A_\mu)/R$  avec  $A_\mu = 4\pi\chi_0/3$  et  $\chi_0$  la susceptibilité diamagnétique de  $^4\text{He}$ .  $\chi_0$  étant connu théoriquement, la valeur théorique de  $A_\mu$  a été utilisée pour obtenir  $A_\varepsilon/R$ .

La valeur déduite de ces mesures est  $k_B = 1,380\,653(13) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ . Le budget d'incertitude est dominé par l'incertitude sur les valeurs théoriques et expérimentales utilisées pour les coefficients du viriel, sur la mesure de la pression et de la température, ainsi que sur l'estimation du coefficient de compressibilité isotherme  $\kappa_T$  du résonateur (qui décrit la déformation de la cavité avec la pression).

#### 4. Mesure optique de $k_B$ par thermométrie à élargissement Doppler (DBT)

##### a) Principe

La technique alternative la plus récente, dite par thermométrie basée sur l'élargissement Doppler (DBT), a été proposée par Ch. J. Bordé en 2000 [28, 29]. Le principe est d'enregistrer par spectroscopie laser le profil d'absorption linéaire d'une raie isolée d'un gaz atomique ou moléculaire maintenu à l'équilibre thermodynamique dans une cellule d'absorption (voir Figure I-1). Par cette méthode, la détermination de  $k_B$  est réduite à une mesure de fréquence et de température. Dans le cas général d'un milieu optiquement épais (ce qui correspond à nos conditions expérimentales) la puissance du faisceau laser décroît exponentiellement au cours de la propagation dans le gaz. La réponse du milieu est alors décrite, en l'absence de saturation, par la loi de Beer-Lambert :

$$P(L, \nu) = P(0, \nu) e^{-\alpha(\nu)L} \quad \text{I-14}$$

Avec  $P(L, \nu)$  la puissance transmise à la fréquence  $\nu$ ,  $P(0, \nu)$  la puissance laser incidente,  $L$  la longueur d'absorption et  $\alpha(\nu)$  le coefficient d'absorption qui contient tous les effets physiques qui contribuent à l'obtention de la forme de raie d'absorption observée.

Dans un gaz, toute molécule ou atome en mouvement à la vitesse  $v$  par rapport au référentiel du laboratoire « voit » la fréquence du faisceau laser décalée de  $\pm v \frac{\nu_z}{c}$  par effet Doppler, où  $\nu$  est la fréquence du laser et  $\nu_z$  la composante de  $v$  suivant l'axe de propagation du faisceau laser. A chaque particule est donc associée une vitesse  $v$  à laquelle correspond une fréquence décalée par effet Doppler. Puisque la distribution en vitesses des atomes ou molécules constituant le gaz à l'équilibre thermodynamique est régie par la distribution de Maxwell-Boltzmann, la distribution en vitesses suivant l'axe du faisceau laser est une Gaussienne à laquelle correspond une forme gaussienne de la raie d'absorption (voir Figure I-1). L'effet Doppler est différent pour chaque classe vitesse, l'élargissement de la forme de raie par cet effet est dit « inhomogène ». A l'opposé, un effet affectant de la même manière toutes les particules est qualifié d'« homogène ».

Dans le régime Doppler, c'est-à-dire si toutes les autres sources d'élargissement de la raie d'absorption peuvent être négligées, le coefficient d'absorption  $\alpha(\nu)$  reproduit la distribution gaussienne de Maxwell-Boltzmann des vitesses des particules et la largeur gaussienne est alors directement reliée à  $k_B T$  par la relation :

$$\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} = \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}} \quad \text{I-15}$$

Avec  $\nu_0$  la fréquence centrale du profil d'absorption,  $\Delta\nu_D$  la demi-largeur à 1/e du profil Doppler,  $c$  la vitesse de la lumière (dont la valeur est fixée par la définition de l'unité de longueur),  $T$  la température du gaz et  $m$  la masse des particules du gaz. Cette dernière est donnée par le rapport  $M/N_A$ , avec  $M$  la masse molaire et  $N_A$  la constante d'Avogadro. L'incertitude sur  $m$  est actuellement limitée par celle sur  $N_A$  au niveau de  $2,9 \times 10^{-7}$  [12].

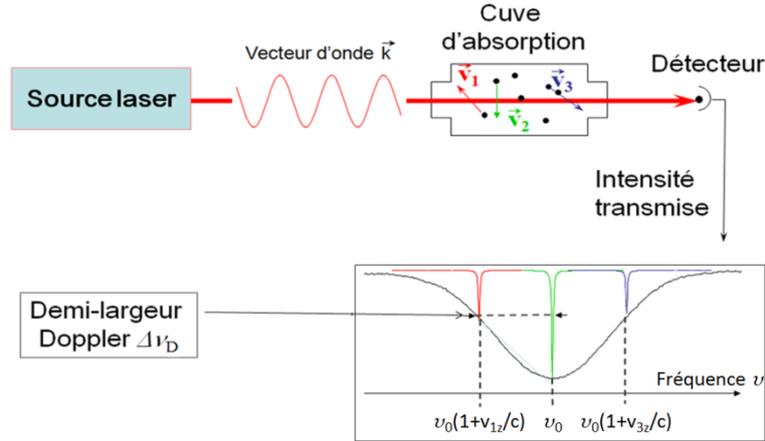


Figure I-1 : Schéma de principe de la mesure de  $k_B$  par DBT à la limite Doppler. Le profil d'absorption gaussien de demi-largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_D$  résulte de l'absorption du faisceau laser par les différentes classes de vitesses. Les absorptions de 3 classes de vitesses  $v_1$ ,  $v_2$  et  $v_3$  sont illustrées sur le schéma.

Expérimentalement, il est nécessaire de prendre en considération plusieurs autres effets à l'origine du profil de raie observé afin d'extraire, des spectres enregistrés, la contribution exacte de l'effet Doppler et ainsi estimer  $k_B$  : sources de déformation instrumentales (taille, forme et modulation du faisceau laser, non-linéarité de la chaîne de détection,...), propriétés spectroscopiques des particules (structure hyperfine, saturation,...), modélisation des collisions (élargissement par pression, effet Dicke,...). Ainsi, l'élargissement par pression et la largeur naturelle de la raie, à l'origine de la largeur homogène  $\gamma$  (de forme lorentzienne), peuvent être pris en compte en plus de l'effet Doppler dans la forme de raie. Le profil est alors la convolution d'une gaussienne de demi-largeur à  $1/e$   $\Delta\nu_D$  avec une lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma$  : le profil de Voigt (voir chapitre III). Un des défis de ce projet est donc de modéliser ces effets ou d'estimer leur impact sur la mesure de  $k_B$  avec la plus faible incertitude s'ils ne sont pas pris en compte dans le modèle de raie.

Par ailleurs, l'équation I-15 peut également s'écrire sous la forme :

$$\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} = \sqrt{\frac{2(k_B/h)T}{(m/h)c^2}} \quad \text{I-16}$$

Puisque  $mc^2/h$  est mesuré avec une incertitude relative de  $10^{-8}$  (dédue directement des expériences d'interférométrie atomique [30-32]),  $h$  avec une incertitude relative de  $5 \times 10^{-8}$  (avec l'expérience de la balance du Watt [12]) et le rapport de masse entre atomes avec une incertitude relative inférieure à  $10^{-9}$  (mesures effectuées dans les pièges à ions [33]), la mesure de la constante de Boltzmann par la méthode DBT au niveau de  $10^{-6}$  ne sera que limitée par l'incertitude sur la température  $T$  et sur le rapport  $\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0}$ . Par conséquent, les premiers défis instrumentaux de cette méthode, qui présente l'avantage de pouvoir être appliquée à un grand nombre de gaz atomiques ou moléculaires, sont :

- Le contrôle et la mesure de la température du gaz dans la cellule d'absorption ( $T$ )
- Le contrôle de l'intensité du faisceau laser à l'entrée de la cellule d'absorption ( $P(0, \nu)$ )
- Le contrôle de la fréquence du laser ( $\nu$ )

Notre équipe a été la première à développer une expérience dédiée à la mesure de  $k_B$  par DBT dans le but de contribuer au projet de redéfinition du kelvin. Cette première expérience de démonstration de faisabilité a été réalisée en utilisant un spectromètre infrarouge pour sonder une raie rovibrationnelle de la molécule d'ammoniac autour de  $10 \mu\text{m}$ . Une première mesure a été obtenue en 2007,  $k_B = 1,38065(26) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  avec une incertitude relative de  $190 \times 10^{-6}$  [34, 35]. Suite à ce premier résultat prometteur de nombreuses améliorations ont été apportées au dispositif expérimental et ont permis de réduire d'un ordre de grandeur l'incertitude statistique sur la mesure [36, 37]. En conclusion de ces travaux, plusieurs voies d'amélioration ont été proposées afin de parvenir à l'objectif final, une mesure de  $k_B$  au niveau de  $10^{-6}$ . Mon travail de thèse, débuté en 2008, s'inscrit dans la continuité de ce projet. A cette date, seuls 2 autres groupes en Italie et au Japon avaient développé, suite aux premiers résultats obtenus dans notre groupe, des expériences visant à mesurer  $k_B$  par DBT. Nous présenterons dans un premier temps les expériences mises en place, les résultats obtenus et les limites atteintes par ces équipes. Par la suite seront présentés les points essentiels des dispositifs expérimentaux antérieurs développés dans notre équipe au cours des thèses de M. Guinet [35] et K. Djerroud [37], ainsi que les conclusions sur lesquels nous nous sommes appuyés pour mener l'ensemble des travaux présentés dans les chapitres suivants de ce manuscrit.

## ***b) Mesure de $k_B$ par DBT à travers le monde***

### **(1) Spectroscopie du dioxyde de carbone en Italie**

Une des premières équipes à avoir publié une mesure de la constante de Boltzmann par DBT est celle de L. Gianfrani, en Italie (Seconda Università di Napoli) [38]. Pour cela, un dispositif expérimental utilisant des diodes lasers émettant dans l'infrarouge proche (autour de  $2 \mu\text{m}$ ) a été développé puis utilisé pour effectuer la spectroscopie d'absorption linéaire de la molécule  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ .

Le spectromètre développé par cette équipe est détaillé dans [39]. La source est une diode laser à cavité étendue (ECDL) présentant une émission monomode de largeur 1 MHz autour de  $2 \mu\text{m}$  (150 THz). Le balayage en fréquence d'un tel système est effectué en modifiant le courant d'injection de la diode laser (ou sa température pour un balayage plus important) et en adaptant simultanément la longueur de la cavité externe. La stabilisation en intensité du faisceau laser émergent est assurée par un modulateur acousto-optique (MAO) piloté par un synthétiseur radiofréquence. En sortie du MAO, le premier ordre de diffraction du faisceau laser est utilisé comme faisceau de référence et permet de contrôler la puissance du synthétiseur radiofréquence. Le faisceau non diffracté est quant à lui utilisé pour la spectroscopie de la vapeur moléculaire. Cette dernière est contenue dans une cellule de 10,5 cm contrôlée en température à mieux que 40mK sur 2h avec des éléments Peltier. L'avantage de ce système est de permettre de faire varier la température du gaz moléculaire (entre 270 K et 330 K) et ainsi d'identifier ou éliminer d'éventuels effets systématiques relatifs à la température.

La raie d'absorption moléculaire choisie est la composante  $R(12)$  de la bande  $\nu_1 + 2\nu_2^0 + \nu_3$  de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ . Cette molécule présente l'avantage de ne pas présenter de structure hyperfine. Par ailleurs, dans le domaine de l'infrarouge proche, les raies d'absorption présentent une largeur Doppler importante, ce qui permet de réduire l'incertitude relative sur sa mesure. Pour la transition choisie,  $\Delta\nu_D \sim 161 \text{ MHz}$  à 273 K. En revanche, la molécule de  $\text{CO}_2$  présente une absorption plus faible que l'ammoniac. Les spectres d'absorption ont donc été enregistrés à des pressions comprises entre 70 Pa et 130 Pa. Pour modéliser le profil de raie à ces pressions élevées, le profil de Voigt a été utilisé, afin de prendre en compte l'effet Doppler ainsi que l'élargissement par pression.

Au total, 1500 spectres ont été enregistrés à des températures comprises entre 275 K et 305 K. Dans les conditions de pression expérimentales, le rapport signal à bruit est d'environ 1500 sur le temps d'acquisition d'un spectre, qui est de 5 s. Le nombre total de points pour chaque spectre, enregistré sur une plage de balayage de 3 GHz, est de 5000. Pour estimer la demi-largeur Doppler à  $1/e$  de chacun des spectres individuels, l'ensemble des données a été ajusté avec une exponentielle de profil de Voigt. La mesure de  $k_B$  est ensuite déduite de la régression linéaire des mesures de  $\frac{mc^2}{2v_0^2} \Delta v_D^2$  en fonction de la température du gaz moléculaire (équation I-15). En tenant compte de l'ensemble des sources d'incertitude sur la mesure (statistiques et systématiques), cette expérience a permis de fournir une nouvelle mesure de la constante de Boltzmann par DBT avec une incertitude relative de  $1,6 \times 10^{-4}$  [39]. Le budget d'incertitude sur la mesure est dominé par la procédure de calibration en fréquence, basée sur une cavité Fabry-Pérot (CFP) de référence de haute finesse. En effet, lors de l'enregistrement d'un spectre d'absorption, le signal de transmission de la CFP de référence est simultanément enregistré et l'intervalle spectral libre (ISL) entre chaque mode de résonance, d'environ 150 MHz, est utilisé comme « règle » de fréquence (soit 20 marqueurs lors d'un balayage en fréquence de 3 GHz). L'incertitude relative sur l'ISL de la cavité est importante et correspond à une incertitude relative sur  $k_B$  de  $1,3 \times 10^{-4}$ . La deuxième source principale d'incertitude, au niveau de  $9 \times 10^{-5}$  en valeur relative, est d'origine statistique et correspond à l'incertitude sur la pente de l'ajustement de  $\frac{mc^2}{2v_0^2} \Delta v_D^2 = f(T)$ .

## (2) Spectroscopie de l'acétylène au Japon

Au début de l'année 2008, une équipe Japonaise du NMIJ (National Metrology Institute of Japan) a également publié des résultats visant à mesurer  $k_B$  par la méthode DBT [40]. Ce laboratoire dispose, dans la gamme de l'infrarouge proche, d'un spectromètre à haute résolution composé d'une diode laser à cavité étendue (ECLD) stabilisée en fréquence sur un peigne de fréquence optique. Ce dispositif a été mis à profit pour enregistrer, autour de  $1,5 \mu\text{m}$ , la raie rovibrationnelle  $P(16)$  dans la bande  $\nu_1 + \nu_3$  de  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ .

Cette transition de l'acétylène présente plusieurs avantages. Comme décrit précédemment, dans le domaine de l'infrarouge proche, les raies d'absorption présentent une largeur Doppler plus importante, ce qui permet de réduire l'incertitude relative sur sa mesure. Par ailleurs, l'acétylène est une molécule légère, l'effet Doppler est donc important, et  $\Delta v_D \sim 271$  MHz à 295 K pour la transition choisie. Par ailleurs, l'acétylène est une molécule non-polaire, la contribution des effets collisionnels à la forme de raie est donc faible. En revanche, l'acétylène a le désavantage de présenter une faible absorption dans l'infrarouge proche. L'étude de la raie choisie a donc été réalisée à des pressions élevées. Pour cela, 4 cellules scellées de 150 mm de longueur, respectivement remplies de  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  à des pressions de 40 Pa, 130 Pa, 400 Pa et 670 Pa, ont été utilisées.

Le spectromètre utilisé est détaillé dans [40]. La fréquence de la diode laser à cavité étendue, asservie en phase sur le  $n^{\text{ème}}$  mode d'un peigne de fréquence, est donnée par :

$$f(n) = n f_{rep} \pm f_0 \pm f_{bat} \quad \text{I-17}$$

Avec  $f_{rep}$  la fréquence de répétition du peigne,  $f_0$  le décalage en fréquence par rapport aux harmoniques de  $f_{rep}$ , et  $f_{bat}$  la fréquence du battement entre la diode laser et le peigne de fréquence.  $f_0$  et  $f_{bat}$  sont asservies en phase sur un signal radiofréquence à 10,7 MHz généré par des synthétiseurs référencés à un Maser à hydrogène.  $f_{rep}$  et  $n$  valent environ 54 MHz et  $3,6 \times 10^6$ . Le

balayage en fréquence de la diode laser est réalisé en modifiant la fréquence de répétition, elle aussi référencée sur un maser à hydrogène. L'asservissement sur un mode du peigne est réalisé en contrôlant le courant d'injection dans la diode et en modifiant la longueur de la cavité étendue. Le faisceau en sortie de la diode laser est ensuite amplifié par une fibre amplificatrice dopée Erbium (EDFA). Afin de contrôler la puissance laser incidente lors de la spectroscopie, une partie de la puissance laser est prélevée juste avant la cellule d'absorption et ce faisceau de référence est utilisé pour stabiliser la puissance laser en contrôlant le gain de l'EDFA.

Par ce système, le profil d'absorption de la transition choisie a été enregistré sur plus de 2 GHz aux 4 pressions expérimentales. Le rapport signal à bruit pour 100 % d'absorption est typiquement de quelques  $10^3$  (sur le temps d'acquisition d'un spectre). Les spectres d'absorption ont été ajustés par un profil de Voigt afin de prendre en compte l'effet Doppler et l'élargissement par pression. Les valeurs de  $\Delta\nu_D$  obtenues ont permis de mettre en évidence un rétrécissement de la forme de raie avec la pression ce qui montre que le profil de Voigt n'est ici encore pas suffisant pour décrire correctement la forme de raie à ces pressions élevées.

Les résultats obtenus par extrapolation de  $\Delta\nu_D$  à pression nulle ont permis à cette équipe de réaliser une première mesure de  $k_B$  avec une incertitude de  $1200 \times 10^{-6}$  [41], principalement limitée par :

- Le contrôle de la température du gaz, limité par les fluctuations thermiques de la salle d'expérience. Un système d'air conditionné stabilise la température à la valeur  $T=294,65(30)$  K, soit une incertitude relative de  $1 \times 10^{-3}$ .
- La modélisation du profil de raie. La dépendance en pression de la largeur Doppler du profil de raie ajusté avec un profil de Voigt a mis en évidence la présence d'effets collisionnels entre molécules dont l'impact sur la largeur de raie n'est pas négligeable.

A notre connaissance, le travail engagé sur cette thématique n'a pas été poursuivi dans cette équipe après la publication de leurs résultats en 2008.

### ***c) Spectroscopie de l'ammoniac au LPL***

Au cours des 30 dernières années, notre équipe a développé un spectromètre à ultra-haute résolution basé sur des sources lasers à  $\text{CO}_2$  stabilisées en fréquence et fonctionnant autour de  $10 \mu\text{m}$  [42, 43]. C'est autour de ce spectromètre que le dispositif expérimental pour la mesure optique de  $k_B$  a été construit.

#### **(1) Choix de la molécule**

La molécule choisie pour cette expérience est l'isotope  $^{14}\text{NH}_3$  de l'ammoniac. Ce choix est déterminé par deux raisons principales : cette molécule présente une forte bande d'absorption à des longueurs d'onde comprises entre  $8 \mu\text{m}$  et  $12 \mu\text{m}$  correspondant à la plage d'émission du laser  $\text{CO}_2$  et ses raies d'absorption sont bien isolées ce qui permet de traiter le problème d'une raie isolée. Cette molécule présente par ailleurs une structure hyperfine, due principalement au moment quadrupolaire de l'atome d'azote. Nous verrons dans les parties IV et V.C.1 de ce manuscrit que cela peut entraîner une surestimation de la largeur Doppler et donc de  $k_B$  qu'il a été nécessaire d'évaluer. Afin de limiter cet effet, les raies  $Q$  ( $\Delta J=0$ ) de l'ammoniac ont été privilégiées car elles présentent un spectre hyperfin très resserré spectralement. La raie choisie est la raie saQ(6,3) dans la bande  $\nu_2$  de

$^{14}\text{NH}_3$  à la fréquence de 28 953 694 MHz, soit environ  $10,3 \mu\text{m}$ . Elle est caractérisée par une demi-largeur Doppler à  $1/e$  d'environ 50 MHz et un élargissement homogène de demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma \sim 0,1 \text{ MHz}$  à 1 Pa.

(2) Source laser  $\text{CO}_2$  stabilisée en fréquence

(a) Caractéristiques du laser à  $\text{CO}_2$

Le laser  $\text{CO}_2$  utilisé pour effectuer la mesure de  $k_B$  est un laser semi-scélé pouvant fonctionner avec différents isotopes de  $\text{CO}_2$ . Cela donne accès à un spectre de fréquence couvrant le domaine spectral de 8 à  $12 \mu\text{m}$  (respectivement 37,5 THz à 25 THz) avec une plage d'accordabilité sur chaque raie de l'ordre de 100 MHz. La pression de fonctionnement est comprise entre 7 et 12 Torr. Il délivre une puissance comprise entre 700 mW et 3 W suivant la raie laser sur laquelle il est réglé. Le pompage du milieu amplificateur est assuré par une double décharge haute tension continue de 7,5 kV et 15 mA. Les alimentations utilisées sont stabilisées à quelques  $10^{-6}$ . Afin d'assurer une grande stabilité au laser, sa structure est massive (400 kg) et en invar pour son très faible coefficient de dilatation linéique ( $10^{-7}/^\circ\text{C}$  autour de  $25^\circ\text{C}$ ). Par ailleurs, la cavité est dénuée de fenêtre de Brewster. L'ensemble de ce dispositif est isolé acoustiquement par un caisson d'isolation phonique dont les parois sont revêtues de couches alternées de mousse polyuréthane et de plomb. Cette isolation acoustique permet une réduction importante du bruit d'amplitude (d'environ 60 dB) ainsi que du bruit de fréquence sur le spectre d'émission du laser.

La cavité résonante du laser est de type plan convexe, fermée d'un côté par un réseau doré pivotant autour de son centre grâce à une butée micrométrique graduée qui permet de sélectionner les raies des branches  $P$  et  $R$  du laser (distantes typiquement de 30 à 50 GHz). L'autre extrémité de la cavité laser est fermée par un miroir semi réfléchissant en ZnSe dont la face interne a un coefficient de réflexion de 95 %. Le rayon de courbure externe a été choisi afin de minimiser la divergence du faisceau laser en sortie de la cavité. A  $10,6 \mu\text{m}$ , le waist à l'extérieur de la cavité mesure 3,24 mm et est situé à 12 cm du miroir de sortie. Ce miroir de sortie est monté sur deux céramiques piézoélectriques (PZT). L'une, dite rapide, permet de moduler à haute fréquence la longueur de la cavité. L'autre, dite lente, sert au balayage lent de la longueur de la cavité.

Les propriétés spectrales du laser  $\text{CO}_2$  libre ont été caractérisées par des expériences de battement entre deux lasers identiques et indépendants. Les mesures effectuées montrent des dérives lentes de l'ordre de 1 kHz par seconde. Le spectre obtenu est bien modélisé par une gaussienne de largeur à mi-hauteur de 1 kHz, ce qui signifie que la largeur de chaque laser libre est d'environ 700 Hz. Cette forme de raie gaussienne est caractéristique d'un bruit technique basse fréquence. Même si elles sont intrinsèquement remarquables, ces propriétés spectrales ne sont pas suffisantes pour mener des expériences de spectroscopie à très haute résolution. Notre équipe a développé depuis une trentaine d'années un dispositif de stabilisation en fréquence qui permet aujourd'hui de réduire la largeur spectrale du laser à une dizaine de Hertz.

(b) Stabilisation en fréquence du laser  $\text{CO}_2$

De manière générale, l'asservissement en fréquence d'un oscillateur est réalisé en comparant sa fréquence avec un signal de référence de fréquence très stable. Ce dernier peut être de nature variée : pic de transmission (ou réflexion) d'une cavité Fabry-Pérot, signal d'absorption ou d'émission d'une transition atomique ou moléculaire, etc. Le choix de la référence pour le laser  $\text{CO}_2$

s'est porté sur des transitions rovibrationnelles de la molécule d' $\text{OsO}_4$ . Ces transitions sont recommandées par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) pour différentes raisons :

- La molécule d' $\text{OsO}_4$  possède plusieurs transitions rovibrationnelles intenses en quasi coïncidence avec les raies du laser à  $\text{CO}_2$ .
- Cette molécule possède également trois espèces isotopiques pour lesquelles le spin nucléaire 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 que les raies possédant une structure hyperfine.
- Enfin, la masse élevée de la molécule d' $\text{OsO}_4$  contribue à une réduction de l'effet Doppler du second ordre et à l'effet de recul.

La Figure I-2 représente le schéma de principe de la stabilisation en fréquence du laser à  $\text{CO}_2$  utilisé dans notre expérience. Le gaz moléculaire de référence ( $\text{OsO}_4$ ) est placé dans une cavité Fabry-Pérot (CFP) de référence de 1,5 m de longueur et d'une finesse de 200. Afin de pouvoir ajuster la longueur de la CFP, l'un de ces miroirs est monté sur une céramique piézo-électrique (PZT). Le principe de l'asservissement du laser à  $\text{CO}_2$  sur une transition rovibrationnelle moléculaire réside dans la comparaison permanente entre la fréquence du laser et la fréquence de résonance de la molécule détectée en absorption saturée en transmission de la CFP. Pour cela un modulateur électro-optique (MEO) piloté par un synthétiseur radiofréquence est utilisé. Ce MEO permet de générer des bandes latérales distantes de 1 à 500 MHz de la porteuse du laser  $\text{CO}_2$ , ce qui permet d'atteindre les raies d'absorption de la molécule  $\text{OsO}_4$  utilisées comme référence de fréquence.

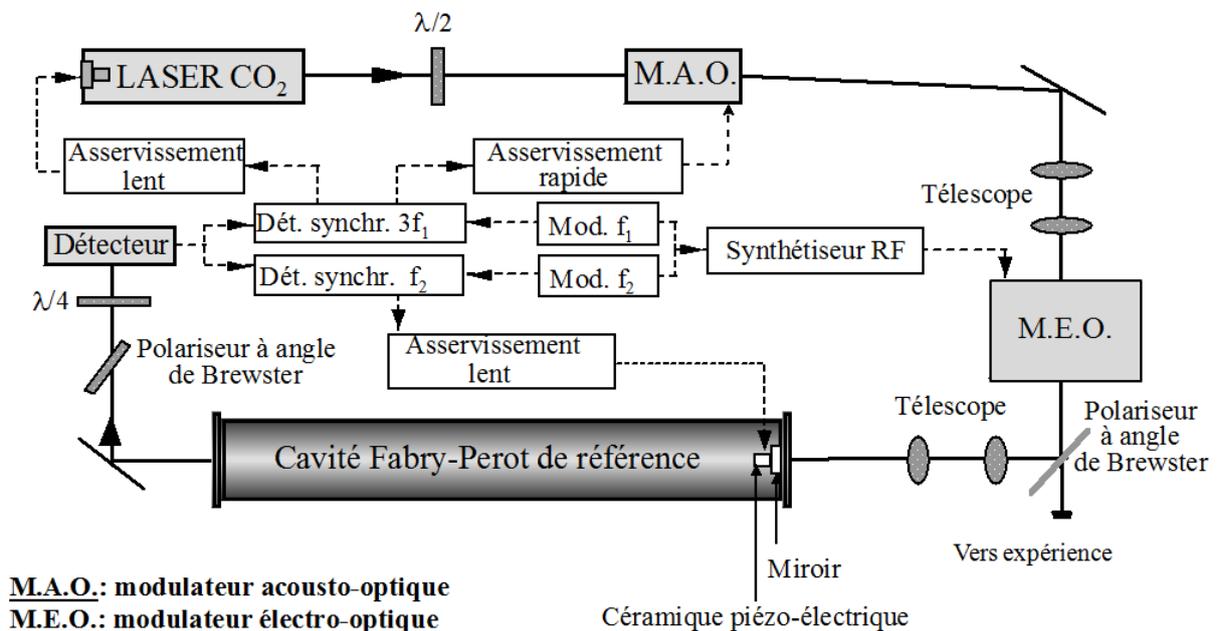


Figure I-2 : Schéma de la stabilisation en fréquence du laser  $\text{CO}_2$ .

Pour détecter la résonance moléculaire, il est nécessaire dans un premier temps d'asservir le mode fondamental de la CFP de référence sur la fréquence d'une des deux bandes latérales. La cavité se trouve alors asservie sur le laser qui est lui-même ensuite asservi sur le signal moléculaire d'absorption saturée détecté en transmission de la CFP. Deux boucles d'asservissement sont donc

nécessaires dans ce schéma de stabilisation où les discriminateurs de fréquence utilisés, la CFP de référence et la résonance moléculaire, sont de symétrie paire. Le signal dispersif 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 détection synchrone d'une harmonique impaire. Ceci est possible grâce au MEO radiofréquence, par lequel est appliquée aux bandes latérales une double modulation de fréquence (une modulation pour chaque boucle d'asservissement), tout en gardant la porteuse du laser  $\text{CO}_2$  non-modulée afin d'être utilisée pour la mesure de la constante de Boltzmann. Les fréquences de modulation choisies sont  $f_1 = 9$  kHz avec une profondeur de modulation de 30 kHz qui est détectée en harmonique 3 (à 27 kHz), et  $f_2 = 90$  kHz avec une profondeur de 60 kHz, détectée en harmonique 1. Le choix de ces valeurs est justifié par l'optimisation du rapport signal sur bruit sans distorsion des signaux.

La première modulation à la fréquence  $f_2$  est utilisée pour l'asservissement de la longueur de la CFP de référence en modifiant la tension appliquée sur la PZT et la deuxième à la fréquence  $f_1$  est utilisée pour détecter le signal moléculaire. Les dérives lentes de la fréquence laser sont corrigées en agissant sur la PZT de la cavité laser tandis que les corrections rapides sont appliquées à la fréquence RF pilotant un modulateur acousto-optique (MAO) en sortie du laser. Ce MAO fonctionne en régime de Bragg et est piloté par un générateur dont la fréquence RF est de 40 MHz. Ce MAO constitue également un système anti-retour qui a pour rôle de réduire la réinjection des retours parasites du faisceau dans la cavité laser.

(c) *Caractéristiques spectrales du laser stabilisé*

La Figure I-3 représente la racine carrée de la variance d'Allan de la fréquence de battement de deux lasers  $\text{CO}_2$  identiques stabilisés en fréquence d'après le principe décrit ci-dessus. Cet écart-type d'Allan est un indicateur de la stabilité en fréquence de chaque laser au cours du temps. Pour un temps d'intégration inférieur à 100 s, il décroît linéairement avec une pente en  $\tau^{-1/2}$  indiquant un bruit blanc de fréquence, et donc un bon fonctionnement de la boucle d'asservissement. Le minimum de dérive obtenu est de 0,1 Hz ( $3,3 \times 10^{-15}$  en valeur relative) et est atteint pour un temps de moyennage de 100 s. Enfin, pour des temps d'intégration supérieurs à 100 s, l'écart-type d'Allan remonte linéairement en  $\tau$  ce qui correspond à une dérive lente du laser asservi.

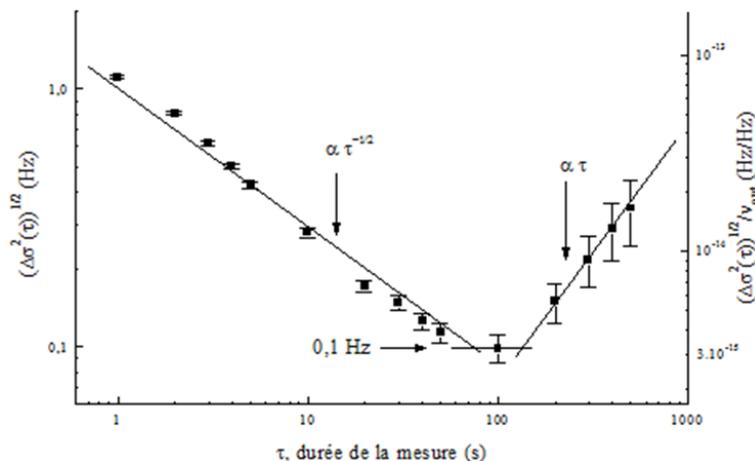


Figure I-3 : Racine carrée de la variance d'Allan du battement de deux lasers  $\text{CO}_2$  indépendants asservis sur la même raie d'absorption saturée d' $\text{OsO}_4$ .

Les performances du système d'asservissement en termes de reproductibilité ont été étudiées en effectuant sur une période de 20 jours des mesures de la fréquence de battement des deux lasers stabilisés. La fréquence moyenne du battement est de -1,6 Hz avec une reproductibilité de 10 Hz, soit une reproductibilité de  $3,3 \times 10^{-13}$  en valeur relative.

Par ailleurs, les performances du laser CO<sub>2</sub> asservi ont également été étudiées en se référant directement à l'étalon primaire de la fontaine à Cs du SYRTE (Observatoire de Paris) via un lien optique de 43 km de longueur, entre ce laboratoire et le LPL [44, 45]. Ce lien optique constitué d'une fibre optique standard télécom, permet d'assurer une comparaison de deux étalons avec une résolution de  $5 \times 10^{-15}$  à 1 s, et  $2 \times 10^{-18}$  sur un jour. La comparaison de fréquence est assurée avec un laser femtoseconde (TiSa) émettant autour de 800 nm selon la technique décrite dans [46]. La fréquence absolue du laser CO<sub>2</sub> stabilisé a ainsi été mesurée. Pour la raie R(12) du laser à CO<sub>2</sub> stabilisé sur la raie R(42) de <sup>192</sup>OsO<sub>4</sub>, une résolution de 1 Hz ( $3 \times 10^{-14}$ ) sur un temps d'intégration de 1 s a été obtenue, limitée par la stabilité du laser à CO<sub>2</sub>. La reproductibilité des lasers au niveau de 10 Hz a été confirmée [45].

### (3) Dispositif expérimental de 1<sup>ère</sup> génération

Même si la mesure optique de la constante de Boltzmann est très simple dans son principe, cette méthode requiert un certain nombre de précautions expérimentales afin de contrôler et mesurer les différentes grandeurs intervenant dans la formule I-15 utilisée pour le calcul de  $k_B$  :

- La fréquence du faisceau laser sondant les molécules doit être contrôlée afin de calibrer très précisément l'axe en fréquence et de mesurer la fréquence centrale  $\nu_0$  de la raie d'absorption.
- Le laser doit être accordable en fréquence sur une gamme plus large que la largeur Doppler afin de pouvoir enregistrer le profil d'absorption de la raie saQ(6,3) de NH<sub>3</sub> dans son intégralité.
- L'intensité du faisceau laser sondant le gaz doit être la plus stable possible afin d'enregistrer le plus fidèlement possible le profil de raie et ainsi réduire l'incertitude sur la mesure de la demi-largeur Doppler à 1/e.
- La température du gaz doit être contrôlée et mesurée avec précision.

La Figure I-4 illustre le premier dispositif expérimental mis en place autour du laser CO<sub>2</sub> stabilisé en fréquence. Rappelons que les raies d'émission du laser CO<sub>2</sub> autour de 10  $\mu\text{m}$  sont distantes d'environ 50 GHz et l'accordabilité autour de chaque raie est limitée à une centaine de MHz. La raie saQ(6,3) de l'ammoniac est située à -13 GHz de la raie d'émission du laser la plus proche (raie R(6)) et n'est donc pas directement accessible. Par ailleurs, l'accordabilité de la source laser est trop limitée pour pouvoir enregistrer l'intégralité du profil d'absorption sur quelques centaines de MHz. Pour palier ces difficultés, le laser CO<sub>2</sub> a été couplé à un modulateur électro-optique (MEO) piloté par un synthétiseur micro-onde [47]. Ce MEO permet d'accroître l'accordabilité du laser CO<sub>2</sub> en générant deux bandes latérales aux fréquences  $\nu_{BL-} = \nu_L - \nu_{EOM}$  et  $\nu_{BL+} = \nu_L + \nu_{EOM}$  de part et d'autre de la fréquence fixe du laser  $\nu_L$ . La fréquence  $\nu_{EOM}$  est accordable entre 8 et 18 GHz. En fixant la valeur de  $\nu_{EOM}$  autour de 13 GHz, la bande latérale  $\nu_{BL-}$  est mise en coïncidence avec la raie saQ(6,3) à enregistrer. En pilotant la fréquence du synthétiseur micro-onde, il est ensuite possible de réaliser un balayage de la bande latérale sur plusieurs centaines de MHz de manière à enregistrer la raie moléculaire dans sa totalité. Le synthétiseur pilotant le MEO est référencé sur un signal de fréquence 10 MHz très stable généré par l'oscillateur à quartz interne du synthétiseur. Il présente

une excellente stabilité à long terme de l'ordre de  $2 \times 10^{-11}$  sur une journée dont l'impact sur l'estimation de la largeur Doppler au niveau de  $10^{-6}$  est totalement négligeable. Le point faible de ce dispositif est le très faible rendement du MEO, de l'ordre de  $10^{-4}$  (rapport des intensités entre la bande latérale et la porteuse).

En aval du MEO, plusieurs types de filtrage à différents niveaux du spectromètre ont été développés afin d'éteindre la bande latérale  $\nu_{BL+}$  et la porteuse  $\nu_L$  inutiles pour l'expérience de spectroscopie. Tout d'abord, comme la polarisation de la porteuse et celle des bandes latérales sont orthogonales, le signal de la porteuse issu du MEO est dans un premier temps éteint optiquement grâce à un polariseur constitué d'une lame en ZnSe à incidence de Brewster (extinction de la porteuse d'un facteur 200). Une cavité Fabry-Pérot d'intervalle spectral libre 1 GHz et de finesse 150 est ensuite utilisée et mise en résonance sur la bande latérale  $\nu_{BL-}$  pour filtrer le résidu de porteuse à la fréquence  $\nu_L$  et la bande latérale  $\nu_{BL+}$ . La contribution de la porteuse est ensuite filtrée électroniquement par l'application d'une modulation d'amplitude ( $AM_1$ ), via le MEO micro-onde à la fréquence  $f_1=17$  kHz et avec une profondeur de 30 %. Les signaux sont ensuite démodulés à cette même fréquence par une détection synchrone. Le résidu de porteuse n'étant pas modulé, celui-ci n'est pas détecté après détection synchrone.

Puisque, la bande latérale  $\nu_{BL-}$  utilisée pour la spectroscopie doit être balayée sur plusieurs centaines de MHz, il est nécessaire d'asservir la fréquence de résonance de la CFP de filtrage sur cette bande latérale. Le signal de correction dispersif permettant de réaliser cet asservissement est obtenu en appliquant une modulation de fréquence sur les deux bandes latérales via le synthétiseur micro-onde qui pilote le MEO. La fréquence de modulation choisie est  $f = 8$  kHz avec une profondeur de modulation de 38 kHz. Le signal est détecté à la fréquence de modulation  $f$ . Par ailleurs, l'efficacité du MEO et donc l'intensité des bandes latérales, dépend beaucoup de la fréquence micro-onde appliquée. Ceci se traduit par des variations d'amplitude qui peuvent atteindre 20 % sur une plage de balayage de plusieurs centaines de MHz. Afin de conserver constante l'intensité de la bande latérale utilisée pour la spectroscopie, le faisceau laser est scindé en deux par une lame séparatrice 50/50 : un des faisceaux (voie sonde B) traverse la cellule d'absorption (37 cm de long) remplie d'ammoniac alors que l'autre (voie de référence A) est utilisé comme faisceau de référence. Ce dernier est asservi sur une référence de tension ultra-stable et le signal de correction contrôle la puissance du synthétiseur micro-onde pilotant le MEO.

Les deux faisceaux, voie référence (A) et voie sonde (B), sont détectés sur un même photodétecteur HgCdTe. Pour cela, ils sont modulés en amplitude à des fréquences différentes (respectivement  $f_2=1,7$  kHz et  $f_3=2,2$  kHz) en utilisant des modulateurs acousto-optiques (MAO). Les signaux relatifs à chacune des deux voies sont ensuite extraits du signal total grâce à deux détections synchrones. Les deux MAO fonctionnent à deux fréquences différentes, l'un décale la fréquence optique de 40 MHz et l'autre de - 80 MHz, ce qui permet d'éliminer au niveau de la détection, les interférences optiques entre les deux voies A et B. Les modulateurs acousto-optiques servent également d'isolateurs optiques car tout faisceau parasite retournant vers la cellule ou la cavité est décalé en fréquence. Enfin, le rapport des signaux des deux voies est calculé numériquement.

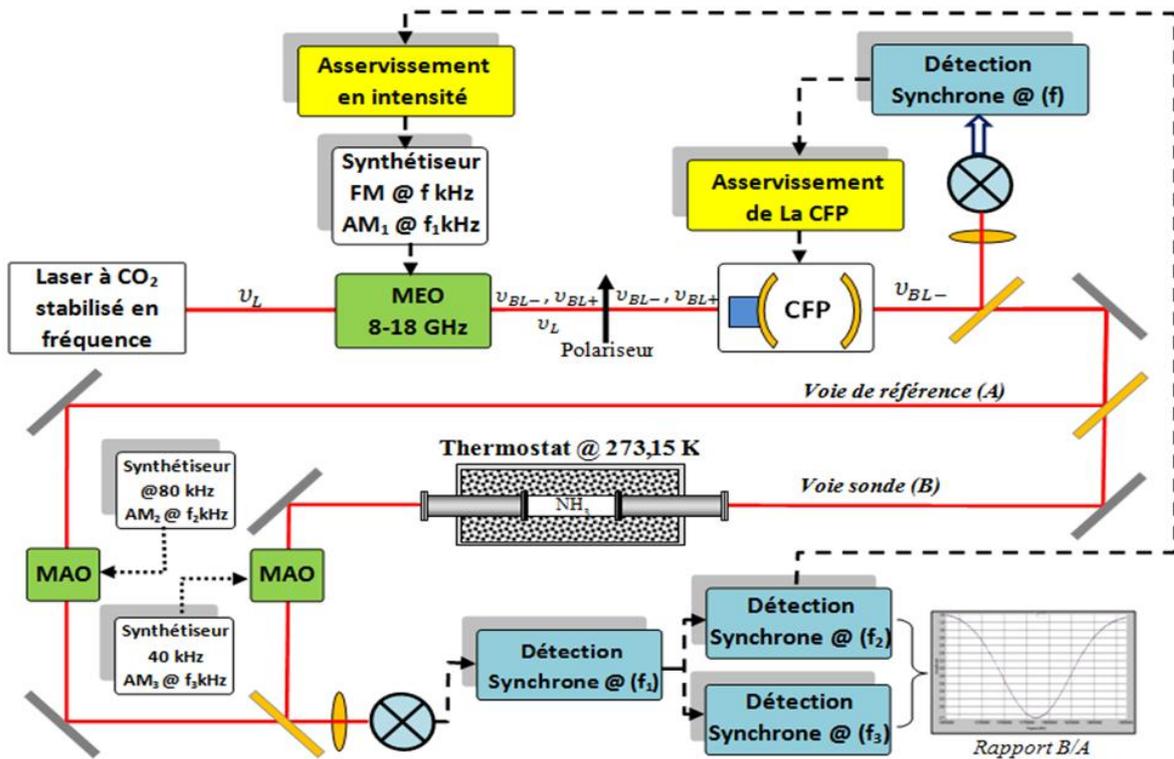


Figure I-4 : Schéma du dispositif expérimental de 1<sup>ère</sup> génération.

La cellule d'absorption est directement immergée dans un grand thermostat ( $1 \times 0,5 \times 0,5 \text{ m}^3$ ) rempli d'un mélange eau-glace qui fixe sa température autour de 273,15 K. La température et les gradients de la cellule d'absorption sont mesurés avec des résistances de platine 100 Ohms calibrées au point triple de l'eau (voir II.A.2). Le contrôle en température est meilleur que 20 mK ( $70 \times 10^{-6}$  en valeur relative), limité par l'incertitude de mesure.

#### (4) Première mesure de $k_B$ et bilan

Le montage expérimental de 1<sup>ère</sup> génération a permis d'enregistrer les premiers spectres d'absorption linéaire de la raie saQ(6,3). Ces premières mesures avaient pour objectif de démontrer la faisabilité de l'expérience et d'évaluer les limites instrumentales. Par une première estimation des incertitudes de type A (évaluées par l'analyse statistique des séries d'observations) et B (évaluées par des moyens autres que l'analyse statistique des séries d'observations) sur la mesure, elles avaient également pour but de guider la suite de ce projet.

Pour une longueur d'absorption de 37 cm, l'amplitude d'absorption est comprise entre 20 % et 98 % pour des pressions comprises entre 1 et 25 Pa (Figure I-5). Dans ces conditions expérimentales, la seconde source principale d'élargissement du profil d'absorption après l'effet Doppler ( $\Delta\nu_D \sim 50 \text{ MHz}$ ) est l'élargissement par pression ( $\gamma \sim 2,5 \text{ MHz}$  à 25 Pa). Afin de conserver un élargissement Doppler dominant, une première série de 2000 spectres a été enregistrée dans des conditions de pression basse (1 Pa à 8 Pa, mesuré à l'aide d'une jauge Baratron). Chaque spectre a été enregistré sur une plage de balayage de 250 MHz par pas de 500 kHz (soit 500 points au total), et avec une constante de temps de 200 ms par point. Le temps nécessaire pour l'acquisition de chaque

spectre est de 110 s, limité par la bande passante de l'asservissement de la CFP. Le rapport signal à bruit pour 100 % d'absorption est d'environ 300 sur le temps d'acquisition d'un spectre.

Les spectres enregistrés ont été ajustés par une exponentielle de Gaussienne. Les paramètres donnés par l'ajustement sont alors : la fréquence de résonance de la raie, l'amplitude d'absorption (qui permet de définir l'échelle en pression), et la demi-largeur à  $1/e$  de la raie qui augmente avec la pression. Quand la pression tend vers 0, la largeur de raie converge vers la largeur Doppler  $\Delta\nu_D$ . Si l'on représente la largeur ajustée de la gaussienne en fonction de la pression, la largeur Doppler correspond alors à l'ordonnée à l'origine obtenue par régression linéaire. Pour les 2000 spectres, représentant plus d'un mois de mesure, la largeur Doppler du profil de raie est :

$$\Delta\nu_D = 49,8831(47) \text{ MHz } (9,5 \times 10^{-5}) \quad \text{I-18}$$

correspondant à une valeur de la constante de Boltzmann égale à :

$$k_B = 1,38065(26) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \quad \text{I-19}$$

Cette mesure est en accord avec celle recommandée par le CODATA [12], et son incertitude relative de  $190 \times 10^{-6}$  est limitée par le rapport signal à bruit [34]. Une des premières conclusions de ce travail a donc été la nécessité d'améliorer le rapport signal à bruit afin de réduire l'incertitude statistique sur la mesure de  $k_B$ .

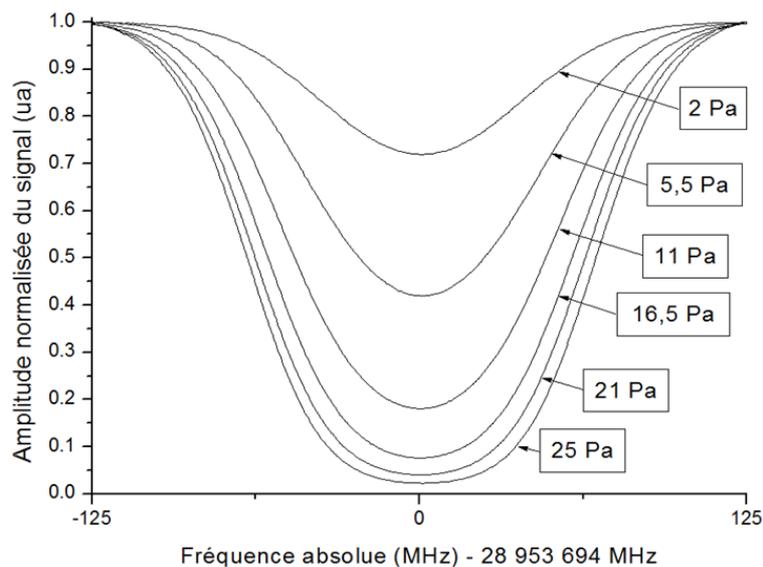


Figure I-5 : Spectres d'absorption linéaire expérimentaux de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  enregistrés sur 250 MHz à des pressions comprises entre 2 Pa et 25 Pa pour une longueur d'absorption de 37 cm.

Par ailleurs, une étude poussée des effets susceptibles d'entraîner une erreur systématique sur la détermination de la largeur Doppler a mis en évidence que, dans ces conditions expérimentales, l'erreur systématique principale provient de la forme de raie trop simple utilisée pour la modélisation de la raie d'absorption. Une manière de caractériser la pertinence d'une modélisation est de s'intéresser à la différence entre la courbe expérimentale et celle obtenue par l'ajustement numérique, le résidu. La Figure I-6 présente des spectres expérimentaux enregistrés à 2,5 et 9,5 Pa et les résidus moyens sur 30 courbes obtenus en les modélisant par une exponentielle de Gaussienne. A basse pression, le modèle semble adapté aux données expérimentales puisque le

résidu est dominé par le bruit de mesure (Figure I-6-a). A plus haute pression en revanche, les résidus présentent une allure caractéristique d'une modélisation imparfaite, principalement due à la non prise en compte de l'élargissement par pression (Figure I-6-b). Il est possible de modéliser l'élargissement du profil de raie à la fois par l'effet Doppler et par l'élargissement par pression. Dans ce cas, la forme de raie est donnée par un profil de Voigt, qui est la convolution d'une gaussienne de demi-largeur à  $1/e \Delta\nu_D$  avec une lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma$  (voir chapitre III). En ajustant les spectres expérimentaux avec une exponentielle de profil de Voigt, les résidus ont été fortement réduits. De plus, en simulant numériquement des profils d'absorption avec une exponentielle de profil de Voigt et en les ajustant avec une exponentielle de profil gaussien, il a été montré que la largeur Doppler estimée en utilisant un profil gaussien est affectée d'un effet systématique au niveau de  $+180 \times 10^{-6}$  pour des pressions inférieures à 8 Pa. Il a été conclu de cette étude qu'il est possible d'améliorer l'exactitude sur la mesure de  $k_B$  en travaillant à des pressions plus basses et/ou en choisissant une autre forme de raie tenant compte d'autres phénomènes physiques affectant le profil d'absorption au-delà de l'effet Doppler.

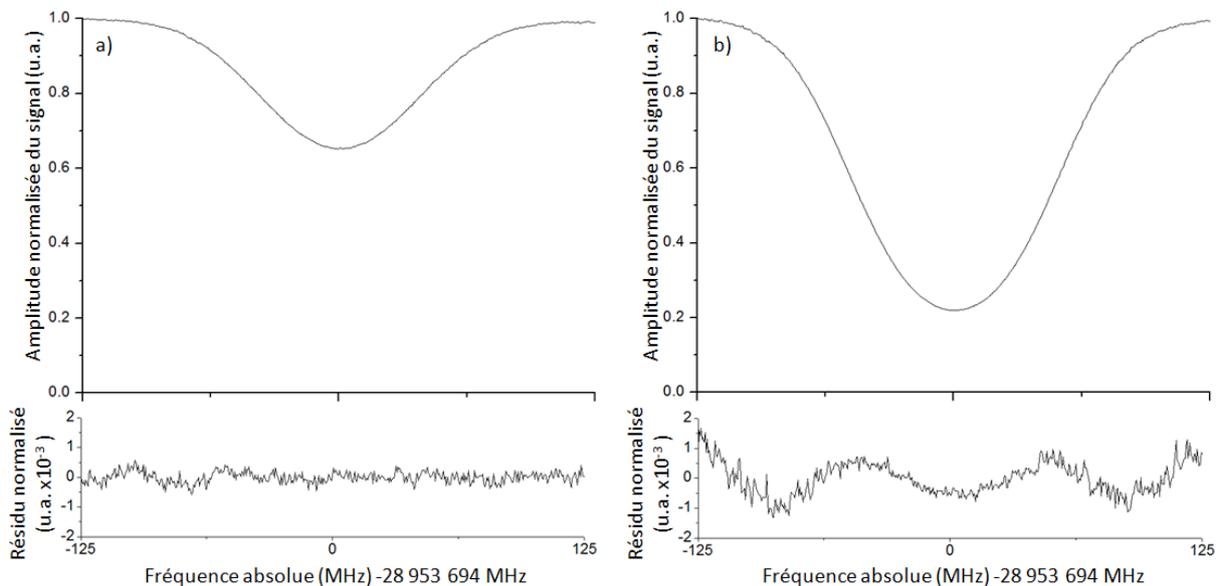


Figure I-6 : Spectres expérimentaux (pour une longueur d'absorption de 37 cm) et résidus moyens sur 30 spectres obtenus en modélisant la forme de raie par un profil gaussien : a) pour une pression de 2,5 Pa et b) pour une pression de 9,5 Pa.

Au final, en plus de démontrer la faisabilité de la méthode DBT, cette première série de mesure a permis de conclure qu'il était nécessaire de réduire les incertitudes de type A et B de deux ordres de grandeur pour parvenir à une mesure de  $k_B$  au niveau de  $10^{-6}$ . Pour cela, il a été nécessaire d'améliorer le rapport signal à bruit, de diminuer la gamme de pression expérimentale et d'améliorer la modélisation du profil de raie.

#### (5) Dispositif expérimental de seconde génération

Ces premiers résultats prometteurs ont ouvert la voie vers un nouveau dispositif expérimental avec comme objectif principal de pousser les limites du premier montage. Le schéma représentant le dispositif expérimental de seconde génération est représenté sur la Figure I-8.

Tout d'abord, une étude minutieuse des différentes sources de bruit a été menée et a entraîné plusieurs modifications de la chaîne de mesure. Deux nouveaux photodétecteurs, moins bruyants, ont été mis en place, un pour la voie sonde et un pour la voie de référence. De plus, le schéma de modulation a été grandement simplifié, de manière à éviter toute modulation de fréquence, source d'élargissement du signal et d'un excès de bruit. La voie de référence (A) et la voie sonde (B) sont uniquement modulés en amplitude à la fréquence  $f=44$  kHz, via le MEO micro-onde, et le signal est détecté par démodulation à la fréquence  $f$ . Par ailleurs, le schéma d'asservissement en fréquence de la CFP et d'asservissement en intensité de la bande latérale utilisée pour effectuer la spectroscopie ont été totalement repensés et simplifiés. Le nombre de boucles de rétroaction a été réduit de 2 à 1. De plus, le nombre de modulations appliquées au faisceau laser a été réduit de 3 modulations d'amplitude et une modulation de fréquence à seulement une modulation d'amplitude.

Dans ce nouveau schéma expérimental, le signal de la voie référence (A) est utilisé pour assurer l'asservissement en intensité du faisceau laser à l'entrée de la cellule d'absorption. Le signal optique détecté sur cette voie est converti en signal électrique comparé en permanence à une référence de tension ultra-stable (au niveau de  $10^{-6}$ ) et asservi sur celle-ci. Le signal détecté sur la voie sonde (B) reproduit alors exactement le signal d'absorption du gaz moléculaire enregistré avec une puissance laser incidente constante fixée par la stabilisation du signal sur la voie A. Par ailleurs, l'analyse de la série de 2000 spectres a révélé un effet systématique dû à des réflexions parasites sur les optiques du dispositif expérimental. L'alignement optique et le filtrage spatial du faisceau laser ont donc été optimisés jusqu'à diminuer d'un facteur 30 les interférences optiques résiduelles. Toutes ces modifications ont permis de réduire le bruit de détection d'un facteur 3 et le temps d'acquisition d'un spectre expérimental individuel également d'un facteur 3.

D'autre part, afin d'accroître le signal à basse pression, une nouvelle cellule d'absorption de longueur ajustable a été réalisée. Cette cellule peut être utilisée dans 2 configurations différentes : soit une configuration simple passage avec une longueur d'interaction de 37 cm (comme la cellule précédente), soit une configuration multipassage avec une longueur d'interaction de 3,5 m obtenue en faisant plusieurs allers-retours dans la cellule. Dans cette nouvelle configuration, la longueur d'interaction est multipliée par un facteur 10 ce qui permet d'enregistrer des spectres à des pressions 10 fois plus basses sans détérioration du rapport signal à bruit. La Figure I-7-a présente cette nouvelle cellule d'absorption et la Figure I-7-b illustre, dans les deux configurations, le trajet optique du faisceau laser dont le rayon varie entre 5 et 25 mm.

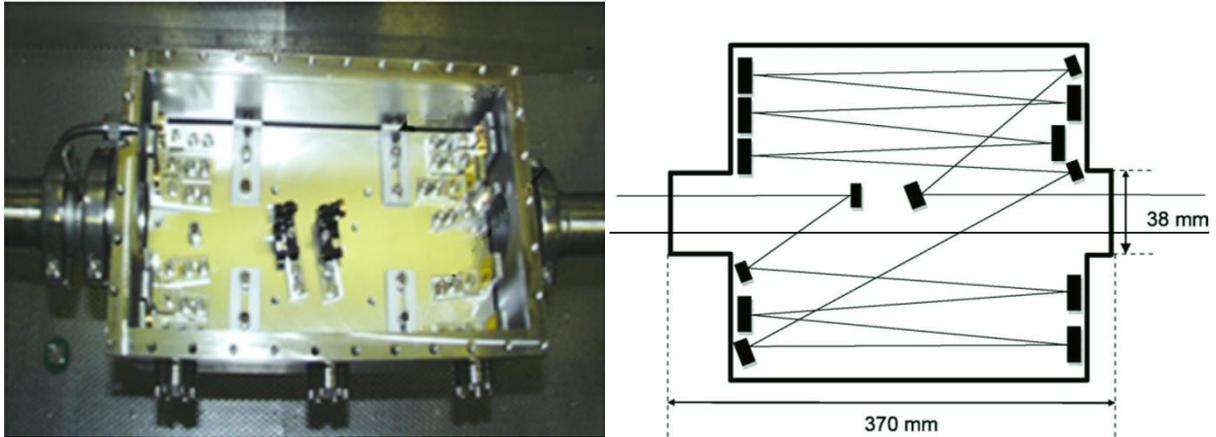


Figure I-7 : Cellule multipassage : a) Photo et b) Schéma optique.

Enfin, une étude a été entreprise pour améliorer la mesure et le contrôle de la température du gaz moléculaire, limités jusqu'alors au niveau de 20 mK. Une nouvelle chaîne de mesure, constituée d'un nouveau pont de mesure ainsi que de nouvelles sondes de température grandes tiges SPRT (Standard Platinum Resistance Thermometers) 25 Ohms calibrées au point triple de l'eau et au point de fusion du Gallium, a été mise en place. L'exactitude sur la mesure a ainsi été améliorée au niveau de 0,3 mK ( $1 \times 10^{-6}$  en valeur relative), avec un bruit de mesure au niveau de  $0,2 \times 10^{-6}$  pour un temps d'intégration de 40 s. Pour des temps d'intégration plus longs, l'incertitude sur la température du gaz est limitée par la dérive lente de la température du bain à l'interface avec les parois de la cellule au niveau de  $0,3 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ . Par ailleurs, des mesures de température effectuées en différents points du bain thermostaté ont mis en évidence des inhomogénéités en température de l'ordre de  $5 \times 10^{-6}$  sur les dimensions de la cellule d'absorption.

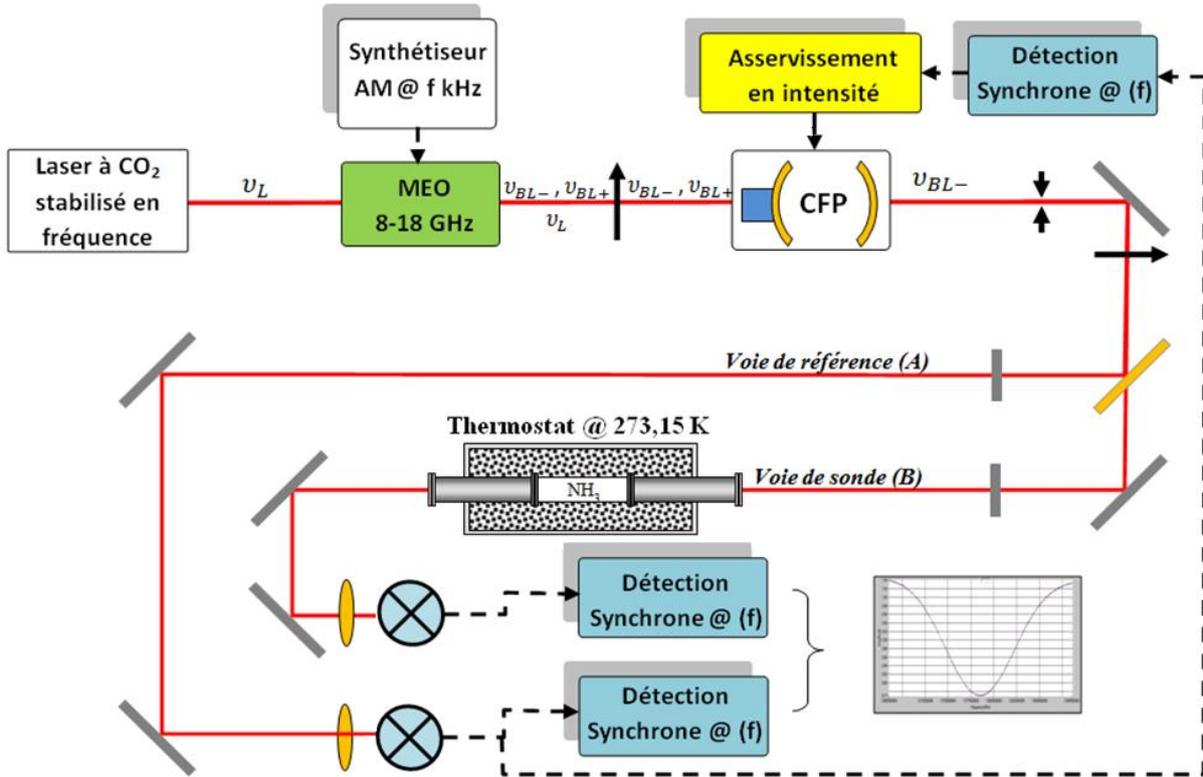


Figure I-8 : Schéma du dispositif expérimental de 2<sup>nd</sup>e génération.

### (6) Nouvelle mesure de $k_B$

Le montage expérimental de seconde génération a été mis à profit pour enregistrer une nouvelle série de spectres à des pressions comprises entre 0,1 Pa et 1,3 Pa en configuration multipassage. Dans cette configuration, l'amplitude d'absorption est comprise entre 20 % et 98 % pour des pressions comprises entre 0,1 Pa et 2,5 Pa (Figure I-9). Au total, 1420 spectres ont été enregistrés sur 250 MHz par pas de 500 kHz et une constante de temps de 30 ms par point. Pour 100% d'absorption, le rapport signal à bruit est de 1000 sur le temps d'enregistrement d'un spectre individuel (42 s). Pour estimer la largeur Doppler, une nouvelle procédure de traitement des données, détaillée dans la partie V.A.3.a) de ce manuscrit, a été développée. Basée sur l'utilisation d'un profil de Voigt, elle a permis d'estimer indépendamment la largeur  $\Delta\nu_D$  de la contribution gaussienne et la largeur  $\gamma$  de la contribution lorentzienne de chaque profil d'absorption.

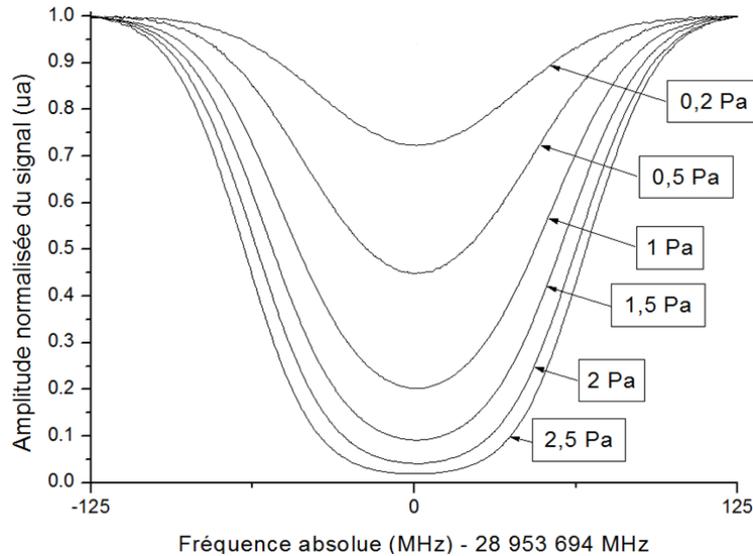


Figure I-9 : Spectres d'absorption linéaire expérimentaux de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  enregistrés entre sur 250 MHz à des pressions comprises entre 0,2 Pa et 2,5 Pa avec la cellule d'absorption en configuration multipassage (longueur d'absorption de 3,5 m).

Avec ces 1420 spectres, représentant 16h d'accumulation, une incertitude relative statistique de  $38 \times 10^{-6}$ , limitée par le bruit de détection, a été obtenue sur  $k_B$  [36]. Par comparaison avec les premiers résultats, cela représente une amélioration d'un ordre de grandeur pour des temps de mesure comparables. La valeur de la constante de Boltzmann déduite de ces résultats,  $k_B = 1,380669(52) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ , n'est pas corrigée de possibles effets systématiques et l'incertitude relative obtenue est uniquement d'origine statistique.

#### (7) Bilan et limites

Suites à ces nouveaux résultats, quelques effets systématiques ont été étudiés. A un niveau d'incertitude de quelques dizaines de  $10^{-6}$ , aucun effet lié à la modulation, la taille, la forme ou la puissance du faisceau laser n'a pu être mis en évidence. Par ailleurs, dans la gamme de pression correspondant à la configuration multipassage, les résidus de l'ajustement numérique sont dominés par le bruit de mesure ce qui indique que le modèle de Voigt semble être adapté aux données expérimentales (Figure I-9-a). Cependant, des mesures complémentaires en configuration simple passage à des pressions autour de 20 Pa ont permis d'observer une augmentation de l'amplitude des résidus avec une forme caractéristique d'une modélisation imparfaite (Figure I-9-b). Ces observations ont ainsi révélé que le profil de Voigt n'est pas suffisant pour décrire correctement la raie d'absorption saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  sur l'ensemble de notre gamme de pression expérimentale. Il est donc nécessaire de prendre en compte dans la modélisation l'impact sur la forme de raie de phénomènes physiques supplémentaires.

Le profil de Galatry modélise par exemple l'impact sur la forme de raie de la modification de la vitesse des molécules par les collisions (voir III.C.3.b)). Cet effet, appelé effet Dicke, est susceptible d'entraîner un rétrécissement de la contribution Doppler au profil de raie. En simulant des profils de Galatry et en les ajustant avec le modèle de Voigt, il a été estimé que la non prise en compte du rétrécissement Dicke dans la forme de raie entraîne un effet systématique sur la mesure de  $k_B$  d'environ  $-90 \times 10^{-6}$  pour des pressions comprises entre 1 et 8 Pa et d'environ  $-30 \times 10^{-6}$  pour des

pressions inférieures à 1,3 Pa. Ces résultats montrent la nécessité d'utiliser, dans la procédure d'ajustement numérique, un modèle de raie au delà du profil de Voigt.

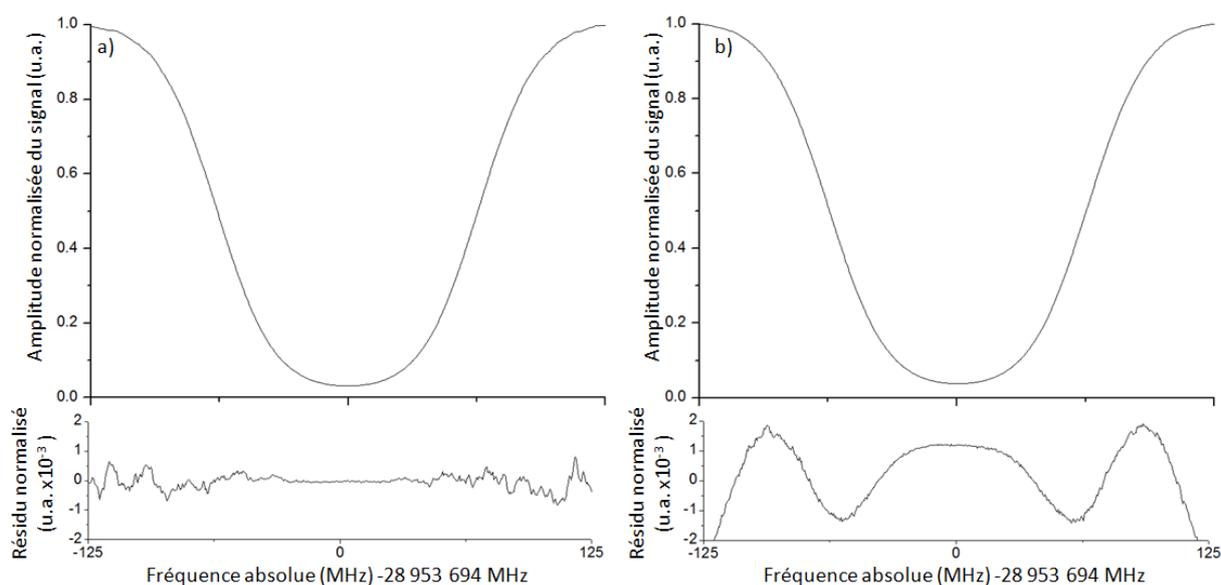


Figure I-10 : Spectres expérimentaux et résidu moyen sur 30 spectres obtenu en modélisant la forme de raie par un profil de Voigt : a) pour une pression d'environ 2 Pa (configuration multipassage) et b) pour une pression de 21 Pa (configuration simple passage).

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans la continuité de ces résultats avec l'objectif de préparer une mesure de  $k_B$  au niveau de  $10^{-6}$  avant l'échéance de 2015 afin de contribuer significativement au projet de redéfinition du kelvin. Les résultats obtenus au cours des 2 premières thèses ont permis de définir les 3 axes principaux de mon travail de thèse :

- L'amélioration de la modélisation du profil d'absorption au delà du profil de Voigt
- La réduction de l'incertitude statistique de mesure
- L'étude complète des effets systématiques au niveau de  $10^{-6}$

Le Tableau I-3 résume l'état de l'art de la mesure de  $k_B$  par DBT au début de ce travail, fin 2008.

Année de publication	2007	2008	2008	2009
Equipe	France (dispositif de 1 <sup>ère</sup> génération)	Italie	Japon	France (dispositif de 2 <sup>nde</sup> génération)
Molécule ou atome	$^{14}\text{NH}_3$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$	$^{14}\text{NH}_3$
Gamme de pression	1 Pa-8 Pa	70 Pa-130 Pa	40 Pa-670 Pa	0,1 Pa-1,3 Pa
Température	273,15 K	275 K-305 K	295 K	273,15 K
Longueur d'onde	10,6 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	1,5 $\mu\text{m}$	10,6 $\mu\text{m}$
Demi-largeur Doppler à 1/e du profil d'absorption	50 MHz	160 MHz	270 MHz	50 MHz
Modèle de raie	Exponentielle de gaussienne	Exponentielle de Voigt	Exponentielle de Voigt	Exponentielle de Voigt
Incertitude relative sur la mesure de $k_B$ ( $\times 10^{-6}$ )	190 (Type A)	160 (Type A : 90)	1200 (Type A)	38 (Type A)
Limite principale	Rapport signal à bruit	Calibration en fréquence	Contrôle en température du gaz moléculaire	Modélisation

Tableau I-3 : Mesure de  $k_B$  au LPL et à travers le monde au début de ce travail de thèse (fin 2008/début 2009).



## **II. Développements expérimentaux**



Au cours des deux précédentes thèses, le dispositif expérimental dédié à la mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser a été modifié à plusieurs reprises et grandement amélioré [35, 37]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence d'une part le très fort potentiel de cette expérience, mais ils ont également mis en avant plusieurs limites expérimentales. Dans le cadre de ce travail de thèse, le dispositif expérimental a été analysé et amélioré suivant 4 axes principaux :

- Le contrôle et la mesure de la température du gaz moléculaire.
- Le contrôle de la ligne de base.
- La plage de balayage sur laquelle sont enregistrés les spectres d'absorption.
- L'automatisation de l'expérience.

D'après la relation  $k_B = \frac{mc^2}{2T} \left( \frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} \right)^2$ , l'incertitude ultime qu'il est possible d'atteindre sur la détermination de  $k_B$  est directement limitée par l'incertitude sur la température  $T$  du gaz sondé par le faisceau laser. A ce titre, le contrôle et la mesure de la température du gaz représentent un véritable challenge dans cette expérience. Par ailleurs, la température du gaz moléculaire ne peut pas être directement mesurée à l'intérieur de la cellule d'absorption, mais elle peut être estimée à partir de la température des parois externes de la cellule. Or, la caractérisation en température du thermostat, constitué de la cellule d'absorption directement immergée dans un grand volume de mélange eau-glace, a révélé l'existence d'inhomogénéités en température sur les dimensions de la cellule au niveau de  $5 \times 10^{-6}$  ( $5 \times 10^{-6}$ ). L'incertitude sur la mesure de la température du gaz est directement limitée par cet effet. Un nouveau thermostat a par conséquent été mis en place avec comme objectif principal d'améliorer le contrôle et la mesure de la température de la cellule d'absorption.

Une autre limite expérimentale est la plage en fréquence sur laquelle sont enregistrés les spectres d'absorptions. Cette plage, jusqu'à présent limitée à 200-300MHz par la cavité Fabry-Pérot de filtrage, s'avère trop limitée pour enregistrer les ailes du profil d'absorption moléculaire dans des conditions de forte absorption. Afin de pouvoir enregistrer des spectres à fortes absorption tout en conservant l'information des ailes de raies, une nouvelle cavité Fabry-Pérot a donc été mise en place.

Le troisième axe concerne la ligne de base, c'est-à-dire le signal optique enregistré lorsqu'il n'y a pas de gaz dans la cellule d'absorption. Son contrôle est important pour la mesure de  $k_B$  car il reflète directement notre capacité à enregistrer le profil d'absorption de manière fidèle. Grâce aux travaux de thèse précédents, les variations de la ligne de base du signal d'absorption linéaire ont été réduites à un niveau de 3 ‰ sur une plage en fréquence de 250 MHz. Cependant, ce niveau n'est pas stable dans le temps ce qui peut représenter une source de déformation lors de l'enregistrement de la raie d'absorption et donc une source d'effets systématiques sur la mesure de  $k_B$ . Ce contrôle de la ligne de base nécessite par ailleurs plusieurs heures d'alignement quotidien, ce qui réduit d'autant le temps disponible pour l'acquisition des spectres d'absorptions et la réduction de l'incertitude statistique. La ligne de base a donc été de nouveau analysée afin de comprendre l'origine de ces fluctuations résiduelles et d'en améliorer le contrôle à long terme.

L'incertitude statistique sur la mesure de  $k_B$  est proportionnelle à  $N^{-1/2}$ , avec  $N$  le nombre de spectres enregistrés. Afin de réduire cette incertitude, il est donc nécessaire d'augmenter le nombre de spectres enregistrés chaque jour. C'est dans ce but que certains éléments ont été modifiés ou ajoutés sur le dispositif expérimental afin d'automatiser le fonctionnement de l'expérience.

## A. Contrôle et mesure de la température

Le mélange eau-glace stabilise la température de la cellule d'absorption autour de 273,15 K. Un contrôle thermique au niveau de  $1 \times 10^{-6}$  signifie qu'il faut non seulement contrôler mais également mesurer la température de la cellule d'absorption avec une incertitude inférieure à 0,3 mK. Pour parvenir à ces performances un nouveau thermostat ainsi qu'une chaîne de mesure ont été développés. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe « Métrologie Thermique » du Laboratoire Commun de Métrologie (LCE-LNE-CNAM).

### 1. Amélioration du contrôle en température : objectifs et principe

#### a) Objectifs

Afin de parvenir à une incertitude au niveau de  $10^{-6}$  sur la température du gaz moléculaire mon travail a consisté à améliorer encore l'homogénéité, l'exactitude et la stabilité temporelle de la température mesurée.

Dans la partie I.B.4.c) ont été présentées les performances obtenues lors des deux thèses précédentes sur le contrôle en température du gaz lorsque la cellule d'absorption est directement placée dans le mélange eau-glace. Les améliorations successives apportées à la chaîne de mesure ont notamment permis de mettre en évidence des inhomogénéités en température de l'ordre de  $5 \times 10^{-6}$  sur les dimensions de la cellule d'absorption. Ces inhomogénéités proviennent principalement de la difficulté à maintenir, autour de la cellule, un mélange eau-glace homogène. L'eau à l'état liquide chute sous l'effet de la gravité, laissant des zones vides entre des morceaux de glace. Ceci entraîne localement un mauvais transfert thermique entre la cellule et le mélange eau-glace, à l'origine du gradient mesuré. Le principal objectif du nouveau thermostat que nous avons développé a donc été de réduire ce gradient résiduel.

D'autre part, la température du gaz moléculaire était initialement estimée à l'aide de thermomètres longues tiges (50 cm de long), en mesurant la température du mélange eau-glace au plus près des parois de la cellule d'absorption. Dans un second temps, un système de « puits » a été mis en place sur le couvercle de la cellule d'absorption afin que la zone sensible des thermomètres (environ 5 centimètres à leurs extrémités) soit localement en contact avec une paroi de la cellule. Dans cette configuration, c'est toujours la température du mélange eau-glace qui est mesurée. Le second objectif du nouveau thermostat développé est d'améliorer encore l'exactitude de la mesure de la température du gaz moléculaire en mettant en place un système où les thermomètres sont en contact thermique uniquement avec les parois de la cellule d'absorption.

Enfin, les mesures de température autour de 273,15 K dans le mélange eau-glace ont démontré une dérive inférieure à  $1 \times 10^{-6}$  par jour. Les mesures dans les « puits » sur les parois de la cellule ont quant à elles révélé une instabilité en température de  $1 \times 10^{-6}$  sur seulement 3h. Ceci est dû au fait que la cellule est directement immergée dans le mélange eau-glace. A proximité de ses parois, la glace fond, et la température du mélange eau-glace présente une plus grande instabilité. Le troisième objectif du nouveau thermostat est donc d'améliorer la stabilité en température de la cellule et donc du gaz. Pour cela, le couplage thermique entre la cellule d'absorption et le mélange eau-glace sera fortement réduit. Ainsi la température de la cellule suivra uniquement les variations lentes de température du mélange et pas ses variations locales rapides.

**b) Principe**

Afin de répondre aux objectifs énoncés ci-dessus, un nouveau système a été conçu dans lequel la cellule d'absorption n'est plus en contact direct avec le mélange eau-glace et où les échanges de chaleurs entre les différents éléments du système sont contrôlés (Figure II-1).

La cellule d'absorption contenant le gaz moléculaire, fermée à ses extrémités par des fenêtres transparentes à l'infrarouge, est placée dans une garde thermique. Afin de limiter les inhomogénéités en température, la garde doit être un bon conducteur thermique, et les échanges de chaleur entre cette dernière et la cellule d'absorption par rayonnement doivent être favorisés devant les échanges par conduction. Pour cela, la cellule repose dans la garde maintenue uniquement par l'intermédiaire de quelques cales, qui doivent être de bons isolants thermiques. De plus, afin de limiter la convection entre la cellule et la garde, l'ensemble est placé dans une enceinte à vide. De nouveaux, des cales thermiquement isolantes sont utilisées afin de limiter la conduction thermique entre la garde et l'enceinte. L'enceinte à vide est ensuite placée dans le mélange eau-glace.

Cette configuration découple la cellule du mélange eau-glace. La constante de temps de la cellule est alors extrêmement longue. Pour réduire à des temps raisonnables (quelques heures) cette constante de temps, les échanges de chaleur entre l'enceinte à vide et la garde doivent être contrôlés par conduction. Ces deux éléments sont donc mis en contact localement par un pont thermique. Par cette configuration, la température de la garde est fixée en un point au niveau du pont thermique. En ajustant la constante de temps du système (en modifiant la surface de contact du pont thermique avec la garde et l'enceinte) il devient alors possible d'optimiser la stabilité en température de la cellule d'absorption. L'ensemble de ce système cellule-garde-enceinte est placé dans une grande cuve remplie du mélange eau-glace. Le passage du faisceau laser à travers ce dernier est réalisé par 2 tubes traversant les parois de la cuve et connectés à l'enceinte. Ils sont fermés à leurs extrémités par des fenêtres transparentes autour de 10  $\mu\text{m}$ . L'intérieur de l'enceinte et les tubes sont pompés afin d'éviter toute condensation sur les fenêtres. Une attention particulière doit être portée au rayonnement infrarouge apporté par les tubes externes dont les extrémités, à la température de la salle d'expérience, représentent une source de chauffage de la cellule d'absorption. Cet effet peut être limité par la mise en place de filtres sélectifs à la longueur d'onde du laser et liés thermiquement à la garde thermique.

Dans la configuration où la cellule est directement placée dans le mélange eau-glace, ses parois sont directement accessibles pour y effectuer des mesures de température à l'aide de thermomètres longues tiges. Dans le nouveau système décrit ci-dessus, la cellule est enfermée dans une garde thermique et une enceinte à vide. Dans cette configuration aux dimensions restreintes, les thermomètres longues tiges sont trop grands et ne peuvent plus être utilisés. Une nouvelle chaîne de mesure doit donc être mise en place afin de mesurer avec la meilleure exactitude la température des parois de la cellule.

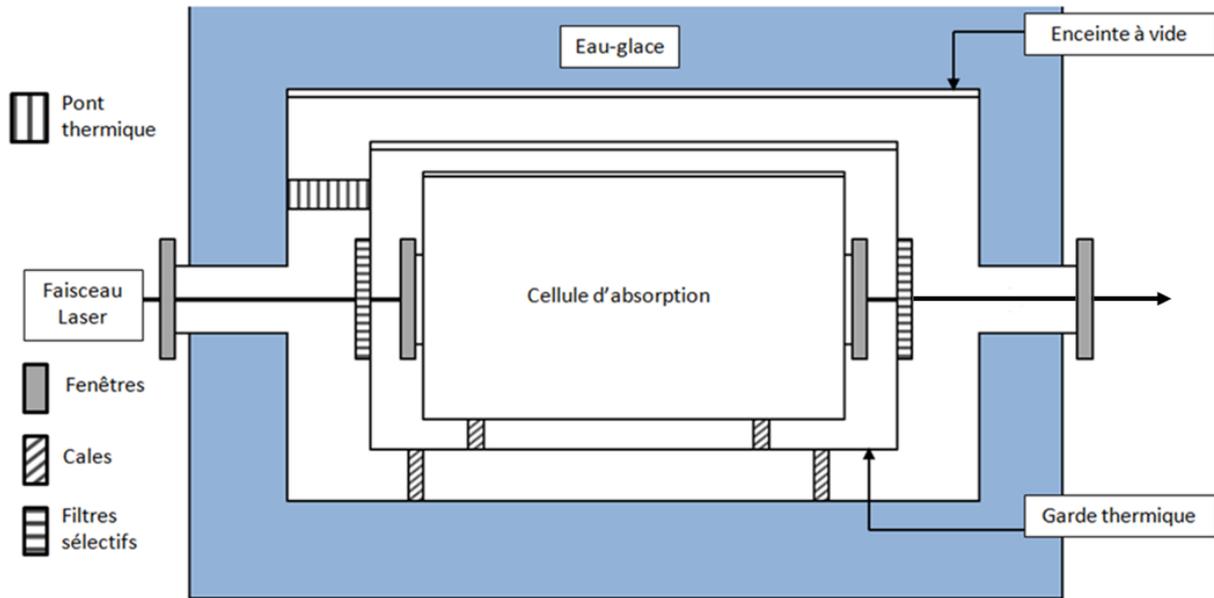


Figure II-1 : Schéma de principe du nouveau thermostat (vue latérale).

## 2. Principe de la mesure de température

Le choix des thermomètres, la méthodologie pour la mesure de la température ainsi que les corrections éventuelles de cette mesure sont définies par l'échelle Internationale de Température de 1990 (EIT-90). La possibilité de mesurer des températures avec une incertitude proche de  $1 \times 10^{-6}$  dépend directement de notre capacité à relier ces mesures à la référence primaire de températures, le point triple de l'eau. En effet, ce dernier réalise la définition du kelvin, unité de la température thermodynamique. Ce savoir-faire nous a été transmis par S. Briau de l'équipe « Métrologie Thermique » du LCM-LNE-CNAM.

### a) L'Echelle Internationale de Température de 1990 (EIT-90)

Actuellement, l'échelle de température au niveau international est donnée par l'échelle internationale de température de 1990 (EIT-90) [48]. Cette échelle est la dernière version de celle mise initialement en place en 1927, lors de la 7<sup>ème</sup> conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM). Depuis la 13<sup>ème</sup> CGPM de 1967, et encore aujourd'hui, l'unité de température est ainsi définie :

« L'unité de la grandeur physique de base appelée température thermodynamique, symbole  $T$ , est le kelvin, symbole K, défini comme la fraction  $1/273,16$  de la température thermodynamique du point triple de l'eau.»

Dans la pratique, la température thermodynamique peut être exprimée par sa différence à  $273,15$  K (point de glace), et elle est alors appelée température Celsius, symbole  $t$ , définie par :

$$t/_{\circ C} = T/K - 273,15 \quad \text{II-1}$$

L'EIT-90 utilise à la fois la température Kelvin internationale, symbole  $T_{90}$ , et la température Celsius internationale, symbole  $t_{90}$ . La relation entre  $T_{90}$  et  $t_{90}$  est la même que celle qui existe entre  $T$  et  $t$  (équation II-1). Les unités des grandeurs physiques  $T_{90}$  et  $t_{90}$  sont les mêmes que pour la

température thermodynamique  $T$  et la température Celsius  $t$ , c'est-à-dire respectivement le kelvin, symbole K, et le degré Celsius, symbole °C.

L'EIT-90 est valable pour toutes les températures comprises entre 0,65 K et la température la plus élevée qu'il soit possible de mesurer à partir de la loi de Planck pour un rayonnement monochromatique. Un des intérêts de l'EIT-90 est que, par rapport aux mesures directes de la température thermodynamique, les mesures de  $T_{90}$  sont faciles, précises et très reproductibles. Afin que, sur toute son étendue et pour toute température,  $T_{90}$  soit numériquement aussi proche que possible de  $T$ , l'EIT-90 est divisé en domaines et sous-domaines de température qui ont chacun leur définition propre de  $T_{90}$ . Pour notre expérience, réalisée actuellement autour de 273,15 K, le domaine correspondant est celui des températures allant de 13,8033 K à 1234,93 K. Les températures minimales et maximales de ce domaine correspondent respectivement au point triple de l'hydrogène en équilibre et au point de congélation de l'argent. Dans ce domaine, la température  $T_{90}$  est définie à l'aide du thermomètre à résistance de platine (SPRT, pour Standard Platinum Resistance Thermometer) étalonné à des séries spécifiées de points fixes de définition, en utilisant des fonctions de référence et des fonctions écarts spécifiées pour interpoler aux températures intermédiaires.

### ***b) Thermomètres à résistance de platine***

Les SPRT sont de trois types : capsules, longues tiges et hautes températures [49]. Au cours des deux précédentes thèses, 3 thermomètres longues tiges avaient été utilisés (SPRT, modèle Rosemount, références Th5076, Th5077, Th5078). Ces derniers ont une longueur et un diamètre de 50 cm et 7 mm respectivement. Ils étaient directement immergés dans le mélange eau-glace, leur extrémité placée au plus près des parois de la cellule d'absorption ou bien dans un puits sur le couvercle de cette dernière. Dans le nouveau thermostat, la configuration géométrique des éléments et l'espace disponible ne permettent pas d'utiliser ce type de thermomètres. Des SPRT capsules, de plus petites dimensions, ont donc été utilisés.

Le schéma d'une sonde thermique capsule est représenté sur la Figure II-2 [50]. Un fil de platine de haute pureté est enroulé de manière hélicoïdale autour d'un support en verre de silice d'une largeur inférieure à 5 mm et d'une longueur égale à 5 cm. Cet ensemble est lui-même entouré d'une gaine en platine de 5 mm de diamètre, en optimisant la géométrie de l'ensemble pour minimiser les contraintes mécaniques. L'ensemble de ce système est entouré d'une capsule en verre rempli de gaz (ici de l'Hélium pur à plus de 99,999% selon les données du constructeur). En tête du support en verre de silice se situent 4 câbles de platine qui, par l'intermédiaire d'une jonction platine-verre étanche, permettent d'effectuer les branchements électriques destinés à la mesure de température, qui est déduite de la mesure de la résistance du thermomètre à l'aide d'un pont de mesure.

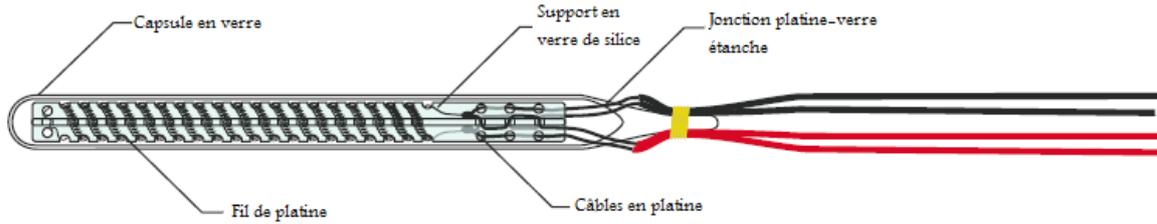


Figure II-2 : Schéma d'un thermomètre capsule standard à résistance de platine (d'après [50]).

### c) Fonctions d'interpolation

Indépendamment de leur type, tous les thermomètres à résistance de platine permettent de déterminer des températures à partir du rapport  $W(T_{90})$  défini par :

$$W(T_{90}) = R(T_{90})/R(273,16 \text{ K}) \quad \text{II-2}$$

Avec  $R(T_{90})$  la résistance du thermomètre déterminée par le pont de mesure à la température  $T_{90}$ , et  $R(273,16 \text{ K})$  la résistance de ce même thermomètre au point triple de l'eau.

Cependant, la dépendance en température de ce rapport ne peut pas être décrite par une seule fonction, car celle-ci ne permettrait pas d'assurer une exactitude élevée sur l'ensemble du domaine allant de 13,8033 K à 1234,93 K. L'ensemble du domaine est donc divisé en plusieurs sous-domaines. Dans chacun de ces sous-domaines, la température  $T_{90}$  est obtenue à partir d'une fonction de référence  $W_r(T_{90})$  et d'une fonction écart correspondant à  $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$ . Dans notre cas, nous nous référons au sous-domaine valable pour les températures allant de 0 °C au point de fusion du gallium (29,7646°C). La fonction de référence est alors :

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left( \frac{T_{90}/\text{K} - 754,15}{481} \right)^i \quad \text{II-3}$$

Avec  $C_0$  et  $C_i$  des constantes dont les valeurs sont tabulées [49].

Quant à la fonction écart elle vaut :

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] \quad \text{II-4}$$

Avec  $a$  une constante dont la valeur est obtenue par des mesures aux points fixes de définition du sous-domaine considéré, qui sont ici le point triple de l'eau (0,01 °C) et le point de fusion du gallium (29,7646 °C).

Ainsi les thermomètres à résistance de platine que nous utilisons sont régulièrement étalonnés à ces deux points fixes par le LCM. Lors de cet étalonnage, mais aussi lors des mesures de températures faites par nos soins, plusieurs effets susceptibles d'affecter l'exactitude de la mesure doivent être pris en considération. Ces effets seront décrits et quantifiés dans la partie 0 de ce chapitre.

### 3. Construction du nouveau thermostat

#### a) Description du nouveau thermostat

Le nouveau thermostat a été mis en place en respectant les principes décrits dans la partie 1.b). Le système cellule-garde-enceinte est placé au centre d'une grande cuve en acier inoxydable de dimensions  $1 \times 0,8 \times 0,8 \text{ m}^3$  remplie d'un mélange eau-glace maintenant la température autour de  $273,15 \text{ K}$ . La Figure II-3 illustre la vue d'ensemble du thermostat. La grande cuve est isolée thermiquement par 10 cm de mousse isolante et n'est pas fermée sur le dessus. L'isolation de cette ouverture supérieure lorsque la cuve est totalement remplie d'eau et de glace est effectuée en superposant plusieurs épaisseurs de papier bulle. L'enceinte à vide de dimensions  $48 \times 32 \times 24 \text{ cm}^3$ , placée dans le mélange eau-glace, est en acier inoxydable. Les deux tubes permettant le passage du faisceau laser sont également en acier inoxydable (diamètre de 40 mm et longueur de 50 cm). Ils sont fermés à leurs extrémités par des fenêtres en ZnSe transparentes pour des longueurs d'onde entre  $9 \mu\text{m}$  et  $12 \mu\text{m}$ . L'enceinte et les tubes sont pompés afin d'atteindre un vide inférieur à  $1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ . Le pompage s'effectue par le couvercle supérieur de l'enceinte.



Figure II-3 : Vue du dessus de l'enceinte à vide placée dans la grande cuve remplie d'un mélange eau-glace.

Pour permettre un accès pratique lors des réglages optiques ou mécaniques, la garde et l'enceinte s'ouvrent par le dessus. A l'intérieur de l'enceinte, l'ensemble du montage mis en place est représenté sur la Figure II-4. La garde thermique mesure  $40 \times 25 \times 16 \text{ cm}^3$ . Elle est construite en cuivre afin d'assurer la meilleure homogénéité thermique (conductivité du cuivre :  $390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Elle est percée symétriquement de deux trous de 40 mm de diamètre pour permettre le passage du faisceau laser, est placée au centre de l'enceinte et repose sur 4 petites cales en Téflon. Sa position est maintenue fixe à l'intérieur de l'enceinte par 2 autres cales, elles aussi en Téflon. Elle est fixée mécaniquement à l'enceinte par l'intermédiaire du pont thermique en cuivre.

Afin de pouvoir ajuster la constante de temps du système et ainsi optimiser la stabilité en température des parois de la cellule d'absorption, deux types de ponts ont été conçus. Le pont de type I est un cylindre en cuivre de 40 mm de long, de 60 mm de rayon externe et 47 mm de rayon interne (Figure II-5-a). Il est percé de 6 trous de 5 mm de diamètre qui permettent son maintien entre la garde et l'enceinte à l'aide de 6 tiges en acier inoxydable soudées à l'enceinte. La surface de contact est de 975 mm<sup>2</sup> à chacune de ses extrémités. Le pont de type II possède une surface de contact plus petite. Il est constitué de 1 à 6 tubes en cuivre de chacun 40 mm de long, 5 mm de diamètre interne et 8 mm de diamètre externe qui peuvent être placés sur les tiges soudées à l'enceinte (Figure II-5-b). L'avantage de cette configuration est qu'elle permet d'obtenir une surface de contact modulable entre 31 mm<sup>2</sup> (pour un seul tube) et 184 mm<sup>2</sup> (pour 6 tubes). Le choix du type de pont et la surface de contact, ainsi que la stabilité en température atteinte sont détaillés dans la partie 4.a).

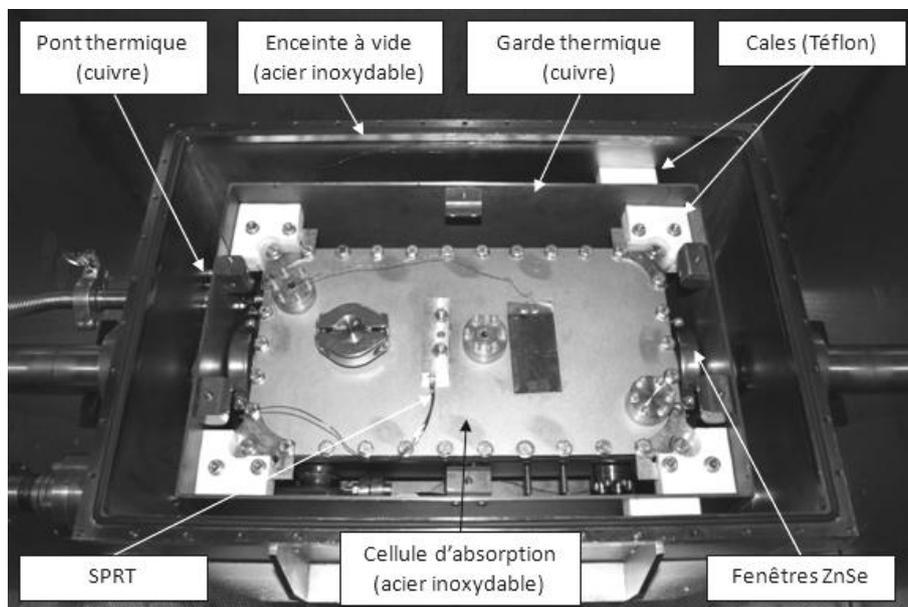


Figure II-4 : Agencement mécanique des différents éléments à l'intérieur de l'enceinte à vide.

L'ensemble de la surface externe de la garde est polie à la main pour limiter les échanges par rayonnement avec l'enceinte. Par ailleurs, sa surface interne est dépolie par sablage afin de favoriser les échanges par rayonnement avec la cellule. Cette dernière, en acier inoxydable, est placée au centre de la garde en cuivre et repose également sur 4 petites cales en Téflon. Ses dimensions sont 33 x 18 x 8 cm<sup>3</sup>. Sa position est maintenue fixe par rapport à la garde en utilisant des cales Téflons spécialement conçues pour être placées dans chacun des angles du couvercle de la cellule. Cette dernière est fermée à ses extrémités par des fenêtres en ZnSe afin de pouvoir contenir le gaz moléculaire tout en laissant passer le faisceau laser. Afin d'effectuer les mesures de températures, sur chacune des parois de la cellule sont placées des sondes thermiques dont les supports et le système de connexions électriques au pont de mesure sont décrits dans la partie 0.

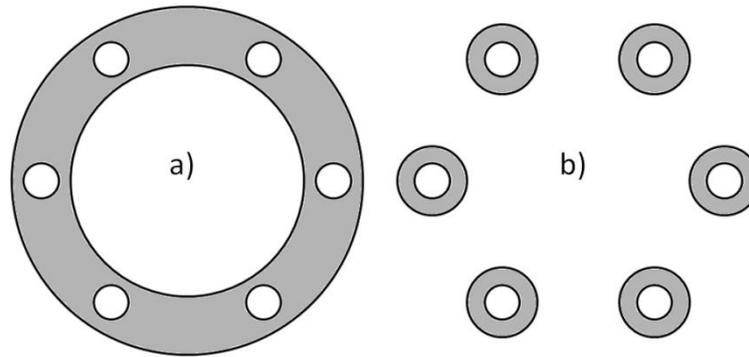


Figure II-5 : Vue de face des deux types de ponts thermiques : a) type I : surface non modulable, b) type II : surface modulable.

La mise sous vide et l'alimentation en gaz de la cellule ont nécessité la mise en place d'un système particulier afin d'éviter toute conduction non contrôlée de chaleur par le tube de pompage/alimentation en gaz de la cellule. Ce système est représenté sur la Figure II-6. Tout d'abord, une vanne a été soudée sur le flan de la cellule. Cette vanne est connectée à un tube flexible en acier inoxydable de 30 cm de long qui passe sous la cellule et rejoint, après traversée de la garde en cuivre, une connexion CF 16 mm placée au centre du pont thermique. Ceci permet d'alimenter la cellule en gaz par l'intermédiaire d'un tube externe relié à une bouteille d'ammoniac placée à l'extérieur du thermostat. A l'intérieur de la garde, les échanges thermiques par conduction sont minimisés en évitant tout contact thermique direct entre tube et garde ou tube et cellule. Dans les quelques endroits de contact, des morceaux de Téflon ont été intercalés afin de limiter les échanges thermiques. La vanne est contrôlée depuis l'extérieur de l'enceinte, grâce à une commande qui traverse la paroi de l'enceinte par un passage étanche. Une fois le remplissage effectué, la commande de vanne peut être désolidarisée de la vanne afin d'éviter toute conduction de chaleur.

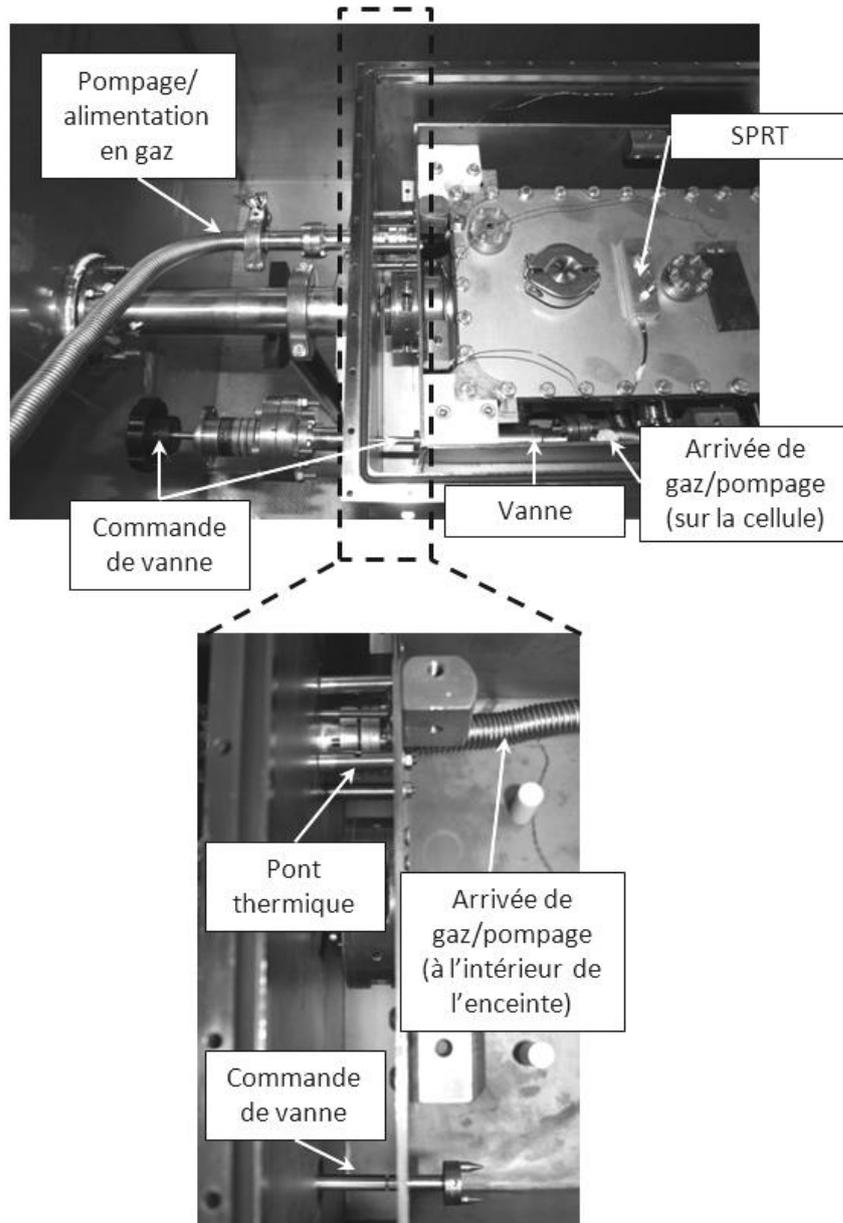


Figure II-6 : Système d'alimentation en gaz de la cellule.

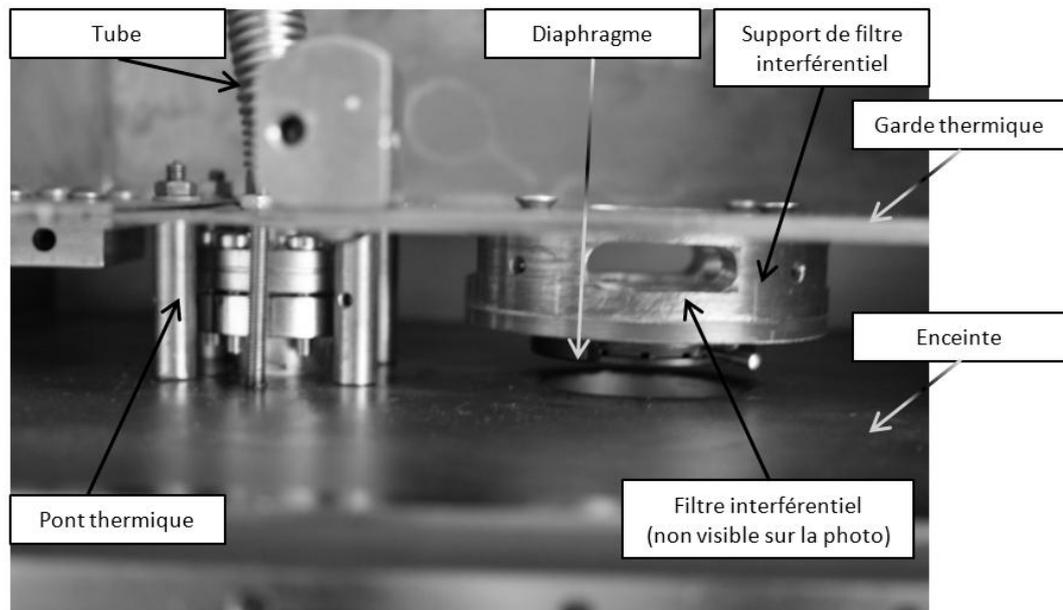
**b) Réduction du flux de chaleur apporté par le rayonnement extérieur**

Le rayonnement infrarouge apporté par les tubes externes, dont les extrémités sont à la température de la salle d'expérience, représente une source de chauffage de la cellule d'absorption. Dans l'ancienne configuration, ce flux de chaleur était dissipé efficacement par conduction vers le mélange eau-glace environnant la cellule, grâce à la forte enthalpie de fusion de la glace. Dans le nouveau thermostat en revanche, ce flux n'est plus dissipé que par rayonnement vers la garde thermique, et peut donc être à l'origine d'une inhomogénéité de la température sur les parois de la cellule d'absorption. De par leur forme allongée, les tubes réduisent de 5 ordres de grandeur le flux du rayonnement thermique provenant de la salle d'expérience. Le flux de chaleur résiduel  $\varphi_{labo}$  peut être estimé par [51] :

$$\varphi_{labo} = G\sigma T_{labo}^4 \quad \text{II-5}$$

avec  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann et  $G \approx (\pi\phi_0^2/4d)^2$  (en supposant  $d \ll \phi_0$ ) l'étendue géométrique du flux entre les fenêtres de la cellule (de diamètre  $\phi_0$ ) et la sortie externe des tubes (de même diamètre  $\phi_0$ ), ces derniers étant séparés d'une distance  $d$ . Pour  $\phi_0=40$  mm,  $d=50$  cm,  $T_{labo}=300$  K, les valeurs obtenues sont  $G=6 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup> et  $\varphi_{labo}=3$  mW, correspondant au chauffage des parois de la cellule par l'intérieur. Or la température du gaz moléculaire est estimée par la mesure de température des faces externes de la cellule. Pour  $\varphi_{labo}=3$  mW, la conductivité de l'acier inoxydable étant d'environ 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, la cellule ayant une surface totale d'environ 0,15 m<sup>2</sup> et une épaisseur de paroi de 5 mm, la différence de température entre parois internes et externes reste inférieure à 0.01 mK, soit  $3,7 \times 10^{-8}$  en relatif. Le flux de chaleur résiduel est donc complètement dissipé par conduction des faces internes des parois de la cellule vers ses faces externes, et son impact sur l'exactitude de la mesure de la température du gaz au niveau de  $1 \times 10^{-6}$  restera négligeable.

Afin de pouvoir réduire le flux  $\varphi_{labo}$  si cela s'avère nécessaire dans la suite de cette étude, 2 solutions ont été prévues et mises en place (Figure II-7). La première vise à diminuer  $G$  en utilisant des diaphragmes de manière à réduire le diamètre optique des tubes. La seconde consiste à réduire directement  $\varphi_{labo}$  en plaçant dans l'enceinte deux filtres interférentiels passe-bande (centrés autour de 10  $\mu$ m) thermiquement liés à la garde en cuivre à l'aide d'un support en cuivre dédié.



### c) Description de la chaîne de mesure

Pour mesurer les performances thermiques du système décrit ci-dessus, une nouvelle chaîne de mesure, respectant les critères de l'EIT-90, a été mise en place. Trois sondes thermiques capsules sont utilisées (SPRT, modèle Hart Scientific, modèle 5686, références HS150, HS152, HS154). Selon les données du constructeur, elles sont utilisables pour des températures de 13 K à 505 K et sur une

gamme de température de 100 °C, elles présentent une dérive inférieure à 0,001 °C par an (soit  $3,7 \times 10^{-6}$  en relatif autour de 273 K). Dans cette gamme de température, leur résistance est de l'ordre de 25,5  $\Omega$ . Pour la mesurer, nous disposons d'un pont de mesure de marque Guildline, modèle 6675/A. Ce pont permet de mesurer la résistance d'un seul thermomètre à la fois et garantit une incertitude de mesure inférieure à  $0,1 \times 10^{-6}$  en relatif sur la température. Pour cela, 2 des 4 câbles de connexion de la sonde permettent l'alimentation en courant et les 2 autres la mesure de tension aux bornes de la résistance. Cette méthode de mesure à 4 fils permet de s'affranchir totalement de la résistance des câbles lors de la mesure de résistance du thermomètre (pour plus de détail voir [52]). La mesure réalisée est en fait celle du ratio (mesuré dans un pont de résistance) entre la résistance  $R_T$  du thermomètre et une résistance de référence  $R_S$  ultra-stable étalonnée tous les 6 mois par le LCM-LNE-CNAM au point triple de l'eau, dont la stabilité de sa valeur à un niveau inférieur à  $1 \times 10^{-6}$  est garantie en la plaçant dans un bain d'huile autorégulé à  $25 \text{ °C} \pm 0,1 \text{ °C}$  (marque Thermo Fisher Scientific). Le pont de mesure est doté d'un port GPIB permettant de mesurer et enregistrer le rapport  $R_T / R_S$  sur un ordinateur, via une carte d'acquisition GPIB-USB piloté par un programme d'acquisition écrit sous Labview.

Afin d'améliorer l'exactitude de la mesure de la température des parois de la cellule d'absorption à l'aide des sondes capsules, des supports spéciaux ont été conçus. Ces supports sont des parallélépipèdes de dimensions  $6 \times 1,5 \times 1,5 \text{ cm}^3$ , percés sur leur longueur afin d'y insérer un thermomètre capsule. De la graisse thermique Apiezon N, adaptée au vide, est disposée entre le thermomètre et son support pour garantir de bons échanges thermiques. Chaque support est fixé à la cellule d'absorption par deux vis soudées sur la paroi de cette dernière (Figure II-8). De la graisse thermique est également placée entre le support et la paroi pour optimiser les échanges thermiques.

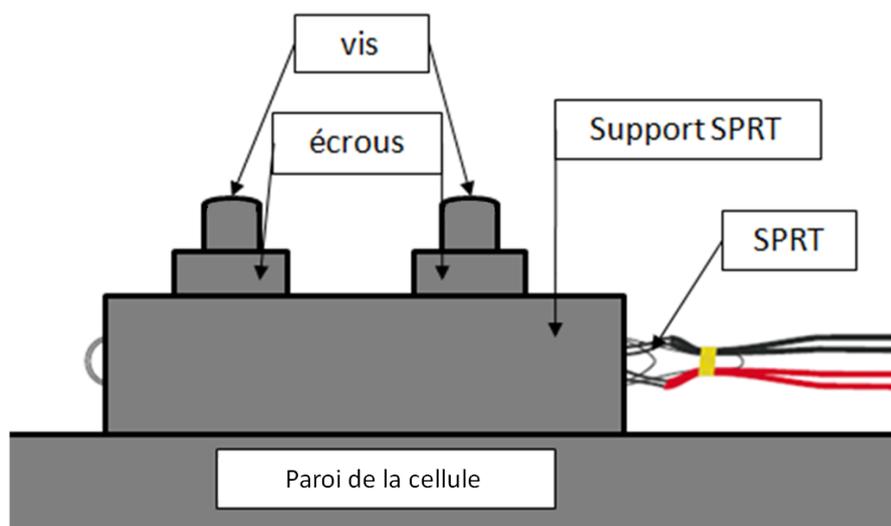


Figure II-8 : Illustration d'un support de SPRT placé sur une paroi de la cellule d'absorption.

Pour la mesure, les sondes capsules placées à l'intérieur du nouveau thermostat doivent être électriquement reliées au pont de mesure, situé à l'extérieur de la grande cuve. Le système utilisé est représenté sur la Figure II-9. Les 4 fils de connexion de chacun des thermomètres sont rallongés d'environ 2 m afin de pouvoir être étendus à l'intérieur d'un des deux tubes jusqu'aux fenêtres externes en ZnSe. Afin de ne pas gêner le passage du faisceau laser, les câbles longent le tube en

restant proches de sa paroi. En bout de tube, la continuité de la connexion électrique et l'étanchéité de la zone tampon sont garanties par des passages électriques étanches. Les 12 câbles (4 pour chacun des 3 thermomètres) sont acheminés vers un boîtier électrique où ils sont regroupés par sonde (A, B ou C). Il est ensuite possible de connecter au choix l'un des thermomètres au pont de mesure afin d'effectuer une mesure de résistance et donc de température.

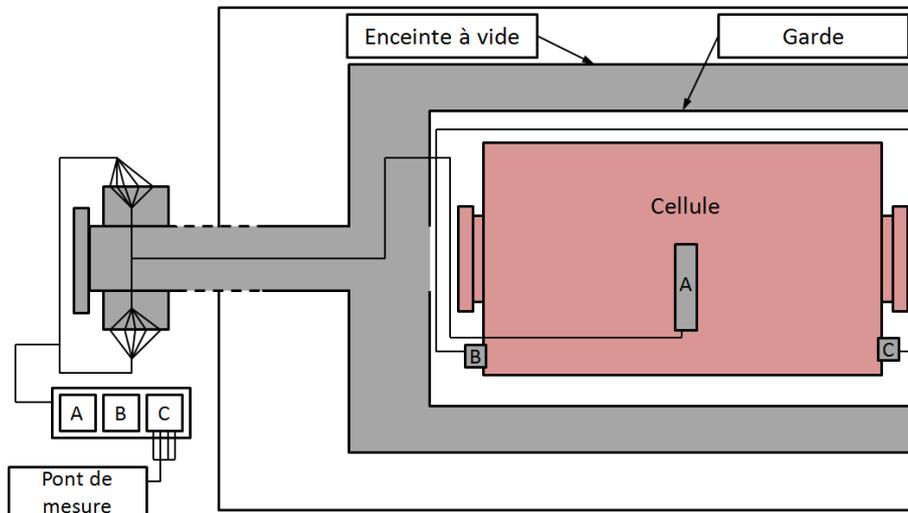


Figure II-9 : Connexions électriques des 3 thermomètres à résistance de platine (dénommés A, B et C) au pont de mesure. Vue du dessus du système cellule-garde-enceinte.

#### d) Correction de la mesure de température

Les techniques et instruments de mesures, ainsi que les conditions d'utilisation des thermomètres, peuvent affecter la valeur de résistance et par conséquent la valeur de la température mesurée à un niveau non négligeable. Ces effets systématiques existent aussi bien lors de l'étalonnage des thermomètres que lors de leur utilisation quotidienne. Ils doivent donc être mesurés et pris en compte dans le budget d'incertitude.

Tout d'abord, au niveau électrique, il est nécessaire de s'affranchir de la résistance des câbles de connexion. Pour cela les sondes à résistance de platines disposent de 4 fils de connexion, qui sont en fait 2 paires de fils identiques dont l'une permet l'alimentation en courant de la sonde et l'autre la mesure de la tension à ses bornes (Figure II-2). Ces 2 paires sont rallongées d'environ 1,5 m afin d'être connectées au pont de mesure ce qui permet d'effectuer la mesure de la résistance du thermomètre en s'affranchissant totalement de la résistance des fils conducteurs. D'autre part, le courant électrique alimentant la résistance du thermomètre est à l'origine d'un auto-échauffement. Cet auto-échauffement est proportionnel à la puissance dissipée par effet Joule et dépend des conditions externes de transfert thermique. Il peut être pris en compte en mesurant la résistance du thermomètre à deux niveaux de courant différents  $I$  et  $\sqrt{2}I$ . La résistance extrapolée à courant nulle  $R(I = 0)$  est alors donnée par :

$$R(I = 0) = 2R(I) - R(\sqrt{2}I) \quad \text{II-6}$$

Dans la pratique, lors de l'étalonnage de nos thermomètres mais aussi lorsqu'ils sont utilisés dans l'expérience, la valeur de leur résistance est extrapolée à courant nul à partir de mesures

effectuées avec des courants de 1 mA et  $\sqrt{2}$  mA. Lors de l'étalonnage au point triple de l'eau et du gallium, l'effet systématique sur la mesure de température est de  $0,67 \times 10^{-6}$  avec une incertitude de  $0,02 \times 10^{-6}$ . Lors de la mesure de  $k_B$ , les thermomètres sont placés dans des conditions différentes, à savoir sous vide et dans les supports décrits dans 2.b). L'effet systématique dû à l'autoéchauffement est alors de  $2,49 \times 10^{-6}$ , avec une incertitude de  $0,02 \times 10^{-6}$ .

Enfin, deux autres effets doivent être pris en compte dans le cas particulier de l'étalonnage des thermomètres au point triple de l'eau et au point de fusion du gallium. Tout d'abord, dans le cas du point triple de l'eau, une correction doit être apportée en fonction du rapport isotopique de l'eau utilisée pour effectuer l'étalonnage. En effet la composition isotopique de référence correspond à celle de la « Vienna Standard Mean Ocean Water » (V-SMOW). Cette composition officielle spécifie, en parties par million, le rapport du nombre de moles de l'isotope rare, divisé par celui de son isotope le plus répandu. L'eau utilisée pour l'étalonnage au point triple doit donc être la plus proche possible de la V-SMOW, et le cas échéant, une correction doit être appliquée. La composition isotopique du Gallium est très stable et uniforme car sa température d'évaporation est très élevée (le Gallium possède la plus grande plage de température entre son point de fusion et d'évaporation, respectivement  $29,7646^\circ\text{C}$  et  $2400^\circ\text{C}$ ). La correction isotopique lors de l'étalonnage au point de fusion du Gallium est donc négligeable. L'autre effet qui doit être pris en compte, lors de l'étalonnage au point triple de l'eau et au point de fusion du gallium, est la pression hydrostatique. En effet les thermomètres, lors de leur étalonnage, sont immergés dans des liquides qui, à cause de la pression hydrostatique, présente un gradient de température. Chaque point fixe est caractérisé par un coefficient unique de variation de température en fonction de la pression. Le Tableau II-1 détail le budget d'incertitude global sur la mesure de température.

		Incertitude de l'impact sur la mesure de température ( $\times 10^{-6}$ )
Etalonnage	Sonde (TPW)	0,2
	Sonde (Gallium)	0,3
	Résistance étalon	0,55
Mesure		0,1
<b>Budget d'incertitude global</b>		<b>0,66</b>

Tableau II-1 : Bilan des effets systématiques pouvant affecter la mesure de température.

Grâce à la chaîne de mesure mise en place, et en tenant compte des corrections décrites ci-dessus, nous sommes donc capables de mesurer la température des parois de la cellule d'absorption avec une incertitude au niveau de  $0,66 \times 10^{-6}$ . Nous disposons donc d'un instrument de mesure tout à fait adapté pour caractériser les performances du nouveau thermostat que nous avons mis en place.

#### 4. Caractérisation du nouveau thermostat

Nous rappelons que les 3 objectifs du nouveau thermostat sont la réduction des gradients thermiques, l'amélioration de l'exactitude de la mesure, ainsi que l'amélioration de la stabilité en température de la cellule. L'exactitude de la mesure a été améliorée par la mise en place de la chaîne de mesure décrite ci-dessus et en utilisant des supports de sondes placés directement sur les parois de la cellule d'absorption (voir Figure II-8). Afin de pouvoir caractériser les gradients thermiques, il

est nécessaire que la température de la cellule soit stable sur plusieurs heures. La première étape a donc été d'améliorer et caractériser la stabilité en température de la cellule.

**a) Caractérisation de la stabilité en température**

(1) Choix du pont thermique

Le rôle du pont thermique est de contrôler les échanges thermiques par conduction entre l'enceinte et la garde. Par un contrôle adéquat de ces échanges, il est possible d'augmenter la constante de temps de la cellule afin d'améliorer la stabilité temporelle en température de ses parois, et donc du gaz moléculaire. Le flux de chaleur par conduction entre la garde et l'enceinte est proportionnel à la surface de contact entre le pont thermique et l'enceinte, et entre le pont thermique et la garde. Cependant, la constante de temps de la cellule, qui dépend de l'ensemble des échanges de chaleurs par conduction et rayonnement entre la cellule, la garde et l'enceinte, dépend de manière non-triviale de la surface de contact. C'est pourquoi les deux configurations de ponts thermiques (voir Figure II-5) ont été testées de manières analogues, afin d'étudier l'influence de la surface de contact sur la constante de temps de la cellule.

Lorsque l'ensemble cellule-garde-enceinte est placé dans la grande cuve vide, sa température est celle de la salle d'expérience, soit 293 K. Ensuite, la cuve est remplie du mélange eau-glace à 273,15 K, ce qui provoque une chute brutale de la température, qui peut être considérée comme un échelon en température. L'évolution de la température de la cellule d'absorption peut alors être enregistrée à l'aide d'une sonde capsule afin d'en déduire la constante de temps de la réponse de la cellule. Les courbes typiques obtenues avec le pont de type I (975 mm<sup>2</sup>), et avec le pont de type II lorsqu'il est constitué de 4 tubes (124 mm<sup>2</sup>) sont représentées sur la Figure II-10.

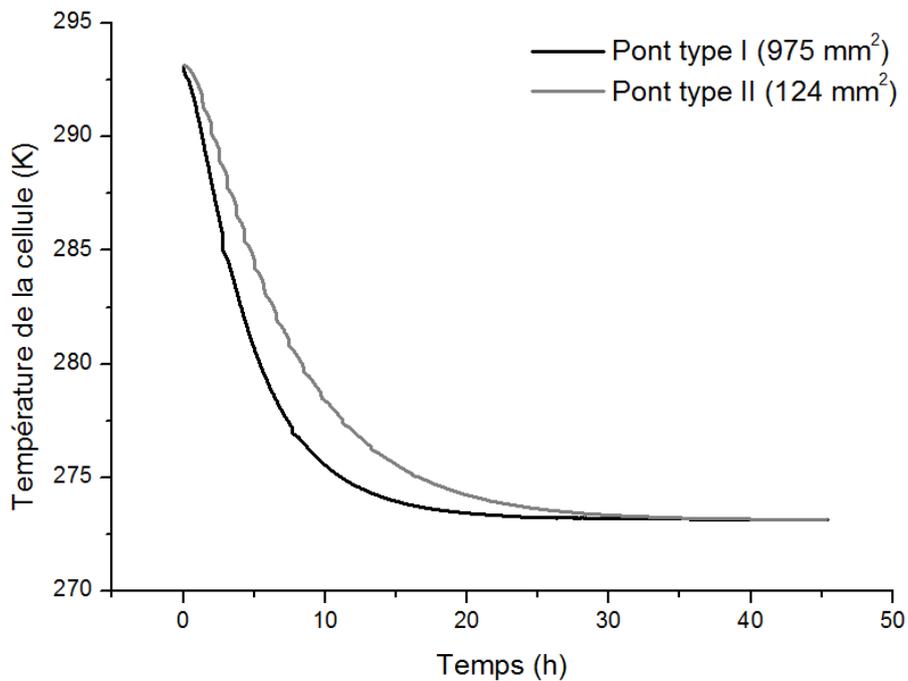


Figure II-10 : Température de la cellule enregistrée en fonction du temps, suite à un échelon en température appliqué sur l'enceinte à vide. Mesures effectuées pour deux surfaces de pont thermique différentes.

La réduction de la surface de contact du pont thermique réduit les échanges de chaleur par conduction entre la garde et l'enceinte et augmente le temps de réponse de la cellule. L'évolution temporelle de la température de la cellule,  $T(t)$ , peut être décrite en première approximation (en considérant que le temps de réponse de la garde est très inférieure à celui de la cellule) par une décroissance exponentielle :

$$T(t) = T_0 + A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{II-7}$$

Avec  $T_0 = T(t \rightarrow +\infty)$ ,  $A$  l'amplitude de décroissance et  $\tau$  la constante de temps.

Pour les 2 configurations représentées sur la Figure II-10, les constantes de temps ont été estimées (par régression non-linéaire) à 4h40 pour le pont type I et 7h15 pour le pont type II. Cela représente une augmentation d'un facteur environ 10 à 15 de la constante de temps de la cellule d'absorption par rapport à la configuration où elle est immergée dans le mélange eau-glace. Le choix précis de la constante de temps n'est pas critique dans le cas présent où un mélange eau-glace est utilisé. Le but est principalement d'augmenter le temps de réponse de la cellule afin d'améliorer sa stabilité en température. La configuration retenue pour l'ensemble des mesures décrites dans la suite de ce manuscrit est celle du pont thermique constitué de 4 tubes (constante de temps de 7h15). Par ailleurs, dans la perspective où le mélange eau-glace viendrait dans le futur à être remplacé par un liquide à la température contrôlée activement, ce type d'étude s'avèrerait être important pour déterminer finement les paramètres de contrôle du système actif (gain statique d'un PID par exemple).

### (2) Mesures de la stabilité en température de la cellule

Nous rappelons que dans l'ancienne configuration où la cellule était plongée directement dans le mélange eau-glace, la température des parois de la cellule mesurée avec une sonde longue tige présentait une dérive de  $1 \times 10^{-6}$  sur 3h (Figure II-11-a). Dans le nouveau thermostat, ces mesures ont été réitérées sur chacune des parois de la cellule, avec la nouvelle chaîne de mesure constituée d'une sonde capsule dans son support, et du pont thermique. Une dérive inférieure à  $1 \times 10^{-6}$  sur 24h a été observée (Figure II-11-b) ce qui représente une amélioration d'un facteur 8 de la stabilité en température de la cellule. Ces performances ont ensuite permis d'envisager des mesures sur plusieurs heures afin de caractériser les inhomogénéités de la température sur les dimensions de la cellule.

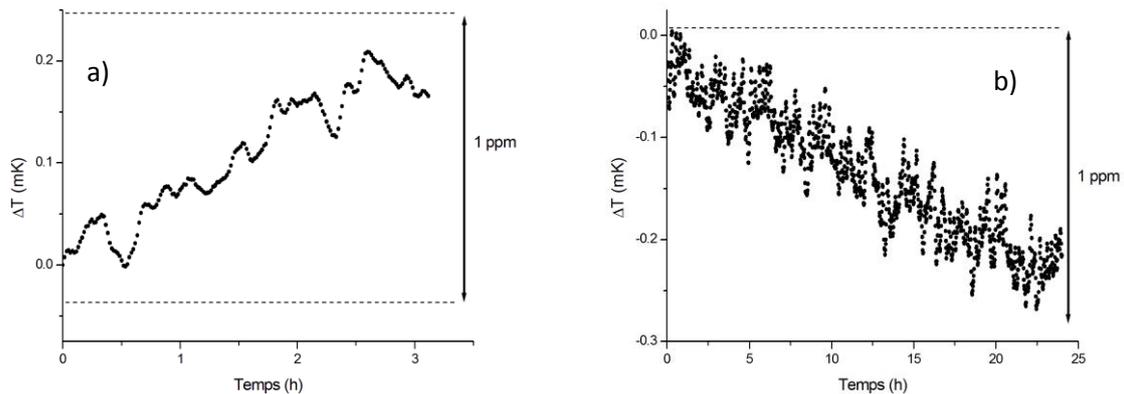


Figure II-11 : Stabilité en température de la cellule d'absorption a) directement immergée dans le mélange eau-glace et b) dans le nouveau thermostat.

Il est à noter que le bruit de mesure avec les sondes longue tige est environ 10 fois plus faible que celui avec les sondes capsules. Cette augmentation du bruit de mesure est attribuée aux soudures présentes le long de la liaison électrique entre les sondes capsules et le pont de mesure. Lors de l'utilisation des sondes capsules, ce bruit de mesure reste inférieur à  $0,02 \times 10^{-6}$  pour un temps d'intégration de 1 minute (temps typique d'acquisition d'un spectre).

### b) Caractérisation du gradient en température

Afin de mesurer les inhomogénéités en température sur les 6 parois de la cellule d'absorption, nous disposons du pont de mesure (qui permet de mesurer la résistance d'un seul thermomètre à la fois) ainsi que des 3 thermomètres capsules (dénommés A, B et C) avec leurs supports respectifs. Dans la pratique, les mesures se déroulent en plusieurs phases correspondant chacune à une répartition particulière des thermomètres capsules sur 3 des 6 faces de la cellule. Lors de chaque phase, les résistances des 3 thermomètres sont mesurées alternativement pendant environ 30 minutes et plusieurs cycles de mesure sont réalisés afin de corriger la dérive temporelle de la température pendant l'acquisition. Entre chaque phase, le système est remis à l'air, l'enceinte et la garde en cuivre ouvertes, et les thermomètres et leurs supports déplacés.

La Figure II-12 présente les valeurs de températures mesurées et corrigées de la dérive temporelle, dans le cas où la SPRT A est placée sur le couvercle de la cellule, la SPRT B est placée sur une face de la longueur de la cellule et la SPRT C est placée sur une face de la largeur de la cellule. D'autres mesures ont ensuite été menées en changeant la place des thermomètres capsules. Les résultats obtenus permettent de conclure que l'inhomogénéité en température est de  $1,6 \times 10^{-6}$  sur la hauteur,  $0,5 \times 10^{-6}$  sur la largeur, et  $1,6 \times 10^{-6}$  sur la longueur de la cellule, soit un gradient vertical de  $13 \mu\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$ , et horizontal de  $11 \mu\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

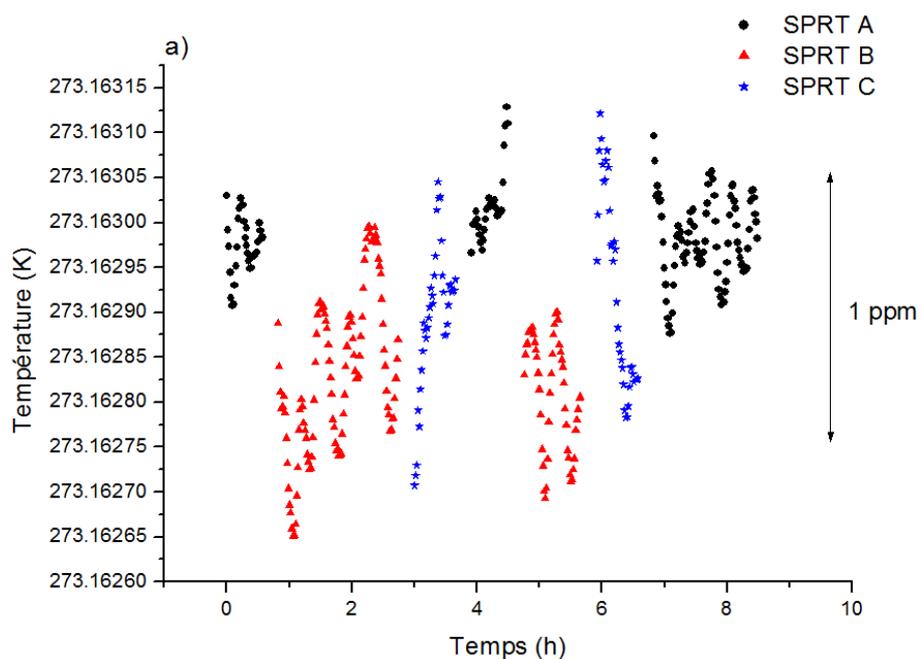


Figure II-12 : Températures mesurées sur 3 des 6 faces de la cellule d'absorption placée dans le nouveau thermostat, à l'aide de 3 sondes capsules (notées A, B et C), et en présence des filtres interférentiels.

Afin d'estimer la capacité des filtres interférentiels à limiter le réchauffement de la cellule d'absorption par le rayonnement infrarouge apporté par les tubes externes, les mesures ont été répétées en absence de ces filtres. Un exemple des valeurs de température mesurées et corrigées de la dérive temporelle est représenté sur la Figure II-13, pour une configuration spatiale des thermomètres capsules identique à celle de la Figure II-12. D'autres phases de mesure ont ensuite été menées en changeant la place des thermomètres capsules. Les résultats obtenus permettent de conclure que l'inhomogénéité en température sans filtres interférentiels est de  $3 \times 10^{-6}$  sur la hauteur,  $1 \times 10^{-6}$  sur la largeur, et  $5 \times 10^{-6}$  sur la longueur de la cellule, soit un gradient vertical de  $50 \mu\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$  et horizontal de  $30 \mu\text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

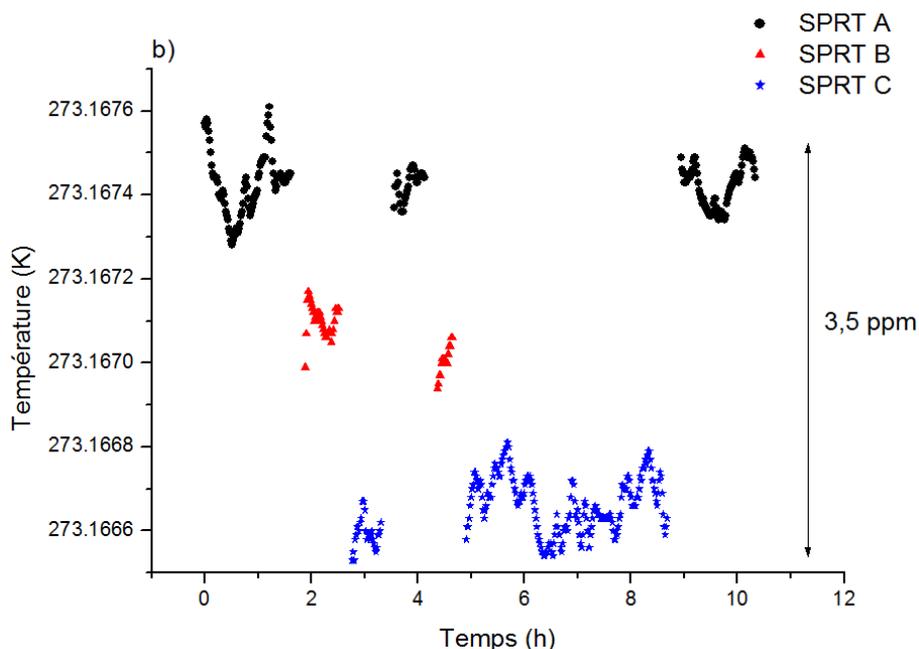


Figure II-13 : Températures mesurées sur 3 des 6 faces de la cellule d'absorption placée dans le nouveau thermostat, à l'aide de 3 sondes capsules (notées A, B et C), et en absence des filtres interférentiels

Le Tableau II-2 compare les gradients mesurés sur les dimensions de la cellule d'absorption avec l'ancien et le nouveau thermostat (avec et sans filtres interférentiels) :

	Ancien thermostat	Nouveau thermostat (sans filtres interférentiels)	Nouveau thermostat (avec filtres interférentiels)
Gradient vertical ( $\mu\text{K}/\text{cm}$ )	50	50	13
Gradient horizontal ( $\mu\text{K}/\text{cm}$ )	30	30	11

Tableau II-2 : Comparaison des gradients verticaux et horizontaux mesurés sur les dimensions de la cellule d'absorption, pour différentes configurations de thermostat.

Sans les filtres interférentiels, l'inhomogénéité globale sur les dimensions de la cellule d'absorption est comparable à celle observée dans l'ancienne configuration, dans laquelle la cellule d'absorption était directement immergée dans le mélange eau-glace. Ces résultats démontrent que, dans le nouveau thermostat, le flux de chaleur apporté de l'extérieur par les tubes externes (estimé à 3 mW dans 0) n'est pas assez naturellement dissipé par la cellule par rayonnement vers la garde thermique. L'utilisation des filtres interférentiels est donc nécessaire et permet de réduire le gradient vertical et horizontal respectivement d'un facteur 4 et 3 respectivement.

## 5. Conclusion

Les mesures de caractérisation décrites ci-dessus montrent que la mise en place du nouveau thermostat a permis d'améliorer le contrôle de la température de la cellule d'absorption : la stabilité en température a été améliorée d'un facteur 8 au niveau de  $1 \times 10^{-6}$  sur 24h, et les gradients réduits d'au moins un facteur 3. Par ailleurs, la mise en place d'une nouvelle chaîne de mesure, reliée à l'EIT-

90, et constituée de nouveaux thermomètres et de leurs supports, permet désormais de garantir une exactitude de mesure meilleure que  $1 \times 10^{-6}$ . Au vu de ces résultats, un budget d'incertitude sur la température du gaz moléculaire peut être réalisé (Tableau II-3). Lorsque le faisceau laser sonde le gaz moléculaire dans la configuration multipassage, il explore très peu la hauteur de la cellule, en revanche il explore la quasi-totalité de la largeur et de la longueur de la cellule (voir Figure I-7). Par conséquent l'inhomogénéité globale dans le plan traversé par le faisceau laser résulte de l'inhomogénéité sur la longueur et la largeur de la cellule, soit  $1,68 \times 10^{-6}$ . Cela représente une source d'incertitude sur la température de  $1,68/2 \times 10^{-6} = 0,84 \times 10^{-6}$ . Cette valeur, combinée aux autres sources d'incertitude, permet de conclure que la température du gaz moléculaire est désormais mesurée avec une incertitude de seulement  $1,07 \times 10^{-6}$ , soit  $292 \mu\text{K}$ .

Source d'incertitude	Valeurs ( $\times 10^{-6}$ )
Inhomogénéités	0,84
Dérive temporelle sur 1 minute	$7 \times 10^{-4}$
Exactitude de la mesure	0,66
Bruit de mesure	0,02
<b>Bilan d'incertitude</b>	<b>1,07</b>

**Tableau II-3 : Bilan d'incertitude globale sur la mesure de température du gaz moléculaire.**

Par la mise en place du nouveau thermostat et d'une nouvelle chaîne de mesure, l'incertitude sur  $k_B$  liée à l'incertitude sur la température du gaz moléculaire a donc été réduite à  $1,07 \times 10^{-6}$ , soit une amélioration d'un facteur 5.

## **B. Contrôle de la ligne de base**

Le contrôle de l'intensité laser qui sonde le gaz moléculaire est essentiel dans cette expérience car il conditionne notre capacité à enregistrer le profil d'absorption de façon fidèle. La stabilité de l'intensité du faisceau laser à l'entrée de la cellule d'absorption est évaluée en analysant les variations, en fonction du temps et de la fréquence (de la bande latérale  $\nu_{BL-}$ ), de l'intensité laser détectée en transmission de la cellule vide ; on parle alors de ligne de base. Le contrôle de cette ligne de base est présenté dans la suite de ce chapitre.

### **1. Limites de l'ancien montage optique**

Afin de maintenir constante l'intensité de la bande latérale  $\nu_{BL-}$  à l'entrée de la cellule d'absorption, le faisceau laser est scindé en deux voies : une voie sonde qui sert à la spectroscopie et une voie dite de référence (voir Figure I-8). Le signal optique détecté sur cette dernière est converti en signal électrique comparé en permanence à une référence de tension ultra-stable (au niveau de  $10^{-6}$ ) et asservi sur celle-ci. Lors de la précédente thèse, ce système d'asservissement en intensité a permis d'obtenir sur la voie référence une ligne de base constante au niveau du bruit de quantification de la détection synchrone (0,3 ‰ du signal détecté) sur une plage de balayage de 250 MHz (correspondant à un temps d'acquisition de 40 s). Sur la voie sonde, en absence de balayage en

fréquence, des fluctuations d'amplitude de la bande latérale de l'ordre de 1 ‰ sur 40 s et plus de 3 ‰ sur plusieurs heures ont été observées. Il a par la suite été montré que cette instabilité temporelle était dominée par les dilatations thermiques de la table optique qui supportait l'ancien thermostat. Ce dernier était en effet placé sur une table optique métallique fixée à la table optique principale en marbre. Par ailleurs, la mise en place de différents systèmes d'isolation optique, notamment de systèmes anti-retour (constitués de polariseurs et lames quart d'onde), a permis d'obtenir, lorsque la bande latérale est balayée en fréquence, un contrôle sur la voie sonde autour de 3 ‰ sur 250 MHz (limité par des franges d'interférences résiduelles). Ces résultats ont mis en évidence que la reproductibilité du contrôle de la ligne de base était limitée par l'évolution temporelle lente due à des effets thermiques. Par ailleurs, l'optimisation du contrôle en intensité sur la voie sonde dans la configuration décrite ci-dessus nécessitait quotidiennement plusieurs heures d'alignement optique, ce qui limitait directement le temps d'acquisition disponible et donc la limite statistique de la mesure spectroscopique.

## 2. Réduction des fluctuations temporelles : nouveau montage optique

Afin de réduire le temps d'optimisation quotidien de la ligne de base, un premier travail a consisté à réduire les fluctuations temporelles dues aux effets thermiques. Pour cela, lors de sa mise en place, le nouveau thermostat (décrit dans A.3) a été déplacé sur la table optique principale. L'ensemble de l'optique déplacé a donc été remis en place selon un nouveau schéma. De plus, un diaphragme de diamètre fixe (120  $\mu\text{m}$ ) a été placé au rayon de ceinture de l'unique télescope de la voie référence pour réaliser un filtrage en fréquences spatiales. Le niveau du contrôle de la ligne de base sur la voie référence n'a pas été affectée par ces modifications (signal constant à 0,3 ‰ en relatif, représenté sur la Figure II-14-a). En revanche, les fluctuations de la ligne de base sur la voie sonde présentent une structure de franges d'interférences d'amplitude 10 ‰ et d'intervalle spectral libre 50 MHz, dont l'amplitude et la phase sont stables dans le temps. Ceci est visible sur la Figure II-14-b où la moyenne de 40 balayages (ce qui correspond à 30 minutes d'enregistrement consécutifs) a également été tracée.

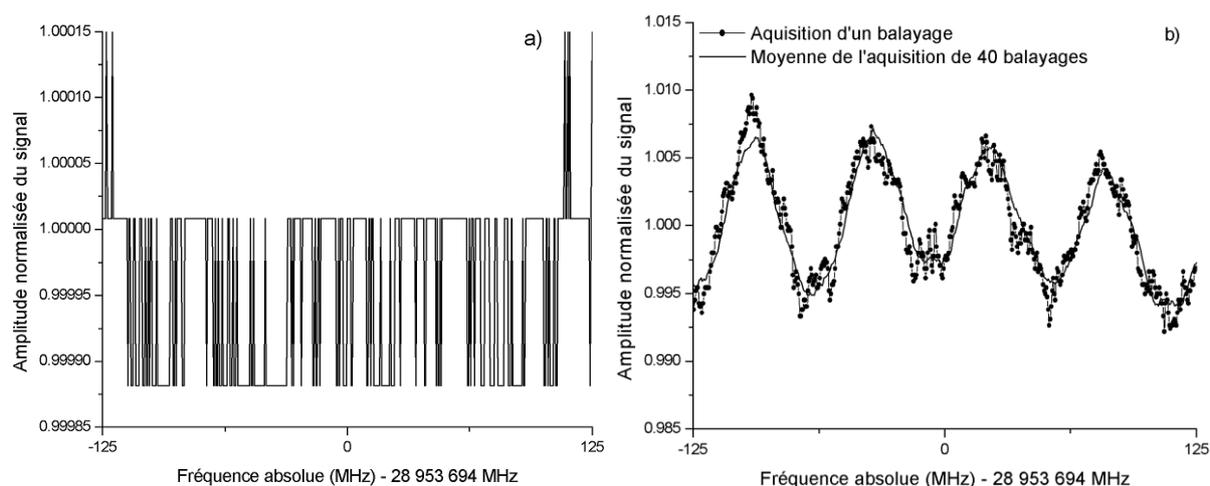


Figure II-14 : Ligne de base de la voie : a) Référence et b) Sonde, enregistrée sur 250 MHz (après mise en place du nouveau montage optique et l'en absence de système d'isolation optique).

Par la suite, différents tests ont montré que ces franges d'interférences semblent principalement dues à des réflexions entre le miroir de sortie de la CFP de filtrage et chacun des photodétecteurs. Un second diaphragme a donc été installé en sortie de la cavité de filtrage, sa position centrée sur le faisceau laser et son diamètre réduit de manière à diviser par 2 l'intensité reçue sur le photodétecteur de la voie sonde. Par ce système, un contrôle de la ligne de base de la voie sonde à un niveau de 3 ‰ sur 250 MHz a été obtenu, sans aucun autre système d'isolation optique (Figure II-15) et sans que le contrôle sur la voie référence ne soit dégradé.

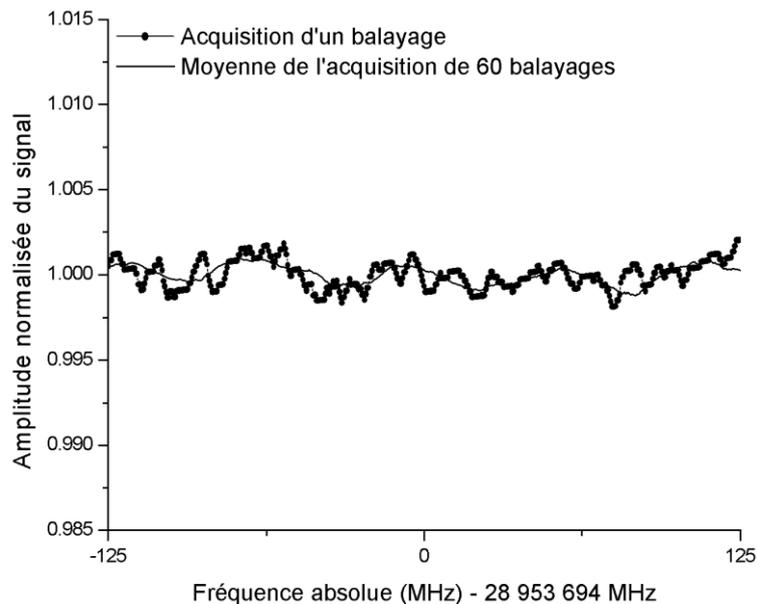


Figure II-15 : Ligne de base de la voie sonde enregistrée sur 250 MHz après ajout d'un diaphragme en sortie de la cavité Fabry-Pérot de filtrage.

L'amplitude et la phase du signal sont très stables dans le temps et les fluctuations restent à un niveau de 3 ‰ sur 24 h. La moyenne de 60 balayages représentée sur la Figure II-15 montre que des fluctuations résiduelles encore dominées par des interférences optiques d'intervalle spectral libre 50 MHz.

En conclusion, grâce à la mise en place d'un nouveau montage optique, le contrôle de la ligne de base (à un niveau comparable à celui obtenu dans l'ancienne configuration) n'est désormais plus limité par les fluctuations temporelles dues aux effets thermiques. Au quotidien, le temps d'optimisation de la ligne de base a été réduit à une vingtaine de minute, comparé à plusieurs heures auparavant. Ce gain de temps permettra d'augmenter le temps total pour l'acquisition quotidienne des spectres ce qui participera à la réduction de l'incertitude statistique sur la mesure finale de  $k_B$ . De plus, l'optimisation de la ligne de base est désormais très reproductible ce qui permet de conserver quotidiennement, en entrée de la cellule d'absorption, une intensité du faisceau laser optimale. Le rapport signal sur bruit moyen pour l'acquisition d'un grand nombre de spectres est ainsi amélioré ce qui participera également à la réduction de l'incertitude statistique. Par ailleurs, la reproductibilité du niveau d'intensité de la ligne de base facilitera l'étude des effets systématiques sensibles à l'intensité laser (saturation et non-linéarité en amplitude de la chaîne de détection).

### C. Augmentation de la plage de balayage

Au terme du travail de thèse de K. Djerroud, la plage en fréquence d'enregistrement des spectres d'absorption linéaire était limitée à 200-300 MHz. Les spectres expérimentaux typiquement obtenus sur 250 MHz pour des pressions d'ammoniac variant de 0,1 à 2,5 Pa sont représentés sur la Figure II-16.

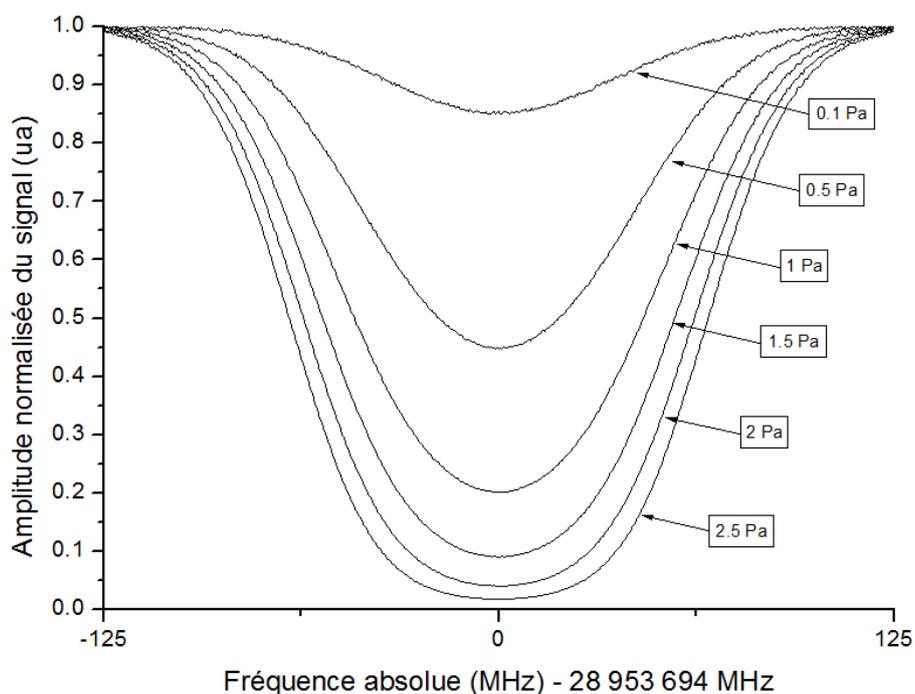


Figure II-16 : Spectres d'absorption linéaire de la raie saQ(6,3) enregistrés sur 250 MHz, pour des pressions de 0,1 Pa à 2,5 Pa.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons souhaité accroître cette plage de balayage au-delà de 250 MHz, et cela pour plusieurs raisons. Tout d'abord, cela permettra une meilleure détermination par la procédure d'ajustement des paramètres associés à la ligne de base (pente et offset). Pour cela, l'augmentation de la plage de balayage doit être réalisée tout en conservant le contrôle de la ligne de base au niveau décrit ci-dessus. Ensuite, l'augmentation de la plage d'enregistrement permettra d'enregistrer plus largement les ailes de raie qui s'étendent sur plus de 250 MHz (notamment pour des pressions supérieures à 1 Pa, voir Figure II-16). Ces ailes sont dominées par la contribution lorentzienne due à l'élargissement par collision de la forme de raie (voir chapitre III). L'augmentation de la plage de balayage améliorera donc la détermination du coefficient d'élargissement collisionnel  $\gamma$  lors de l'ajustement non-linéaire des spectres. Enfin, une plage d'enregistrement plus grande permettra d'enregistrer l'intégralité de la raie d'absorption pour des pressions supérieures à 1 Pa. L'évaluation de certains effets systématiques sur la mesure de  $k_B$  sera alors améliorée, comme la dépendance en pression de  $\gamma$  ou encore la non-linéarité en amplitude de la chaîne de détection.

## 1. Limites de l'ancienne CFP de filtrage

### a) Plage de balayage

Le filtrage en fréquence (réjection de la porteuse  $\nu_L$  et de la bande latérale  $\nu_{BL+}$ ) du faisceau laser envoyé dans la cellule d'absorption est assuré en asservissant la fréquence de résonance du mode fondamental d'une CFP sur la bande latérale inférieure  $\nu_{BL-}$  balayée en fréquence pour la spectroscopie. La cavité Fabry-Pérot de filtrage utilisée jusqu'à présent est constituée de deux miroirs plan-plan et plan-concave (de rayon de courbure 100,4 m) distants de  $L=15$  cm et ayant chacun un coefficient de réflexion de 98% (Figure II-17). Ceci correspond à un intervalle spectral libre (ISL) de  $\frac{c}{2L} = 1$  GHz, une finesse de 155 et un intervalle transverse (IT) séparant deux modes transverses de 12 MHz. La largeur du pic de transmission de la CFP est mesurée à 6 MHz.

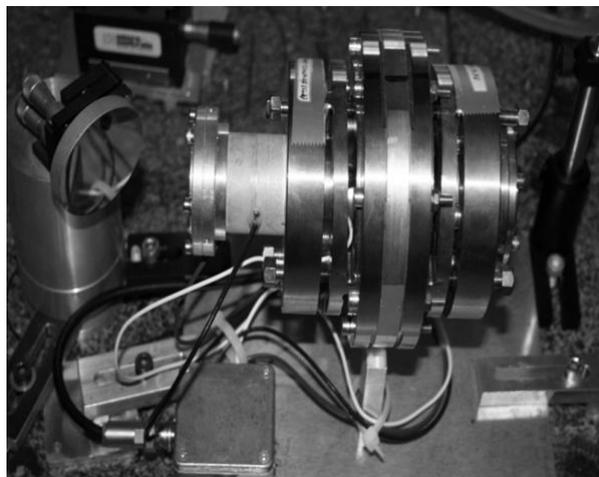


Figure II-17 : Ancienne cavité Fabry-Pérot de filtrage.

Dans cette configuration, l'ISL de la cavité limite la plage de balayage. En effet, lorsque  $\nu_{BL-}$  est balayée en fréquence sur une plage  $\Delta\nu$ , la fréquence  $\nu_L$  reste inchangée, en revanche  $\nu_{BL+}$  est balayée sur une plage  $\Delta\nu$  dans le sens opposé.  $\nu_L$  et  $\nu_{BL+}$  se déplacent donc respectivement de  $\Delta\nu$  et  $2\Delta\nu$  par rapport aux modes de la CFP. Or, au cours du balayage,  $\nu_L$  et  $\nu_{BL+}$  doivent être maintenues hors des fréquences de résonance du mode fondamental de la CFP pour en assurer une réjection efficace. La plage de balayage maximale est ainsi limitée à l'ISL/2 par le balayage de la bande latérale supérieure, soit 500 MHz. Cependant en pratique, les positions relatives des fréquences de la porteuse et des bandes latérales, qui dépendent notamment des paramètres d'asservissement du laser CO<sub>2</sub>, limitent la plage de balayage avec une réjection efficace à 200-300 MHz.

### b) Origine des franges d'interférences

Avant d'accroître la plage de balayage au-delà de 250 MHz, l'amélioration de la stabilité temporelle de la ligne de base sur la voie sonde a été mise à profit pour étudier l'origine des franges d'interférences sur cette voie en absence de diaphragme à la sortie de la CFP (voir Figure II-14-b ci-dessus). Ces franges d'interférence ont un intervalle spectral libre (ISL) fixe de 50 MHz, qui pourraient correspondre à des interférences entre des éléments distants de  $\frac{c}{2 \text{ ISL}} = 3$  m, avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide. Différents tests menés sur le montage optique n'ont cependant pas permis de

réduire l'amplitude des franges. Nous nous sommes alors intéressés à l'influence de possibles résidus de porteuse laser ( $\nu_L$ ) ou bande latérale supérieure ( $\nu_{BL+}$ ) en sortie de CFP de filtrage qui pourraient interférer avec la bande latérale utile ( $\nu_{BL-}$ ) et être à l'origine des franges observées au niveau du détecteur.

Sur la Figure II-18 sont représentées les positions relatives de la fréquence centrale  $\nu_{NH_3}$  de la raie saQ(6,3) de  $NH_3$  et de la fréquence centrale  $\nu_{OsO_4}$  de la raie  $R(23)A_1^1(-)$  de  $OsO_4$  utilisée pour asservir en fréquence le laser  $CO_2$  (de fréquence  $\nu_L$ ). Les écarts en fréquence notés  $\Omega_{MW}/2\pi$  ( $\sim 13GHz$ ) et  $\Omega_{RF}/2\pi$  ( $\sim 25MHz$ ) sont les fréquences des synthétiseurs qui pilotent respectivement le MEO micro-onde et radiofréquence afin de générer les bandes latérales  $\nu_{BL(-)}^{MW}$  et  $\nu_{BL(+)}^{RF}$  respectivement pour l'enregistrement de l'absorption linéaire de la raie saQ(6,3) et l'asservissement en fréquence du laser  $CO_2$ . On peut remarquer qu'il est possible de déplacer la fréquence  $\nu_L$  de la porteuse sans déplacer celle des bandes latérales utiles  $\nu_{BL(-)}^{MW}$  et  $\nu_{BL(+)}^{RF}$ . Pour cela, si  $\Omega_{MW}/2\pi$  est augmenté de la quantité  $\Delta\nu_0$ , il suffit de réduire  $\Omega_{RF}/2\pi$  de la même valeur, afin de maintenir constante la différence de fréquence  $\nu_{OsO_4} - \nu_{NH_3} = \nu_{BL(+)}^{RF} - \nu_{BL(-)}^{MW} = (\Omega_{MW} + \Omega_{RF})/2\pi$ . Par cette technique, il est donc possible d'enregistrer la ligne de base de la voie sonde sur la même plage de fréquence absolue, mais pour des positions relatives en fréquence différentes de la porteuse laser  $\nu_L$  et de la bande latérale supérieure  $\nu_{BL(+)}^{MW}$ , respectivement décalés de  $\Delta\nu_0$  et  $2\Delta\nu_0$ .

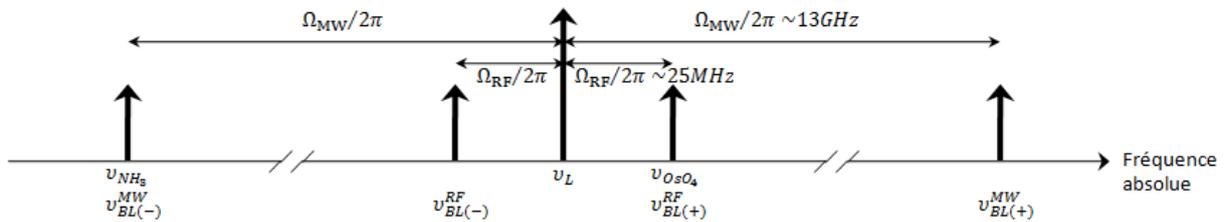


Figure II-18 : Position en fréquence des bandes latérales (BL) micro-ondes (MW) et radiofréquences (RF) issues des MEO, des raies d'absorption saQ(6,3) de  $NH_3$  et  $R(23)A_1^1(-)$  de  $OsO_4$ , et de la porteuse du laser  $CO_2$ .

Afin d'étudier l'origine des franges d'interférences observées, la ligne de base de la voie sonde a été enregistrée sur une plage de 250 MHz dans les conditions standards ( $\Delta\nu_0 = 0$  MHz), puis pour des décalages en fréquence  $\Delta\nu_0 = +12,5$  MHz et  $+20$  MHz. Les fluctuations observées, moyennées sur 30 balayages, sont représentées sur la Figure II-19.

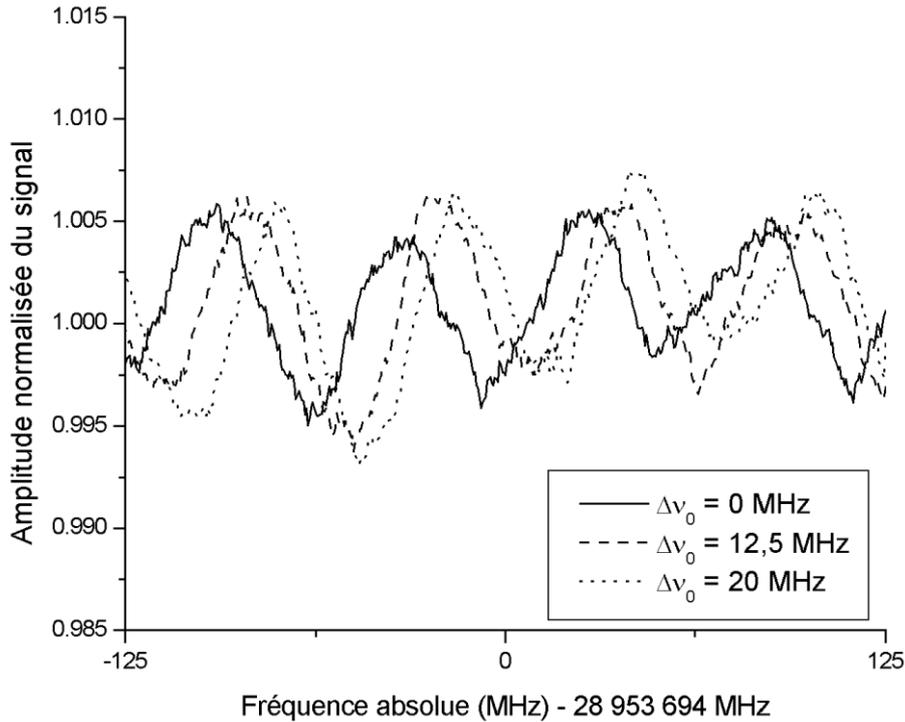


Figure II-19 : Ligne de base de la voie sonde (moyenne de 30 acquisitions) enregistrée sur 250 MHz, pour différents décalages  $\Delta v_0$  des fréquences  $\Omega_{MW}/2\pi$  et  $\Omega_{RF}/2\pi$  pilotant les MEO.

Pour chaque fréquence de décalage  $\Delta v_0$ , la phase des franges d'interférence est modifiée. Le déphasage est estimé à  $18,5 \pm 2$  MHz lorsque  $\Delta v_0 = 20$  MHz et  $13 \pm 2$  MHz lorsque  $\Delta v_0 = 12,5$  MHz. Ces résultats permettent donc d'expliquer les fluctuations observées sur la ligne de base par l'interférence de la bande latérale utile pour la spectroscopie avec un résidu de la porteuse laser. Pour accroître la plage de balayage au-delà de 250 MHz sans dégrader le contrôle de la ligne de base, il sera donc nécessaire de conserver une réjection efficace de la porteuse laser et de la bande latérale supérieure.

## 2. Configuration de la nouvelle CFP de filtrage

Afin d'augmenter la plage de balayage, une nouvelle cavité Fabry-Pérot avec un intervalle spectral libre supérieur à 1 GHz a été mise en place. Pour cela, la première méthode envisagée a été d'utiliser l'ancienne CFP et de réduire la distance entre ses 2 miroirs. Pour cela, le miroir plan-plan de la cavité a été monté sur une platine de translation horizontale (Figure II-20) et la distance entre les deux miroirs a été réduite à 15 mm, correspondant à un ISL de 10 GHz. Il a rapidement été mis en évidence que cette configuration n'était pas adaptée, à cause de la présence de modes transverses de la CFP quasiment dégénérés avec le mode fondamental. La différence d'intensité entre les voies sondes et références était alors dépendante du point de fonctionnement de l'asservissement sur le flanc du pic de transmission de la CFP. Dans cette configuration, la réjection de la porteuse laser et de la bande latérale supérieure est par ailleurs moins efficace, ce qui favorise l'augmentation de l'amplitude des franges d'interférences observées sur la voie sonde.



Figure II-20 : Nouvelle cavité Fabry-Pérot de filtrage.

Afin d'augmenter l'ISL de la cavité tout en levant la dégénérescence des modes transverses avec le mode fondamental, une nouvelle configuration de la CFP montée sur une platine de translation horizontale a été définie, en respectant les critères suivants. Tout d'abord, la distance entre les deux miroirs doit être réduite de manière à augmenter l'ISL, tout en prenant garde à ce que  $\nu_L$  et  $\nu_{BL+}$  soient maintenus éloignés des fréquences de résonnances du mode fondamental de la CFP. Ensuite, pour maintenir les performances de l'asservissement en intensité sur le flanc du mode fondamental, le coefficient de réflexion des miroirs doit être choisi afin d'augmenter la finesse de la cavité tout en conservant inchangée la largeur du mode fondamental (6 MHz). Enfin, le rayon de courbure des miroirs doit permettre de choisir l'intervalle transverse assurant une levée de toute dégénérescence des modes transverses avec le mode fondamental (de façon à ne pas dégrader le filtrage de la porteuse et de la bande latérale supérieure). L'ensemble de ces critères a été respecté en utilisant deux miroirs plan-plan et plan-concave (de rayon de courbure 10 m), distant de  $L=3$  cm et ayant chacun un coefficient de réflexion de 99,7 %. Ceci correspond à un intervalle spectral libre de 5 GHz, une finesse de 1000, et un intervalle transverse de 88 MHz. La largeur du mode de transmission de la CFP a été mesurée à 5 MHz. La Figure II-21 compare la structure des modes de l'ancienne et de la nouvelle cavité Fabry-Pérot de filtrage.

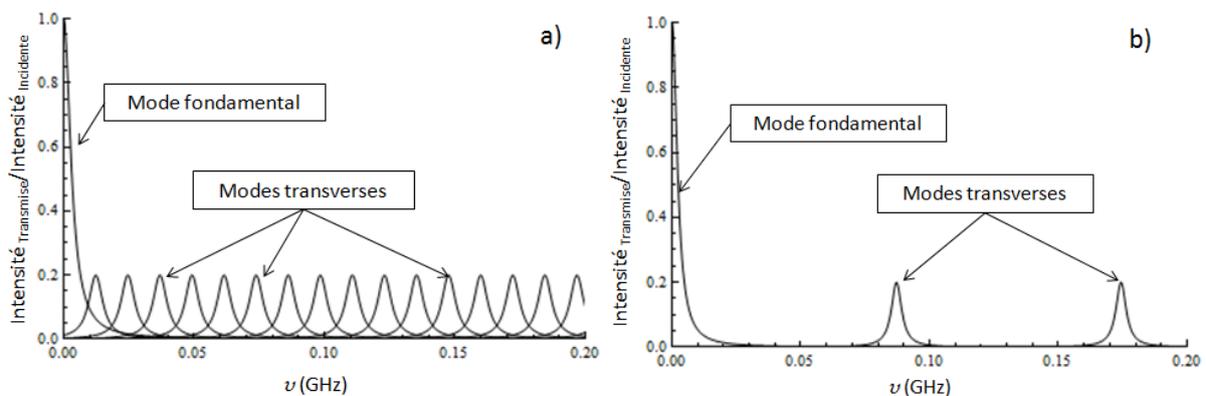


Figure II-21 : Comparaison de la structure des modes de a) l'ancienne cavité Fabry-Pérot de 15 cm (ISL=1 GHz) et b) nouvelle cavité Fabry-Pérot de 3 cm (ISL=5 GHz).

### 3. Mise en place et test de la nouvelle CFP

#### a) Augmentation de la plage de balayage

Après avoir été mise en place et alignée, la nouvelle CFP a été caractérisée. Grâce à l'augmentation d'un facteur 7 de l'intervalle transverse et la conservation de la largeur du pic de transmission, les performances du système d'asservissement ont été conservées sans qu'aucune modification ne lui soit apportée. De plus, en augmentant l'ISL d'un facteur 5, la porteuse du laser et la bande latérale supérieure ont pu être maintenues hors de résonance tout en augmentant la plage d'enregistrement d'un facteur 3, passant de 250 à 700 MHz. Cette nouvelle limite est déterminée par la réponse fréquentielle de l'EOM qui présente, sur une plage supérieure à 700 MHz, des variations de plus de 30%. Au-delà de cette limite, l'asservissement doit être réalisé à un niveau d'intensité très bas qui dégrade alors fortement le rapport signal à bruit. Sur la Figure II-22 sont tracés des spectres d'absorption expérimentaux enregistrés sur 500 MHz. Désormais les ailes de raies sont totalement enregistrées même pour des pressions supérieures à 1 Pa.

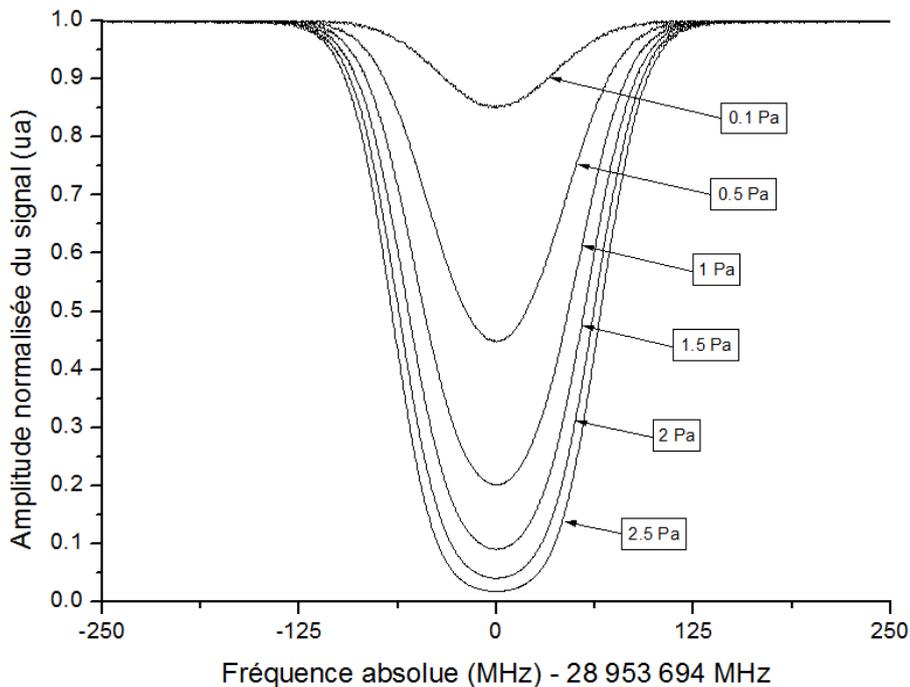


Figure II-22 : Spectres d'absorption linéaire de la raie saQ(6,3) enregistrés sur 500 MHz, pour des pressions allant de 0,1 Pa à 2,5 Pa.

#### b) Contrôle de la ligne de base

Suite à l'augmentation de la plage de balayage, il a été vérifié que le contrôle de la ligne de base n'est pas été dégradé par la configuration choisie pour la nouvelle CFP. Figure II-23 montre que, sur une plage d'enregistrement de 500 MHz, le signal reste constant au niveau de 0,3 pour mil sur la voie de référence (Figure II-23-a), et 3 pour mil sur la voie sonde (Figure II-23-b). Sur cette dernière, l'amplitude et la phase du signal restent par ailleurs stables dans le temps. Nous pouvons donc en conclure que la mise en place de cette nouvelle CFP de filtrage a permis d'augmenter la plage de balayage sans affecter le contrôle de la ligne de base.

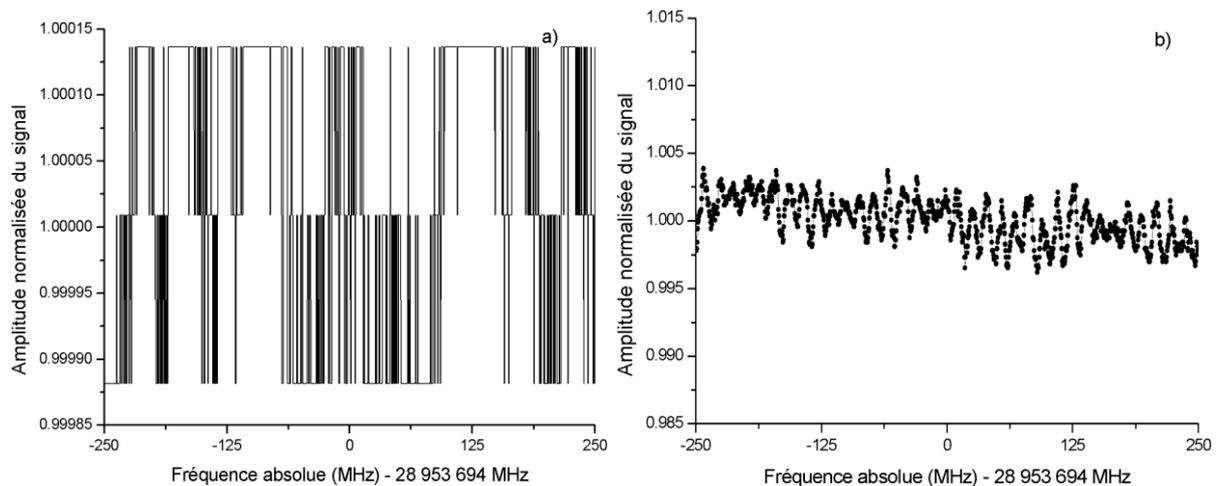


Figure II-23 : Ligne de base de la voie : a) Référence et b) Sonde, enregistrée sur 500 MHz après mis en place de la nouvelle CFP de filtrage.

#### D. Automatisation de l'expérience

L'automatisation de l'expérience a été mise en œuvre afin d'augmenter le temps quotidien d'acquisition et réduire ainsi l'incertitude statistique de mesure. Cela est devenu d'autant plus important à développer que la plage d'enregistrement, et donc le temps d'acquisition des spectres, a été multiplié par 3 (voir ci-dessus II.B).

Le premier point ayant favorisé l'automatisation de l'expérience a été la réduction du temps nécessaire à l'obtention d'un contrôle optimal de la ligne de base. Par la suite, les photodétecteurs de la voie référence et sonde ont été remplacés. Ceux utilisés jusque là étaient des photodétecteurs HgCdTe de marque Fermionics. Refroidis à l'azote liquide lors de leur fonctionnement, ils présentaient une autonomie d'environ 3 h. A leur place sont désormais utilisés des photodétecteurs HgCdTe de marque Teledyne Judson Technologies, d'une autonomie de 24h. Par ailleurs, en sortie du laser CO<sub>2</sub> a été mis en place un coupe faisceau. Ce dernier, disposant d'un boîtier de contrôle, peut être contrôlé à distance par ordinateur. Le programme d'acquisition des spectres a été modifié de sorte à couper le faisceau laser et à arrêter l'acquisition dès qu'un dysfonctionnement d'une des boucles d'asservissement est détectée sur le signal d'absorption. Grâce à ce système, l'expérience peut maintenant fonctionner jour et nuit en continu. De plus, le programme d'acquisition des spectres, qui enregistrait simultanément le signal de la voie sonde et référence, a été modifié afin de n'enregistrer plus que la voie sonde. Le temps d'acquisition a été ainsi réduit de 42 à 32 s lors de l'acquisition d'un spectre sur 250 MHz.

Ces améliorations, ajoutées à la grande stabilité en température atteinte par la mise en place du nouveau thermostat, ont permis de gagner plus d'un facteur 3 sur le temps d'acquisition quotidien pour atteindre près de 20 h par jour. L'amélioration attendue sur l'incertitude statistique quotidienne est donc d'un facteur  $\sqrt{3}$ .

## E. Conclusion

Les différentes parties du dispositif expérimental modifiées et améliorées au cours de ce travail sont indiquées sur la Figure II-24, et peuvent être comparées à la Figure I-8 de la partie I.B.4.c)(5).

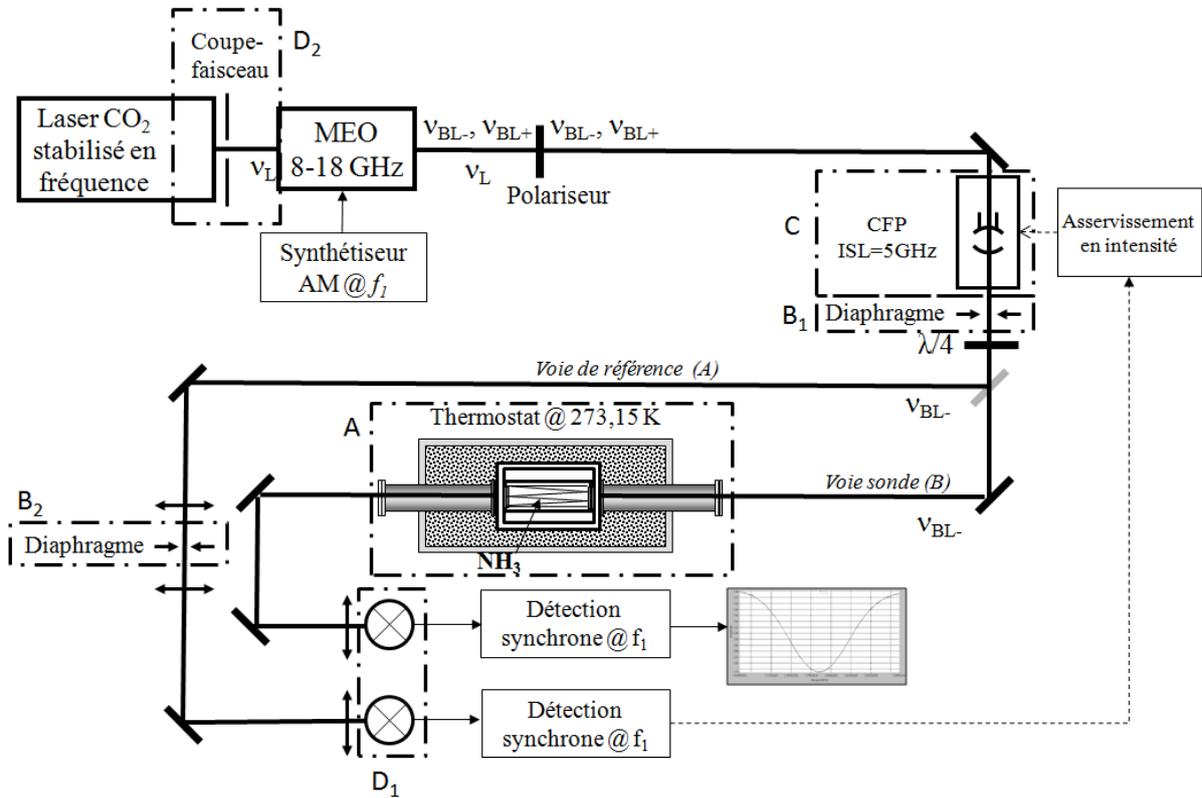


Figure II-24 : Améliorations apportées au dispositif expérimental.

Auparavant limité à un niveau de  $5 \times 10^{-6}$  par l'inhomogénéité du mélange eau-glace entourant la cellule, le contrôle de la température de la cellule d'absorption a été amélioré par la mise en place d'un nouveau thermostat (élément A de la Figure II-24). Ce dernier a entraîné la modification de la chaîne de mesure et l'utilisation de thermomètres capsules standards à résistance de platine. Désormais, à chaque spectre d'absorption enregistré peut être assignée une température avec une incertitude de  $1,07 \times 10^{-6}$ , dominée par le gradient résiduel sur la longueur de la cellule d'absorption, soit une amélioration d'un facteur 5.

Une nouvelle cavité Fabry-Pérot de filtrage d'intervalle spectral libre 5 GHz a été mise en place (élément C de la Figure II-24). Les propriétés des miroirs ont été choisies afin de maintenir les performances du système d'asservissement en intensité. Ceci permet désormais d'enregistrer des spectres sur une plage allant jusqu'à 700 MHz (trois fois plus grande qu'auparavant). Grâce à cette amélioration, des spectres à haute pression (1 et au-delà), dont les ailes de raies s'étendent sur plusieurs centaines de MHz, peuvent être enregistrés tout en conservant une bonne détermination de la ligne de base.

## Développements expérimentaux

Le contrôle de la ligne de base a été amélioré par un nouveau filtrage optique constitué de 2 diaphragmes (élément B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> de la Figure II-24). Désormais la ligne de base de la voie référence est contrôlée à 0,3 ‰ et celle de la voie sonde à 3 ‰ (sur une plage en fréquence de 500 MHz), et ces performances restent très stables au cours du temps et très reproductibles, ce qui facilitera par la suite l'étude de certains effets systématiques.

Enfin, le travail mené pour l'automatisation de l'expérience a conduit à la mise en place de nouveaux détecteurs (élément D<sub>1</sub> de la Figure II-24) ainsi que d'un coupe faisceau en sortie du laser CO<sub>2</sub> (élément D<sub>2</sub> de la Figure II-24), piloté par le programme d'acquisition. Le temps d'acquisition quotidien a été augmenté d'un facteur 3, réduisant potentiellement l'incertitude statistique sur la mesure de  $k_B$  d'un facteur  $\sqrt{3}$  pour un jour de mesure.



### **III. Modélisation de la forme de raie**



## A. Introduction

Comme décrit dans la partie I.B.4.c), la méthode que nous avons développée pour la mesure de la constante de Boltzmann est basée sur la spectroscopie d'absorption linéaire d'un gaz d'ammoniac à l'équilibre thermodynamique. Le principe est d'extraire, du profil de raie enregistré, la contribution à l'effet Doppler (caractérisé par sa demi-largeur à  $1/e \Delta\nu_D$ ) directement reliée à l'énergie  $k_B T$ . L'exactitude avec laquelle la constante de Boltzmann est mesurée par cette méthode dépendra donc directement de notre aptitude à modéliser l'ensemble des effets qui contribuent au profil de raie enregistré. Outre les sources de déformations « instrumentales » (taille du faisceau laser, puissance laser, modulation, non-linéarité de la chaîne de détection,...) et « spectroscopiques » (structure hyperfine, paramètre de saturation,...) qui peuvent être mesurées et dont les effets sur la mesure de  $k_B$  peuvent être corrigés à posteriori, un des challenges de cette expérience est la modélisation de la forme de raie d'absorption afin d'atteindre une détermination de  $k_B$  au niveau de  $10^{-6}$ .

La modélisation des formes de raie d'absorption ou d'émission d'atomes ou de molécules en phase gazeuse nécessite une description rigoureuse des processus de collision dans le gaz considéré. Les premières études théoriques dans ce domaine ont été menées par Anderson [53] et ont permis de développer un cadre théorique permettant la construction de modèles pratiques pour des transitions isolées. Dès lors, de nombreuses avancées ont été réalisées, permettant ainsi d'étendre les modèles aux raies partiellement résolues ou couplées par collisions. Afin de mieux cerner les effets susceptibles d'intervenir dans la détermination de la constante de Boltzmann à partir de la mesure de la largeur Doppler, une théorie détaillée de la forme de raie d'absorption linéaire des gaz à basse pression a récemment été développée au sein de notre équipe [54]. Différentes hypothèses peuvent être faites pour modéliser les collisions intermoléculaires. Lors des deux thèses précédentes, des profils de raie simples (profils Doppler et de Voigt) ont dans un premier temps été utilisés. Ce choix a été justifié par nos conditions expérimentales, pour lesquelles la largeur du profil de raie est très largement dominée par l'agitation thermique (effet Doppler). Les conclusions de ces travaux ont cependant montré que ces profils constituent une limite pour atteindre une exactitude sur  $k_B$  au niveau de  $10^{-6}$  [35, 37]. De nouveaux profils modélisant plus finement l'effet des collisions sur la vitesse moléculaire et donc sur le profil d'absorption ont donc été utilisés dans le cadre de ce travail de thèse.

Après avoir rappelé les formes de raie simples utilisées jusqu'à présent, l'objet principal de ce chapitre est de présenter les modèles qui ont été utilisés dans le cadre de ce travail de thèse, et également de faire une liste non exhaustive des nombreux autres modèles qu'il pourrait être nécessaire d'utiliser à l'avenir pour réduire encore l'incertitude sur la mesure de  $k_B$ . Dans un premier temps seront présentées de manière synthétique les équations générales ainsi que les approximations permettant de décrire le coefficient d'absorption et le profil d'absorption linéaire dans nos conditions expérimentales. Ensuite, à partir du profil Doppler, seront introduits les différentes modèles (et les profils associés) permettant de prendre en compte les collisions.

## B. Profil d'absorption linéaire

La méthode choisie pour mesurer la constante de Boltzmann étant basée sur la spectroscopie laser d'absorption linéaire, la variation de la puissance laser  $P(z, \omega)$  au cours de la propagation selon l'axe  $z$  dans le gaz moléculaire (qui dans nos conditions expérimentales est un milieu optiquement épais) s'écrit [55]:

$$dP(z, \omega) = -\alpha(\omega)P(z, \omega)dz \quad \text{III-1}$$

Avec  $\alpha(\omega)$  le coefficient d'absorption du gaz moléculaire à la pulsation  $\omega$ . Si la puissance laser est suffisamment faible pour se placer dans des conditions de faible saturation du milieu (ce qui est justifié dans nos conditions expérimentales au vu des résultats présentés dans V.C.2), l'intégration de l'équation III-1 sur une longueur d'absorption  $L$  donne la loi de Beer-Lambert :

$$P(L, \omega) = P(0, \omega)e^{-\alpha(\omega)L} \quad \text{III-2}$$

Ainsi, l'absorbance  $\mathcal{A}(\omega) = \alpha(\omega)L$  contient l'ensemble des effets qui contribuent à la forme de raie spectrale. Son calcul peut être effectué en déterminant l'évolution temporelle de l'opérateur densité  $\rho(t)$  (donnée par l'équation de Liouville-von Neumann [56, 57]) à partir de sa distribution initiale  $\rho(0)$ .

Soit un système à deux niveaux  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ , respectivement d'énergie  $E_a$  et  $E_b$ , interagissant avec le champ laser. Si on considère une transition isolée, c'est-à-dire que les transitions avoisinantes sont suffisamment éloignées pour ne pas impacter sur la forme de raie, on peut alors montrer que l'absorbance s'écrit [54]:

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{4\pi^2\alpha N d_{ab}^2 \omega L e^{(-E_a/k_B T)}}{Z_{int}} \times \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{+\infty} e^{-i(\omega - \omega_{ab})t} \phi(t) dt \quad \text{III-3}$$

Avec  $\omega$  la pulsation laser,  $\omega_{ab} = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$  la pulsation de la raie moléculaire,  $\alpha = e^2 / (4\pi\epsilon_0 \hbar c)$  la constante de structure fine ( $e$  est la charge de l'électron),  $N$  la densité moléculaire,  $d_{ab} = \mu_{ab}/e$  (avec  $\mu_{ab}$  le moment de transition), et  $Z_{int}$  la fonction de partition interne. Il est à noter que le moment dipolaire  $\mu_{ab}$  d'une molécule interagissant avec le champ laser est, à priori, la somme de son moment dipolaire intrinsèque (permanent ou par exemple induit par la vibration) et du moment dipolaire induit par le milieu environnant. Nous supposons ici que les effets induits sont négligeables devant les effets liés au dipôle intrinsèque (les processus d'absorption induits par collisions seront négligés). De manière plus générale, l'équation III-3 peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{A}(\omega) = A(\omega) \times I(\omega) \quad \text{III-4}$$

Avec  $A(\omega)$  l'absorbance intégrée et  $I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{+\infty} e^{-i(\omega - \omega_{ab})t} \phi(t) dt$  le profil d'absorption normalisé donné par la transformée de Laplace de la fonction d'autocorrélation du dipôle optique  $\phi(t)$ .

Il existe de nombreux modèles théoriques pour décrire la fonction d'autocorrélation du dipôle optique, en fonction des hypothèses considérées pour décrire les collisions entre molécules. Avant de présenter ces différents modèles, précisons d'ores et déjà que plusieurs sources de déformation du profil de raie ne seront pas prises en compte dans la modélisation, car ayant un impact négligeable sur la détermination de la largeur de raie au niveau de quelques  $10^{-6}$ .

Élargissement naturel : la largeur naturelle d'une transition entre deux niveaux d'énergie  $E_a$  et  $E_b$  est directement liée à la probabilité par seconde qu'un photon de fréquence  $\omega_{ab} = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$  soit spontanément émis par la molécule. Cette probabilité est donnée par le coefficient d'Einstein  $A_{ab}$  de la transition, qui dépend de la structure de la molécule et de la transition choisie, mais ne dépend pas du champ laser externe appliqué. D'après les données de la littérature [58], les transitions rovibrationnelles de  $\text{NH}_3$  auxquelles nous avons accès avec notre laser  $\text{CO}_2$  ont un temps de vie de

l'ordre de la ms et présentent donc des largeurs naturelles de l'ordre de  $10^{-8} \times \Delta\nu_D$ . L'impact de la largeur naturelle de la raie sur la détermination de  $k_b$  au niveau de  $10^{-6}$  est donc totalement négligeable.

Élargissement par saturation : pour des puissances laser suffisamment grandes, le taux de pompage optique d'une transition à deux niveaux peut devenir supérieur au taux de relaxations. Cela entraîne une diminution non négligeable des populations dans le niveau qui absorbe. Cette saturation de la densité de population (caractérisée par un paramètre de saturation  $S_0$ ), provoque une réduction du coefficient d'absorption et un élargissement de la largeur de raie qui induit une surestimation de la largeur Doppler. Dans nos conditions expérimentales où la largeur Doppler domine toutes les autres sources d'élargissements, et dans le cas où  $S_0 \ll 1$ , il peut être approximé que le coefficient d'absorption est alors réduit d'un facteur  $\frac{1}{\sqrt{1+S_0}}$  [55]. Le paramètre de saturation  $S_0$  de la transition saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  a été mesuré dans le cadre de ce travail de thèse. Les résultats obtenus démontrent un impact de la saturation négligeable sur la mesure de la constante de Boltzmann (voir V.C.2).

Élargissement par temps de transit : compte tenu de la taille caractéristique du faisceau laser et de la vitesse moyenne des molécules sondées dans notre expérience, le temps d'interaction des molécules avec le champ laser est de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{s}$ . Ce temps est très inférieur à la durée de vie des niveaux rovibrationnels (voir ci-dessus) et est donc susceptible de conduire à un élargissement de la forme de raie par temps de transit. Cependant, il a récemment été montré dans notre équipe que, dans le cadre d'une distribution isotrope des vitesses, tous les effets de transit sont déjà inclus dans l'élargissement Doppler et ne dépendent pas du profil du faisceau laser [54]. Ce résultat, non intuitif, pourrait être testé sur l'expérience actuelle par la mise en place d'un montage expérimental dédié mais dépasse le cadre de ce travail de thèse.

## C. Modélisation de la forme de raie

### 1. Régime de propagation libre

#### a) Le profil Doppler

Considérons un gaz moléculaire à très basse pression. A la limite où la pression tend vers 0, les collisions deviennent négligeables et les molécules se propagent librement. Dans ce cas, la position  $\vec{r}(t)$  de chaque molécule ayant une vitesse  $\vec{v}$  à un temps  $t$  est donnée par  $\vec{r}(t) = \vec{v}t$ . Par effet Doppler, la fréquence d'absorption  $\omega_{ab}$  (dans le référentiel de la molécule) d'une transition entre deux niveaux  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  est décalée et s'écrit :

$$\omega'_{ab} = \omega_{ab} + \vec{k}\vec{v} = \omega_{ab}\left(1 \pm \frac{v_z}{c}\right) \quad \text{III-5}$$

Avec  $c$  la vitesse de la lumière et  $v_z$  la composante de la vitesse projetée selon la direction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  de l'onde électromagnétique (choisie ici dans la direction  $+z$ ).

A l'équilibre thermodynamique à une température  $T$ , les molécules ont une distribution en vitesses régie par la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f_M(\vec{v})d^3\vec{v} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi u}}\right)^3 e^{-\frac{v^2}{u^2}}d^3\vec{v} \quad \text{III-6}$$

Avec  $u = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$  la vitesse la plus probable, et  $v$  et  $m$  respectivement la vitesse et la masse des molécules optiquement actives.

L'effet Doppler étant dépendant de  $v_z$ , la distribution en vitesse III-6 correspond à une distribution en fréquence dans le domaine spectral. La fonction d'autocorrélation classique s'écrit alors :

$$\phi_{ext}^D(t) = \langle e^{-i(\vec{k}\vec{v})t} \rangle = e^{-(\Delta\omega_D t/2)^2} \quad \text{III-7}$$

Où la moyenne  $\langle \dots \rangle$  est effectuée sur les vitesses en utilisant la distribution de Maxwell-Boltzmann III-6, et avec  $\Delta\omega_D = \omega_{ab} \frac{u}{c} = \omega_{ab} \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}}$ .

L'expression du profil Doppler (d'aire normalisée à 1 après intégration sur  $\omega$ ) est alors obtenue par la transformée de Fourier de  $\phi_{ext}^D(t)$  :

$$I_D(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{+\infty} e^{-i(\omega - \omega_{ab})t} \phi_{ext}^D(t) dt = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta\omega_D} e^{-\left(\frac{\omega - \omega_{ab}}{\Delta\omega_D}\right)^2} \quad \text{III-8}$$

Si les collisions ne sont pas prises en compte, le profil de raie obtenu est donc une Gaussienne, caractérisée par une demi-largeur à  $1/e$  donnée par  $\Delta\omega_D = 2\pi \times \Delta\nu_D$ . Ainsi, l'effet Doppler entraîne un élargissement inhomogène (car il affecte de manière différente chaque classe de vitesse) et symétrique de la forme de raie de part et d'autre de la fréquence de résonance  $\omega_{ab}$  (car les classes de vitesses  $\pm v_z$  sont équiprobables). Cet élargissement est indépendant de la pression, augmente avec la température, et diminue avec la masse de la molécule. Pour la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  utilisée dans notre expérience, pour une température de 273,15 K, la largeur Doppler vaut environ 50 MHz.

### b) Limites du profil Doppler

Le profil Doppler a été le modèle utilisé dans notre équipe pour obtenir la première mesure optique de la constante de Boltzmann, basée sur l'enregistrement du profil d'absorption linéaire de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  [34, 59, 60]. Ce résultat a été obtenu en enregistrant 2000 spectres à des pressions comprises entre 2 Pa et 8 Pa et en les ajustant numériquement par un profil d'absorption linéaire Doppler :

$$P(L, \omega) = P(0) \exp[-A(\omega) \times I_D(\omega)] \quad \text{III-9}$$

Comme détaillé dans la partie I.B.4.c)(4) de ce manuscrit, il a été mis en évidence que la méthode de traitement des données par l'ajustement numérique avec un profil gaussien est à l'origine d'un effet systématique sur l'estimation de la largeur Doppler qui limite l'incertitude sur la mesure de  $k_B$  au niveau de  $100 \times 10^{-6}$ . Ce désaccord entre forme de raie expérimentale et profil gaussien a été clairement observé sur les résidus qui présentent, pour des pressions de l'ordre de 10 Pa, un signal nettement supérieur au bruit de mesure. Il est donc nécessaire à ce stade de prendre en compte l'effet des collisions dans la modélisation du profil d'absorption.

## 2. Collisions déphasantes

Une façon d'introduire l'influence sur la forme de raie des collisions entre molécules est de considérer la manière dont celles-ci modifient la phase du dipôle optique [61, 62]. On parle alors de collisions déphasantes et de relaxation du dipôle. Par ailleurs, on distinguera désormais les molécules

en interaction avec le rayonnement laser (molécules dites « optiquement actives ») des « perturbateurs » avec lesquels elles entrent en collision (qui peuvent ou non être des molécules optiquement actives).

Pour une molécule telle que l'ammoniac, la durée d'une collision  $\tau_c$  est typiquement de l'ordre de  $10^{-13}$  à  $10^{-12}$  s. Par ailleurs, l'intervalle de temps entre deux collisions  $\tau_0$  peut, en modélisant les molécules par de simples sphères rigides identiques, être estimé par  $\tau_0 \approx l_0 / \langle v_r \rangle$ , où  $l_0 = (\sqrt{2}\pi\sigma^2 n_p)^{-1}$  est le libre parcours moyen et  $\langle v_r \rangle = \sqrt{16k_B T / \pi m}$  est la vitesse relative moyenne (pour une distribution maxwellienne des vitesses), avec  $\sigma$  le diamètre des sphères rigides, et  $m$  et  $n_p$  respectivement la masse et la densité de molécules. Pour une température de 273,15 K, dans la gamme de pression que nous utilisons expérimentalement pour mesurer  $k_B$  (0,1 Pa à 20 Pa),  $\tau_0$  varie de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  s. Puisque  $\tau_c \ll \tau_0$ , l'approximation que les collisions ne font intervenir que deux particules à la fois (collisions binaires) peut alors être faite. De plus, dans cette même gamme de pression, le profil de raie s'étend typiquement sur moins de 700 MHz. Le temps caractéristique  $|\omega - \omega_{ab}|^{-1}$  minimal (dans les ailes de raie) est donc d'environ  $5 \times 10^{-10}$  s. Puisque ce temps est lui aussi très supérieur à la durée d'une collision, le temps fini  $\tau_c$  d'une collision peut également être négligé dans la modélisation. L'ensemble des modèles présentés dans la suite de ce chapitre sont présentés dans le cadre de ces deux approximations.

### a) Le profil de Lorentz

Une manière simple d'illustrer les mécanismes de relaxation du dipôle pour une molécule en interaction avec le rayonnement électromagnétique (molécule dite « optiquement active ») est de s'intéresser aux échanges d'énergies entre cette molécule et les « perturbateurs » avec lesquels elle entre en collision. Ces échanges se font de manière élastique et inélastique.

Les collisions inélastiques modifient l'état interne de la molécule à travers des échanges d'énergie rotationnelle, vibrationnelle et translationnelle. Par conséquent, le temps de vie  $\Delta t$  des états initiaux  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  de la transition sondée sont raccourcis. Si l'on se réfère au principe d'incertitude de Heisenberg [57], le raccourcissement du temps de vie correspond à un élargissement collisionnel que l'on peut approximer par  $(\Delta t_a)^{-1} + (\Delta t_b)^{-1}$ . Puisque les transferts d'énergie ont lieu pendant les collisions, les temps de vie  $\Delta t_a$  et  $\Delta t_b$  sont donnés par l'intervalle de temps entre deux collisions  $\tau_0$ . L'élargissement collisionnel est donc caractérisé par une demi-largeur à mi-hauteur  $\Gamma_i \approx 1/\tau_0$ , proportionnelle à la densité de molécules environnantes. C'est un élargissement homogène, car il affecte toutes les classes de vitesse de la même manière. Dans cette approche, chaque collision est supposée participer au mécanisme de transfert d'énergie, ce qui est pertinent puisque pour la plupart des gaz moléculaires les transferts d'énergie rotationnelle et translationnelle sont très efficaces. L'effet des collisions sur la largeur de raie est ainsi caractérisé par un coefficient d'élargissement collisionnel  $\gamma_0^i = \Gamma_i / 2\pi P$  (exprimé en Hz/Pa), avec  $P$  la pression totale, et dont la valeur dépend de la nature des perturbateurs. Puisque pour une pression donnée, la densité de molécule diminue lorsque la température augmente,  $\gamma_0^i$  suit une loi décroissante de la température, généralement approximée par  $T^{-n}$ , le coefficient  $n$  dépendant des molécules constituant le gaz moléculaire et de la transition sondée [63].

D'autre part, les collisions induisent des perturbations différentes dans le niveau inférieur et supérieur de la transition. Cette différence de perturbation est à l'origine d'un décalage  $\Delta_i$  de la fréquence d'absorption, également proportionnel à la densité de molécules environnantes. On peut

alors introduire un coefficient de décalage collisionnel en fréquence  $\delta_0^i = \Delta_i/2\pi P$  (exprimé en Hz/Pa), qui peut être positif ou négatif. La variation de  $\delta_0^i$  avec la température ne suit pas une loi aussi générale que celle de  $\gamma_0^i$  car elle dépend du potentiel intermoléculaire, et doit donc être adapté à chaque cas.

En plus des collisions inélastiques, des mécanismes de relaxations élastiques contribuent à l'élargissement et au décalage en fréquence de la forme de raie. Ces processus sont dus à de possibles réorientations de la molécule lors de la collision, ainsi qu'à un déphasage vibrationnel lié aux différentes sources d'anharmonicité vibrationnelle au sein de la molécule.

Si l'on néglige l'agitation thermique des molécules introduite dans la section précédente 1, la fonction de corrélation liée aux degrés de libertés internes (collisions élastiques et inélastiques entre les molécules) s'écrit :

$$\phi_{int}(t) = e^{i\langle\varphi(t)\rangle} \quad \text{III-10}$$

Avec  $\langle\varphi(t)\rangle$  le changement de phase moyen du dipôle optique dû aux collisions pour la transition considérée.

$\langle\varphi(t)\rangle$  est un nombre complexe dont la partie imaginaire est le temps de décroissance  $\Gamma$  du dipôle et la partie réelle est son décalage collisionnel  $\Delta$  (voir ci-dessus) :

$$\phi_{int}(t) = e^{-(\Gamma+i\Delta)t} \quad \text{III-11}$$

Par transformée de Laplace de III-11 est obtenu le profil normalisé de Lorentz [61]:

$$I_L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_{ab} - \Delta)^2 + (\Gamma)^2} \quad \text{III-12}$$

Avec  $\Gamma = 2\pi\gamma = 2\pi\gamma_0 P$  la demi-largeur collisionnelle à mi-hauteur et  $\Delta = 2\pi\delta = 2\pi\delta_0 P$  le décalage collisionnel à la pression totale  $P$ . Les deux coefficients collisionnels sont ici considérés comme indépendants de la vitesse des molécules lors des collisions.

Pour la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$ , le coefficient d'élargissement collisionnel  $\gamma_0$  pour un gaz uniquement constitué de  $^{14}\text{NH}_3$  (coefficient d'auto-élargissement) n'a jamais été expérimentalement mesuré. Cependant, cela a été réalisé pour un nombre conséquent d'autres transitions dans les branches P, Q et R de la bande  $\nu_2$  [64-66]. Ces mesures sont reproduites par des calculs théoriques à mieux que 10%, en se basant sur un formalisme semi-classique et un potentiel intermoléculaire électrostatique de toupies symétriques appliqués à  $^{14}\text{NH}_3$  [67-69]. De ces calculs, le coefficient d'auto-élargissement collisionnel de la raie saQ(6,3) peut être estimé à  $\gamma_{0(saQ(6,3))} = 0,10(1)$  MHz/Pa à 296 K [58].

La dépendance en température du coefficient d'auto-élargissement collisionnel dans la branche Q de la bande  $\nu_2$  a été mesurée pour quelques transitions [70, 71]. Les valeurs obtenues pour le coefficient  $n$  caractérisant cette dépendance varient de 0,5 à 1,1. En tenant compte de ces valeurs extrêmes, on peut en déduire  $\gamma_{0(saQ(6,3))} = 0,09(1)$  MHz/Pa à 273,15 K. Dans nos conditions expérimentales de pression, la demi-largeur collisionnelle à mi-hauteur  $\gamma_{0(saQ(6,3))} \times P$  varie donc d'environ 10 kHz (à 0,1 Pa) à 2 MHz (à 20 Pa) et est respectivement 4620 à 21 fois inférieure à la demi-largeur Doppler à mi-hauteur  $\sqrt{\ln(2)} \Delta\nu_{D_{saQ(6,3)}} \sim 41,5$  MHz.

De manière analogue, au vu des mesures expérimentales réalisées dans la sous-bande saQ, l'auto-décalage collisionnel de la raie saQ(6,3) peut être estimé à :  $\delta_0 (saQ(6,3)) = +2,5(25) \times 10^{-3}$  MHz/Pa à 273,15 K et est donc très inférieur aux largeurs collisionnelle et Doppler [72, 73].

### b) Le profil de Voigt

#### (1) Approche classique

Le profil de Voigt est le profil de raie le plus largement utilisé dans la communauté de la spectroscopie atomique et moléculaire. Il décrit le profil obtenu lorsque sont prises simultanément en compte l'agitation thermique (profil Doppler, équation III-8) et les relaxations du dipôle (profil de Lorentz, équation III-12). La forme de raie est ainsi la transformée de Laplace du produit des deux fonctions d'autocorrélation dépendant du temps  $\phi_{ext}(t)$  (équation III-7) et  $\phi_{int}(t)$  (équation III-11). Le profil de Voigt correspond donc à la convolution d'un profil Doppler et d'un profil de Lorentz. Son expression normalisée (après intégration selon  $\omega$ ), avec des paramètres sans dimensions (selon la notation de [74, 75]) est :

$$I_V(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_D(\tilde{x}') I_L(x - \tilde{x}', y) d\tilde{x}' = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta \omega_D} Re[w(x, y)] \quad \text{III-13}$$

Avec :

$$\tilde{x} = \frac{\omega - \omega_{ab}}{\Delta \omega_D} ; x = \frac{\omega - \omega_{ab} - \Delta}{\Delta \omega_D} = \tilde{x} - s ; y = \frac{\Gamma}{\Delta \omega_D} \quad \text{III-14}$$

Et avec  $w(x, y)$  la fonction de probabilité complexe donnée par [76] :

$$w(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{x - t + iy} dt \quad \text{III-15}$$

Le profil de Voigt est symétrique de part et d'autre de la fréquence centrale. Par conséquent,  $\Delta$  décale la fréquence centrale du profil de Voigt mais ne modifie pas sa largeur et n'a pas d'impact sur la mesure de  $k_B$ .

#### (2) Approche quantique

Le profil de Voigt peut également être obtenu par un traitement quantique complet [54]. Si l'équation d'évolution de l'opérateur densité  $\rho(t)$  est traitée dans un formalisme diagrammatique, l'absorption linéaire apparaît alors comme un processus interférométrique d'onde de matière qui sonde la cohérence thermique du gaz [77, 78]. La visibilité de la figure d'interférence est limitée par la longueur de cohérence  $\lambda_T = h/\sqrt{\pi} m u$  ( $m$  est la masse de la molécule et  $u$  la vitesse la plus probable à la température  $T$ ), et la largeur doppler  $\Delta v_D$  est la largeur de la frange centrale de l'interférogramme :

$$\frac{\Delta v_D}{v} = \frac{\lambda_C}{\sqrt{\pi} \lambda_T} \quad \text{III-16}$$

Avec  $\lambda_C = \frac{h}{mc}$  la longueur d'onde de Broglie-Compton des molécules.

Le traitement quantique permet d'inclure dans la forme de raie les effets de recul et Doppler du deuxième ordre. L'effet de recul entraîne un décalage en fréquence  $\delta_{recul} = \frac{\hbar k^2}{2m}$  (avec  $k$  le vecteur d'onde du rayonnement infrarouge à 10  $\mu\text{m}$  et  $m$  la masse moléculaire de l'ammoniac) du

photon absorbé par la molécule par transformation en énergie cinétique de recul. Cet effet correspond pour la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  à un décalage du centre de raie inférieur à 700 Hz qui n'affecte pas la largeur du profil de raie. L'effet Doppler du second ordre, en  $\frac{u^2}{2c^2}$ , entraîne quant à lui un décalage en fréquence et un élargissement de la forme de raie. A la température de notre expérience (273,15 K),  $\frac{u^2}{2c^2} = 1,5 \times 10^{-12}$ . On peut montrer par des simulations que l'impact de cet effet sur la largeur du profil de raie est totalement négligeable au niveau de  $1 \times 10^{-6}$ .

### **c) Limites du profil de Voigt pour la mesure optique de la constante de Boltzmann**

En modélisant la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  par un profil de Voigt pour des pressions comprises entre 0,1 et 1,3 Pa, une nouvelle mesure de la constante de Boltzmann a été réalisée dans notre équipe en 2009, avec une incertitude relative de  $38 \times 10^{-6}$  limitée par la statistique [36].

Ce profil est le plus largement utilisé dans la communauté de la spectroscopie moléculaire, car la plupart des techniques utilisées ne disposent pas d'une résolution suffisante pour pouvoir mettre en évidence un écart entre les spectres expérimentaux et les ajustements numériques. Cependant, des mesures menées ces dernières années à plus haute résolution dans la raie  $\nu_1$  de  $^{14}\text{NH}_3$  ont montré que, pour de hautes pressions (telles que l'élargissement collisionnel est comparable à l'effet Doppler), le profil de Voigt n'est pas suffisant pour décrire correctement le profil de raie [79-81]. Deux types d'effets permettent, s'ils sont pris en compte dans la modélisation de la forme de raie, de réduire les différences observées entre modèle et expérience: la modification du vecteur vitesse  $\vec{v}$  des molécules par les collisions (entraînant le rétrécissement Dicke, voir paragraphe 3) ou la dépendance avec la norme de la vitesse  $\|\vec{v}\|$  des paramètres collisionnels  $\Gamma$  et  $\Delta$  (profils dépendant des vitesses, voir ci-dessous 4.b)). A notre connaissance, aucun travail n'a pu à ce jour déterminer lequel de ces effets modélise le mieux les mécanismes de collisions dans la bande  $\nu_2$  de  $^{14}\text{NH}_3$  au-delà du profil de Voigt.

Au cours de son travail de thèse dans notre équipe, K. Djerroud a montré que la non prise en compte d'un rétrécissement du profil type effet Dicke conduit dans nos conditions expérimentales à une correction sur l'estimation de  $\Delta\nu_D$  et donc sur celle de  $k_B$  au niveau de plusieurs dizaines de  $10^{-6}$  [37]. Dans le cadre de mon travail de thèse, de nouveaux modèles ont donc été envisagés pour prendre en compte, dans un premier temps, les différents effets des collisions sur la vitesse des molécules et donc sur le profil de la raie d'absorption (voir V.A).

### **3. Collisions modifiant la vitesse des molécules**

Outre la phase du dipôle optique présenté dans la partie 2 de ce chapitre, les collisions peuvent également modifier le vecteur vitesse  $\vec{v}$  des molécules optiquement actives et entraîner un rétrécissement de la contribution Doppler, le rétrécissement Dicke. Cet effet qui influe sur la forme de raie spectrale n'est pas pris en compte dans le profil de Voigt. Pour le modéliser, plusieurs auteurs ont développé différentes théories, qui permettent de décrire la manière dont  $\vec{v}$  peut être modifié par les collisions.

**a) Le rétrécissement Dicke**

(1) Profil de diffusion

La prise en compte du changement de vitesse des molécules optiquement actives dans la modélisation des profils de raie moléculaires a été introduite par Dicke en 1953 [82]. Cette étude théorique démontre que, dans des conditions où le libre parcours moyen des molécules est inférieur à la longueur d'onde de la radiation, les collisions modifiant les vitesses entraînent un rétrécissement de la contribution Doppler, le rétrécissement Dicke. Le mécanisme physique sous-jacent à cet effet peut être illustré de manière simple en s'intéressant à la densité de probabilité par unité de temps  $A(\vec{v}', \vec{v})$  de changement de vitesse  $\vec{v}' \rightarrow \vec{v}$  par les collisions (avec  $\vec{v}'$  et  $\vec{v}$  respectivement les vitesses avant et après la collision). Ces collisions modifient l'effet Doppler  $\omega_{ab}v_z'/c \rightarrow \omega_{ab}v_z/c$  et donc le profil de raie. Cependant, la distribution en vitesse des molécules à l'équilibre thermodynamique reste décrite par la statistique de Maxwell-Boltzmann (équation III-6), et la densité de probabilité  $A(\vec{v}, \vec{v}')$  doit satisfaire la condition d'équilibre :

$$A(\vec{v}', \vec{v})f_M(\vec{v}') = A(\vec{v}, \vec{v}')f_M(\vec{v}) \quad \text{III-17}$$

Pour une distribution isotrope des vitesses, cela signifie que la composante  $v_z$  le long de la direction de propagation de la radiation suit l'équation :

$$A(v_z, v_z') = A(v_z', v_z)e^{-\frac{m}{2k_B T}(v_z'^2 - v_z^2)} \quad \text{III-18}$$

Puisque  $f_M(v_z)$  est une fonction décroissante de  $|v_z|$ , il résulte de l'équation III-18 que les collisions réduisant la valeur de  $|v_z|$  sont les plus probables. En d'autres termes, les collisions favorisent la réduction de la valeur absolue de l'effet Doppler  $\omega_{ab}|v_z|/c$ . Pour la forme de raie, cela signifie que les transferts de classe de vitesse induits par les collisions sont plus probables des ailes de raies vers le centre de la raie que l'inverse, d'où le terme de rétrécissement Dicke.

La première expression analytique d'un profil de raie modélisant le rétrécissement Dicke a été formulée par Wittke et Dicke dans l'approximation où les molécules optiquement actives sont dans un régime de diffusion [83]. En effet, si  $\langle z(t)^2 \rangle^{1/2} \ll \lambda$  (la moyenne étant effectuée entre les temps 0 et  $t$ , avec  $z$  le déplacement des molécules le long du faisceau laser et  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation), la fonction d'autocorrélation ne s'écrit plus comme III-7 mais (en supposant que le déphasage du dipôle dû aux collisions est négligeable) :

$$\phi_{ext}(t) = \langle e^{-ikz(t)} \rangle = e^{(-k^2 \langle z(t)^2 \rangle / 2)} \quad \text{III-19}$$

En décrivant le mouvement des molécules par l'équation de diffusion,  $\langle z(t)^2 \rangle = 2Dt$  (avec  $D = D_0/P$  le coefficient de diffusion à la pression  $P$ ) et la fonction d'autocorrélation présente une décroissance exponentielle donnée par :

$$\phi_{ext}^{Diff}(t) = e^{-k^2 Dt} \quad \text{III-20}$$

Par transformée de Laplace de III-20 est obtenu le profil de raie (normalisé) dû aux collisions dans l'approximation de diffusion :

$$I_{Diff}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{k^2 D_0 / P}{(\omega - \omega_{ab})^2 + (k^2 D_0 / P)^2} \quad \text{III-21}$$

Ce profil, valide uniquement pour des pressions compatibles avec l'approximation de diffusion, n'est plus gaussien mais lorentzien. Il décrit correctement la forme de raie si la molécule active subit un grand nombre de collisions dans un temps caractéristique qui vérifie l'approximation

$\langle z(t)^2 \rangle^{1/2} \ll \lambda$ . La demi-largeur à mi-hauteur de  $I_{Diff}(\omega)$ ,  $k^2 D_0/P$ , diminue avec la pression ce qui est en accord avec le mécanisme de rétrécissement décrit ci-dessus.

## (2) Profil de Dicke

Après avoir introduit le profil de diffusion, il est alors possible, toujours dans le cadre de l'approximation de diffusion, de prendre simultanément en compte les collisions déphasantes et les collisions modifiant les vitesses. Si aucune corrélation statistique n'existe entre ces deux types de collisions (c'est-à-dire que la modification de la vitesse de la molécule et le déphasage du dipôle ne se produisent pas pour une même collision), la fonction d'autocorrélation s'écrit [83]:

$$\phi_{Dicke}(t) = \phi_{ext}^{Diff}(t) \phi_{int}(t) \quad \text{III-22}$$

Avec  $\phi_{ext}^{Diff}(t)$  et  $\phi_{int}(t)$  respectivement donnés par les équations III-20 et III-11. La transformée de Laplace de  $\phi_{Dicke}(t)$  permet d'obtenir le profil de Dicke normalisé :

$$I_{Dicke}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{k^2 D_0/P + \Gamma}{(\omega - \omega_{ab} - \Delta)^2 + (k^2 D_0/P + \Gamma)^2} \quad \text{III-23}$$

Ce profil lorentzien ne décrit pas le profil de raie pour toutes les gammes de pression, mais seulement pour celles compatibles avec l'approximation du régime de diffusion  $\langle z(t)^2 \rangle^{1/2} \ll \lambda$  (avec  $t$  un temps caractéristique pendant lequel la molécule active subit un grand nombre de collisions). Dans nos conditions expérimentales ( $\lambda \sim 10 \mu\text{m}$ ,  $D_0(\text{NH}_3) \sim 1,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 1 atm,  $P=20 \text{ Pa}$ ), cette approximation reste valable si de nombreuses collisions ont lieu pour des temps très inférieurs à  $7 \times 10^{-10} \text{ s}$ . Le temps entre deux collisions dans ces conditions de basse pression étant de l'ordre de  $10^{-6} \text{ s}$  (voir partie 2), l'approximation de diffusion n'est donc pas valide. Afin de prendre en compte l'effet Dicke dans notre expérience, il a donc été nécessaire d'utiliser des modèles décrivant l'effet Dicke hors du régime de diffusion. Pour cela deux nouveaux profils de raie ont été utilisés : le profil de Galatry et le profil de Rautian.

### b) Le profil de Galatry

En 1961, Galatry proposa un modèle afin d'étendre le profil de Dicke au régime des basses pressions pour lequel le mouvement des molécules ne peut plus être décrit par l'équation de diffusion [84]. En utilisant le modèle de mouvement Brownien [85], qui suppose qu'un grand nombre de collisions est nécessaire pour changer de manière conséquente le vecteur vitesse des molécules, la fonction d'autocorrélation du dipôle optique liée aux degrés de libertés externes de la molécule ne s'écrit alors plus III-19 mais :

$$\phi_{ext}^G(t) = \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\Delta \omega_D}{B_G} \right)^2 [B_G t - 1 + e^{-B_G t}] \right] \quad \text{III-24}$$

Avec  $B_G = 2\pi\beta_G = 2\pi\beta_G^0 P$  le taux de collision modifiant les vitesses dans le cadre de ce modèle de collisions douces de Galatry (avec  $\beta_G^0$  le coefficient de rétrécissement Dicke, en Hz/Pa). Ce taux définit le temps caractéristique  $\tau_G = 1/B_G$  au bout duquel la molécule perd la mémoire de sa vitesse initiale.

La valeur de  $B_G$  est liée au coefficient de diffusion  $D$  des molécules optiquement actives par la relation :

$$B_G = \frac{k_B T}{mD} \quad \text{III-25}$$

De manière analogue au profil de Dicke, le profil de Galatry normalisé est obtenu par la transformée de Laplace du produit de  $\phi_{ext}^G(t)$  (équation III-24) par  $\phi_{int}(t)$  (équation III-11), afin de prendre en compte à la fois l'effet Dicke et les collisions déphasantes (en supposant que ces deux types de collisions ne sont pas statistiquement corrélés) :

$$I_G(\omega) = \frac{1}{\pi \Delta\omega_D} Re \left\{ \frac{1}{-ix + y + \frac{1}{2z_G}} {}_1F_1\left(1; 1 + \frac{-ix + y + \frac{1}{2z_G}}{z_G}; \frac{1}{2z_G^2}\right) \right\} \quad \text{III-26}$$

Avec  $z_G = B_G/\Delta\omega_D$  et  ${}_1F_1(a; b; c)$  la fonction hypergéométrique de confluence de Kummer [86].

Pour des valeurs élevées de  $B_G$ , le profil de Galatry est compatible avec l'approximation de diffusion et tend vers le profil de Dicke. Par ailleurs, en absence d'élargissement collisionnel et de rétrécissement Dicke ( $\Gamma = B_G = 0 \text{ s}^{-1}$ ), le profil est le profil Doppler. Enfin, en l'absence du rétrécissement Dicke ( $B_G = 0 \text{ s}^{-1}$ ) le profil est le profil de Voigt.

### c) Le profil de Rautian

Une manière alternative de prendre en compte l'effet des collisions sur la vitesse des molécules est de considérer le cas de collisions fortes, pour lesquelles la mémoire de la vitesse est totalement perdue après chaque collision. Dans ce cas, la densité de probabilité par unité de temps  $A(\vec{v}', \vec{v})$  de changement de vitesse  $\vec{v}' \rightarrow \vec{v}$  par les collisions peut être approchée, en se basant sur les modèles cinétiques issus des travaux sur les plasmas (gaz à très haute densité), par [87]:

$$A(\vec{v}', \vec{v}) = B_R f_M(\vec{v}) \quad \text{III-27}$$

Avec  $B_R = 2\pi\beta_R = 2\pi\beta_R^0 P$  le taux de collision modifiant les vitesses dans le cadre de ce modèle de collisions fortes (avec  $\beta_R^0$  le coefficient de rétrécissement Dicke, en Hz/Pa). Ce taux a le même sens physique que  $B_G$ , puisqu'il définit le temps caractéristique  $\tau_R = 1/B_R$  au bout duquel la molécule perd la mémoire de sa vitesse initiale. Contrairement au modèle du mouvement Brownien utilisé pour le profil de Galatry, le vecteur vitesse d'une molécule après une collision est ici indépendante de son vecteur vitesse avant la collision.  $B_R$  est donc égal au taux de collision cinétique  $B_{cin}$ , c'est à dire au nombre exact de collisions par seconde modifiant la vitesse.

Si les collisions déphasantes sont également présent en compte dans le modèle de collisions fortes, l'équation cinétique de Boltzmann régissant la densité de probabilité  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  de trouver une molécule à la position  $\vec{r}$  avec la vitesse  $\vec{v}$  au temps  $t$  est donnée par [86, 88] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = & -\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{v}, t) - (\Gamma + i\Delta) f(\vec{r}, \vec{v}, t) - B_R [f(\vec{r}, \vec{v}, t) \\ & - f_M(\vec{v}) \int f(\vec{r}, \vec{v}', t) d^3\vec{v}'] \end{aligned} \quad \text{III-28}$$

Le profil de raie est obtenu à partir de la solution de III-28 avec  $f(\vec{r}, \vec{v}, 0) = f_M(\vec{v})\delta(\vec{r})$ , en effectuant la transformée de Laplace (en temps et en espace) et en intégrant sur toutes les classes de vitesses :

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} Re \left\{ \int e^{i((\omega - \omega_{ab})t - \vec{k} \cdot \vec{r})} f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3\vec{r} d^3\vec{v} dt \right\} \quad \text{III-29}$$

Le profil résultant de cette modélisation a tout d'abord été obtenu par Nelkin et Ghatak [88] en négligeant l'élargissement collisionnel, dans le cadre de leur étude de la fonction d'auto-diffusion

de Van Hove pour décrire la diffusion incohérente de neutrons lents [89]. Ce profil, qui évolue d'un profil Doppler à un profil de diffusion avec un rétrécissement caractéristique dû aux collisions, a été initialement développé pour décrire les formes de raie en spectroscopie Mössbauer (spectroscopie basée sur l'effet Mössbauer, qui implique des transitions résonnantes et sans effet de recul pour des noyaux atomiques en interaction avec un rayonnement gamma).

Par la suite, Rautian et Sobel'man [86] ont introduit l'effet des collisions déphasantes (statistiquement non corrélées aux collisions modifiant les vitesses, c'est-à-dire ayant lieu lors de collisions distinctes), conduisant au profil normalisé suivant :

$$I_R(x, y, \zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta\omega_D} \operatorname{Re} \left\{ \frac{w(x, y + \zeta)}{1 - \sqrt{\pi} \zeta w(x, y + \zeta)} \right\} \quad \text{III-30}$$

Avec  $\zeta = B_R/\Delta\omega_D \equiv B_{\text{cin}}/\Delta\omega_D$  et  $w(a, b)$  la fonction de probabilité complexe donnée par la formule III-15.

Tout comme le profil de Galatry, le profil de Rautian dans les cas limites  $\Gamma = B_R = 0 \text{ s}^{-1}$  et  $B_R = 0 \text{ s}^{-1}$  tend respectivement vers un profil Doppler et un profil de Voigt. De part son expression analytique simple, il sera plus rapide à calculer que le profil de Galatry, point qui pourra être déterminant lors de la procédure d'ajustement non-linéaire des spectres expérimentaux.

#### ***d) Modélisation de l'effet Dicke pour la mesure optique de la constante de Boltzmann***

Au cours de ce travail de thèse, les profils de Galatry et de Rautian ont été utilisés dans la procédure d'ajustement non-linéaire des spectres expérimentaux, afin de prendre en compte l'effet Dicke dans la modélisation du profil de raie. Chacun de ces profils introduit un nouveau paramètre collisionnel, respectivement  $B_G$  et  $B_R$ . Le rapport signal sur bruit expérimental est cependant insuffisant pour que ces paramètres puissent être laissés libres dans la procédure d'ajustement non-linéaire, leurs valeurs doivent donc être fixées. Typiquement,  $B_G > B_R$  puisqu'il faut plus de collisions douces que fortes pour obtenir le même rétrécissement de la forme de raie. Les seules valeurs dont nous disposons a priori pour ces taux de collisions modifiant les vitesses sont issues de mesures spectroscopiques qui ont été réalisées pour différentes raies de l'ammoniac (mais pas pour la raie saQ(6,3)). Les valeurs effectives obtenues pour la bande  $\nu_1$  sont  $\beta_G^0 = 15,8(3) \text{ kHz/Pa}$  et  $\beta_R^0 = 12,9(3) \text{ kHz/Pa}$  à 296 K [80]. Par ailleurs, d'après la théorie originale de Galatry, le coefficient  $B_G$  est assimilable à un coefficient de diffusion standard tel que ceux mesurés dans les études de transport classiques. De telles études fournissent donc une valeur du taux de collision dans le cadre du modèle de Galatry, à savoir  $\beta_{\text{transport}}^0 = 11,8(3) \text{ kHz/Pa}$  à 296 K [90]. Cette valeur est inférieure de 25% à celle de [80]. L'ensemble de ces données permettent de disposer d'une meilleure connaissance du paramètre  $B_G$  que nous n'avons pas pour  $B_R$ . Le profil de Galatry a donc été utilisé pour modéliser la raie saQ(6,3) au début de ce travail de thèse (partie V.A) [91, 92].

#### **4. Au-delà du rétrécissement Dicke**

Les études en spectroscopie moléculaire effectuées ces 20 dernières années ont motivé le développement de nombreux modèles de raie, afin de décrire les différents profils moléculaires expérimentaux observés. Cependant, les travaux sur  $^{14}\text{NH}_3$  publiés jusqu'à présent ne permettent pas de conclure quant au modèle le mieux adapté pour décrire les raies d'absorption dans la bande  $\nu_2$  (Rautian, Galatry, ou un autre profil). La dernière partie de ce chapitre présente donc quelques-uns

des nombreux développements possibles de la forme de raie au delà du profil de Voigt, de Galatry, de Rautian, et qu'il pourrait être nécessaire d'utiliser dans le cadre de la mesure optique de la constante de Boltzmann.

**a) Corrélations statistiques entre collisions déphasantes et effet Dicke**

Les profils de Dicke, Galatry et Rautian présentés ci-dessus modélisent l'effet des collisions sur la phase du dipôle et sur le vecteur vitesse  $\vec{v}$  des molécules, en supposant que ces deux types d'effets ont lieu lors de collisions distinctes. En 1967, Rautian et Sobel'man ont introduit la possibilité que ces deux types d'effets soient statistiquement corrélés, c'est-à-dire qu'ils puissent avoir lieu lors d'une même collision [86].

Dans le cadre de collisions douces corrélées, il est possible de réécrire l'équation III-28 en introduisant un taux effectif de collisions modifiant les vitesses  $B_G^{\text{eff}}$  défini par :

$$B_G^{\text{eff}} = B_G [1 - (\Gamma + i\Delta)/B_{\text{cin}}] \quad \text{III-31}$$

Le profil de Galatry corrélé s'écrit alors de manière similaire à III-26 :

$$I_G^{\text{corr}}(x, y, z_G, \zeta, s) = I_G(x, y, z_G^{\text{eff}} = z_G(1 - y/\zeta) - is z_G/\zeta) \quad \text{III-32}$$

Avec  $y, s, z_G \leq \zeta$ .

Cette restriction sur la valeur des paramètres collisionnels signifie que le taux de collision cinétique  $B_{\text{cin}}$  doit être supérieur à la fréquence des processus individuels tels que l'élargissement collisionnel  $\Gamma$ . La condition  $z_G \leq \zeta$  représente le fait que certaines collisions douces modifient les vitesses sans déphaser le dipôle. Le profil de Galatry corrélé est donc un modèle de corrélations partielles, pour lequel le paramètre  $B_{\text{cin}}$  est la somme d'un taux de collisions modifiant simultanément les vitesses moléculaires et la phase du dipôle et du taux de collisions  $B_G$  modifiant seulement les vitesses. La corrélation statistique partielle entre élargissement collisionnel et effet Dicke peut être caractérisée par le paramètre  $\eta_G = 1 - B_G/B_{\text{cin}}$

De manière similaire, un modèle de collisions fortes partiellement corrélées peut être développé, en introduisant  $B_R^{\text{eff}}$ , le taux effectif de collisions modifiant les vitesses :

$$B_R^{\text{eff}} = B_{\text{cin}} - \eta_R(\Gamma + i\Delta) \quad \text{III-33}$$

Avec  $0 \leq \eta_R = 1 - B_R/B_{\text{cin}} \leq 1$ . Les cas limites  $\eta_R = 0$  et  $\eta_R = 1$  correspondent respectivement aux modèles de Rautian décorrelés (équation III-30) et complètement corrélés. Dans le cas de ce dernier, toutes les collisions modifient les vitesses et sont simultanément déphasantes. Le profil de Rautian prenant en compte les corrélations s'écrit, similairement à III-30 :

$$I_R^{\text{corr}}(\tilde{x}, y, \zeta, s) = I_R(\tilde{x}, y, \zeta^{\text{eff}} = \zeta - \eta_R(y + is)) \quad \text{III-34}$$

Avec  $y, s \leq \zeta$ .

D'après les équations III-31 et III-33, l'impact des corrélations statistiques sur le profil de raie est directement lié à la valeur de  $\Delta$  par rapport à celles de  $\Gamma$  et  $B_G^{\text{eff}}$  (ou  $B_R^{\text{eff}}$ ). Par exemple, pour des valeurs élevées de  $\Delta$  et un rapport  $\Gamma/B_G^{\text{eff}}$  (ou  $\Gamma/B_R^{\text{eff}}$ ) inférieur à 1,  $I_G^{\text{corr}}$  et  $I_R^{\text{corr}}$  deviennent des profils asymétriques. Par ailleurs, pour un décalage en fréquence collisionnel faible ( $|\Delta| \ll \Gamma$ ) et un élargissement collisionnel efficace ( $\Gamma \gg B_{\text{cin}}$ ), les profils restent symétriques et le rétrécissement Dicke est fortement réduit par les corrélations.

Il est à noter que les coefficients  $B_G^{\text{eff}}$  et  $B_R^{\text{eff}}$  représentant l'aspect partiel des corrélations permettent d'aller au-delà des profils de Galatry corrélé et Rautian corrélé présentés ci-dessus et d'élaborer des modèles analytiques plus avancés dans lesquels les collisions douces et fortes sont simultanément prises en compte. Ces profils ne sont pas décrits dans ce manuscrit et le lecteur souhaitant avoir des informations complémentaires peut se référer à [93].

### b) Dépendance en vitesse des coefficients collisionnels

#### (1) Origine de l'effet

Dans les années 70, il a été mis en évidence expérimentalement que les taux de relaxations collisionnels  $\Gamma$  et  $\Delta$  peuvent présenter une dépendance importante avec la norme de la vitesse moléculaire  $v = \|\vec{v}\|$  lors des collisions [94]. Environ 20 ans plus tard, cet effet a pu être observé sur des raies d'absorption d'oxygène moléculaire par des techniques de spectroscopie haute résolution, et a pu être distingué du rétrécissement Dicke [95]. Cet effet s'explique par le fait que, lors d'une collision entre 2 molécules, l'énergie cinétique relative de translation participe aux échanges d'énergies. Les coefficients  $\Gamma$  et  $\Delta$  qui caractérisent la relaxation du dipôle suite à cette collision n'auront donc pas les mêmes valeurs en fonction de la vitesse  $v$  de la molécule optiquement active mais aussi en fonction de celle du « perturbateur » avec lequel elle rentre en collision. La contribution collisionnelle au profil de raie est donc, contrairement à ce qui était supposé pour l'ensemble des profils de raie présenté jusqu'ici, différente pour chaque classe de vitesse.

Si dans un premier temps  $\Delta(v)$  est négligé, le profil collisionnel de chaque classe de vitesse est caractérisé par une demi-largeur à mi-hauteur  $\Gamma(v)$  et une intensité proportionnelle à la probabilité de vitesse  $f_M(v)$  de Maxwell Boltzmann à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  :

$$f_M(v)dv = 4\pi v^2 f_M(\vec{v})d\vec{v} = 4\pi v^2 \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}u}\right)^3 e^{-\frac{v^2}{u^2}} dv \quad \text{III-35}$$

Avec  $u = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$  la vitesse la plus probable, et  $v$  et  $m$  respectivement la vitesse et la masse des molécules.

Cette distribution, contrairement à celle du vecteur vitesse  $f_M(\vec{v})$  (cf équation III-6), est asymétrique, avec un rapport  $u/\langle v \rangle = \sqrt{\pi}/2$  (avec  $\langle v \rangle$  la vitesse moyenne), et est favorable aux vitesses élevées. Après avoir effectué la moyenne du profil collisionnel sur toutes les classes de vitesse, le profil obtenu est symétrique et possède une largeur collisionnelle différente de  $\Gamma(\langle v \rangle)$ .

Le même raisonnement peut être suivi pour  $\Delta(v)$ , en négligeant  $\Gamma(v)$ . Le profil collisionnel de chaque classe de vitesse est alors caractérisé par un décalage en fréquence collisionnel  $\Delta(v)$  et une intensité proportionnelle à  $f_M(v)$ . Le profil obtenu, après avoir effectué la moyenne sur toutes les classes de vitesses, est élargi et asymétrique. Le signe et l'importance de cette asymétrie sont directement liés à la dérivée  $\Delta'(v) = \partial\Delta(v)/\partial v$  de  $\Delta(v)$ . Si  $\Delta'(v)$  est par exemple positif et de grande amplitude, les centres des profils collisionnels associés à chaque classe de vitesse s'étendent sur une grande gamme de fréquence. Puisque la distribution de Maxwell-Boltzmann est favorable aux vitesses élevées et  $\Delta'(v) > 0$ , l'absorbance sera augmentée pour les ailes de raie à hautes fréquences et atténuée pour celle à basses fréquences, provoquant une forte asymétrie. L'effet combiné de la dépendance en vitesse de  $\Gamma$  et  $\Delta$  sur le profil dépend fortement de l'amplitude et de la

penne des courbes  $\Gamma(v)$  et  $\Delta(v)$ . Ces effets augmentent avec la température, car cette dernière augmente l'étendue en vitesse de la distribution  $f_M(v)$ .

En toute rigueur, pour modéliser l'impact de  $\Gamma(v)$  et  $\Delta(v)$  sur le profil de raie, la modification de la norme de la vitesse  $v$  par les collisions doit également être pris en compte. En effet, ce type de collisions induit des transferts entre classes de vitesses qui, par le principe d'équilibre (équation III-17), sont en faveur d'un transfert des vitesses élevées vers les vitesses faibles (par analogie de l'équation III-35 avec l'équation III-6), ce qui réduit l'asymétrie de la distribution  $f_M(v)$ . En fonction de l'amplitude du taux de collisions modifiant  $v$ , l'impact de  $\Gamma(v)$  et  $\Delta(v)$  sur le profil est plus ou moins réduit. Le résultat combiné de tous ces effets dépend des conditions expérimentales (types de molécules optiquement actives, types de « perturbateurs », température, pression) et n'est pas facilement prédictible.

## (2) Profils de raies dépendant des vitesses

Les premiers modèles prenant en compte la dépendance en vitesse des taux de relaxations ont été développés afin d'interpréter des spectres expérimentaux fortement élargis par pression. Dès le début des années 70, lors des premières observations de cet effet, un profil de Voigt dépendant des vitesses a été formulé [96] :

$$I_V^v(\omega) = \frac{1}{\pi} Re \left\{ \int f_M(\vec{v}) [\Gamma(v) - i(\omega - \omega_{ab} - \Delta(v) - \vec{k} \cdot \vec{v})]^{-1} d^3 \vec{v} \right\} \quad \text{III-36}$$

Cette expression représente la moyenne sur la distribution de Maxwell-Boltzmann  $f_M(\vec{v})$  des profils collisionnels pour chaque classe de vitesse (dont l'élargissement en pression et le décalage en fréquence sont respectivement donnés par  $\Gamma(v)$  et  $\Delta(v)$ ), et tient compte de l'effet Doppler. Si ce dernier est considéré comme négligeable,  $I_V^v(\omega)$  devient alors une somme pondérée de profils de Lorentz. Si l'effet Doppler n'est pas négligé,  $I_V^v(\omega)$  s'écrit, après intégration sur toutes les directions de  $\vec{v}$ , et en utilisant les variables sans dimensions définies dans l'équation III-14 :

$$I_V^v(x, y) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\Delta\omega_D} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \int_0^{+\infty} \arctan \left[ \frac{x(\tilde{u})^2 + y(\tilde{u})^2 - \tilde{u}^2}{2\tilde{u}y(\tilde{u})} \right] e^{-\tilde{u}^2} \tilde{u} d\tilde{u} \right\} \quad \text{III-37}$$

Avec  $\tilde{u} = \frac{v}{u}$  et  $\tan^{-1} \in [-\pi/2, +\pi/2]$ .

Si la dépendance en vitesse de  $\Gamma$  et  $\Delta$  n'est pas prise en compte, III-37 redonne le profil de Voigt (équation III-13).

Le profil de Rautian dépendant des vitesses est obtenu à partir de l'équation cinétique de Boltzmann [97]:

$$I_R^v(\omega) = \frac{1}{\pi\Delta\omega_D} Re \left\{ \frac{\langle [B_R + \Gamma(v) - i(\omega - \omega_{ab} - \Delta(v) - \vec{k} \cdot \vec{v})]^{-1} \rangle}{1 - B_R \langle [B_R + \Gamma(v) - i(\omega - \omega_{ab} - \Delta(v) - \vec{k} \cdot \vec{v})]^{-1} \rangle} \right\} \quad \text{III-38}$$

Où  $\langle \dots \rangle$  représente la moyenne effectuée sur la distribution  $f_M(\vec{v})$  et  $B_R$  est le taux de collisions modifiant les vitesses dans le modèle de collision fortes.

L'intégration de III-38 sur toutes les directions de  $\vec{v}$  permet d'obtenir une expression de  $I_R^v(\omega)$  avec une intégrale sur la vitesse  $v$ , similairement à III-37.

Il n'est pas possible d'obtenir une expression analytique du profil de Galatry dépendant des vitesses, car l'utilisation de taux de relaxations dépendant des vitesses dans le cadre des collisions

douces rend l'équation cinétique de Boltzmann non solvable. Une expression analytique approchée du profil de Galatry dépendant des vitesses est cependant possible et s'écrit [98, 99]:

$$I_G^v(x, y, z) = \frac{1}{\pi\Delta\omega_D} \operatorname{Re} \left\{ \int_0^{+\infty} \exp \left[ -\frac{1}{4z_G^2} (2z_G t - 3 + 4e^{-z_G t} - e^{-2z_G t}) \right] dt \right. \\ \left. \times \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \operatorname{sinc} \left[ \frac{(1 - e^{-z_G t})\tilde{u}}{z_G} \right] \exp[-(ix(\tilde{u}) + y(\tilde{u}))t] e^{-\tilde{u}^2} \tilde{u}^2 d\tilde{u} \right\} \quad \text{III-39}$$

Avec  $\operatorname{sinc}(X) = \sin(X)/X$  et  $z_G = B_G/\Delta\omega_D$ .

Ce profil suppose que les collisions modifient seulement la direction de la vitesse des molécules optiquement actives et non pas la norme. Il reste donc valable uniquement pour décrire les profils de raie de systèmes pour lesquels les collisions peuvent être considérées comme « très » douces.

### (3) Expression de la dépendance en vitesse des coefficients collisionnels

Afin d'utiliser les profils de raie dépendant des vitesses donnés ci-dessus par les équations III-37, III-38 et III-39, une description réaliste de la dépendance en vitesse de  $\Gamma$  et  $\Delta$  est nécessaire.  $\Gamma(v)$  et  $\Delta(v)$  peuvent être déduits de la dépendance en vitesse des sections efficaces de collisions correspondantes  $\sigma_\Gamma(v_r)$  et  $\sigma_\Delta(v_r)$  (avec  $v_r = v_p - v$  la vitesse relative entre deux molécules,  $v$  la vitesse de la molécule optiquement active et  $v_p$  celle du perturbateur). Le modèle le plus simple (mais non réaliste) consiste à considérer les molécules comme des sphères dures. Dans ce cas, le calcul de  $\Gamma(v)$  et  $\Delta(v)$  est facilité par le fait que  $\sigma_\Gamma$  et  $\sigma_\Delta$  ne dépendent pas de  $v_r$ . Une théorie plus réaliste a donc été introduite par Berman [96] et Ward [100], qui ont développé un modèle dans lequel la trajectoire des molécules entre chaque collision est une ligne droite et le potentiel d'interaction entre molécules  $V$  est donné par :

$$V(R) = \frac{\text{Constante}}{R^q} \quad \text{III-40}$$

Avec  $R$  la distance séparant le centre de masse des deux molécules et  $q \geq 3$ .

Dans le cadre de ce modèle, la dépendance en vitesse de  $\Gamma$  et  $\Delta$  présente l'avantage de pouvoir s'exprimer analytiquement :

$$\Gamma(v, T) + i\Delta(v, T) = (\Lambda + 1)^{-\frac{q-3}{2q-2}} M \left( -\frac{q-3}{2q-2}, \frac{3}{2}, -\Lambda \frac{v}{u} \right) [\Gamma(T) + i\Delta(T)] \quad \text{III-41}$$

Avec  $\Lambda = m_p/m$  le rapport entre la masse du perturbateur et celle de la molécule optiquement active,  $u$  la vitesse la plus probable,  $M$  la fonction hypergéométrique de confluence et  $\Gamma(T) = \langle \Gamma(v, T) \rangle$  et  $\Delta(T) = \langle \Delta(v, T) \rangle$  les valeurs moyennes de  $\Gamma$  et  $\Delta$  à la température  $T$ .

La valeur de  $q$  permet de décrire différents types d'interactions. Les valeurs  $q = 3, 4, 5, 6, 7$  et  $q \rightarrow \infty$  correspondent respectivement à des interactions dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle, dipôle-dipôle induit, quadrupôle-dipôle induit et aux sphères dures. Ce modèle est très largement utilisé car l'expression III-41 est analytique. Pour aller au-delà, les sections efficaces peuvent être calculées à partir de potentiels intermoléculaires plus complexes en utilisant des approches semi-classiques ou quantiques.

(4) Interprétation des effets de dépendance en vitesse à basse pression

Les modèles de Voigt, Rautian et Galatry dépendant des vitesses ci-dessus, sont les modèles dépendant des vitesses les plus simples qu'il est possible d'écrire. En effet, parallèlement à ce qui est décrit ci-dessus, ils peuvent être développés en tenant compte des corrélations statistiques entre les collisions modifiant  $\vec{v}$  et celles qui déphasent le dipôle. Les paramètres  $B_G$  et  $B_R$  sont alors remplacés par des paramètres effectifs  $B_G^{\text{eff}}(v)$  et  $B_R^{\text{eff}}(v)$  qui dépendent de la norme de la vitesse. D'autre part, diverses études dans le régime collisionnel (c'est-à-dire à très hautes pressions pour lesquelles la contribution Doppler est négligeable) ont mis en évidence que la proportion de collisions modifiant la direction du vecteur vitesse par rapport à celles modifiant la norme influe sur la forme de raie. Ainsi, si ces deux types de collisions ont lieu en proportions égales, le transfert des vitesses hautes vers les vitesses basses par les collisions réduit l'impact de la dépendance en vitesse de  $\Gamma$  et  $\Delta$  sur la forme de raie. Inversement, si les collisions modifient beaucoup la direction de la vitesse mais peu sa norme, alors l'impact de  $\Gamma(v)$  et  $\Delta(v)$  sur le profil de raie est maximum et les spectres expérimentaux sont alors mieux décrits par des modèles dépendant des vitesses dans lesquels  $B_G$  et  $B_R$  sont remplacés par des taux de collisions  $B_G^{\|\vec{v}\|} \ll B_G$  et  $B_R^{\|\vec{v}\|} \ll B_R$  associés au changement de la norme de la vitesse.

Ainsi, à haute pression, les profils III-37, III-38 et III-39 et leurs versions corrélées permettent une interprétation claire de la dépendance en vitesse des taux de relaxations. En revanche, dans des gammes de pressions plus basses, ou l'effet Dicke égale voire surpasse les effets de dépendance en vitesse, la modélisation du profil de raie nécessite de prendre en compte des effets encore plus fins résultant de l'influence combinée sur le profil de raie des collisions modifiant le vecteur vitesse  $\vec{v}$  (effet Dicke) et des collisions modifiant la norme de la vitesse  $v$  (liées à la dépendance en vitesse de  $\Gamma$  et  $\Delta$ ). Pour cela, de nombreux modèles semi-empiriques ont été développés (modèles de Rautian-Sobel'man, de Keilson-Storer par exemple). Le lecteur souhaitant approfondir ce sujet peut par exemple se référer à [101] pour trouver diverses références.

## D. Conclusion

Puisque la méthode optique de mesure de la constante de Boltzmann repose sur la mesure de la largeur Doppler du profil de raie moléculaire enregistré, la modélisation rigoureuse des effets qui contribuent à la largeur de raie joue un rôle crucial. Pour aller au-delà du profil de Voigt, dont il a été montré dans les thèses précédentes qu'il n'est pas suffisant pour décrire correctement le profil de la raie saQ(6,3) de  $\text{NH}_3$  dans nos conditions expérimentales, de nouveaux modèles doivent être utilisés. Nous avons introduit dans ce chapitre de nouveaux profils semi-empiriques, qui correspondent chacun à des hypothèses et des niveaux d'approximation différents. Nous choisirons parmi ces modèles en fonction du nombre de paramètres à ajuster, du rapport signal à bruit et du modèle le mieux adapté à notre problématique.

Pour aller au-delà de ces modèles phénoménologiques, la solution serait d'effectuer un vrai calcul de la forme de raie, sans aucun paramètre ajustable, grâce à des méthodes *ab initio*. Ces méthodes permettent de calculer les profils de raies en résolvant numériquement une équation cinétique formulée dans un formalisme entièrement quantique, et cela à partir de potentiels intermoléculaires précis.



# **IV. Etude de la structure hyperfine de $^{14}\text{NH}_3$**



L'isotope le plus abondant <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> de la molécule d'ammoniac a été choisi pour cette expérience car cette molécule possède des raies d'absorption rovibrationnelles en coïncidence avec la plage d'émission du spectromètre ultra-stable développé autour de 10 μm dans notre équipe [42]. Les raies d'absorption de cette molécule présentent l'avantage d'être bien isolées, ce qui permettra d'éviter toute déformation de la forme de raie par des raies voisines. De plus, les niveaux rovibrationnels ayant un temps de vie long (de l'ordre de quelques centaines de millisecondes) la largeur naturelle de la raie de seulement quelques Hz, restera négligeable devant la largeur Doppler (plusieurs dizaines de MHz).

Les atomes d'azote et d'hydrogène possèdent des spins non-nuls, l'isotope <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> présente donc une structure hyperfine. Cette structure non résolue en spectroscopie Doppler sera à l'origine d'un élargissement de la raie d'absorption dépendant des positions relatives et intensités de ses différentes composantes. Elle représentera donc une source d'effet systématique pour la mesure de la constante de Boltzmann qu'il est important d'évaluer. Lors des deux précédentes thèses du groupe sur ce sujet, cet effet systématique avait été considéré comme négligeable au niveau de la dizaine de 10<sup>-6</sup>. Comme nous le décrivons dans la partie A.3 de ce chapitre, au-delà des composantes les plus intenses de la structure hyperfine qui s'étendent sur seulement quelques dizaines de kHz, des composantes moins intenses sont situées à plusieurs centaines de kHz du centre de raie. Dans le cadre de ce travail de thèse, l'ensemble de la structure hyperfine de la raie saQ(6,3) a été expérimentalement observée et théoriquement analysée, afin d'estimer son impact sur la mesure de  $k_B$  avec la plus faible incertitude possible. Pour cela, s'appuyant sur les compétences de l'équipe en matière de spectroscopie par absorption saturée, j'ai mis en place un nouveau montage expérimental dédié à l'enregistrement de la structure hyperfine de la raie saQ(6,3) en absorption saturée.

## **A. Structure hyperfine théorique**

### **1. Choix de la raie d'absorption**

Les raies d'absorption de NH<sub>3</sub> accessibles à notre spectromètre correspondent à la bande  $\nu_2$  de NH<sub>3</sub>, c'est-à-dire aux transitions entre le niveau vibrationnel fondamental  $\nu_2=0$  et le niveau  $\nu_2=1$ . Le mode  $\nu_2$  est un des 4 modes de vibration de la molécule, mode dit « parapluie » car il favorise l'inversion de la molécule (voir annexe). Les transitions rotationnelles et rovibrationnelles ont été expérimentalement très étudiées dans les domaines micro-onde et infrarouge. Jusqu'à présent, plus de 4000 transitions ont été expérimentalement observées (nombreuses références dans [102]). Par la modélisation des niveaux d'énergie de vibration-inversion-rotation à l'aide du développement perturbatif de l'hamiltonien présenté en annexe, les paramètres effectifs des niveaux vibrationnels  $|v_1 = 0, v_2 = 0^s, v_3 = 0, v_4 = 0 \rangle$ ,  $|0, 0^a, 0, 0 \rangle$ ,  $|0, 1^s, 0, 0 \rangle$  et  $|0, 1^a, 0, 0 \rangle$  ont été déterminés jusqu'au terme  $\mathbf{H}_{12d}$  (équations A-13 à A-19 de l'annexe)[102, 103].

A partir de ces données, il est possible de simuler le spectre de NH<sub>3</sub> dans la gamme de fréquence 27-33 THz accessible à notre laser CO<sub>2</sub> (en rouge sur la Figure IV-1-a)). L'incertitude sur la position en fréquence des transitions, liée à l'incertitude sur les paramètres effectifs décrivant les niveaux d'énergie d'inversion-rotation, est de l'ordre du MHz, très inférieure à la largeur Doppler de plusieurs dizaines de MHz. Les intensités sont calculées à partir des paramètres effectifs et des valeurs du moment dipolaire et du moment de transition [64, 104]. Parmi ces nombreuses raies d'absorptions, le choix de celles accessibles pour la mesure de  $k_B$  est restreint par l'accordabilité de

notre laser  $\text{CO}_2$  autour de ses raies d'émission (en pointillés noirs sur la Figure IV-1-a)). Nous avons choisi de sonder la raie d'absorption saQ(6,3), de fréquence 28 953 694 MHz. Elle est située à environ -13,8 GHz de la raie d'émission R(6) du laser  $\text{CO}_2$  (elle est donc accessible à l'aide du modulateur électro-optique (MEO) 8-18GHz, voir Figure IV-1-b)). Elle correspond à une transition  $\Delta J=\Delta K=0$  ( $J$  et  $K$  étant les deux nombres quantiques de rotation correspondant respectivement au moment angulaire totale de la molécule et à la projection de ce moment sur son axe principal (voir annexe), du niveau vibrationnel fondamental  $|0, 0^s, 0, 0\rangle$  vers le niveau vibrationnel  $|0, 1^a, 0, 0\rangle$  (Figure IV-2). Son intensité, de  $6,84 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-2})$  (à 296K), est une des plus élevée dans cette gamme de fréquence.

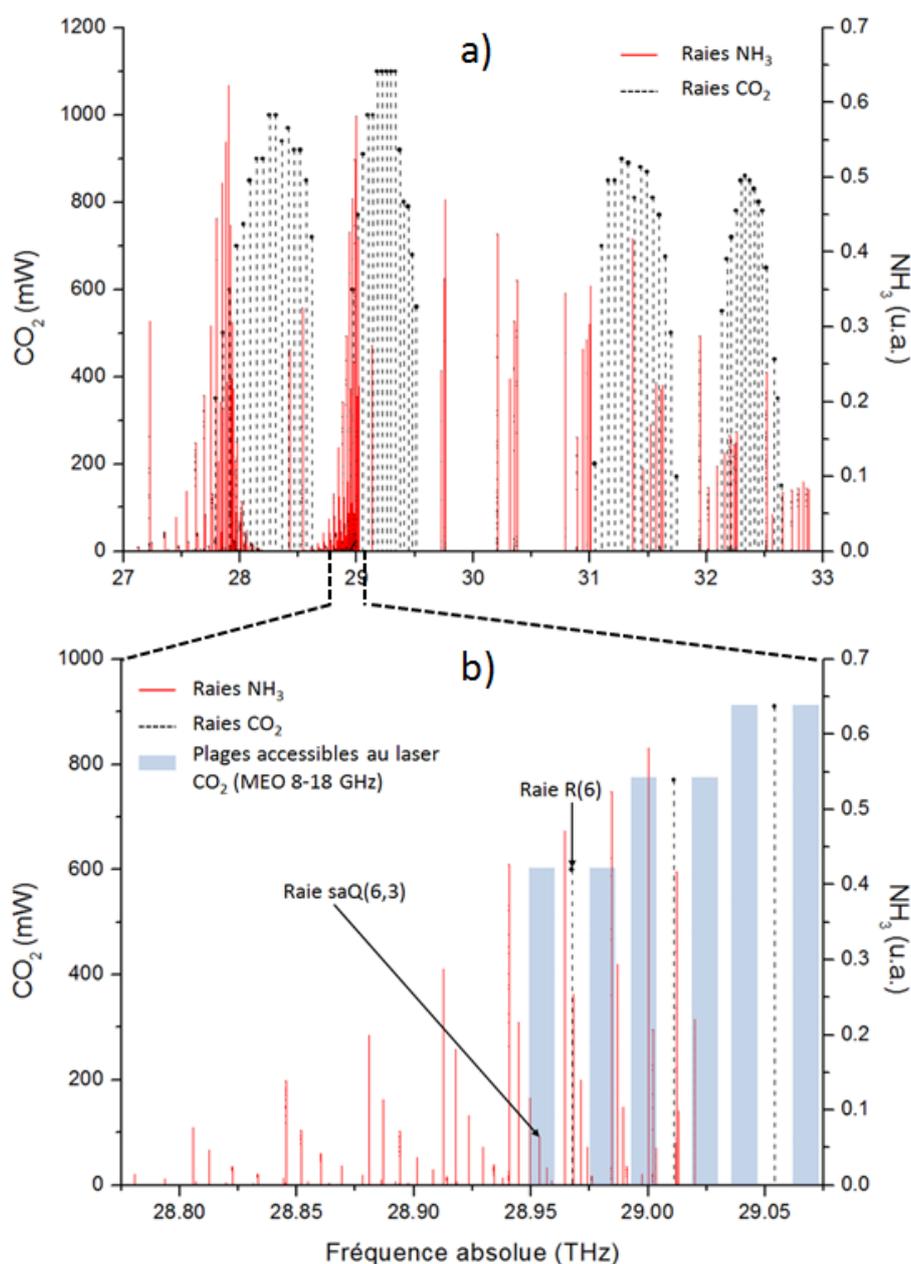


Figure IV-1 : Transitions de  $\text{NH}_3$  accessibles à notre laser  $\text{CO}_2$  : a) dans la gamme de fréquence 27-33 THz et b) proche de 29 THz.

Les raies les plus proches sont une transition interdite de faible intensité ( $1,27 \times 10^{-31} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-2})$ ) située à -811 MHz et deux raies d'intensité équivalente situées à 4 GHz et -3 GHz (raies saQ(6,2) et saQ(6,4) respectivement). Leur contribution à la largeur de raie a été évaluée par simulation à  $0,01 \times 10^{-6}$  avec une incertitude de  $0,01 \times 10^{-6}$ , totalement négligeable.

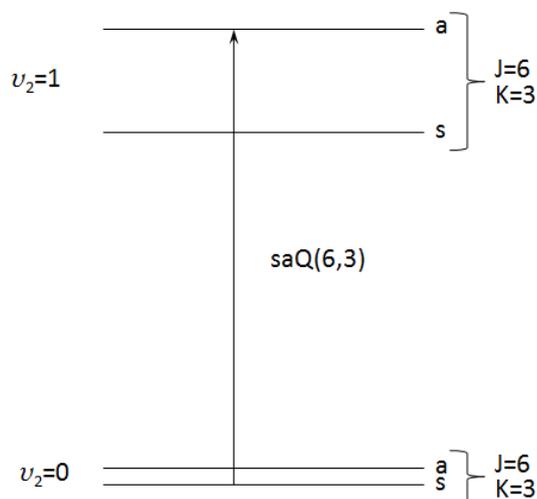


Figure IV-2 : Transition saQ(6,3) dans la bande  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ .

## 2. Hamiltonien hyperfin de $^{14}\text{NH}_3$

La structure hyperfine des transitions de vibration-rotation de  $\text{NH}_3$  est due principalement à deux types d'interactions : les interactions quadrupolaires électriques et les interactions dipolaires magnétiques. Les premières mesures hyperfines dans le niveau vibrationnel fondamental de l'ammoniac ont été effectuées en 1954 [105]. L'hamiltonien proposé, repris par Gordon [106], s'écrit sous la forme de 5 termes décrivant une interaction quadrupolaire électrique et quatre interactions dipolaires magnétiques:

$$H_{\text{HF}} = H_{\text{Q}} + H_{\text{R}} + H_{\text{S}} + H_{\text{T}} + H_{\text{U}} \quad \text{IV-1}$$

$H_{\text{Q}}$  décrit l'interaction quadrupolaire électrique entre le moment quadrupolaire du noyau de l'azote et le gradient du champ électrique créé par toutes les autres charges de la molécule.

$H_{\text{R}}$  décrit le couplage du spin nucléaire de l'azote  $I_{\text{N}}$  avec le moment angulaire rotationnel  $J$ .

$H_{\text{S}}$  représente le couplage du spin nucléaire total  $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2 + \vec{I}_3$  des 3 hydrogènes avec le moment angulaire  $J$ .

$H_{\text{T}}$  décrit l'interaction entre le spin nucléaire de l'azote et le spin nucléaire des hydrogènes.

$H_{\text{U}}$  représente l'interaction mutuelle entre les spins nucléaires des hydrogènes.

Chaque terme est respectivement caractérisé par les constantes de couplage  $eQq$ ,  $R$ ,  $S$ ,  $T$  et  $U$  (selon la notation introduite par Kukolich [107]) déterminées expérimentalement. L'isotope le plus abondant de l'ammoniac  $^{14}\text{NH}_3$  a été choisi pour notre expérience. Le noyau  $^{14}\text{N}$  ayant un spin égal à 1, la molécule possède un moment quadrupolaire et la structure hyperfine présente un terme de couplage quadrupolaire électrique (ce qui n'est pas le cas pour l'isotope  $^{15}\text{NH}_3$ , dont le spin du noyau d'azote vaut 1/2). Par ailleurs,  $^{14}\text{NH}_3$  présente, comme la plupart des molécules, un état électronique

fondamental pour lequel le moment angulaire orbital électronique et le spin électronique total sont nul. L'interaction quadrupolaire électrique est donc dominante par rapport aux interactions magnétiques. Le schéma de couplage des différents moments angulaires est donc le suivant : le spin de l'azote I<sub>N</sub> est tout d'abord couplé à J pour donner F<sub>1</sub>. Ensuite, les spins individuels des protons sont couplés entre eux pour donner I, qui est à son tour couplé avec F<sub>1</sub> pour finalement donner F, le moment angulaire total de la molécule, qui est un bon nombre quantique. Ceci s'écrit :

$$\vec{J} + \vec{I}_N = \vec{F}_1, \quad \vec{I}_1 + \vec{I}_2 + \vec{I}_3 = \vec{I}, \quad \vec{I} + \vec{F}_1 = \vec{F} \quad \text{IV-2}$$

En étudiant les propriétés de symétrie de la fonction d'onde, le principe de Pauli impose que I = 3/2 lorsque K est un multiple de 3 (|K| = 3n) et I = 1/2 lorsque |K| = 3n ± 1 [108].

### a) L'interaction quadrupolaire électrique

L'interaction quadrupolaire électrique a été observée dans les molécules pour la première fois par Rabi en 1940 [109]. L'expression de l'énergie de cette interaction pour un atome isolé avait auparavant été formulée par Casimir [110]. Elle a ensuite été étendue au cas des molécules de type toupies symétriques telle que NH<sub>3</sub> et s'écrit au premier ordre [111]:

$$H_Q = eQq \left[ 3 \frac{K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I_N, J, F_1) \quad \text{IV-3}$$

Avec *e* la charge de l'électron, *Q* le moment quadrupolaire électrique du noyau d'azote, et *q* la dérivée seconde du potentiel dans la direction de l'axe de symétrie moléculaire. *eQq* est la constante de couplage quadrupolaire électrique et *f(I<sub>N</sub>, J, F<sub>1</sub>)* la fonction de Casimir qui s'écrit :

$$f(I_N, J, F_1) = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I_N(I_N+1)J(J+1)}{2I_N(2I_N-1)(2J-1)(2J+3)} \quad \text{IV-4}$$

Avec  $C = F_1(F_1 + 1) - I_N(I_N + 1) - J(J + 1)$ .

Dès les premières observations de la structure hyperfine dans le spectre d'inversion micro-onde du niveau vibrationnel fondamental de l'ammoniac, il a été mis en évidence que la constante de couplage *eQq* dépend des nombres quantiques *J* et *K* car la distorsion centrifuge modifie le gradient de champ électrique [108]. Par la suite, une dépendance vibrationnelle a également été prédite, confirmée par des mesures de spectroscopie infrarouge dans la bande de vibration *ν*<sub>2</sub> [112]. A partir de l'ensemble des mesures expérimentales, il est possible de décrire par un jeu de constantes effectives, pour chacun des états vibrationnels symétriques et antisymétriques fondamentaux et *ν*<sub>2</sub>=1, la dépendance rotationnelle de *eQq* [113]:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{v,J,K} | eQq | \Psi_{v,J,K} \rangle &= (eQq)_0 + (eQq)_1 Z(J, K) \\ &+ \delta Q_J [J(J+1) - K^2] + \delta Q_K K^2 \\ &+ \delta Q_{JJ} [J^2(J+1)^2] \\ &+ \delta Q_{JK} [J(J+1)K^2] + \delta Q_{KK} [K^4] \end{aligned} \quad \text{IV-5}$$

Avec  $Z(J, K) = K^2(4K^2 - 1)/[3K^2 - J(J + 1)] - 2K^2$ , (*eQq*)<sub>0</sub> la constante de couplage quadrupolaire effective en absence de rotation, et (*eQq*)<sub>1</sub>, δQ<sub>J</sub>, δQ<sub>K</sub>, δQ<sub>JJ</sub>, δQ<sub>JK</sub>, δQ<sub>KK</sub> les constantes de couplage effectives modélisant la distorsion centrifuge.

### b) Les interactions magnétiques

L'interaction quadrupolaire électrique étant dominante dans <sup>14</sup>NH<sub>3</sub>, les différentes interactions magnétiques ont été introduites progressivement dans la modélisation de la structure hyperfine pour expliquer les écarts entre théorie et expérience, au fur et à mesure de l'amélioration des techniques expérimentales. De manière analogue à  $eQq$ , les constantes de couplage magnétiques présentent une dépendance rotationnelle et vibrationnelle.

La première interaction magnétique mise en évidence a été l'interaction entre le spin de l'azote et le champ magnétique produit par la rotation de la molécule [114]. Elle s'écrit [115, 116]:

$$H_R = R(\vec{I}_N \cdot \vec{J}) \quad \text{IV-6}$$

Avec  $R = \left[ C_x + \frac{(C_z - C_x)K^2}{J(J+1)} \right]$ ,  $C_i$  étant la composante selon l'axe  $i$  du couplage spin-rotation.

Par la suite, le dédoublement des raies d'inversion hyperfines dans l'état vibrationnel fondamental pour  $K=1$  a pu être expliqué en prenant en compte l'interaction du spin des 3 protons avec le champ magnétique produit par la rotation de la molécule et avec le spin de l'azote, respectivement notés [105] :

$$H_S = S(\vec{I} \cdot \vec{J}) \quad \text{IV-7}$$

$$H_T = T[2/(2J-1)(2J+3)] \left[ \frac{3}{2}(\vec{I}_N \cdot \vec{J})(\vec{I} \cdot \vec{J}) + \frac{3}{2}(\vec{I} \cdot \vec{J})(\vec{I}_N \cdot \vec{J}) - (\vec{I}_N \cdot \vec{I})J^2 \right] \quad \text{IV-8}$$

Avec  $S = \left[ A + \frac{CK^2}{J(J+1)} + \delta_{K1}(-1)^{J+P} B \right]$  et  $T = D_1 \left[ 1 - \frac{3K^2}{J(J+1)} \right] - D_2 \delta_{K1}(-1)^{J+P}$ .

A, B et C sont des constantes.  $\delta_{K1}=1$  si  $K=1$  et  $\delta_{K1}=0$  si  $K \neq 1$ .  $P=0$  pour le niveau inférieur et  $P=1$  pour le niveau supérieur.

$D_1$  et  $D_2$  sont des constantes qui dépendent des paramètres géométriques de la molécule :  $D_1 = g_H g_N \mu_0^2 \langle \nu | r_{NH}^{-3} (1 - \frac{3}{2} \sin^2 \beta) | \nu \rangle$  et  $D_2 = g_H g_N \mu_0^2 \langle \nu | r_{NH}^{-3} \frac{3}{2} \sin^2 \beta | \nu \rangle$ , avec  $g_H$  et  $g_N$  les facteurs de Landé respectivement du proton et de l'azote,  $\mu_0$  le magnéton nucléaire,  $r_{NH}$  la distance inter-nucléaire azote-proton et  $\beta$  l'angle entre la liaison azote-proton et l'axe principal de la molécule.

Finalement, le modèle a été étendu pour prendre en compte l'interaction mutuelle entre les spins des protons [106] :

$$H_U = U[2/(2J-1)(2J+3)] \left[ 3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2}(\vec{I} \cdot \vec{J}) - \vec{I}^2 \cdot J^2 \right] \quad \text{IV-9}$$

Avec  $U = -\frac{1}{4} D_3 \left[ 1 - \frac{3K^2}{J(J+1)} \right]$ .  $D_3$  dépend également des paramètres géométriques de la molécule :  $D_3 = g_H g_N \mu_0^2 \langle \nu | r_{HH}^{-3} | \nu \rangle$ , avec  $r_{HH}$  la distance internucléaire proton-proton.

### 3. Structure hyperfine de la raie saQ(6,3)

D'après le schéma de couplage des différents moments angulaires décrit au début de la partie 2 de ce chapitre, chaque niveau rovibrationnel de la raie saQ(6,3) est divisé en 3 sous-niveaux

$F_1 = 5, 6, 7$  et chacun de ces sous-niveaux est à nouveau divisé en 4 sous-niveaux caractérisés par les nombres quantiques  $(F_1, F)$ , avec  $F = (F_1 \pm \frac{1}{2}, F_1 \pm \frac{3}{2})$  car  $|K| = 3n$ . La raie sondée dans cette expérience met donc en jeu  $2 \times 3 \times 4 = 24$  niveaux d'énergie hyperfins (illustrés par la Figure IV-3).

Les nombreuses études dans le niveau vibrationnel fondamental  $|0, 0^s, 0, 0\rangle$  de <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> [117-119] permettent de fixer avec une faible incertitude la valeur des constantes de couplage hyperfin dans le niveau inférieur de la transition :  $eQq_0 = -4018(1)$  kHz,  $R_0 = 6,75(1)$  kHz,  $S_0 = -18,00(1)$  kHz,  $T_0 = -0,85(1)$  kHz et  $U_0 = -2,5(3)$  Hz. Les résultats de notre groupe, qui a dans le passé enregistré les raies asR(5,0) et asQ(8,7) de <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> ainsi que asR(2,0) de <sup>15</sup>NH<sub>3</sub> [112, 120-122], permettent d'obtenir les valeurs de ces constantes dans le niveau supérieur :  $eQq_1 = -4202(20)$  kHz,  $R_1 = 6,25(5)$  kHz,  $S_1 = -17,50(5)$  kHz,  $T_1 = -0,9(1)$  kHz et  $U_1 = -2,5(3)$  Hz.

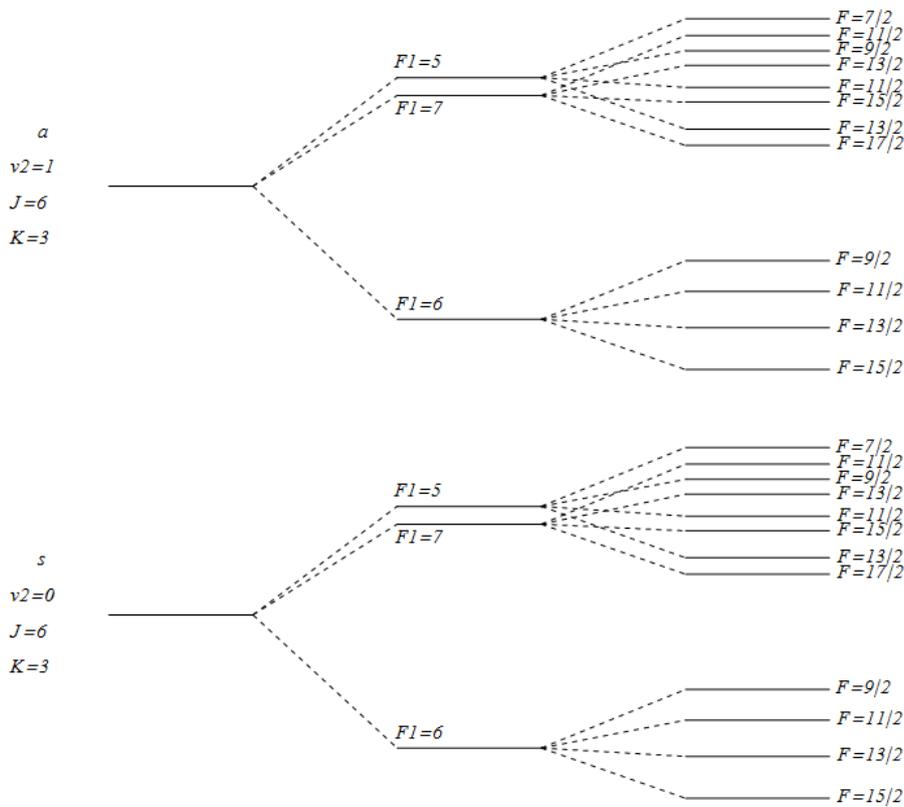


Figure IV-3 : Niveaux d'énergie hyperfins de la raie saQ(6,3).

### a) Structure hyperfine théorique en absorption linéaire

Les règles de sélection hyperfines sont :

$$\Delta F_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \quad \Delta F = 0, \pm 1 \quad \text{IV-10}$$

En absorption linéaire, la raie saQ(6,3) présente donc 78 transitions hyperfines. Puisque  $\Delta J = \Delta K = 0$ , leurs positions en fréquence sont directement liées à la variation des constantes de couplages  $eQq, R, S, T$  et  $U$  entre le niveau supérieur et inférieur. Leurs intensités respectives  $J_{F_1', F', F_1, F}$  proportionnelles au carré des éléments de matrice du moment dipolaire, peuvent être calculées dans la base  $|J, I_N, I, F_1, F\rangle$  [123]:

$$J_{F_1',F',F_1,F} \propto |C_{F_1',F',F_1,F}|^2 \quad \text{IV-11}$$

$$\begin{aligned} \text{Avec } C_{F_1',F',F_1,F} &= (-1)^{I_N+I+J'+F_1'+F_1+F+2} \\ &\times \sqrt{(2F_1'+1)(2F_1+1)(2F'+1)(2F+1)} \\ &\times \begin{Bmatrix} J' & F_1' & I_N \\ F_1 & J & 1 \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} F_1' & F' & I \\ F & F_1 & 1 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad \text{IV-12}$$

Où  $i$  désigne le nombre quantique  $i$  pour le niveau supérieur et  $\{ \}$  représente un coefficient 6j [124]. En outre, comme  $F_1$  n'est pas un bon nombre quantique, l'intensité des raies est obtenue après transformation de la matrice du moment dipolaire dans la base qui diagonalise l'hamiltonien hyperfin, et dépend donc des constantes de couplage hyperfin.

En utilisant les valeurs des constantes de couplage hyperfin issues des études précédentes, le spectre hyperfin théorique attendu en absorption linéaire a été simulé. 12 composantes principales intenses correspondant à  $\Delta F_1 = \Delta F = 0$ , sont réparties sur une plage d'environ 50 kHz autour de la fréquence centrale de la raie. Des composantes satellites, d'intensité environ 30 fois inférieure aux composantes principales, sont regroupées à environ  $\pm 100$  kHz ( $\Delta F_1 = 0, \pm 1, \pm 2$  et  $\Delta F = \pm 1$ ) et  $\pm 600$  kHz ( $\Delta F_1 = 0, \pm 1, \pm 2$  et  $\Delta F = 0, \pm 1$ ) du centre de raie. Les transitions restantes ont des intensités au moins 3 ordres de grandeur inférieures à celles des composantes centrales et sont situées à moins de 1 MHz du centre de raie. La structure hyperfine totale s'étend donc sur une plage de fréquence inférieure à 2 MHz, ce qui est très inférieur à la largeur Doppler de plusieurs dizaines de MHz. Ceci explique qu'en absorption linéaire ces raies hyperfines ne sont pas résolues.

### **b) Structure hyperfine théorique en absorption saturée**

Par la technique d'absorption saturée, les 78 transitions hyperfines peuvent être observées en s'affranchissant de l'élargissement Doppler. Dans cette configuration, le rapport d'intensité entre les composantes principales et satellites est élevé au carré, soit un rapport d'environ un facteur 1000 [125].

En utilisant la technique d'absorption saturée, des croisements de niveau sont également attendus pour les transitions partageant un niveau commun supérieur ou inférieur. En effet, pour deux transitions de fréquence centrale  $\nu_1$  et  $\nu_2$  (avec  $|\nu_1 - \nu_2| < \Delta\nu_{Doppler}$ ), à la fréquence laser  $\nu = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}$ , un faisceau incident peut saturer la classe de vitesse  $v_z = \frac{(\nu_2 - \nu_1)}{k/2\pi}$  pour la transition 1 de fréquence centrale  $\nu_1$  alors qu'un faisceau contra-propageant peut saturer la même classe de vitesse pour la transition 2 de fréquence centrale  $\nu_2$ . Ainsi, un des deux faisceaux diminue (respectivement augmente) la population du niveau commun inférieur (respectivement commun supérieur) et le second sonde ce changement de population sur une autre transition. Des signaux de croisements de niveaux sont donc observables en absorption saturée à la fréquence laser  $\nu = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}$  de toutes les transitions autorisées ayant un niveau commun inférieur ou supérieur. Leurs positions en fréquence et leurs intensités (calculables d'après [125]) dépendent donc, comme en absorption linéaire, des valeurs des constantes de couplage hyperfin.

La raie saQ(6,3) présente 468 croisements de niveaux. Les plus intenses d'entre eux, correspondant aux croisements de niveaux entre les composantes principales et les composantes

satellites à  $\pm 100$  kHz et  $\pm 600$  kHz, sont attendus à environ  $\pm 50$  kHz et  $\pm 300$  kHz du centre de raie. Par simulations, leurs intensités ont été estimées 2 ordres de grandeur inférieures à celles des composantes principales. En absorption saturée, il faut donc s'attendre à observer des croisements de niveaux plus intenses que les composantes satellites, puisque ces dernières présentent des intensités 3 ordres de grandeur inférieures à celles des composantes principales.

## B. Enregistrement de la structure hyperfine

Afin d'estimer avec une faible incertitude l'influence des 78 transitions hyperfines sur la largeur de raie en absorption linéaire, il est nécessaire de connaître précisément leurs intensités et leurs positions en fréquence. Pour cela, notre connaissance des constantes de couplage hyperfin dans le niveau  $|0, 1^a, 0, 0\rangle$  a dû être améliorée. A cette fin, un montage expérimental dédié a été mis en place afin d'enregistrer la structure hyperfine de la raie saQ(6,3).

### 1. Montage expérimental

La structure hyperfine d'une raie de vibration-rotation de l'ammoniac a été enregistrée pour la première fois par la technique d'absorption saturée dans notre groupe [112, 126], notamment les six composantes de la raie asQ(8,7), entièrement résolues en utilisant une cellule d'absorption de 18 m de long en configuration multipassage [121]. Cette expertise de l'équipe a été mise à profit pour mettre en place, sur l'expérience dédiée à la mesure optique de la constante de Boltzmann, un nouveau montage expérimental afin d'enregistrer la structure hyperfine de la raie rovibrationnelle saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  par spectroscopie d'absorption saturée (Figure IV-4).

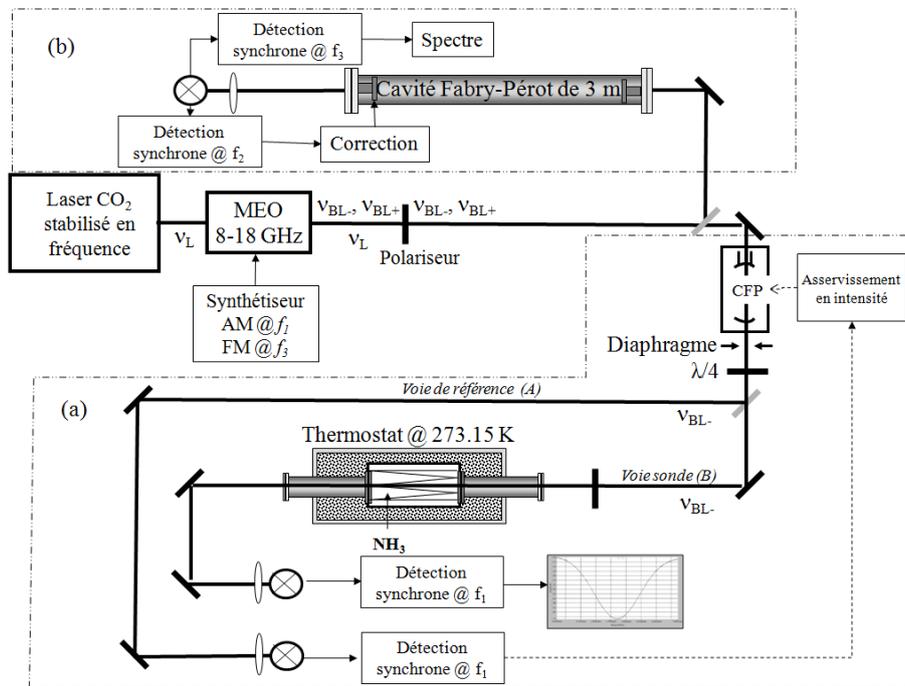


Figure IV-4 : Montage expérimental permettant a) la spectroscopie d'absorption linéaire et b) la spectroscopie d'absorption saturée de la raie saQ(6,3).

En sortie du MEO 8-18 GHz, un miroir escamotable permet, lorsqu'il est mise en place, de dévier le faisceau laser de la partie expérimentale classique dédiée à la spectroscopie d'absorption

linaire (Figure IV-4-a) et de l'envoyer vers la partie expérimentale dédiée à l'enregistrement de la structure hyperfine (Figure IV-4-b). Lorsque le miroir escamotable est en place, les deux bandes latérales  $\nu_{BL+}$  et  $\nu_{BL-}$  sont alors envoyées vers une cavité Fabry-Pérot de 3 m de longueur, possédant deux miroirs diélectriques multicouches en ZnSe plan-plan et plan-concave (rayon de courbure de 100,4 m) de coefficient de réflexion 98 %. Cette CFP possède donc un intervalle spectral libre de 50 MHz et une finesse d'environ 150. Elle est remplie d'ammoniac et mise à résonance avec la bande latérale  $\nu_{BL-}$  générée par le MEO 8-18 GHz.

Pour effectuer l'enregistrement de la structure hyperfine, deux fréquences de modulation  $f_2$  et  $f_3$  sont nécessaires. La modulation  $f_2$  est utilisée pour asservir la CFP sur la fréquence de la bande latérale  $\nu_{BL-}$  et peut être appliquée soit sur un miroir de la CFP (monté sur une cale piézoélectrique) soit directement sur la fréquence de la bande latérale  $\nu_{BL-}$  via le synthétiseur qui contrôle le MEO 8-18 GHz. Les composantes hyperfines de la raie moléculaire sont détectées sur un photodétecteur en transmission de la CFP après démodulation à  $f_3$ , modulation appliquée sur la fréquence de la bande latérale  $\nu_{BL-}$  via le MEO [127].

## **2. Enregistrement des différentes composantes**

Deux configurations distinctes ont été utilisées pour enregistrer d'une part les 12 composantes principales de forte intensité et d'autre part les composantes satellites et les croisements de niveaux d'intensité plus faible.

### **a) Composantes centrales principales**

Dans un premier temps, les paramètres expérimentaux ont été optimisés pour atteindre la meilleure résolution possible. Les 3 raies principales correspondant à la règle de sélection approchée  $\Delta F_1=0$  ont pu être observées. L'enregistrement obtenu par la moyenne de 200 balayages, est représenté sur la Figure IV-5. Le signal d'absorption a été enregistré pour une pression de  $10^{-5}$  mbar, en première harmonique sur 200 kHz par pas de 400 Hz et 30 ms de temps d'intégration par point.

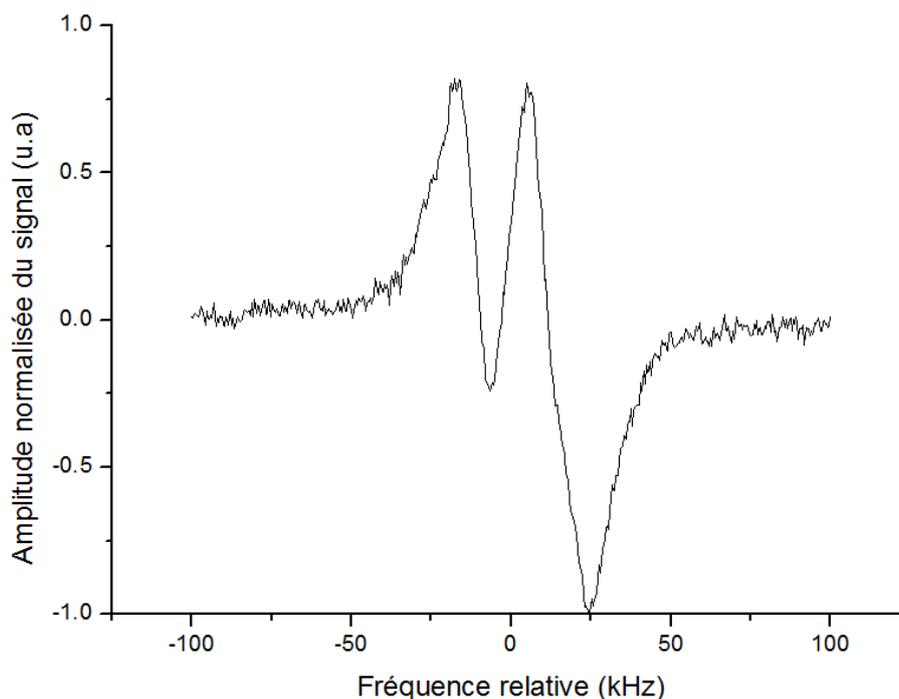


Figure IV-5 : Composantes centrales principales ( $\Delta F_1=0$ ) de la structure hyperfine de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$ . Détection en première harmonique.

Pour obtenir ces résultats, un des miroirs de la CFP a été modulé à  $f_2=11$  kHz pour garantir l'asservissement en fréquence de la cavité et la fréquence de la bande latérale  $\nu_{BL-}$  a été modulée à  $f_3=1$  kHz avec une profondeur de modulation de 2 kHz. La résolution est limitée par un compromis entre le rapport signal à bruit et les différentes sources d'élargissement (temps de transit, collisions, modulation).

### b) Composantes satellites

Par la suite, les paramètres expérimentaux ont été ajustés afin d'observer les composantes satellites et les croisements de niveaux. Pour cela, la plage d'enregistrement a été augmentée et le rapport signal à bruit a été optimisé. A cette fin, les modulations de fréquence  $f_2$  et  $f_3$  ont été appliquées sur la bande latérale  $\nu_{BL-}$ . Une modulation de fréquence  $f_2=90$  kHz (60 kHz de profondeur de modulation) a été choisie pour stabiliser la CFP en fréquence. Une modulation de fréquence  $f_3=10$  kHz (30 kHz de profondeur de modulation), et une détection en première harmonique (avec un temps d'intégration de 30 ms par point) ont été utilisées pour détecter la raie moléculaire.

La Figure IV-6 compare les signaux d'absorption linéaire et saturée de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  et illustre notre capacité à enregistrer des données spectroscopiques avec une résolution variant sur plus de 3 ordres de grandeur. Dans le premier cas (Figure IV-6-a), le signal a été enregistré sur une plage de 1 GHz par plages successives de 500 MHz en utilisant le montage expérimental classique dédié à la mesure de la constante de Boltzmann (Figure IV-4-a). Dans le second cas (Figure IV-6-b), le signal a été enregistré sur 1,4 MHz par plages successives de 200 kHz (signal moyenné sur 100 balayages) en utilisant le montage expérimental dédié à l'enregistrement de la structure hyperfine et avec les paramètres expérimentaux décrits dans le paragraphe précédent (Figure IV-4-b). Dans ces conditions expérimentales, les 3 composantes principales  $\Delta F_1=0$  sont fortement élargies

## *Etude de la structure hyperfine de NH<sub>3</sub>*

par la modulation de fréquence. A  $\pm 300$  kHz du centre de raie sont observés les croisements de niveaux entre les composantes centrales et les composantes satellites à  $\pm 600$  kHz. A  $\pm 600$  kHz, le signal de très faible intensité composé des composantes satellites et des croisements de niveaux entre ces composantes satellites est ici difficilement observable.

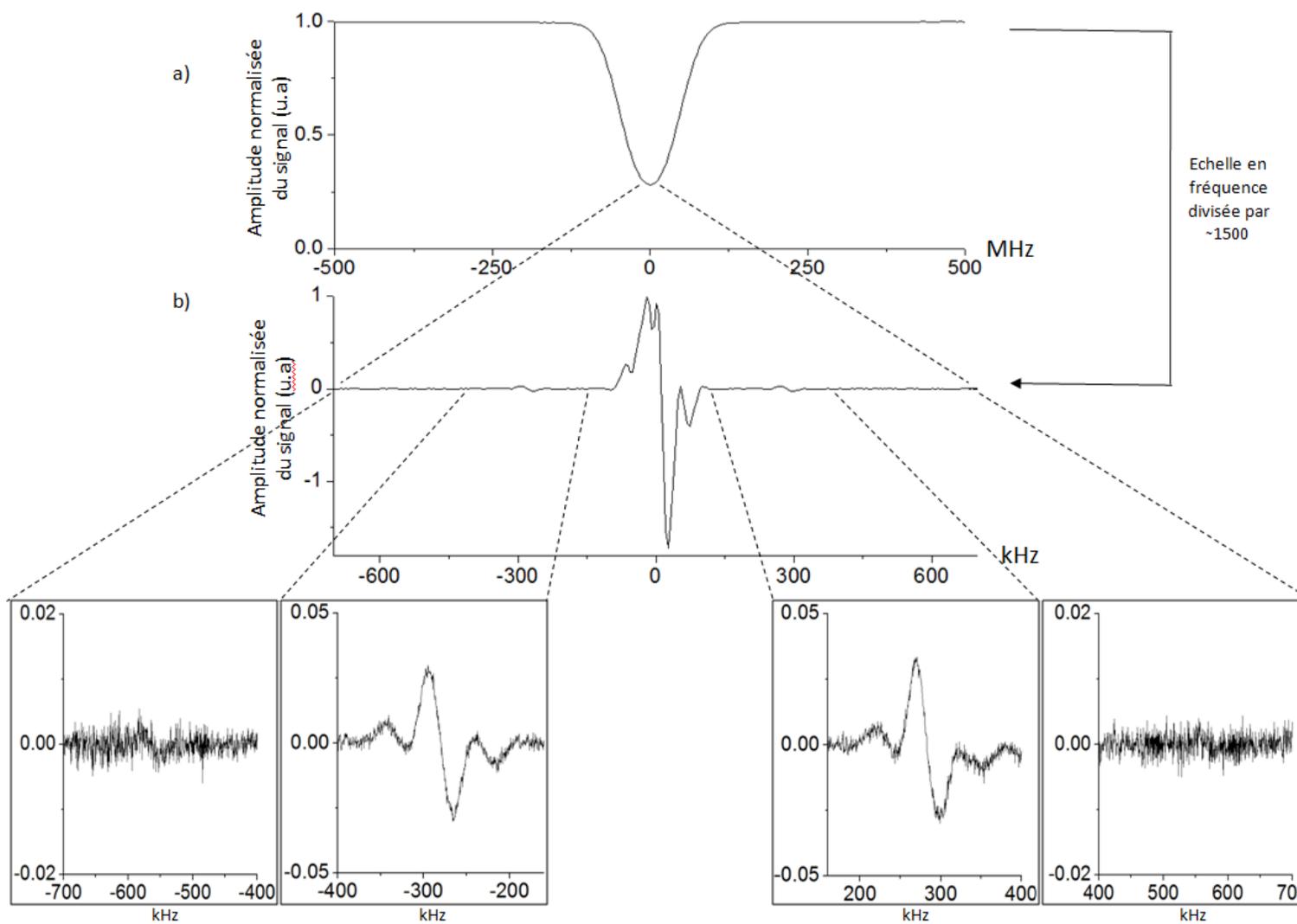


Figure IV-6 : Raie d'absorption saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  enregistrée a) en absorption linéaire et b) en absorption saturée.

## C. Analyse de la structure hyperfine

L'enregistrement en absorption saturée des composantes centrales et des croisements de niveaux de la structure hyperfine de la raie saQ(6,3) a été utilisé pour améliorer notre connaissance des constantes de couplage hyperfin dans le niveau supérieur de la transition, afin d'en déduire avec une faible incertitude l'impact de la structure hyperfine sur la largeur de la raie en absorption linéaire.

### 1. Ajustement numérique des composantes centrales

La résolution expérimentale obtenue pour les composantes centrales ne permet pas de résoudre l'ensemble des 12 transitions (Figure IV-5), mais seulement les 3 composantes principales correspondant à la règle de sélection approchée  $\Delta F_1 = 0$ . De plus, les croisements de niveaux attendus à environ  $\pm 50$  kHz, d'intensité au moins 100 fois plus faible, ne sont pas observables. Ils ont donc été négligés dans la modélisation. Le rapport signal à bruit ne permettant pas l'ajustement des paramètres hyperfins pour les 12 composantes, l'ajustement des composantes centrales doit être réalisé en 3 temps. Tout d'abord, le spectre expérimental est modélisé avec 3 raies principales. On en déduit un premier jeu de constantes hyperfines approchées ainsi qu'une largeur de raie effective. Ensuite, les constantes hyperfines approchées sont utilisées pour simuler la structure complète à 12 composantes de façon à trouver une nouvelle largeur de raie des composantes individuelles. Finalement, les constantes hyperfines sont de nouveaux relaxées pour les 12 composantes dont on connaît la largeur individuelle de façon à obtenir une valeur finale de ces constantes.

Ainsi, dans un premier temps, l'amplitude du signal a été numériquement ajustée par 3 dérivées de forme de raie Lorentzienne, en réduisant l'hamiltonien hyperfin aux termes  $H_Q$  et  $H_R$  :

$$A(\nu) = \delta + \alpha(\nu - \nu_0) + A_0 \sum_{F_1} \frac{A_{F_1}}{\sum_{F_1} A_{F_1}} \frac{16\pi^2 \gamma_{\text{eff}} (\nu - (\nu_0 + \delta e Q q_{\text{appro}} \frac{3K^2}{J(J+1)} f(I_N, J, F_1) + \delta R_{\text{appro}} \frac{C}{2}))}{\left( 4\pi^2 \gamma_{\text{eff}}^2 + 4\pi^2 \left( \nu - (\nu_0 + \delta e Q q_{\text{appro}} \frac{3K^2}{J(J+1)} f(I_N, J, F_1) + \delta R_{\text{appro}} \frac{C}{2}) \right)^2 \right)^2} \quad \text{IV-13}$$

Avec  $f(I_N, J, F_1)$  la fonction de Casimir (voir équation IV-4) et  $C = F_1(F_1 + 1) - I_N(I_N + 1) - J(J + 1)$ . Les paramètres ajustables sont :  $\delta$  et  $\alpha$  respectivement l'offset et la pente de la ligne de base,  $A_0$  l'échelle en amplitude,  $\gamma_{\text{eff}}$  la demi-largeur effective à mi-hauteur (identique pour les 3 composantes),  $\nu_0$  la fréquence centrale de la raie sans structure hyperfine,  $\delta e Q q_{\text{appro}} (= e Q q_1 - e Q q_0)$  la variation approchée de la constante de couplage quadrupolaire et  $\delta R_{\text{appro}} (= R_1 - R_0)$  la variation approchée de la constante de couplage entre le spin de l'azote et la rotation de la molécule. En première approximation, l'amplitude de chacune des 3 composantes est proportionnelle à [112] :

$$A_{F_1} = (2F_1 + 1)(2F_1(F_1 + 1) + 1)(F_1(F_1 + 1) + J(J + 1) - 2)^4 / (F_1(F_1 + 1))^3 \quad \text{IV-14}$$

Les valeurs obtenues par l'ajustement sont  $\gamma_{\text{eff}} = 10,45(5)$  kHz,  $\delta e Q q_{\text{appro}} = -193,6(3)$  kHz et  $\delta R_{\text{appro}} = -455(3)$  Hz. Le résidu normalisé, représenté sur la Figure IV-7-b), montre le très bon accord entre le modèle théorique et les données expérimentales et justifie que les croisements de niveaux puissent être négligés.

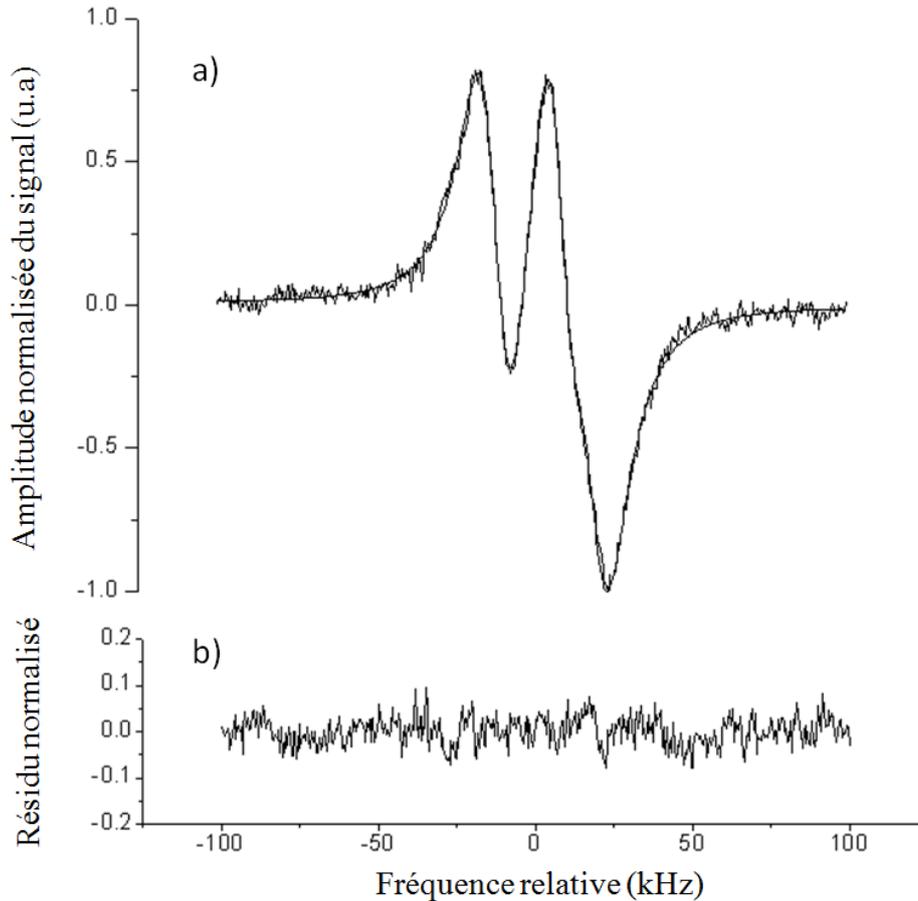


Figure IV-7 : Composantes centrales principales ( $\Delta F_1=0$ ) de la structure hyperfine de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  : a) données expérimentales et ajustement numérique par le modèle IV-13; b) résidu normalisé.

Pour déterminer la largeur de raie des 12 composantes individuelles, les intensités relatives et positions en fréquences de chacune des composantes ont tout d'abord été calculées en utilisant les valeurs ajustées  $\delta eQq_{\text{appro}}$  et  $\delta R_{\text{appro}}$  ainsi que les valeurs de  $\delta S (=S_1 - S_0)$ ,  $\delta T (=T_1 - T_0)$  et  $\delta U (=U_1 - U_0)$  déduites des études antérieures. A partir de ces données, chacune des 3 raies principales a été simulée par la somme de 4 dérivées de forme de raie de même demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma_{\text{simul}}$  (correspondant aux 4 composantes non résolues dont est composée chaque raie principale). Le profil résultant pour chacune des 3 raies principales a ensuite été ajusté par une seule dérivée de forme de raie Lorentzienne dont les paramètres libres sont l'amplitude, le centre de raie et la demi-largeur de raie effective. Ces simulations ont été répétées pour différentes valeurs de  $\gamma_{\text{simul}}$ . La demi-largeur à mi-hauteur effective expérimentale  $\gamma_{\text{eff}} = 10,45(5)$  kHz a été obtenue pour  $\gamma_{\text{simul}} = 7,4(1)$  kHz. Il a été vérifié que ce résultat reste inchangé si les valeurs fixées des constantes hyperfines sont fortement modifiées (dans une gamme correspondant à 50 fois leur incertitude expérimentale).

Pour déterminer les valeurs non approchées des constantes hyperfines  $\delta eQq$  et  $\delta R$ , la structure complète à 12 composantes a tout d'abord été simulée pour différentes valeurs  $\delta eQq_{\text{simul}}$  et  $\delta R_{\text{simul}}$ , en gardant fixes les valeurs de  $\delta S$ ,  $\delta T$  et  $\delta U$  à celles déduites des études antérieures et la demi-largeur à mi-hauteur de toutes les composantes à  $\gamma_{\text{simul}} = 7,4$  kHz. Chaque profil généré a ensuite été ajusté numériquement à l'aide du modèle IV-13. Les valeurs approchées expérimentales

$\delta eQq_{appro}$  et  $\delta R_{appro}$  ont été reproduites dans leurs barres d'erreurs pour  $\delta eQq_{simul}=-196,8(6)$  kHz et  $\delta R_{simul}=-535(6)$  Hz. Il a été vérifié que ces résultats sont les mêmes si les valeurs de  $\gamma_{simul}$ ,  $\delta S$ ,  $\delta T$  et  $\delta U$  sont modifiées dans leurs barres d'erreurs. L'enregistrement des composantes centrales a ainsi permis d'améliorer l'estimation des constantes de couplage hyperfin dans le niveau supérieur :  $eQq_1=-4214,8(12)$  kHz et  $R_1=6,215(12)$  kHz. Ce résultat représente une amélioration respectivement d'un facteur 17 et 4 sur les incertitudes des constantes  $eQq_1$  et  $R_1$  (rappel des valeurs précédentes : respectivement -4202(20) kHz et 6,25(5) kHz).

## 2. Position en fréquence des croisements de niveaux

Puisque la position en fréquence et l'intensité des croisements de niveaux observables en absorption saturée dépend de la valeur des constantes de couplage hyperfin, le signal observé à  $\pm 300$  kHz du centre de raie est susceptible d'apporter sur les constantes de couplage de nouvelles informations. La résolution expérimentale ne permettant pas de résoudre les différentes composantes, seule la position du centre de gravité a été étudiée.

### a) Estimation à partir des constantes de couplages hyperfines

Le spectre hyperfin théorique en absorption saturée a été généré en utilisant pour  $eQq_1$  et  $R_1$  les valeurs déduites de l'observation des composantes centrales, et pour l'ensemble des autres constantes de couplage les valeurs issues des études précédentes. L'écart en fréquence théorique obtenu entre les centres de gravité des croisements de niveaux observables à environ  $\pm 300$  kHz est  $\Delta_{CN-Théo} = 563,894$  kHz. Afin d'estimer l'incertitude sur cette valeur, les simulations ont été reproduites en modifiant la valeur des constantes de couplage hyperfin dans leur barres d'erreurs. Les écarts à 563,894 kHz sont répertoriés dans le Tableau IV-1.

Constante de couplage hyperfine	Incertitude sur la valeur de la constante (Hz)	$\Delta_{CN-Théo}$ -563894 (Hz)
$eQq_0$	1000	$\pm 134,8$
$eQq_1$	1200	$\pm 161,8$
$R_0$	10	$\pm 6,1$
$R_1$	12	$\pm 7,3$
$S_0$	10	$\pm 2,5$
$S_1$	50	$\pm 7,1$
$T_0$	10	$\pm 0,9$
$T_1$	100	$\pm 8,7$
$U_0$	0,3	$\pm 4,3$
$U_1$	0,3	$\pm 4,3$
Incertitude globale sur $\Delta_{CN-Théo}$		$\pm 211,2$

Tableau IV-1 : Calcul de l'incertitude globale sur l'écart en fréquence théorique entre les croisements de niveaux à  $\pm 300$  kHz du centre de raie.

L'incertitude globale sur l'écart en fréquence des croisements de niveaux à ±300 kHz a ainsi été estimée à 211 Hz. Par ailleurs, lors de ces simulations, la variation du rapport d'intensité entre les composantes principales et les croisements de niveaux (de l'ordre de 62) est toujours restée inférieure à 0,15%.

**b) Estimation à partir des mesures expérimentales**

Par la suite, l'écart en fréquence entre les centres de gravité des croisements de niveaux a été estimé expérimentalement à partir des signaux présentés sur la Figure IV-6. Pour chacun des groupes à +300 kHz et -300 kHz, le signal observé résulte de l'accumulation de 100 balayages. La position du centre de gravité  $\nu_0$  de chaque balayage a été estimée par ajustement numérique, avec un modèle similaire à IV-13 constitué d'une seule composante :

$$A(\nu) = \delta + \alpha(\nu - \nu_0) + A_0 \frac{16\pi^2\gamma(\nu - \nu_0)}{(4\pi^2\gamma^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2)^2} \quad \text{IV-15}$$

Expérimentalement, l'enregistrement des 200 balayages a été effectué sur une période de 2h. Sur cet intervalle de temps, à partir des ajustements numériques, il a été estimé que le centre de gravité des croisements de niveaux a dérivé de -402(350) Hz/h. Cet effet provient du laser CO<sub>2</sub> asservi, qui présente une dérive linéaire lente pour des temps d'intégration supérieurs à 100 s (Figure I-3). Après correction de cette dérive, la position du centre de gravité de chacun des groupes à +300 et -300 kHz a été déduite avec une incertitude statistique de 100 Hz. Au final, les mesures expérimentales permettent d'estimer l'écart en fréquence entre ces croisements de niveaux à  $\Delta_{\text{CN-Exp}} = 563,872(377)$  kHz. Cette valeur est en très bon accord avec l'écart théorique  $\Delta_{\text{CN-Théo}} = 563,894(211)$  kHz, mais l'incertitude de 377 Hz ne permet que de confirmer la valeur des constantes de couplage hyperfin déjà obtenues.

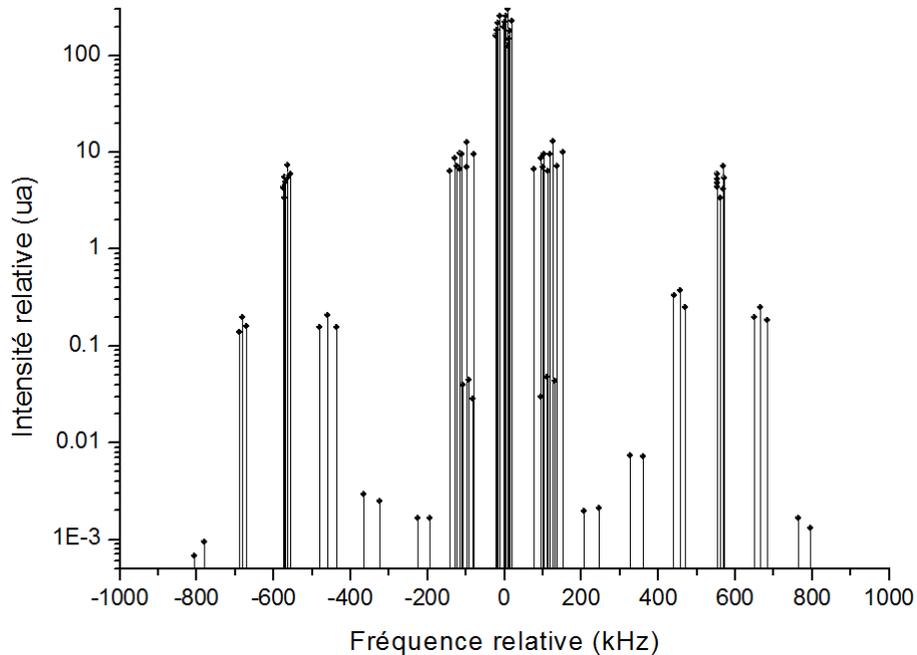
**3. Spectre hyperfin de la raie saQ(6,3)**

A partir des études antérieures dans notre équipe et des mesures spectroscopiques effectuées en absorption saturée présentées dans ce chapitre, les valeurs des constantes de couplage hyperfin de la raie saQ(6,3) ont pu être déterminées avec une faible incertitude (Tableau IV-2).

Constantes de couplage hyperfines	Niveau inférieur (kHz)	Niveau supérieur (kHz)
$eQq$	-4018(1)	-4214,8(12)
$R$	6,75(1)	6,215(12)
$S$	-18,00(1)	-17,50(5)
$T$	-0,85(1)	-0,90(1)
$U$	$-2,5(3) \times 10^{-3}$	$-2,5(3) \times 10^{-3}$

**Tableau IV-2 : Valeurs des constantes de couplage hyperfin dans les niveaux inférieurs et supérieurs de la raie saQ(6,3).**

La Figure IV-8 représente, sous forme de spectre barre, l'ensemble des 78 composantes hyperfines présentes dans le profil Doppler en absorption linéaire, leurs positions et intensités étant calculées à partir des valeurs du Tableau IV-2. En plus des composantes principales centrales et des composantes satellites situées à  $\pm 100$  kHz et  $\pm 600$  kHz, sont visibles les composantes de faible intensité.



**Figure IV-8 : Spectre barre des 78 composantes hyperfines présentes en absorption linéaire dans le profil Doppler de la raie saQ(6,3).**

Ainsi, par la mise en place d'un montage expérimental dédié, l'enregistrement de la structure hyperfine de la raie saQ(6,3) de <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> par spectroscopie d'absorption saturée a permis d'améliorer notre connaissance des constantes de couplage hyperfin dans le niveau supérieur de cette transition. L'incertitude sur la valeur de ces constantes correspond à une incertitude de 211 Hz sur la position en fréquence des croisements de niveaux situés à  $\pm 300$  kHz en absorption saturée et à une incertitude de 0,15% sur l'intensité relative des différentes composantes en absorption linéaire. Ces données seront utilisées dans la partie V.C de ce manuscrit, pour déterminer l'impact de la structure hyperfine sur la mesure de  $k_B$ .



## **V. Vers une nouvelle mesure de $k_B$**



Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des résultats obtenus au cours des 2 thèses précédentes [35, 37], résumés dans le chapitre I de ce manuscrit, avec l'objectif de préparer une mesure de  $k_B$  au niveau de  $10^{-6}$  avant l'échéance de 2015 afin de contribuer significativement au projet de redéfinition du kelvin. Pour cela, 3 axes principaux de travail ont été définis :

- L'amélioration de la modélisation du profil d'absorption au delà du profil de Voigt
- La réduction de l'incertitude statistique de mesure
- L'étude complète des effets systématiques au niveau de  $10^{-6}$

## A. Première modélisation de la forme de raie au-delà du profil de Voigt

### 1. Limites du profil de Voigt

Lors du précédent travail de thèse, la mise en place d'une cellule multipassage (Figure I-7) a permis d'augmenter d'un facteur 10 la longueur d'interaction entre le laser et les molécules, améliorant ainsi le signal des spectres d'absorption linéaire à basse pression [37]. Grâce à cette avancée expérimentale, il est désormais possible d'enregistrer le profil d'absorption linéaire de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  pour des pressions comprises entre 0,1 et 2,5 Pa en configuration multipassage, ou bien entre 1 et 25 Pa en configuration simple passage. Dans les deux cas, l'amplitude d'absorption est alors comprise entre 20% et 98% (voir Figure V-1-a et Figure V-1-b).

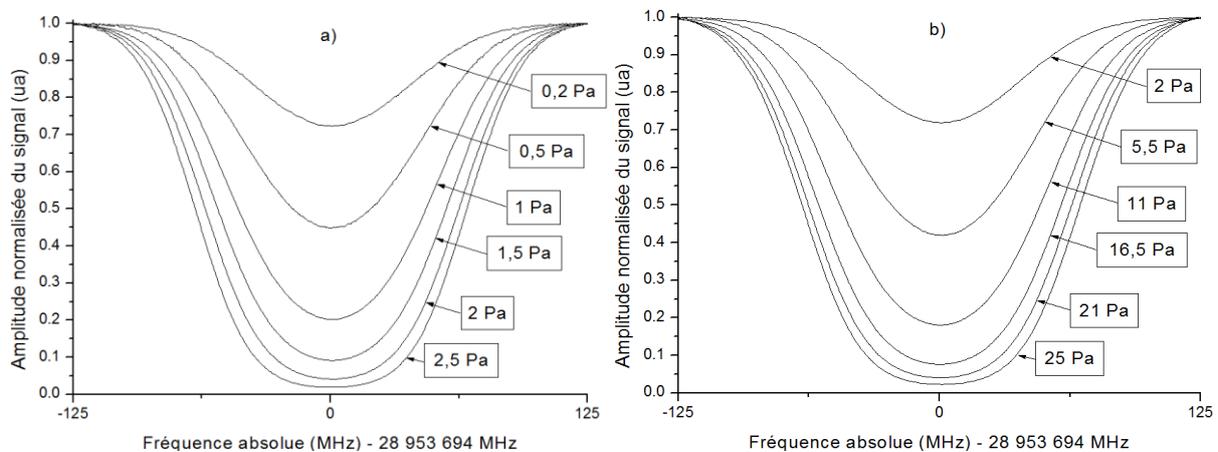
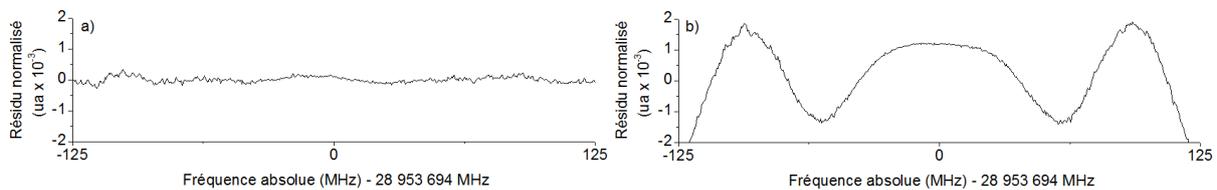


Figure V-1 : Spectres d'absorption linéaire expérimentaux de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  enregistrés : a) en configuration multipassage (3,5 m de longueur d'interaction) et b) en configuration simple passage (37 cm de longueur d'interaction).

Au cours du deuxième travail de thèse sur ce projet, le dispositif expérimental a été utilisé pour l'acquisition de 1420 spectres en configuration multipassage à des pressions comprises entre 0,1 et 1,3 Pa. Les profils d'absorption ont été enregistrés sur une plage de 250 MHz par pas de 500 kHz, avec une constante de temps de 30 ms par point et un temps d'acquisition par spectre de 42 s. L'ensemble de ces spectres représente 16 h d'accumulation. En modélisant la forme de raie par un profil de Voigt, ces profils d'absorption ont permis d'estimer la largeur Doppler de la raie à  $\Delta\nu_D=49,88339(93)$  MHz à 273,15K, ce qui correspond à une valeur de la constante de Boltzmann  $k_B=1,380669(52)\times 10^{-23}$  J.K $^{-1}$ , en accord avec la valeur recommandée par le CODATA [12]. Cette

mesure n'est pas corrigée de possibles effets systématiques et l'incertitude relative de  $38 \times 10^{-6}$  obtenue sur  $k_B$  est uniquement d'origine statistique [36].

Dans ce régime basse pression, les résidus de l'ajustement numérique sont dominés par le bruit de mesure. Le modèle de Voigt semble donc, dans ces conditions, être adapté aux données expérimentales (Figure V-2-a). Des mesures complémentaires, en configuration simple passage et à des pressions autour de 20 Pa ont permis de mettre en évidence des résidus d'amplitude relative importante (environ 0,1 %) avec une forme caractéristique d'une modélisation imparfaite (Figure V-2-b). Ces observations ont ainsi révélé que le profil de Voigt n'est pas suffisant pour décrire correctement la raie d'absorption saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  dans notre gamme de pression. Il est donc nécessaire de prendre en compte dans la modélisation l'impact sur la forme de raie de phénomènes physiques supplémentaires.



**Figure V-2 : Résidu moyen sur 30 spectres obtenu en modélisant la forme de raie par un profil de Voigt : a) pour une pression de 0,9 Pa en configuration multipassage et b) pour une pression de 21 Pa en configuration simple passage.**

La forme du résidu de la Figure V-2 indique que la largeur de raie expérimentale est inférieure à celle attendue théoriquement avec un profil de Voigt. Des résidus similaires ont été observés dans la bande  $\nu_1$  de  $^{14}\text{NH}_3$  à des pressions beaucoup plus élevées (de 70 Pa à 27 kPa) [80]. Dans ces travaux, la modélisation de la forme de raie au-delà du profil de Voigt a pu être significativement améliorée en prenant en compte dans la modélisation soit une dépendance en vitesse des paramètres collisionnels, soit l'effet Dicke, qui permettent de décrire le rétrécissement de largeur observé expérimentalement (voir chapitre III). La prise en compte de l'un ou de l'autre de ces effets améliore de façon équivalente l'ajustement du profil théorique à la forme de raie expérimentale.

Dans un premier temps nous avons décidé d'utiliser les profils modélisant l'effet Dicke, et ce pour deux raisons. Tout d'abord, le nombre de paramètres libres dans la procédure d'ajustement numérique des spectres expérimentaux est limité par le rapport signal à bruit expérimental et les corrélations entre les différents paramètres. Afin de faciliter l'implémentation d'un nouveau modèle, nous avons donc choisi celui qui introduit le moins de paramètres libres supplémentaires. C'est le cas des profils prenant en compte l'effet Dicke, qui n'ajoutent qu'un seul paramètre, les autres modèles en nécessitant au moins deux. D'autre part, dans l'hypothèse où le ou les nouveaux paramètres du modèle choisi ne pourraient pas être laissés libres, il sera nécessaire de fixer leurs valeurs en se référant à des données bibliographiques. Comme détaillé dans la suite de ce chapitre, nous disposons pour  $\text{NH}_3$  d'une meilleure connaissance du paramètre caractérisant l'effet Dicke que de ceux caractérisant la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels. Pour ces deux raisons, nous avons tout d'abord choisi une modélisation de la raie saQ(6,3) prenant en compte l'effet Dicke. En simulant des profils de raie modélisant cet effet et en les ajustant avec le simple modèle de Voigt, il a été estimé lors du précédent travail de thèse que négliger l'effet Dicke dans la forme de raie

entraîne un effet systématique sur la mesure de  $k_B$  d'environ  $-90 \times 10^{-6}$  pour des pressions comprises entre 1 et 8 Pa et d'environ  $-30 \times 10^{-6}$  pour des pressions inférieures à 1,3 Pa. Ces résultats illustrent la nécessité, pour atteindre une incertitude sur  $k_B$  au niveau de  $10^{-6}$ , d'utiliser dans la procédure d'ajustement numérique une fonction modèle prenant en compte cet effet physique.

## 2. Prise en compte de l'effet Dicke

### a) Choix du profil de raie modélisant l'effet Dicke

Le profil de Voigt permet de modéliser la forme de raie en prenant en compte l'effet Doppler et le déphasage du dipôle optique par les collisions, respectivement exprimés dans le profil par la largeur Doppler  $\Delta\nu_D$ , et par l'élargissement collisionnel  $\gamma = \gamma_0 \times P$  et le décalage en fréquence collisionnel  $\delta = \delta_0 \times P$  (avec  $P$  la pression totale). Les profils de Galatry et Rautian permettent de modéliser un phénomène physique supplémentaire, initialement introduit par R. Dicke, à savoir la modification du vecteur vitesse des molécules par les collisions. Cet effet entraîne un rétrécissement de l'élargissement Doppler du profil de raie, d'où l'expression de rétrécissement Dicke [82].

Le profil de Galatry a originellement été développé en supposant que le mouvement des particules est Brownien et qu'un grand nombre de collisions est nécessaire pour modifier sensiblement le vecteur vitesse des molécules [84]. On parle alors de collisions « douces ». Le modèle de Rautian considère quant à lui le cas de collisions « fortes », au cours desquelles la mémoire de la vitesse est totalement perdue après chaque collision [86]. Chacun de ces deux modèles est respectivement caractérisé par un paramètre collisionnel supplémentaire, le taux de collisions modifiant les vitesses, noté respectivement  $\beta_G = \beta_G^0 \times P$  et  $\beta_R = \beta_R^0 \times P$  (avec  $P$  la pression totale). A notre connaissance, il n'existe aujourd'hui aucune mesure de ces paramètres pour la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$ .  $\beta_G$  et  $\beta_R$  devraient donc, en toute rigueur, être introduits comme des paramètres libres dans l'ajustement numérique. Lors des précédents travaux de thèse, il a été démontré en utilisant un profil de Voigt que le rapport signal à bruit expérimental ne permet pas l'ajustement des largeurs Doppler et collisionnelle ( $\Delta\nu_D$  est au moins 20 fois supérieur à  $\gamma$  pour des pressions inférieures à 25 Pa). D'autre part, à notre connaissance, les seules mesures spectroscopiques de coefficients Dicke pour  $^{14}\text{NH}_3$  dans la littérature ont été effectuées dans la bande de vibration  $\nu_1$  et permettent d'estimer qu'à 296 K dans cette bande de vibration  $\beta_G^0 = 15,8(3)$  kHz/Pa et  $\beta_R^0 = 12,8(3)$  kHz/Pa [80]. Ces valeurs sont environ un ordre de grandeur inférieures à  $\gamma_0 = 0,10(1)$  MHz/Pa (à 296 K) [58].  $\beta_G$  et  $\beta_R$  ne seront donc pas traités comme des paramètres libres lors de l'ajustement numérique de nos spectres expérimentaux, leur valeur sera fixée en essayant de la relier à des mesures mécaniques de ces paramètres.

Selon la théorie développée par Galatry le coefficient  $\beta_G$  est lié au coefficient de diffusion  $D$  des molécules optiquement actives par la relation  $\beta_G = \frac{k_B T}{2\pi m D}$ , contrairement au paramètre  $\beta_R$ . Le coefficient de diffusion de  $^{14}\text{NH}_3$  a été mesuré par spectrométrie de masse et vaut  $D = 1,58(3) \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 1 atm et 273,15 K, ce qui conduit à  $\beta_G^0 = 13,2(3)$  kHz/Pa [90]. Puisqu'il n'existe pas de mesures équivalentes pour déterminer  $\beta_R$ , ces données permettent d'avoir une bonne connaissance de  $\beta_G$  que nous n'avons pas pour le paramètre  $\beta_R$ . Le profil de Galatry a donc été retenu pour modéliser dans un premier temps la forme de raie au-delà du profil de Voigt.

### b) Implémentation de la fonction modèle

En se basant sur les équations III-3 et III-26 du chapitre III, la fonction modèle en exponentielle de profil de Galatry pour l'ajustement des spectres expérimentaux peut s'écrire :

$$P(v) = (P_0 + P_1(v - v_0)) \exp[-\mathcal{A}_G(v)] \quad \text{V-1}$$

Avec  $\mathcal{A}_G(v)$  l'absorbance dans le cadre du modèle de Galatry, donnée par :

$$\mathcal{A}_G(v) = \frac{Cv}{\Delta v_D} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{-i \frac{v - v_0 - \delta}{\Delta v_D} + \frac{\gamma}{\Delta v_D} + \frac{\Delta v_D}{2\beta_G}} {}_1F_1(1; 1 \right. \\ \left. + \frac{-i \frac{v - v_0 - \delta}{\Delta v_D} + \frac{\gamma}{\Delta v_D} + \frac{\Delta v_D}{2\beta_G}}{\beta_G / \Delta v_D}; \frac{\Delta v_D^2}{2\beta_G^2}) \right\} \quad \text{V-2}$$

Avec  $P_0$  la puissance laser incidente,  $C$  l'amplitude d'absorption (proportionnelle à la pression partielle d'ammoniac),  $v_0$  la fréquence centrale du profil d'absorption, et  ${}_1F_1(a; b; c)$  la fonction hypergéométrique de confluence de Kummer [86]. Le terme  $P_1(v - v_0)$  représente un fond linéaire qui permet de tenir compte des variations éventuelles de la puissance sur la voie sonde.

Lors des travaux de thèse antérieurs, il a été estimé par des simulations que le terme  $Cv$ , commun à tous les modèles de forme de raie, peut être remplacé par un terme constant  $A = Cv_0$  dans les fonctions modèles en exponentielle de profil Doppler et de Voigt, sans que cela n'induisse d'effet systématique sur l'estimation de  $\Delta v_D$  au niveau de  $1 \times 10^{-6}$ . Ces résultats ont été obtenus en simulant des profils d'absorption avec le terme  $Cv$  et en les ajustant ensuite numériquement avec le terme constant  $A$ . Les mêmes conclusions ont été obtenues en réitérant cette étude pour la fonction modèle donnée par V-1 et V-2. Cette simplification dans l'expression du profil d'absorption permet de réduire le temps de calcul et est valide dans la mesure où les spectres sont enregistrés sur une plage de fréquence très inférieure à la fréquence centrale  $v_0$  (250 MHz comparé à 30 THz).

L'expression V-2 de l'absorbance permet d'écrire la fonction modèle à l'aide de 8 paramètres:  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $v_0$ ,  $A$ ,  $\Delta v_D$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\beta_G$ . Depuis les thèses précédentes, nous savons que le rapport signal à bruit limite à 5 le nombre de paramètres pouvant être laissés libres lors de la procédure d'ajustement [35, 37]. Un travail a donc été mené afin de réduire ce nombre de paramètres. Tout d'abord, le profil de Galatry étant symétrique de part et d'autre du centre de raie, il a été vérifié que le décalage en fréquence collisionnel  $\delta$  peut ne pas être pris en compte dans la modélisation. Pour cela, des profils d'absorption avec  $\delta_0 = 2,5$  kHz/Pa (valeur comparable à la littérature [72, 73]) ont été simulés à l'aide des équations V-1 et V-2 entre 0,1 et 25 Pa et ont ensuite été ajustés numériquement en fixant  $\delta_0$  à 0. Les résultats obtenus montrent que seule l'estimation de la fréquence centrale  $v_0$  est affectée d'un effet systématique de 2,5 kHz/Pa et que l'impact sur l'estimation de  $\Delta v_D$  et donc sur  $k_B$  est totalement négligeable au niveau de  $1 \times 10^{-6}$ . D'autre part, si l'on suppose que le gaz sondé est constitué exclusivement de molécules d'ammoniac, c'est-à-dire que la pression partielle est égale à la pression totale, nous pouvons exploiter le fait que l'amplitude d'absorption  $A$ , l'élargissement par collisions  $\gamma$  et le coefficient Dicke  $\beta_G$  varient linéairement avec la pression et peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} \mathbf{A} = A_0 \times \mathbf{P} \\ \boldsymbol{\gamma} = \gamma_0 \times \mathbf{P} \\ \boldsymbol{\beta}_G = \beta_G^0 \times \mathbf{P} \end{cases} \quad \text{V-3}$$

En fixant les valeurs de  $A_0$ ,  $\gamma_0$  et  $\beta_G^0$  il est alors possible de réduire à 5 le nombre de paramètres libres dans la fonction modèle :  $\mathbf{P}_0$ ,  $\mathbf{P}_1$ ,  $\mathbf{v}_0$ ,  $\Delta\mathbf{v}_D$  et  $\mathbf{P}$ .

Dans ces conditions (5 paramètres libres), le temps nécessaire d'exécution de la régression non-linéaire pour un spectre individuel expérimental est beaucoup plus long qu'avec la fonction modèle en exponentielle de profil de Voigt (notamment à cause de la fonction hypergéométrique). La régression linéaire nécessite alors, pour chaque spectre, plusieurs dizaines de minutes, durée beaucoup trop longue pour envisager l'ajustement de plusieurs milliers de spectres. L'expression de l'absorbance  $\mathcal{A}_G(v)$  a donc été simplifiée en écrivant le développement limité autour de  $\beta_G^0=0$  suivant :

$$\mathcal{A}_G(v) = \frac{A_0 \times \mathbf{P}}{\Delta\mathbf{v}_D} \left( 2\text{Re}[w(\zeta)] + \frac{\beta_G^0 \times \mathbf{P}}{12\Delta\mathbf{v}_D} 2\text{Re}[w_1(\zeta)] + \frac{(\beta_G^0 \times \mathbf{P})^2}{18\Delta\mathbf{v}_D^2} 2\text{Re}[w_2(\zeta)] \right) \quad \text{V-4}$$

Les termes du développement sont donnés par :

$$\begin{cases} w(\zeta) = e^{-\zeta^2} \text{erfc}(-i\zeta) \\ w_1(\zeta) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} (1 - \zeta^2) + 4i\zeta(3 - 2\zeta^2)e^{-\zeta^2} \text{erfc}(-i\zeta) \\ w_2(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( -18 \frac{\gamma_0 \times \mathbf{P}}{\Delta\mathbf{v}_D} - 22i\zeta^3 + 4i\zeta^5 \right) + e^{-\zeta^2} (3 - 27\zeta^2 + 24\zeta^4 - 4\zeta^6)(1 + \text{erf}(i\zeta)) \end{cases} \quad \text{V-5}$$

$$\zeta = \frac{v - \mathbf{v}_0 + i(\gamma_0 \times \mathbf{P})}{\Delta\mathbf{v}_D}$$

Où  $\text{erfc}(x)$  est la fonction d'erreur complémentaire. L'absorbance écrite sous la forme V-4 est composée de 3 termes : le premier,  $w(\zeta)$ , correspond au profil de Voigt, alors que les deux suivants,  $w_1(\zeta)$  et  $w_2(\zeta)$ , sont respectivement la correction au premier et second ordre du rétrécissement Dicke.

Afin de vérifier la validité de ce modèle « approché », des profils d'absorption ont été simulés à l'aide des équations V-1 et V-2, puis ont été ajustés numériquement en utilisant l'absorbance de l'équation V-4. Il a ainsi pu être démontré que le développement de  $\mathcal{A}_G(v)$  à l'ordre 2 permet d'ajuster la forme de raie avec une erreur sur l'estimation de la largeur Doppler inférieure à  $0,5 \times 10^{-6}$  pour des pressions inférieures à 30 Pa. Le développement au premier ordre permet d'obtenir le même niveau d'exactitude pour des pressions inférieures à 3 Pa.

### 3. Application aux spectres expérimentaux

Les 1420 spectres enregistrés entre 0,2 et 1,3 Pa en configuration multipassage ont été ajustés par un profil de Galatry. Pour cela, les valeurs des paramètres  $A_0$ ,  $\gamma_0$  et  $\beta_G^0$  de la formule V-4 ont auparavant été déterminées et fixées.

#### a) Choix des paramètres $A_0$ , $\gamma_0$ et $\beta_G^0$

Comme décrit dans le chapitre III,  $\beta_G^0$  est fixé à  $\beta_G^0=13,2$  kHz/Pa en se basant sur les mesures de coefficient de diffusion de l'ammoniac par spectrométrie de masse [90]. L'incertitude relative sur cette valeur est 2%.  $\Delta\mathbf{v}_D$  est indépendant de la pression, le paramètre  $A_0$  n'a donc aucun impact sur

la largeur Doppler déterminée par l'ajustement. La valeur de  $A_0$  n'affecte pas la linéarité de l'échelle en pression mais seulement la calibration en pression de l'échelle, ce qui revient à utiliser une unité de pression arbitraire. En pratique, le coefficient d'absorption  $A_0$  est fixé de manière à évaluer la pression mesurée par la jauge avec celle donnée par le programme d'ajustement. La valeur numérique de  $A_0$  ainsi obtenue en configuration multipassage est de 40.

La valeur de  $\gamma_0$  est fixée en suivant la méthode développée lors du précédent travail de thèse sur ce sujet. Tout d'abord, une valeur réaliste de  $\gamma_0$  est choisie et fixée pour effectuer la régression non-linéaire de tous les spectres expérimentaux à l'aide du profil choisi (ici le profil de Galatry). Si  $\gamma_0$  est correctement choisi, la valeur de  $\Delta\nu_D$  donnée par le programme d'ajustement sera indépendante de la pression  $P$ . Cependant, il y a peu de chance que cela se réalise avec la première valeur choisie de  $\gamma_0$ , et les valeurs de  $\Delta\nu_D$  présenteront donc une dépendance en pression. La représentation graphique de  $\Delta\nu_D$  en fonction de  $P$  permet, par une régression linéaire pondérée, d'obtenir la valeur de la pente de ce jeu de données pour la première valeur fixée de  $\gamma_0$ . Par la suite, c'est cette dépendance en pression de la largeur Doppler qui va servir d'indicateur pour déterminer le coefficient d'élargissement collisionnel. La procédure est ainsi répétée pour différentes valeurs de  $\gamma_0$  afin d'obtenir des pentes de valeur positives et négatives. La représentation graphique des différentes valeurs fixées de  $\gamma_0$  en fonction des pentes obtenues permet ensuite d'estimer le coefficient optimal  $\gamma_{opt}$  pour lequel la largeur Doppler est indépendante de la pression. Finalement, les données expérimentales sont de nouveau ajustées en fixant l'élargissement collisionnel à sa valeur finale  $\gamma_{opt}$ .

Cette méthode d'analyse des données a été appliquée sur la série de 1420 spectres en utilisant une exponentielle de profil de Galatry développée au premier ordre (équations V-1 et V-4). Comme pour le profil de Voigt, les résidus de l'ajustement numérique dans cette gamme de pression sont dominés par le bruit de mesure ce qui indique que la forme de raie expérimentale est très proche d'une exponentielle de profil de Galatry. La Figure V-3 illustre la dépendance en pression de  $\Delta\nu_D$  pour une première valeur de  $\gamma_0$  fixée à 0,0875 MHz/Pa et la régression linéaire pondérée associée. La pente donnée par la régression linéaire vaut 0,0428(39) MHz/Pa.

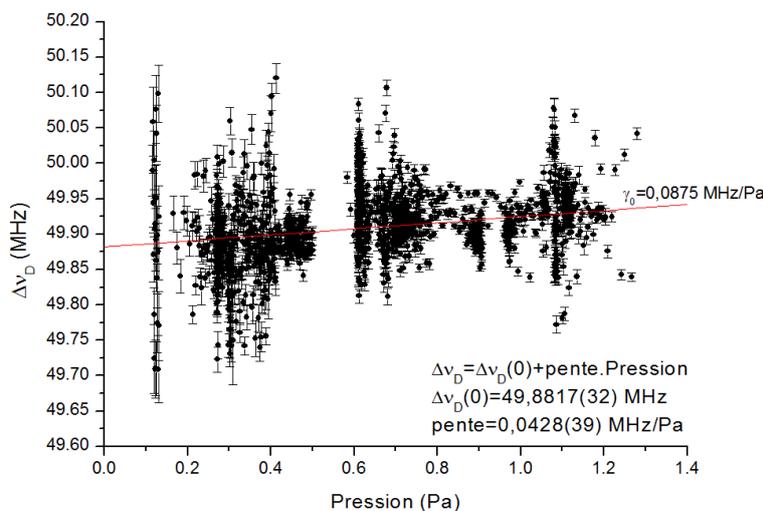


Figure V-3 : Evolution de la demi-largeur Doppler à  $1/e \Delta\nu_D$  en fonction de la pression et régression linéaire pondérée associée. Coefficient d'élargissement collisionnel fixé à  $\gamma_0=0,0875 \text{ MHz/Pa}$ .

L'ajustement des 1420 spectres expérimentaux a ensuite été réitéré pour d'autres valeurs de  $\gamma_0$ . La Figure V-4 représente l'évolution du coefficient d'élargissement collisionnel  $\gamma_0$  en fonction de la pente de la régression linéaire de  $\Delta\nu_D(P)$ . Les points s'alignent très bien sur une droite obtenue par régression linéaire dont l'ordonnée à l'origine donne la valeur optimale  $\gamma_{opt}=0,15163(2)$  MHz/Pa, soit une incertitude relative de  $1,3 \times 10^{-4}$ .

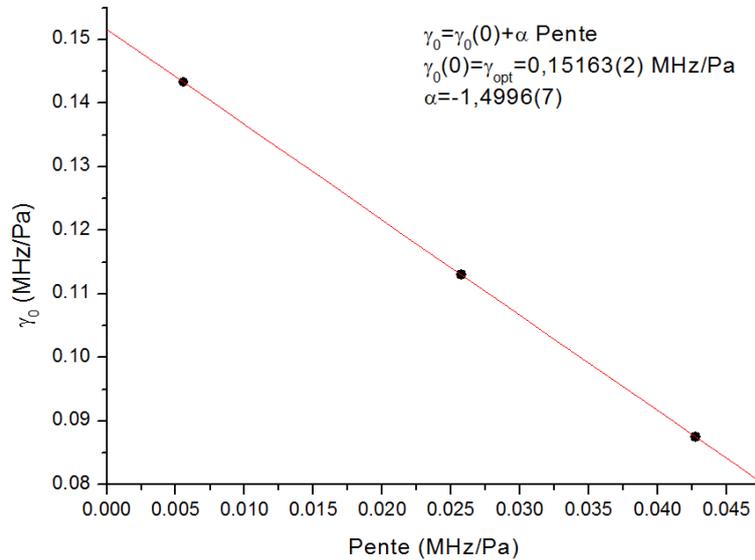


Figure V-4 : Evolution du paramètre  $\gamma_0$  en fonction de la pente de la régression linéaire de  $\Delta\nu_D$ .

### b) Nouvelle détermination de $k_B$

La dernière étape du traitement consiste à ajuster de nouveau tous les spectres expérimentaux en fixant le coefficient d'élargissement collisionnel à sa valeur  $\gamma_{opt}$ , ici  $\gamma_{opt}=0,15163$  MHz/Pa. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure V-5.

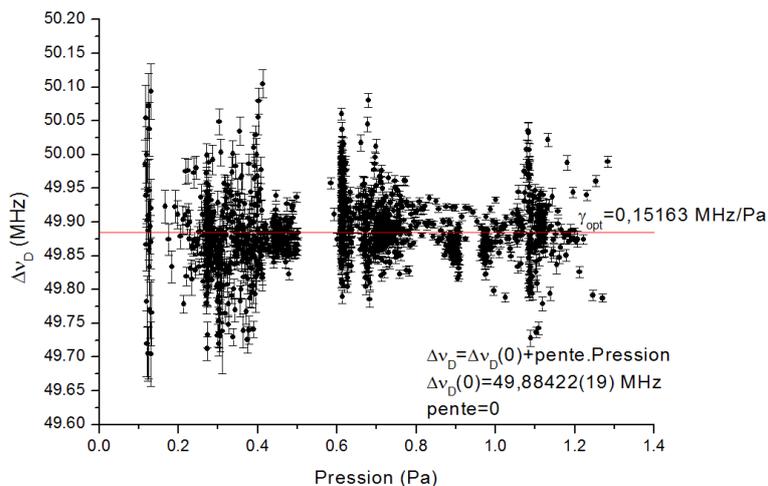


Figure V-5 : Evolution de la demi-largeur Doppler à  $1/e$  en fonction de la pression et moyenne pondérée correspondante. Coefficient d'élargissement fixé à  $\gamma_0 = \gamma_{opt} = 0,15163$  MHz/Pa.

La régression linéaire pondérée de ces points donne une pente résiduelle de  $1 \times 10^{-5}$  MHz/Pa. Afin d'évaluer l'impact de cette pente résiduelle sur l'estimation de la largeur Doppler, nous avons comparé la valeur de la largeur Doppler obtenue par régression linéaire pondérée ( $\Delta\nu_D=49,88422(67)$  MHz) à celle obtenue par la moyenne pondérée ( $\Delta\nu_D=49,88423(19)$  MHz). L'écart entre ces deux valeurs est de  $1 \times 10^{-5}$  MHz, soit une incertitude relative de  $0,2 \times 10^{-6}$ , totalement négligeable. Nous pouvons donc conclure que chaque point de la Figure V-5 représente une mesure de la demi-largeur Doppler à  $1/e$  du profil d'absorption. La moyenne pondérée de l'ensemble de ces points est  $\Delta\nu_D=49,88423(19)$  MHz avec une incertitude relative de  $3,8 \times 10^{-6}$ .

Cependant, on remarque sur la Figure V-5 que la dispersion des mesures autour de la valeur moyenne est nettement supérieure à l'incertitude absolue donnée par le programme d'ajustement pour chaque point. Ce rapport est compris entre 3 et 5 suivant la pression et avait précédemment été observé en ajustant les données par un profil de Voigt. L'origine de cette grande dispersion pourrait être expliquée par des dérives lentes de l'alignement optique du faisceau laser dans la cellule d'absorption. Ces effets basses fréquences ne sont pas observables sur les spectres individuels mais peuvent affecter la dispersion de mesures enregistrées durant plusieurs heures. Une autre hypothèse pourrait être que le programme d'ajustement non-linéaire sous-estime l'incertitude sur la valeur de  $\Delta\nu_D$ . Afin de tester cette hypothèse, les données ont été traitées par une technique alternative : la méthode de bootstrap.

(1) Vérification de l'incertitude sur la largeur Doppler par technique de bootstrap.

La technique de bootstrap date de la fin des années 70 et est une méthode d'inférence statistique, c'est-à-dire qu'elle permet d'induire les caractéristiques inconnues d'une population à partir d'un échantillon issu de cette population [128, 129]. La méthode est basée sur la production de nombreuses répliques d'un échantillon initial, par tirage aléatoire avec remise. Pour chaque réplique on peut alors calculer le paramètre statistique que l'on souhaite estimer et la variance de son estimateur est approchée par la variance empirique des valeurs obtenues. Cette méthode a été appliquée aux spectres expérimentaux afin d'estimer l'incertitude sur la demi-largeur Doppler à  $1/e$  (l'estimateur est alors la régression non-linéaire). Ainsi, pour chacun des 1420 spectres expérimentaux enregistrés, 500 répliques (constituées du même nombre de points que les spectres originaux) ont été créées par tirage aléatoire avec remise. La Figure V-6 présente l'exemple d'un spectre enregistré à 0,2 Pa ainsi que 3 de ses 500 répliques.

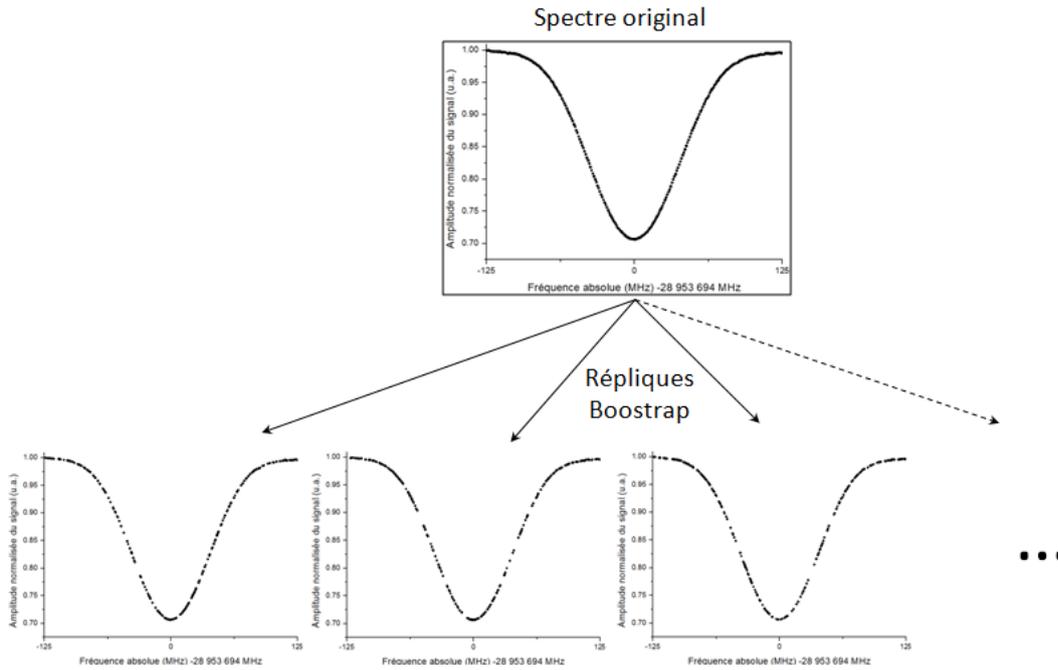


Figure V-6 : Création de répliques d'un spectre expérimental enregistré à 0,2 Pa, par tirage aléatoire avec remise, dans le cadre de la technique bootstrap.

Ensuite, chaque réplique a été ajustée par une exponentielle de profil de Galatry (développé au premier ordre) afin d'estimer leur demi-largeur Doppler à  $1/e$ . Pour chaque spectre expérimental est ainsi obtenue une distribution de 500 valeurs de  $\Delta\nu_D$ , dont on peut calculer la valeur moyenne ainsi que l'écart type qui permet d'approcher l'incertitude sur ce paramètre. La Figure V-7 illustre l'histogramme et l'écart type obtenus pour les 500 répliques du spectre de la Figure V-6. Pour ce spectre, la demi-largeur à  $1/e$  estimée avec la technique de bootstrap est  $\Delta\nu_D=49,7775(132)$  MHz, en très bon accord avec la valeur  $\Delta\nu_D=49,7780(130)$  MHz estimée avec le programme d'ajustement classique.

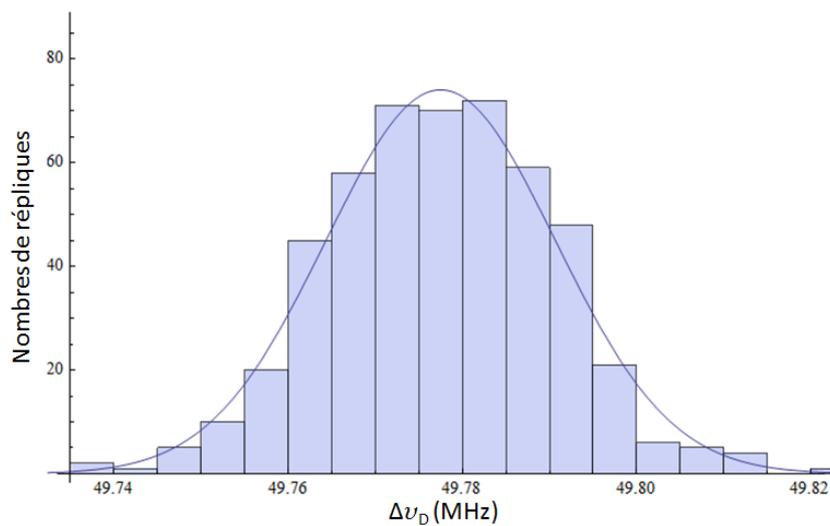


Figure V-7 : Distribution des valeurs de  $\Delta\nu_D$  issues de l'ajustement de 500 répliques du spectre expérimental de la Figure V-6.

Pour l'ensemble des 1420 spectres expérimentaux enregistrés entre 0,2 et 1,3 Pa, l'incertitude sur  $\Delta\nu_D$  obtenue par la méthode de Bootstrap est en accord avec celle donnée par le programme d'ajustement linéaire à  $\pm 5\%$ . Cette méthode alternative permet donc de confirmer que l'écart important (facteur 3 à 5) observé entre la dispersion des valeurs de  $\Delta\nu_D$  et leurs incertitudes respectives n'est pas dû à une sous-estimation de cette dernière par le programme de régression non-linéaire mais plutôt à des dérives lentes de l'alignement optique.

## (2) Résultats

Afin de prendre en compte la dispersion importante des mesures dans le calcul de la barre d'erreur finale sur  $\Delta\nu_D$ , le calcul de la moyenne pondérée des données a été modifié et repose maintenant uniquement sur la barre d'erreur relative associée à chaque point. Cette technique est totalement insensible à la valeur absolue de l'incertitude sur  $\Delta\nu_D$  pour chaque spectre et tient compte uniquement d'un poids relatif. La valeur moyenne obtenue en utilisant cette méthode de pondération est  $\Delta\nu_D = 49,88423(93)$  MHz, soit une incertitude relative de  $18,6 \times 10^{-6}$ . Cette mesure correspond à une valeur de la constante de Boltzmann  $k_B = 1,380716(51) \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>, avec une incertitude statistique de  $37 \times 10^{-6}$  [92]. Cette valeur est à  $+47 \times 10^{-6}$  de celle recommandée par le CODATA [12]. Par ailleurs, l'ajustement de ces mêmes spectres expérimentaux avec un profil de Voigt avait conduit à la valeur  $k_B = 1,380669(52) \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> (soit une incertitude relative de  $38 \times 10^{-6}$ ), à  $-34 \times 10^{-6}$  de celle obtenue avec le profil de Galatry (en accord avec les simulations qui avaient été réalisées précédemment).

Ainsi, en utilisant le profil de Galatry, l'effet Dicke a été introduit dans la modélisation du profil d'absorption linéaire de la raie saQ(6,3) de <sup>14</sup>NH<sub>3</sub>. L'application de ce modèle sur 1420 spectres pour des pressions comprises entre 0,2 et 1,3 Pa a permis d'obtenir une nouvelle mesure optique de la constante de Boltzmann avec une incertitude statistique relative de  $37 \times 10^{-6}$ , limitée par la statistique. Cette valeur n'est pas corrigée de possibles effets systématiques. Le principal objectif de ce projet est la première mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser avec une incertitude de quelques  $10^{-6}$ . A ce stade, nous avons donc concentré nos efforts afin de réduire l'incertitude statistique de la mesure de la largeur Doppler.

## B. Réduction de l'incertitude statistique

Dans cette partie, nous décrivons le travail qui a été mené afin de réduire l'incertitude statistique sur la mesure de  $k_B$  à un niveau inférieur à la dizaine de  $10^{-6}$ . Il est en effet nécessaire d'obtenir ce niveau de performance avant de pouvoir mener une étude complète des effets systématiques. Le dispositif expérimental ainsi que la méthode d'ajustement numérique des spectres expérimentaux ont été améliorés, puis de nouveaux spectres expérimentaux ont été enregistrés afin d'évaluer le gain atteint sur l'incertitude de type A (incertitude évaluée uniquement par des outils statistiques).

### 1. Améliorations expérimentales

Dans le cadre de ce travail de thèse, de nombreuses améliorations expérimentales ont été apportées afin de dépasser les limites de l'ancien dispositif. Les performances obtenues sont détaillées dans le chapitre II. En particulier, plusieurs modifications ont été apportées afin de réduire l'incertitude statistique sur la mesure de  $k_B$ .

Dans la section précédente A de ce chapitre, la forte dispersion des largeurs Doppler mesurées a été expliquée par de lentes variations de l’alignement optique. En effet, le thermostat contenant la cellule d’absorption était alors placé sur une table optique séparée de la table optique principale. Ces dérives lentes entraînaient des variations de l’amplitude de franges d’interférences résiduelles, source principale d’instabilité de la ligne de base. Un nouveau montage optique a donc été mis en place et a permis d’améliorer la stabilité temporelle de l’amplitude et de la phase des franges d’interférences résiduelles. Grâce à ces modifications, le temps d’optimisation quotidien de la ligne de base a été fortement réduit (20 minutes au lieu de plusieurs heures). Le nombre quotidien de spectres enregistrés a ainsi pu être augmenté. D’autre part, l’intensité du faisceau laser est désormais maintenue au plus proche de son niveau maximum (plus aucun système d’isolation optique n’est utilisé). Le rapport signal à bruit moyen sur un grand nombre de spectre est ainsi amélioré ce qui participe également à la réduction de l’incertitude statistique. Enfin, l’incertitude statistique étant proportionnelle à  $N^{-1/2}$ , avec  $N$  le nombre de spectres enregistrés, certains éléments ont été modifiés ou ajoutés sur le dispositif expérimental (nouveaux photodétecteurs, réduction du temps d’acquisition par le programme informatique enregistrant les spectres, mise en place d’un coupe faisceau...) afin d’automatiser le fonctionnement de l’expérience et augmenter le nombre quotidien de spectres enregistrés.

## 2. Nouvelle procédure d’ajustement numérique

### a) Outils pour l’ajustement et la détermination des incertitudes

#### (1) Cas où l’incertitude de mesure est connue

L’ajustement des spectres expérimentaux est un point central puisque c’est cette procédure qui permet « d’extraire » des données expérimentales l’information nécessaire à la mesure de la constante de Boltzmann. L’idée générale d’un ajustement est de considérer une « fonction de mérite » qui mesure l’accord entre les données et le modèle avec un choix particulier de paramètres. Par convention, la fonction de mérite est choisie de manière à donner de faibles valeurs pour un bon accord. Les paramètres du modèle sont alors ajustés de manière à minimiser la fonction de mérite, et l’ajustement de données est donc similaire à un problème de minimisation à plusieurs dimensions. La méthode d’ajustement que nous utilisons est la plus courante, à savoir celle des moindres carrés. Soient  $N$  données expérimentales de coordonnées  $(x_i, y_i)$ , d’écart type  $\sigma_i$  sur  $y_i$ , et un modèle  $y(x) = y(x; a_1, \dots, a_M)$  avec  $M$  paramètres ajustables  $a_j$ . Si les erreurs  $\sigma_i$  qui entachent les  $y_i$  sont indépendantes et distribuées selon une loi normale, les paramètres « optimaux » au sens des moindres carrés sont ceux qui minimisent le khi-deux ou khi carré, défini par :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - y(x; a_1, \dots, a_M)}{\sigma_i} \right)^2 \quad \text{V-6}$$

La quantité  $\omega_i = 1/\sigma_i^2$  est le poids de la mesure  $y_i$  (on parle alors de méthode des moindres carrés pondérés). Dans ce cas, la méthode des moindres carrés pondérés permet d’obtenir :

- les paramètres optimaux  $a_j$
- une estimation de l’erreur sur chaque paramètre  $a_j$
- une mesure statistique de l’adéquation du modèle aux mesures (si l’estimation des  $\sigma_i$  est fiable).

En effet, pour des modèles linéaires en  $a_j$ , la distribution de probabilité de la valeur minimale de  $\chi^2$  peut être calculée analytiquement. On définit ainsi la valeur :

$$Q(\chi^2|v) = Q\left(\frac{v}{2}, \frac{\chi^2}{2}\right) = \frac{\Gamma\left(\frac{v}{2}, \frac{\chi^2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{v}{2}\right)} \quad \text{V-7}$$

Avec  $Q$  la probabilité que  $\chi^2$  soit supérieur à la valeur trouvée (même avec le bon modèle), où  $v = N - M$  est le nombre de degrés de liberté, et  $\Gamma(a)$  et  $\Gamma(a, b)$  sont respectivement les fonctions Gamma et Gamma incomplète.

Une très petite valeur de  $Q$  (de l'ordre de  $10^{-10}$  ou moins) signifie qu'il est fort probable que le modèle soit faux ou que les valeurs des  $\sigma_i$  soient sous-estimées. A l'inverse, si  $Q$  est égal à 1 ou en est très proche, il est alors probable que les valeurs des  $\sigma_i$  aient été surestimées. Généralement, il est convenu que les valeurs « raisonnables » de  $Q$  se situent autour de  $10^{-3}$ . Les modèles de raie utilisés dans ce travail sont non-linéaires avec les paramètres  $a_j$ . Les valeurs absolues de  $Q$  obtenues lors de différents ajustements pourraient donc être seulement utilisées comme un outil complémentaire pour évaluer l'adéquation des modèles à la forme de raie expérimentale.

## (2) Cas où l'incertitude de mesure est inconnue

Dans les cas particulier où les incertitudes  $\sigma_i$  associées à chaque mesure ne sont pas connues, la méthode des moindres carrés ne permet plus d'estimer quantitativement l'adéquation du modèle aux mesures. Un moyen d'effectuer l'ajustement est de supposer dans un premier temps que tous les points ont la même incertitude  $\sigma_i = \sigma$ , avec  $\sigma$  par exemple fixé à 1. Les valeurs des paramètres issues de cet ajustement et leurs incertitudes respectives dépendent alors uniquement de la dispersion des points car l'ajustement consiste à minimiser :

$$\chi^2 = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^N [y_i - y(x; a_1, \dots, a_M)]^2 \quad \text{V-8}$$

On peut ensuite recalculer l'incertitude  $\sigma$  sur les points expérimentaux à partir de :

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i)]^2 / (N - M) \quad \text{V-9}$$

Cette valeur de  $\sigma$  peut alors être utilisée pour calculer une « incertitude » sur les paramètres ajustés. Cependant, il est important de souligner que la validité des résultats obtenus par cette procédure repose sur l'hypothèse que le modèle utilisé pour l'ajustement décrit correctement les données expérimentales. Le lecteur souhaitant davantage de détail peut se référer par exemple aux références [130, 131].

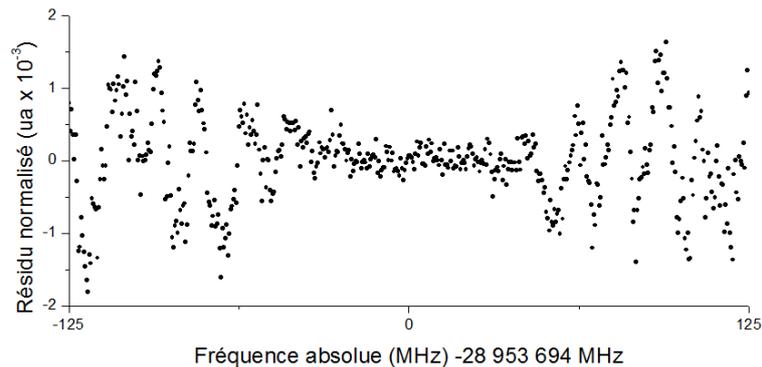
## **b) Prise en compte de l'incertitude sur les données expérimentales**

### (1) Analyse du bruit de mesure expérimental

Jusqu'à présent, aucune incertitude n'était attribuée aux points expérimentaux avant d'effectuer la procédure d'ajustement non-linéaire des spectres. Dans ce cas, comme décrit ci-dessus, la valeur des paramètres issus de l'ajustement et leurs incertitudes respectives n'ont de sens que si le modèle de forme de raie est exact. Or, dans la gamme de pression correspondant à la

configuration multipassage (0,1 à 3 Pa), la prise en compte de l'effet Dicke n'a pas permis, à partir de l'observation des résidus, de déterminer lequel du modèle de Voigt ou de Galatry modélise le mieux la raie moléculaire choisie. Les résidus sont dominés par le bruit de mesure, indiquant que la forme de raie expérimentale est très proche des modèles de Voigt et de Galatry.

Une observation plus précise révèle que le bruit de mesure n'est pas uniforme sur l'ensemble de la plage de balayage, notamment pour des pressions correspondant à une forte absorption. Ceci est illustré sur la Figure V-8 obtenue après ajustement par un profil de Galatry d'un spectre expérimental enregistré à 1,8 Pa en configuration multipassage (94 % d'absorption).



**Figure V-8 : Résidu normalisé issu de l'ajustement d'un spectre expérimental à 1,8 Pa (configuration : multipassage ; profil de raie : exponentielle de profil de Galatry développée au premier ordre).**

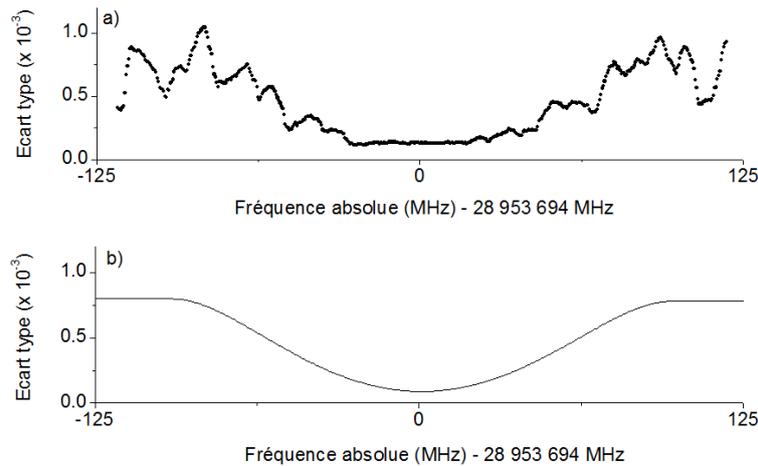
Aux extrémités de la plage d'enregistrement, le bruit est dominé par le bruit d'amplitude du laser (bruit technique basse fréquence) au niveau de 3 ‰. Ce niveau correspond aux fluctuations d'intensité observées sur la ligne de base (voir partie II.B). Autour de la fréquence centrale d'absorption en revanche, le bruit de mesure est significativement réduit. Pour une amplitude d'absorption de 100%, le bruit de mesure au centre de raie est limité par le bruit de quantification de la chaîne de détection au niveau de 0,3 ‰. L'incertitude sur la mesure du signal détecté est donc plus faible au centre de raie qu'aux extrémités de la plage d'enregistrement.

Une démarche plus rigoureuse pour l'ajustement des données est donc d'effectuer la régression non-linéaire des spectres en attribuant au préalable une incertitude à chaque point des spectres expérimentaux. Dans le cadre de ce travail de thèse, une méthode d'estimation du bruit de mesure sur l'ensemble de la plage de balayage, permettant une détermination de l'incertitude en chaque point de mesure, a donc été mise en place.

## (2) Méthode d'estimation de l'incertitude de mesure

La première étape consiste à effectuer l'ajustement non-linéaire d'un spectre, sans connaissance a priori de l'incertitude sur les données expérimentales. Comme présenté ci-dessus, le résidu obtenu permet d'obtenir le bruit de mesure pour chaque fréquence du spectre. L'écart type de ce bruit est alors associé à l'incertitude sur les mesures expérimentales. Pour cela, l'écart type local  $\sigma_i$  du résidu est tout d'abord calculé pour chaque point du spectre, en considérant une fenêtre glissante de quelques points et en attribuant la valeur obtenue au point central de la fenêtre (sauf pour les points aux extrémités de la plage d'enregistrement qui ne disposent pas d'une fenêtre complète). La fenêtre doit être suffisamment étroite pour ne pas sous-estimer le bruit de mesure

mais également suffisamment large pour ne pas être trop sensible aux fluctuations locales (dus principalement à des franges d'interférence résiduelles). Une fenêtre de 29 points, soit 1,4 MHz, s'est avérée être un bon compromis. La Figure V-9-a illustre les valeurs de  $\sigma_i$  obtenues à partir du résidu de la Figure V-8. Ces données, bruitées par les fluctuations locales du bruit de mesure, sont ensuite ajustées linéairement par un polynôme d'ordre élevé, et la valeur de l'écart type est conservée à sa valeur maximale aux extrémités de la plage de balayage. La Figure V-9-b représente le résultat obtenu après ajustement linéaire des données de la Figure V-9-a. L'évolution de l'écart type reproduit fidèlement l'évolution du bruit de mesure et une incertitude  $\sigma_i$ , égale à l'écart type, est ainsi associée à chaque point de mesure.



**Figure V-9 : Ecart type du bruit de mesure normalisé de la Figure V-8 : a) Estimation directe et b) Après ajustement linéaire par un polynôme d'ordre 6.**

Grâce à cette procédure, la valeur des paramètres des différents modèles de raie et leurs incertitudes respectives sont désormais calculées à partir de l'incertitude de mesure. De cette manière, aucune hypothèse n'est faite sur l'adéquation du modèle. De plus, la distribution de probabilité du  $\chi^2$  est désormais un outil pertinent pour tenter de différencier les modèles de raie.

### 3. Résultats

Suite aux améliorations apportées au montage expérimental et à la procédure d'ajustement des spectres mise en place, une nouvelle campagne de mesure a été menée avec un double objectif : démontrer la possibilité de réduire l'incertitude statistique à un niveau inférieur à la dizaine de  $10^{-6}$  et ouvrir la voie vers une étude des effets systématiques à ce niveau de sensibilité.

#### (1) Nouvelle série de mesure

Il est clairement visible sur la Figure V-5 que la dispersion des  $\Delta\nu_D$  ajustées et leurs incertitudes respectives sont d'autant plus faibles que le rapport signal à bruit est élevé. Pour cette nouvelle série de mesures, le rapport signal à bruit a donc été augmenté en enregistrant des spectres à des pressions plus élevées. La pression maximale d'enregistrement a été étendue jusqu'à 2,5 Pa pour laquelle le rapport signal à bruit atteint 1000 (sur le temps d'acquisition d'un spectre). Au total, 7171 spectres ont été enregistrés, à des pressions comprises entre 0,25 et 2,5 Pa. Chaque spectre a

été enregistré sur une plage de 250 MHz, par pas de 500 kHz, une constante de 30 ms par point et un temps d'acquisition de 32 s.

Notons que parmi ces 7171 spectres, 1440 ont été enregistrés dans différentes conditions de puissance laser afin d'estimer les effets systématiques dus à la saturation de la transition et à la non-linéarité de la chaîne de détection. Ainsi, pour des pressions comprises entre 0,25 et 1,3 Pa, 1440 spectres d'absorption ont été enregistrés dans 3 configurations différentes (480 spectres pour chaque configuration) correspondant chacune à une position différente d'une lame atténuatrice (atténuation d'un facteur 2) sur le chemin optique. Dans la configuration A, la lame a été placée à l'entrée de la cellule d'absorption. Dans la configuration B, la lame a été placée à la sortie de la cellule d'absorption. Enfin, dans la configuration C, configuration de référence (également utilisée pour enregistrer les 5731 autres spectres), aucune lame atténuatrice n'est placée sur le chemin optique.

La régression non-linéaire des 7171 spectres a été effectuée en modélisant la forme de raie par une exponentielle de profil de Galatry développé au premier ordre, avec 5 paramètres libres :  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $\nu_0$ ,  $\Delta\nu_D$  et  $P$  (équations V-1 et V-4). L'ajustement est effectué en attribuant une incertitude à chaque point des spectres expérimentaux en suivant la procédure décrite précédemment. La valeur de  $\beta_G^0$  est fixée à 13,2 kHz/Pa, celle de  $A_0$  à 40, et  $\gamma_0$  est fixé à la valeur  $\gamma_{opt}=0,13163$  MHz/Pa qui annule la pente de  $\Delta\nu_D=f(P)$ . Les largeurs Doppler obtenues pour ces 7171 spectres, (représentant 70 h d'acquisition) sont représentées sur la Figure V-10. La régression linéaire pondérée (poids relatif) de ces points donne une pente résiduelle de  $1 \times 10^{-6}$  MHz/Pa. Afin d'évaluer l'impact de cette pente résiduelle sur l'estimation de la largeur Doppler, nous avons comparé la valeur de cette dernière obtenue par régression linéaire pondérée  $\Delta\nu_D=49,88591(67)$  MHz à celle obtenue par la moyenne pondérée (poids relatif également)  $\Delta\nu_D=49,88590(16)$  MHz. L'écart entre ces deux valeurs est de  $1 \times 10^{-5}$  MHz, soit une incertitude relative de  $0,2 \times 10^{-6}$ , totalement négligeable. Nous pouvons donc conclure que chaque point de la Figure V-10 représente une mesure de la demi-largeur Doppler à  $1/e$  du profil d'absorption. La moyenne pondérée de l'ensemble de ces points est  $\Delta\nu_D=49,88590(16)$  MHz avec une incertitude relative de  $3,2 \times 10^{-6}$ . L'incertitude relative statistique sur la détermination de la constante de Boltzmann est ainsi réduite à  $6,4 \times 10^{-6}$ .

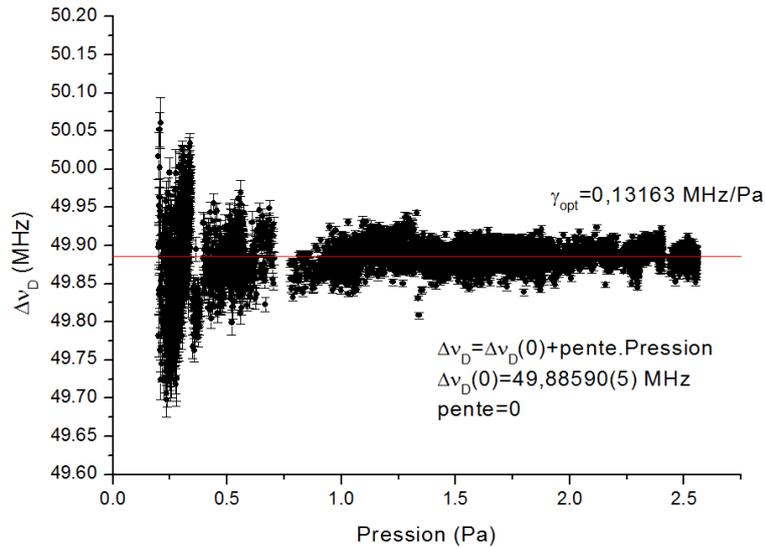


Figure V-10 : Evolution de la demi-largeur Doppler à 1/e ajustée en fonction de la pression et moyenne pondérée correspondante pour 7171 spectres expérimentaux enregistrés sur 250 MHz entre 0,25 Pa et 2,5 Pa. Coefficient d'élargissement collisionnel fixé à  $\gamma_0 = \gamma_{opt} = 0,13163$  MHz/Pa.

Pour cette nouvelle série de mesure, un désaccord est toujours présent entre la dispersion des mesures autour de la valeur moyenne de  $\Delta\nu_D$  et l'incertitude sur chaque point donnée par le programme de régression non-linéaire ou la méthode de bootstrap. Cependant, par rapport aux valeurs présentées pour les 1420 spectres, ce désaccord est réduit d'un facteur 2. Cette amélioration est attribuée à la meilleure stabilité de l'alignement optique ainsi qu'à la prise en compte de l'évolution du bruit de mesure dans l'ajustement numérique.

## (2) Analyses complémentaires de la limite statistique

La barre d'erreur de  $6,4 \times 10^{-6}$  obtenue sur  $k_B$  reflète la dispersion des mesures et inclut donc l'incertitude statistique des mesures individuelles et les instabilités de l'expérience. Afin de confirmer que la barre d'erreur obtenue est limitée par la statique, deux analyses complémentaires ont été réalisées. Tout d'abord, les 7171 mesures de  $\Delta\nu_D$  ont été divisées de manière aléatoire en 4 sous-ensembles. Chacun de ces sous-ensembles a ensuite été analysé afin d'obtenir 4 valeurs moyennes indépendantes de demi-largeur Doppler à 1/e. Les valeurs obtenues, illustrées sur la Figure V-11, présentent une dispersion en accord avec l'incertitude statistique de chaque sous-ensemble (2 fois supérieure aux  $3,2 \times 10^{-6}$  obtenus pour les 7171 spectres).

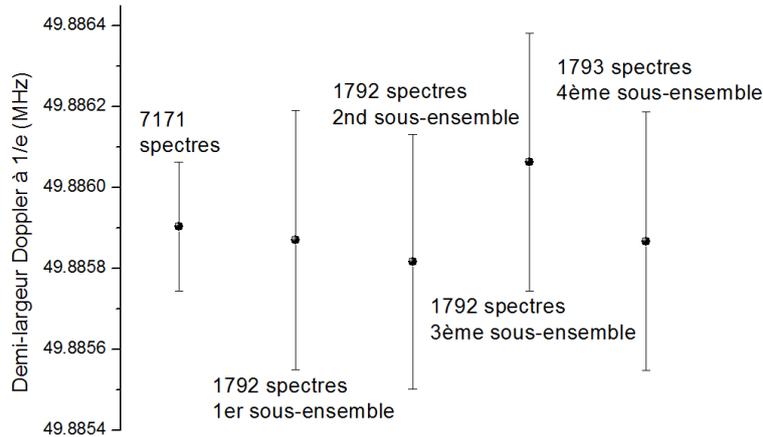


Figure V-11 : Demi-largeur Doppler à 1/e moyenne et incertitude associée pour les 7171 spectres et 4 sous-ensembles de ces données.

Ensuite, la deuxième analyse a consisté à ordonner de manière aléatoire les 7171 mesures de  $k_B$  correspondantes obtenues et à calculer l'incertitude relative sur la moyenne en fonction de  $\tau$ , avec  $\tau$  le temps d'accumulation des mesures. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-12, où figurent également les résultats de la même analyse appliquée à la série précédente de 1420 spectres.

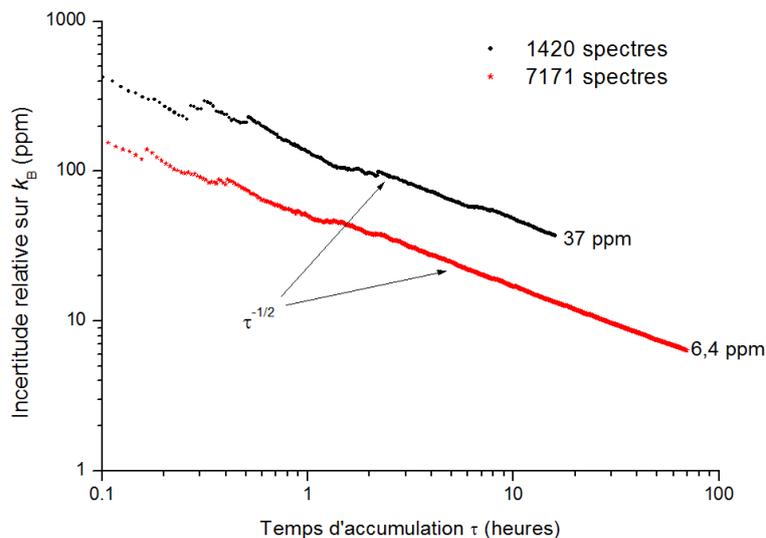


Figure V-12 : Incertitude relative statistique sur la mesure de la constante de Boltzmann en fonction du temps d'accumulation pour la série de 1420 spectres enregistrés sur 16h et la nouvelle série de 7171 spectres enregistrés sur 70h.

La pente des courbes présentées est proportionnelle à  $\tau^{-\frac{1}{2}}$ , ce qui est caractéristique d'une limitation statistique. Par ailleurs, pour la nouvelle série de 7171 mesures, l'incertitude relative statistique obtenue sur  $k_B$  pour un temps d'accumulation donné est nettement améliorée, de plus d'un facteur 2,5. Cela résulte de la meilleure stabilité optique du montage expérimental, de l'extension de la gamme de pression vers des conditions de rapport signal à bruit optimales, et de la nouvelle méthode d'ajustement numérique qui réduit notamment la dispersion des mesures.

Ainsi, les modifications apportées au montage expérimental et l'amélioration de la procédure d'ajustement ont permis de démontrer qu'une mesure de  $k_B$  avec une incertitude statistique relative inférieure à  $10 \times 10^{-6}$  est réalisable par méthode optique. Ce résultat s'inscrit dans la continuité du travail entrepris depuis plusieurs années sur cette expérience pour atteindre une incertitude relative sur  $k_B$  proche de  $10^{-6}$  (Figure V-13), et représente à ce jour la plus faible incertitude statistique obtenue sur  $k_B$  par méthode optique (voir Tableau V-4 dans la partie D.3 de ce chapitre) [91]. Il est alors devenu possible de mener, à ce niveau d'incertitude, une étude des effets systématiques affectant la mesure.

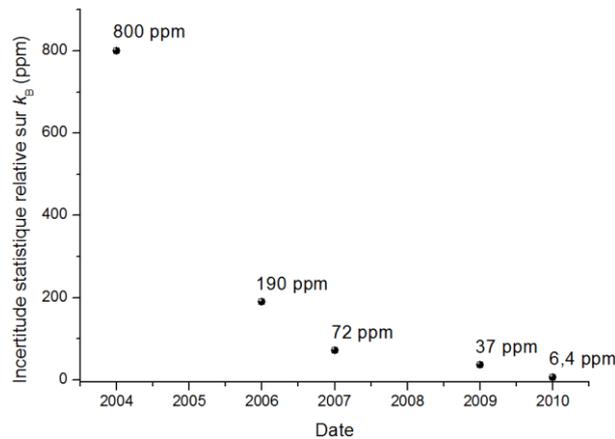


Figure V-13 : Evolution de l'incertitude relative statistique sur la mesure optique de la constante de Boltzmann obtenue au LPL depuis 2004.

### C. Etude des effets systématiques

Au cours de la première thèse sur ce projet de recherche, divers effets systématiques sur la mesure de la largeur Doppler tels que la saturation de la transition, la géométrie du faisceau ou encore la saturation de la transition avaient été étudiés sans qu'aucun d'entre eux n'ait pu être mis en évidence au niveau de  $170 \times 10^{-6}$  (limité par l'incertitude statistique) [35]. Suite aux améliorations apportées au montage expérimental lors de la thèse de K. Djerroud, la sensibilité de la mesure a été améliorée d'un facteur 25, ce qui a permis de montrer que la modélisation de la raie par un profil de Voigt limite l'exactitude de la mesure à un niveau supérieur à la dizaine de  $10^{-6}$  [37].

Dans le cadre de ce travail de thèse, la réduction de l'incertitude statistique au niveau de quelques  $10^{-6}$  a permis de mener une étude complète de nombreux effets systématiques pouvant affecter la mesure de  $\Delta v_D$ . Les effets suivants ont été analysés :

- la structure hyperfine de la raie moléculaire
- la saturation de la transition rovibrationnelle
- la composition du gaz
- la modélisation des collisions
- la modulation en amplitude du faisceau laser
- le contrôle en température du gaz moléculaire

## 1. Structure hyperfine

En utilisant la spectroscopie d'absorption saturée pour enregistrer la structure hyperfine de la raie saQ(6,3), notre connaissance des constantes de couplage hyperfin pour cette transition a été grandement améliorée (chapitre II). Il nous est désormais possible de calculer la position en fréquence ainsi que l'intensité relative des 78 raies hyperfines présentes dans le profil d'absorption linéaire et ainsi d'estimer l'impact de la structure hyperfine sur l'estimation de la largeur Doppler. Pour cela, la somme de 78 profils de raie (chacun de largeur Doppler fixée à la valeur  $\Delta v_{D \text{ simulée}}$ ) de fréquence centrale et intensité associées aux 78 composantes hyperfines, a été numériquement simulée. La forme de raie obtenue a ensuite été ajustée numériquement par un unique profil d'absorption linéaire (dont la largeur Doppler  $\Delta v_{D \text{ ajustée}}$  est un paramètre de l'ajustement). Une différence relative  $\Delta v_{D \text{ SHF}} = \frac{\Delta v_{D \text{ ajustée}} - \Delta v_{D \text{ simulée}}}{\Delta v_{D \text{ simulée}}} = 4,356 \times 10^{-6}$  a été obtenue. Il a été vérifié que cette estimation est indépendante du choix du modèle (Voigt ou Galatry) et de la pression (entre 0,1 Pa et 2,5 Pa).

Deux sources d'erreur limitent l'incertitude sur la valeur de  $\Delta v_{D \text{ SHF}}$ . Tout d'abord, l'incertitude de 211 Hz sur l'écart en fréquence des croisements de niveau situés à  $\pm 300$  kHz du centre de raie et par conséquent l'incertitude double, de 422 Hz, sur la position des composantes à  $\pm 600$  kHz. Les simulations ont donc été reproduites en éloignant ou rapprochant du centre de raie l'ensemble des 78 transitions hyperfines de  $\pm 422$  Hz (cela représente une variation globale de l'étendue en fréquence de la structure hyperfine de 844 Hz).  $\Delta v_{D \text{ SHF}}$  a alors variée de  $\pm 0,012 \times 10^{-6}$ . Par ailleurs, l'incertitude sur le rapport d'intensité entre les composantes centrales et les croisements de niveau étant de 0,15% en absorption saturée, celle sur le rapport d'intensité entre les composantes centrales et les composantes satellites est également de 0,15% en absorption linéaire. De nouveau, les simulations ont été reproduites en modifiant l'intensité des composantes centrales de  $\pm 0,15\%$ .  $\Delta v_{D \text{ SHF}}$  a alors variée de  $\pm 0,006 \times 10^{-6}$ .

Par ailleurs, afin de déterminer quelles transitions hyperfines jouent un rôle prépondérant dans l'élargissement de la raie,  $\Delta v_{D \text{ SHF}}$  a été de nouveau calculée en considérant les différentes transitions hyperfines, des plus proches de la résonance au plus éloignées. La Figure V-14 représente  $\Delta v_{D \text{ SHF}}$  en fonction de l'écart en fréquence maximum au centre de raie des transitions hyperfines prises en compte. Cette étude complémentaire montre clairement que 90% de l'élargissement provient des transitions hyperfines situées au-delà de 600 kHz du centre de raie.

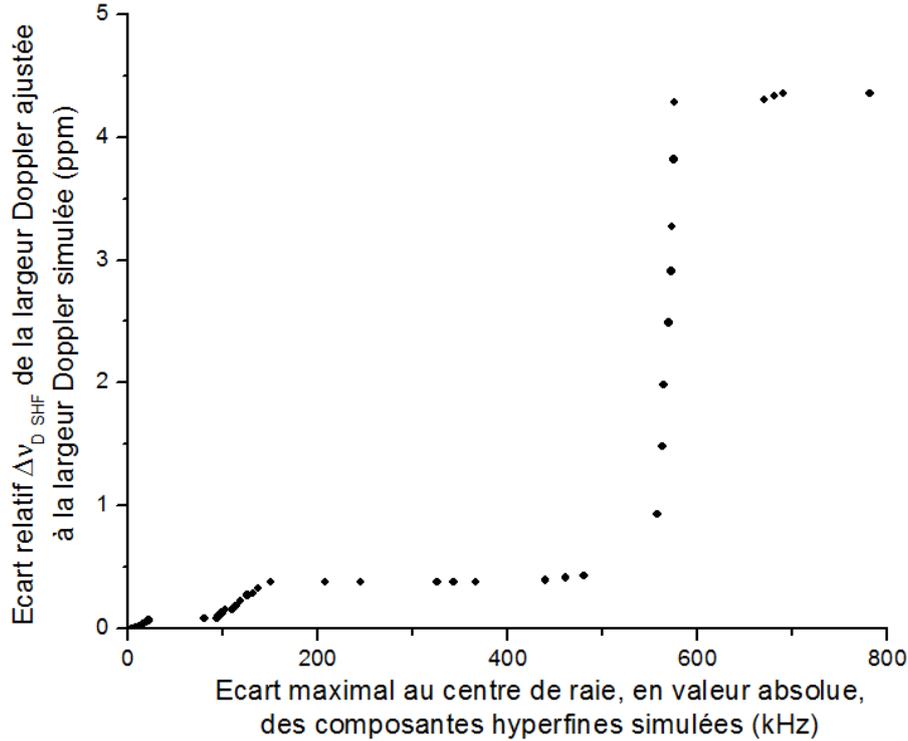


Figure V-14 : Simulation de l'impact de la structure hyperfine sur l'estimation de la largeur Doppler de spectres enregistrés en absorption linéaire en fonction de l'écart en fréquence maximum au centre de raie des transitions hyperfines prises en compte.

De l'ensemble de ces simulations a pu être estimée l'amplitude de l'effet systématique sur la mesure de la largeur Doppler  $\Delta v_{D_{SHF}} = 4,356(13) \times 10^{-6}$ .

## 2. Saturation de la transition

### a) Notion de saturation

#### (1) Paramètre de saturation

Soit un ensemble de molécules décrites par un système à deux niveaux  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ , dont l'interaction avec un champ électromagnétique est traitée avec le formalisme de la matrice densité  $\rho(t)$  [77]. Soient  $\gamma_a$  et  $\gamma_b$  les taux de relaxation (vers des niveaux autres que ceux du système) des populations décrites par les éléments diagonaux de  $\rho(t)$  et  $\Gamma$  le taux de relaxation du dipôle optique décrit par les éléments non-diagonaux de  $\rho(t)$ . Pour des pressions suffisamment élevées,  $\Gamma$  correspond au coefficient d'élargissement collisionnel et  $\Gamma \gg \gamma_a, \gamma_b$ .

Sous l'action du champ électromagnétique, d'amplitude  $E_0$ , la différence de population entre le niveau inférieur et supérieur est diminuée. Cette saturation de la densité de population est caractérisée par un paramètre de saturation  $S$  qui s'écrit [132] :

$$S = \frac{2}{\Gamma} \left( \frac{1}{\gamma_a} + \frac{1}{\gamma_b} \right) \Omega^2 \quad \text{V-10}$$

Avec  $\Omega = \frac{\mu_{ab} E_0}{2\hbar}$  la pulsation de Rabi correspondant au moment de transition  $\mu_{ab}$ . Il est à noter que  $\Gamma, \gamma_a$  et  $\gamma_b$  étant proportionnels à la pression,  $S$  varie comme l'inverse du carré de la

pression. Par convention, on note  $P_{Sat}$  la puissance du faisceau laser pour laquelle  $S = 1$ . A une puissance laser  $P_{laser}$  donnée correspond alors un paramètre de saturation  $S = P_{laser}/P_{Sat}$ .

Dans le cas où l'élargissement Doppler domine toutes les autres sources d'élargissement d'une transition, il peut être démontré que le coefficient d'absorption est modifié par la saturation de la transition et s'écrit [133] :

$$\alpha_{sat}(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{\sqrt{1+S}} \quad \text{V-11}$$

Avec  $\alpha$  le coefficient d'absorption en absence de champs électromagnétique. D'après les équations V-10 et V-11, à forte saturation, le coefficient d'absorption est donc inversement proportionnel à l'amplitude du champ électromagnétique.

## (2) Saturation et mesure de $\Delta\nu_D$

Les effets de saturation sont susceptibles d'entraîner deux effets systématiques non négligeables sur la mesure. Tout d'abord, puisque la saturation de la transition entraîne une réduction du coefficient d'absorption et que cet effet n'est pas pris en compte dans le modèle d'ajustement des spectres, les valeurs ajustées de largeurs Doppler sont affectées d'un effet systématique qu'il est nécessaire d'évaluer. D'autre part, chacune des 78 transitions hyperfines qui composent la raie saQ(6,3) est caractérisée par un paramètre de saturation différent. Les raies intenses sont notamment plus saturées que les raies faibles, car leur moment de transition est plus élevé. L'intensité relative des différentes composantes hyperfines en absorption linéaire est donc modifiée par la saturation, ce qui modifie l'estimation de l'impact de la structure hyperfine sur la mesure de  $\Delta\nu_D$ . Dans le passé, pour des pressions comprises entre 1 Pa et 13 Pa, aucun de ces effets systématiques n'avait pu être observé au niveau de  $170 \times 10^{-6}$  [35]. Dans le cadre de ce travail de thèse, la gamme de pression expérimentale est inférieure d'un facteur 10, et le paramètre de saturation de la transition sondée est donc supérieur d'un facteur 100. Il a donc été indispensable d'estimer de nouveau ces effets systématiques, avec comme objectif d'atteindre une incertitude de l'ordre de quelques  $10^{-6}$ .

Pour cela, deux études ont été réalisées. Dans un premier temps, une partie des 1440 spectres enregistrés à différentes puissances laser parmi les 7171 spectres a été exploitée pour tenter d'observer directement une variation de largeur Doppler en fonction de  $S$ . Par la suite, des mesures complémentaires ont été réalisées et un nouveau traitement des données expérimentales a été développé afin d'estimer la valeur du paramètre de saturation de la transition en configuration multipassage. A partir de la connaissance de cette valeur, les effets systématiques liés à la saturation pouvant affecter la mesure de  $\Delta\nu_D$  ont été évalués à l'aide de simulations numériques.

### ***b) Estimation directe de l'effet de la saturation sur la détermination de la largeur Doppler***

Pour l'ensemble des profils de raie qui ont été utilisés dans ce travail de thèse, la fonction modèle utilisée pour estimer la largeur Doppler des spectres expérimentaux ne prend pas en compte les effets de saturation. De ce fait, les valeurs ajustées de  $\Delta\nu_D$  peuvent être affectées d'un effet systématique non négligeable au niveau de  $10^{-6}$ .

La première méthode envisagée pour estimer cet effet, la plus simple et la plus directe, a été d'essayer d'observer une variation de la largeur Doppler des profils d'absorption lorsque le

paramètre de saturation du gaz moléculaire est modifié. Pour cela ont été exploités les 1440 spectres expérimentaux enregistrés entre 0,25 Pa et 1,3 Pa dans 3 configurations de puissance du faisceau laser notées A, B et C. En plaçant une lame atténuatrice à l'entrée ou à la sortie de la cellule d'absorption, 960 de ces 1440 spectres ont respectivement été enregistrés dans deux configurations de puissance incidente différentes dans la cellule d'absorption :  $P_{Laser}^A \sim 0,45 \mu W$  (480 spectres) et  $P_{Laser}^B = 2 \cdot P_{Laser}^A \sim 0,9 \mu W$  (480 spectres). Entre ces deux configurations le paramètre de saturation est donc modifié d'un facteur 2. Ce protocole permet de conserver une intensité du faisceau laser détectée constante et a ainsi l'avantage de s'affranchir de tout effet lié à une possible non-linéarité de la chaîne de mesure. Par ailleurs, puisque le paramètre de saturation est inversement proportionnel au carré de la pression, il est important que pour chaque configuration de puissance les spectres soient enregistrés à des pressions similaires. A chaque remplissage de la cellule d'absorption, seuls 30 spectres ( $\sim 15$  min) ont donc été enregistrés dans chaque configuration de puissance, dans le but de limiter les dérives en pression.

Afin d'estimer les largeurs Doppler des profils enregistrés dans les deux configurations de puissance, les données ont été ajustées par une exponentielle de profil de Voigt à 5 paramètres en suivant la procédure d'annulation de la pente présentée dans la partie A.3.a). La Figure V-15-a) et b) illustrent les valeurs de  $\Delta v_D$  obtenues en fonction de la pression (pour  $\gamma = \gamma_{opt}$ ), respectivement pour les configurations de puissance  $P_{Laser}^A$  et  $P_{Laser}^B$ .

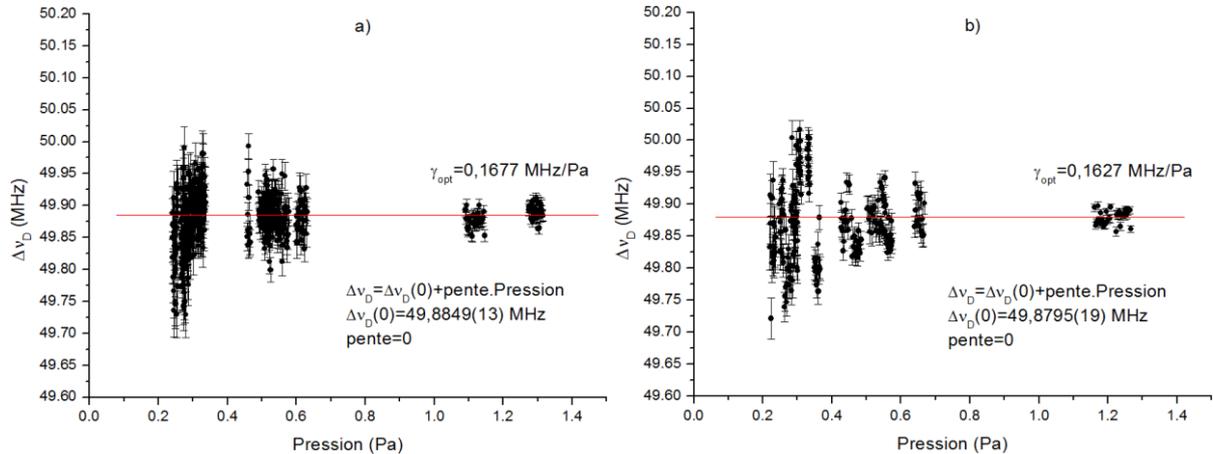


Figure V-15 : Evolution de la demi-largeur Doppler à 1/e en fonction de la pression et moyenne pondérée  $\Delta v_D(0)$  correspondante, pour une puissance laser incidente dans la cellule d'absorption a)  $P_{Laser}^A \sim 0,45 \mu W$  et b)  $P_{Laser}^B \sim 0,9 \mu W$ .

Pour les deux configurations de puissance  $P_{Laser}^A$  et  $P_{Laser}^B$ , les valeurs moyennes de largeur Doppler obtenues sont respectivement  $\Delta v_D^A = 49,8849(13)$  MHz et  $\Delta v_D^B = 49,8795(19)$  MHz. Ces deux valeurs présentent un écart relatif  $\frac{\Delta v_D^A - \Delta v_D^B}{\Delta v_D^A} = 108(46) \times 10^{-6}$ . Afin d'interpréter ce résultat, des simulations numériques ont été réalisées. Pour  $S$  variant de 0 à 1, des spectres d'absorption linéaire à 0,25 Pa (pression expérimentale pour laquelle la valeur de  $S$  est la plus élevée et donc l'impact sur  $\Delta v_D$  est le plus important) reproduisant les conditions expérimentales ont été simulés par une exponentielle de profil de Voigt saturée, de coefficient d'absorption  $\alpha_{Sat}(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{\sqrt{1+S}}$ . Ensuite, ces données ont été ajustées par une exponentielle de profil de Voigt à 5 paramètres qui ne prend pas en compte l'effet de saturation. En comparant les valeurs de largeur Doppler ajustées à la valeur

simulée, il a pu être conclu que l'ajustement numérique d'un profil d'absorption linéaire saturé par un modèle non saturé entraîne une surestimation de la largeur Doppler, d'autant plus grande que  $S$  est élevé. Or, expérimentalement, on observe une diminution de la largeur Doppler ( $\Delta\nu_D^B < \Delta\nu_D^A$ ) avec l'augmentation du paramètre de saturation ( $P_{Laser}^B > P_{Laser}^A$ ). On peut donc déduire de l'écart expérimentalement observé entre  $\Delta\nu_D^A$  et  $\Delta\nu_D^B$  qu'aucun effet direct de la saturation sur l'estimation de la largeur Doppler n'a pu être observé au niveau de  $46 \times 10^{-6}$  lorsque la puissance laser est divisée par 2 pour des pressions supérieures ou égales à 0,25 Pa.

Cette première méthode, qui à l'avantage d'être simple et directe, a donc permis de confirmer qu'en configuration multipassage, avec une puissance laser au niveau du  $\mu W$ , la saturation de la transition n'est pas une source d'effet systématique prépondérante. En revanche, cette méthode ne permet pas d'estimer la valeur absolue de  $S$  et donc de quantifier les effets systématiques liés à la saturation avec une incertitude de l'ordre de quelques  $10^{-6}$ . Pour aller au-delà de ces premiers résultats, des mesures complémentaires ainsi qu'une nouvelle méthode de traitement des données ont été mises en œuvre.

### c) *Mesure du paramètre de saturation*

En absorption linéaire, l'intensité du faisceau laser diminue au cours de sa propagation dans le gaz moléculaire et le paramètre de saturation diminue donc également. Les formes de raie observées résultent donc d'un paramètre de saturation moyen  $\bar{S}$  vu par les molécules sur la totalité de la longueur d'interaction ( $\bar{S}$  est donc différent en configuration simple passage et multipassage). Pour un faisceau se propageant selon l'axe  $z$ , la relation entre  $\bar{S}$  et  $S$  est donnée par:

$$\bar{S} = \frac{1}{L} \int_0^L S(z) dz = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{P(z, \omega)}{P_{Sat}} dz \quad V-12$$

Avec  $P(z, \omega)$  la puissance laser au cours de la propagation dans le gaz moléculaire. Si on suppose  $S(z) \ll 1$ , on peut alors exprimer  $P(z, \omega)$  à l'aide de la loi de Beer-Lambert (équation III-2) et de V-12 s'écrit :

$$\bar{S} = \frac{1}{L} \frac{P(0, \omega)}{P_{Sat}} \int_0^L e^{-\alpha(\omega)z} dz = \frac{1}{L} S(0) \int_0^L e^{-\alpha(\omega)z} dz \quad V-13$$

A partir de V-13 et de la connaissance du pourcentage d'absorption au centre de raie, il est alors possible d'estimer la valeur du paramètre de saturation  $S(0)$  du gaz moléculaire à l'entrée de la cellule d'absorption.

Afin d'estimer la valeur du paramètre de saturation moyen de la raie saQ(6,3) en configuration multipassage, des spectres d'absorption linéaire à une pression fixe ont alternativement été enregistrés pour 2 puissances laser incidentes différentes dans la cellule d'absorption ( $P_{S1} \sim 0,3 \mu W$  et  $P_{S2} \sim 0,9 \mu W$ ). Pour cela, de manière similaire à l'étude ci-dessus, une lame atténuatrice (de coefficient d'atténuation mesuré  $c=2,871(6)$ ), a été placée soit à la sortie, soit à l'entrée de la cellule d'absorption. Le principe de la méthode est d'estimer la valeur de  $\bar{S}$  à partir de la relation V-11 en comparant la valeur du coefficient d'absorption au centre de raie pour 2 puissances laser différentes et dont le rapport est connu. L'enregistrement d'un spectre d'absorption à 1,3 Pa dans les deux configurations de puissance  $P_{S1}$  et  $P_{S2}$  a été réitéré consécutivement 72 fois, afin de réduire l'incertitude sur la mesure et de prendre en compte toute dérive temporelle de l'absorption au cours des acquisitions. Cette pression a été choisie afin de disposer d'un rapport signal à bruit et d'un paramètre de saturation élevés. L'ensemble des données expérimentales a

ensuite été ajusté avec un profil de Voigt à 5 paramètres. A partir des valeurs des paramètres obtenues, a été calculée pour chaque spectre l'absorbance à résonance  $\mathcal{A}(\omega_0) = \alpha(\omega_0)L$ , avec  $L$  la longueur d'absorption. La Figure V-16 représente les valeurs obtenues dans les deux configurations de puissance après correction des dérives temporelles de l'absorption.

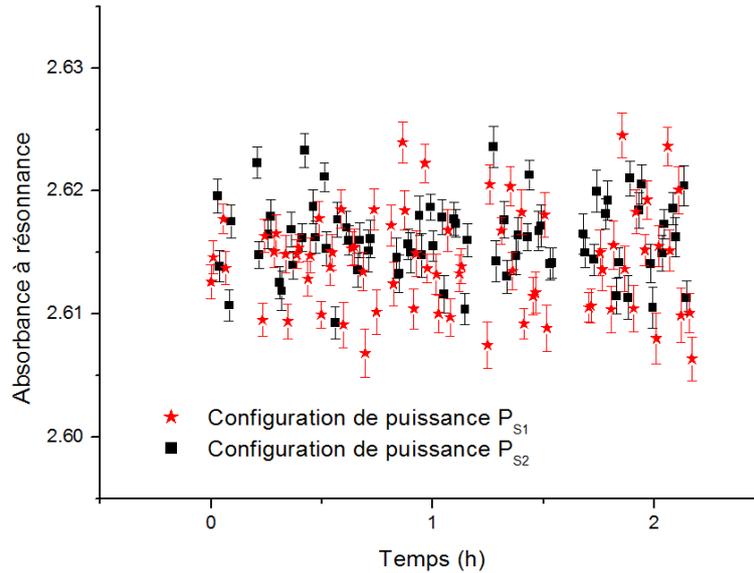


Figure V-16 : Absorbance à résonance  $\mathcal{A}(\omega_0)$  de spectres d'absorption linéaire enregistrés à 1,3 Pa pour deux puissances lasers  $P_{S1} \sim 0,3 \mu\text{W}$  et  $P_{S2} \sim 0,9 \mu\text{W}$  incidentes dans la cellule d'absorption.

Les valeurs moyennes obtenues sont  $\mathcal{A}_{S1}(\omega_0) = 2,61382(86)$  (pour la puissance  $P_{S1}$ ) et  $\mathcal{A}_{S2}(\omega_0) = 2,61484(117)$  (pour la puissance  $P_{S2}$ ), soit des incertitudes relatives respectives de  $4,4 \times 10^{-4}$  et  $3,3 \times 10^{-4}$ . Ces mesures permettent d'estimer que  $\frac{\mathcal{A}_{S1}(\omega_0)}{\mathcal{A}_{S2}(\omega_0)} = 0,9996(5) = \sqrt{\frac{1+\bar{S}}{1+\bar{S}/c}}$ . Les valeurs de  $\frac{\mathcal{A}_{S1}(\omega_0)}{\mathcal{A}_{S2}(\omega_0)} < 1$  correspondent à  $\bar{S} < 0$  et n'ont pas de sens physique. Ces résultats signifient qu'aucune différence n'a pu être observée entre les absorbances à résonance au niveau de  $5 \times 10^{-4}$ . Cela permet de fixer une valeur supérieure  $\bar{S} \leq 1,5 \times 10^{-3}$ , soit, d'après l'équation V-13, un paramètre de saturation  $S(0) \leq 3,6 \times 10^{-3}$  à 1,3 Pa (88 % d'absorption). Il a été vérifié que l'incertitude sur le coefficient d'atténuation  $c$  a un impact négligeable sur ces résultats. Puisque que  $S(0)$  est proportionnel à l'inverse du carré de la pression,  $S(0) \leq 9,7 \times 10^{-2}$  à 0,25 Pa et  $S(0) \leq 9,7 \times 10^{-4}$  à 2,5 Pa (limites basses et hautes de la gamme de pression accessible en configuration multipassage). A partir de ces résultats, une limite supérieure des deux effets systématiques sur la mesure de  $\Delta\nu_D$  liés à la saturation de la transition a pu être donnée à l'aide de simulations numériques.

#### d) Estimation des effets systématiques par simulations numériques

- (1) Effet systématique lié à la saturation différentielle des composantes de la structure hyperfine

Chacune des 78 transitions hyperfines composant le profil d'absorption linéaire de la raie saQ(6,3) est caractérisée par un paramètre de saturation différent. Le paramètre  $\bar{S}$  mesuré expérimentalement reflète la saturation moyenne de ces 78 composantes.

L'estimation de l'effet systématique lié à la saturation différentielle des transitions hyperfines a été réalisée de manière conservatrice en réitérant les simulations numériques présentées dans la partie 1 ci-dessus. La somme de 78 profils de raie (chacun de largeur Doppler fixée à la valeur  $\Delta\nu_D$  simulée) de fréquence centrale et intensité associées aux 78 composantes hyperfines, a été numériquement simulée. De plus, le coefficient d'absorption des composantes hyperfines centrales a été divisé par  $\sqrt{1 + \bar{S}}$ , avec  $\bar{S}=8 \times 10^{-2}$  la valeur maximale (à 0,25 Pa) du paramètre de saturation moyen déduite des résultats présentés ci-dessus. Cette méthode illustre le cas extrême pour lequel les composantes centrales, intenses, sont saturées et les composantes satellites (dont provient 90% de l'élargissement du profil d'absorption par la structure hyperfine) ne le sont pas. La forme de raie obtenue a ensuite été ajustée numériquement par un seul profil d'absorption linéaire (dont la largeur Doppler  $\Delta\nu_D$  ajustée est un paramètre de l'ajustement). Les résultats obtenus permettent de conclure que l'impact de la structure hyperfine sur la largeur doppler,  $\Delta\nu_{D\ SHF}=4,356 \times 10^{-6}$ , est augmenté de moins de  $0,15 \times 10^{-6}$  par la saturation différentielle des composantes hyperfines pour des pressions supérieures ou égales à 0,25 Pa.

(2) Effet systématique lié à la réduction du coefficient d'absorption linéaire

Afin d'estimer l'effet direct de la saturation sur l'estimation de la largeur Doppler, des spectres expérimentaux avec un coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)/\sqrt{1 + \bar{S}}$  et une largeur Doppler fixée à la valeur  $\Delta\nu_D$  simulée ont été numériquement simulés avec un profil de Voigt, pour 25 pressions comprises entre 0,25 Pa et 2,5 Pa (afin de reproduire les conditions d'enregistrement des 7171 spectres expérimentaux). A chaque pression, la valeur de  $\bar{S}$  a été fixée à la valeur maximale estimée d'après les résultats présentés ci-dessus. Les profils de raie obtenus ont ensuite été ajustés par une exponentielle de profil de Voigt non saturé à 5 paramètres libres, en suivant la procédure d'annulation de la pente. Une différence relative  $\frac{\Delta\nu_{D\ ajustée} - \Delta\nu_{D\ simulée}}{\Delta\nu_{D\ simulée}} = 5 \times 10^{-6}$  a été obtenue. Il peut donc être conclu de ces résultats que l'effet systématique sur la mesure de  $\Delta\nu_D$  lié à la réduction du coefficient d'absorption par la saturation de la transition est inférieur à  $5 \times 10^{-6}$  pour des spectres enregistrés entre 0,25 et 2,5 Pa. Si la pression maximale d'enregistrement est réduite à 1,3 Pa, cet effet reste inférieur à  $8 \times 10^{-6}$ .

### 3. Effets liés à la composition du gaz

Afin de réduire à 5 le nombre de paramètres libres lors de l'ajustement des spectres expérimentaux (nombre imposé par le rapport signal à bruit), il a été supposé jusqu'ici que la pression partielle et la pression totale du gaz moléculaire sont égales (voir partie A.3.a) de ce chapitre). Cependant, deux effets liés à la composition du gaz sondé sont susceptibles d'invalider cette hypothèse et d'entraîner, dans le cadre de la procédure d'annulation de la pente, un effet systématique sur la mesure de  $\Delta\nu_D$ .

Avant chaque remplissage de la cellule d'absorption, cette dernière est pompée. Si le vide limite atteint lors du pompage n'est pas suffisamment faible, des espèces autres que  $\text{NH}_3$  peuvent rester dans la cellule d'absorption en quantités non négligeables. Pour des pressions de remplissage faibles, la pression totale est fortement supérieure à la pression partielle de  $\text{NH}_3$  tandis que pour des pressions de remplissage élevées elles tendent à être égales. Un vide limite insuffisant entraîne donc une augmentation du rapport entre pression totale et partielle de  $\text{NH}_3$  lorsque la pression de remplissage diminue. Par ailleurs, après chaque remplissage à une pression donnée, la composition

du gaz est susceptible d'évoluer temporellement à cause du dégazage des parois de la cellule. Cela entraîne une augmentation, en fonction du temps, du rapport entre pression totale et partielle. Cet effet est également plus important quand la pression de remplissage diminue. Afin d'amplifier et évaluer l'impact de ces deux effets (vide limite et dégazage) dans le cadre d'un modèle à 5 paramètres, une nouvelle série de spectres a donc été enregistrée à basse pression. De plus, les améliorations expérimentales présentées dans le chapitre II ont été mises à profit. Tout d'abord, grâce à l'amélioration de l'automatisation de l'expérience, les spectres ont été enregistrés sur plusieurs heures (jusqu'à 11h) lors de chaque remplissage de la cellule d'absorption afin d'amplifier les effets liés au dégazage. Par ailleurs, l'information sur la pression totale étant contenue dans les ailes de raies, la nouvelle cavité Fabry Pérot a été utilisée pour enregistrer les profils de raies sur 500 MHz, soit une plage de balayage 2 fois plus grande que jusqu'à présent.

Au total, 6512 spectres ont été enregistrés à des pressions comprises entre 0,15 Pa et 0,85 Pa (configuration multipassage). A ces pressions, le pourcentage d'absorption varie de 20 % à 70 % (voir Figure V-17). Chaque spectre a été enregistré par pas de 500 kHz et une constante de temps de 30 ms par point. Le temps pour enregistrer un spectre individuel est de 70 s.

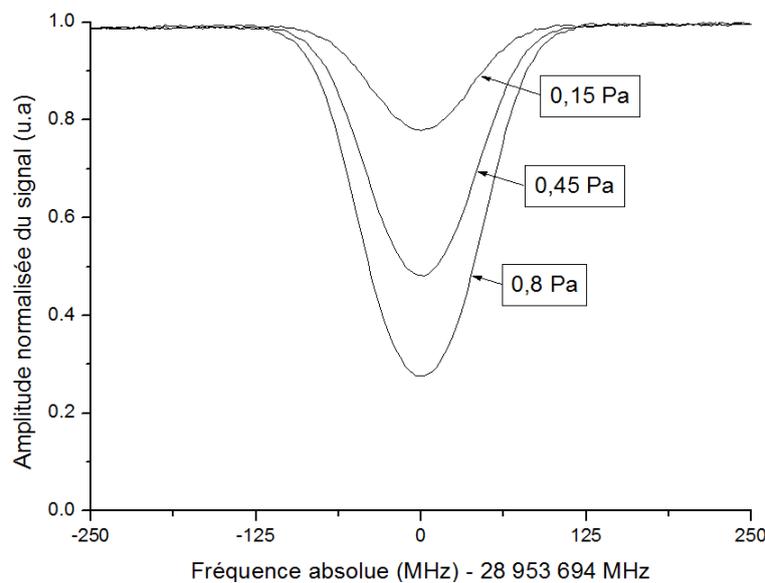
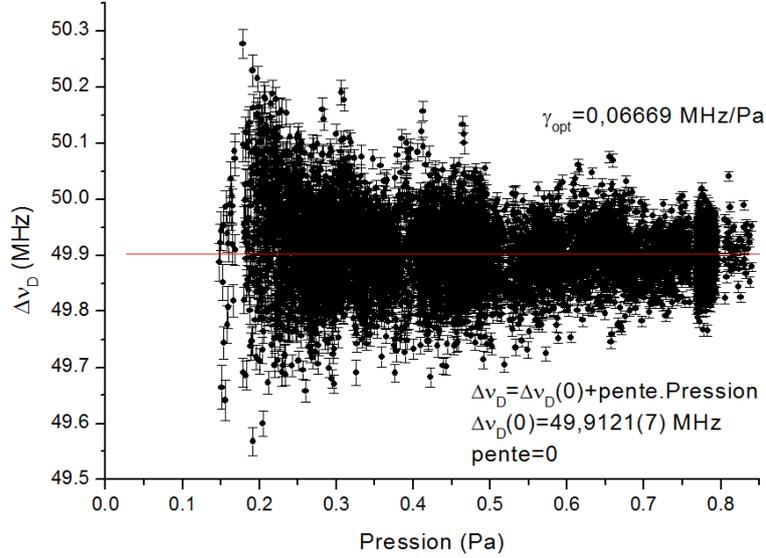


Figure V-17 : Spectres d'absorption linéaire expérimentaux de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  enregistrés sur 500 MHz en configuration multipassage à des pressions comprises entre 0,15 Pa et 0,85 Pa.

L'ensemble de ces données a été ajusté numériquement par une exponentielle de profil de Voigt à 5 paramètres libres. L'ajustement a été effectué en attribuant une incertitude à chaque point des spectres expérimentaux en suivant la procédure décrite dans B.2.b). La valeur de  $A_0$  a été fixée à 40 et celle de  $\gamma_0$  à la valeur  $\gamma_{opt}=0,06669$  MHz/Pa qui annule la pente de  $\Delta v_D=f(P)$ . Les valeurs individuelles de largeur Doppler obtenues pour ces 6512 spectres, représentant 127 h d'acquisition, sont représentées sur la Figure V-18, et permettent d'obtenir par une moyenne pondérée (poids relatif) la valeur  $\Delta v_D=49,9121(7)$  MHz ( $14 \times 10^{-6}$ ).

Cette valeur est supérieure de  $582 \times 10^{-6}$  en valeur relative à celle déduite de la mesure de la température du gaz (la valeur de  $k_B$  étant celle recommandée par le CODATA 2006 avec une incertitude de  $1,7 \times 10^{-6}$ ). Aucun des effets systématique étudié jusqu'ici ne peut expliquer un tel

écart. Par ailleurs, les largeurs Doppler moyennes obtenues par ajustement des 6512 spectres expérimentaux ajustés avec un profil de Voigt ou de Galatry (avec  $\beta_G^0$  fixé à 13,2 kHz/Pa) présentent, dans ces conditions de pression très basse, un écart de seulement  $4 \times 10^{-6}$ . Cet effet important ne peut donc pas être attribué à la modélisation du profil de raie. Par comparaison entre la série de 7171 spectres et cette nouvelle série de 6512 spectres, seule la gamme de pression a été modifiée.



**Figure V-18 : Evolution de la demi-largeur Doppler à 1/e ajustée en fonction de la pression et régression linéaire pondérée correspondante pour 6512 spectres expérimentaux enregistrés sur 500 MHz entre 0,15 Pa et 0,85 Pa. Coefficient d'élargissement collisionnel fixé à  $\gamma_0 = \gamma_{opt} = 0,06669$  MHz/Pa.**

### a) *Dépendance temporelle et en pression de la composition du gaz*

Pour l'ensemble des 6512 spectres enregistrés de 0,15 Pa à 0,85 Pa, l'élargissement collisionnel  $\gamma_0$  qui annule la dépendance en pression de la largeur Doppler vaut  $\gamma_{opt} = 0,06669$  MHz/Pa (avec un profil de Voigt). Cette valeur est inférieure de 53% à celle obtenue en appliquant une procédure identique aux 7171 spectres enregistrés de 0,2 Pa à 2,5 Pa. Cela semble indiquer que  $\gamma_{opt}$  évolue en fonction de la gamme de pression considérée ce qui, puisque la valeur de  $A_0$  est quant à elle fixée, remet en cause l'hypothèse sur laquelle repose la procédure d'ajustement à 5 paramètres libres, à savoir l'égalité entre la pression partielle et la pression totale de telle sorte que  $\frac{\gamma_0}{A_0} = \frac{\gamma}{A}$ . Afin d'étudier l'évolution temporelle et en pression du rapport  $\frac{\gamma}{A}$  entre 0,15 Pa et 0,85 Pa une nouvelle procédure d'ajustement a été mise en place. Le nombre de paramètres libres étant limité à 5 par le rapport signal à bruit, la largeur Doppler de chacun des 6512 spectres a été fixée à la valeur déduite de l'enregistrement de la température, et  $\gamma$  et  $A$  ont été déterminés en ajustant les données avec une exponentielle de profil de Voigt à 5 paramètres :

$$P(v) = (P_0 + P_1(v - v_0)) \exp \left[ -\frac{A}{\Delta v_D} 2 \operatorname{Re} \left[ e^{-\left(\frac{v-v_0+i\gamma}{\Delta v_D}\right)^2} \operatorname{erfc} \left( -i \frac{v - v_0 + i\gamma}{\Delta v_D} \right) \right] \right] \quad \text{V-14}$$

Avec  $P_0, P_1, v_0, \gamma$  et  $A$  les paramètres libres de l'ajustement.

A partir de la valeur des paramètres ajustés, le rapport  $\frac{\gamma}{A}$  a ensuite pu être calculé pour chacun des 6512 spectres.

(1) Dépendance temporelle

Tout d’abord, afin de tester l’impact de possibles effets liés au dégazage des parois de la cellule d’absorption, l’évolution temporelle du rapport  $\frac{\gamma}{A}$  été tracée pour chaque série de spectre. L’ensemble des pentes obtenues par régression linéaire sont toutes compatibles avec 0, et aucune variation temporelle de  $\frac{\gamma}{A}$  liée au dégazage n’a donc pu être mise en évidence sur l’ensemble de la plage de pression considérée pour des acquisitions effectuées sur plusieurs heures.

(2) Dépendance en pression

Par la suite, l’évolution du rapport  $\frac{\gamma}{A}$  ajusté a été étudiée en fonction de la pression. Pour cela, la valeur moyenne sur 150 spectres de  $\frac{\gamma}{A}$  a été calculée pour 36 pressions comprises entre 0,2 Pa et 0,8 Pa. Les résultats obtenus, illustrés sur la Figure V-19, montrent que  $\frac{\gamma}{A}$  n’est pas constant sur l’ensemble de la gamme de pression utilisée. Le rapport est maximal à basse pression, diminue lorsque la pression augmente et tend vers une valeur limite autour de 0,003 à haute pression. Cela indique que, vers les pressions basses, la pression totale (proportionnelle à  $\gamma$ ) diminue moins vite que la pression partielle de  $^{14}\text{NH}_3$  (proportionnelle à  $A$ ), ce qui est une indication de la présence en quantité non négligeable dans la cellule d’absorption d’espèces autres que l’ammoniac. A plus haute pression, la « pollution » devient négligeable, la pression partielle d’ammoniac tend alors vers la pression totale et le rapport  $\frac{\gamma}{A}$  tend à être indépendant de la pression. La présence d’un gaz autre que  $^{14}\text{NH}_3$  peut être expliquée par un vide limite insuffisant lors de chaque pompage de la cellule d’absorption.

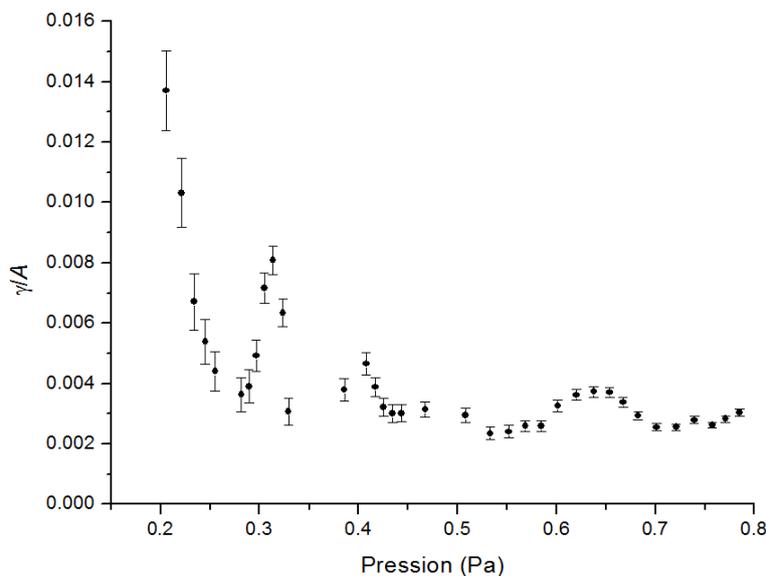


Figure V-19 : Evolution du rapport  $\gamma/A$  (moyenne sur 150 spectres) pour des pressions comprises entre 0,2 Pa et 0,8 Pa.

Le traitement de  $\gamma$  et  $A$  en tant que paramètres libres de l’ajustement a donc permis de démontrer la présence dans la cellule d’absorption d’espèces autres que  $\text{NH}_3$  en quantité non

négligeable. L'étude du rapport  $\frac{\gamma}{A}$  en fonction de la pression et du temps montre que cela est principalement dû à un vide limite insuffisant lors du pompage de la cellule d'absorption. Les pressions totales et partielles ne sont alors plus égales sur l'ensemble de la gamme de pression et la méthode d'annulation de la pente de  $\Delta\nu_D = f(P)$  entraîne un effet systématique sur l'estimation de la largeur Doppler. Par comparaison des largeurs Doppler obtenues pour une pression maximale de 2,5 Pa et de 0,85 Pa, cet effet systématique peut être supérieur à la centaine de  $10^{-6}$ . Il est donc indispensable de s'en affranchir en laissant libres les paramètres  $\gamma$  et  $A$  lors de l'ajustement des spectres expérimentaux, mais également en travaillant à la réduction de la pollution du gaz d'ammoniac.

### **b) Réduction des effets systématiques liés à la composition du gaz**

#### **(1) Améliorations expérimentales**

Afin d'améliorer le vide limite atteint avant chaque remplissage, l'ensemble du système de pompage de la cellule d'absorption a été entièrement revu. Tout d'abord, la longueur de l'ensemble des tubes constituant le circuit de pompage a été raccourcie et leur diamètre a été augmenté. Ensuite, l'ensemble de ce circuit a été étuvé à 120 °C pendant plusieurs jours. Pour cela, l'ensemble des tubes a été entouré de cordons chauffants contrôlés en température par des rhéostats. Enfin, un piège à azote liquide a été mis en place. Ce dernier, constitué d'un tube dont les parois externes sont refroidies à l'azote liquide à une température inférieure à -200 °C, constitue un point froid qui améliore par condensation les performances du système de pompage. Par l'ensemble de ces modifications, le vide limite atteint lors du pompage de la cellule d'absorption a été amélioré d'un ordre de grandeur au niveau de  $1 \times 10^{-3}$  Pa. Dans ces conditions, la pression résiduelle d'espèces autres que  $\text{NH}_3$  est 100 fois inférieure à la pression de remplissage la plus faible (0,1 Pa en configuration multipassage).

#### **(2) Ajustement numérique à 6 paramètres libres**

Jusqu'à présent, en se basant sur les résultats des travaux de thèse précédents, il a été considéré que le nombre de paramètres libres de l'ajustement numérique est limité à 5 par le rapport signal à bruit. L'ajustement des spectres expérimentaux est alors rendu possible en supposant que la pression partielle d'ammoniac est égale à la pression totale. Les résultats présentés ci-dessus ont révélé les limites de cette hypothèse à basse pression. Il est donc nécessaire d'ajuster indépendamment les paramètres  $\gamma$  et  $A$  afin d'améliorer l'exactitude sur la mesure de la largeur Doppler. Parmi les améliorations apportées au montage expérimental dans le cadre de ce travail de thèse, l'augmentation de la plage d'enregistrement des spectres expérimentaux est susceptible de rendre possible l'ajustement d'un paramètre libre supplémentaire. En effet, l'intégralité du profil d'absorption peut désormais être enregistrée, et plus particulièrement les ailes de raies qui contiennent l'information sur l'élargissement collisionnel  $\gamma$ . Il est donc dans ces conditions envisageable d'ajuster indépendamment les paramètres  $\gamma$  et  $A$ . Dans le cadre du profil de Voigt et de Galatry, cela correspond à effectuer un ajustement à 6 paramètres libres.

Tout d'abord, les fonctions modèles en exponentielle de profil de Voigt et Galatry à 6 paramètres libres ont été utilisées pour ajuster les 6512 spectres expérimentaux (enregistrés sur 500 MHz en configuration multipassage à des pressions comprises entre 0,15 Pa et 0,85 Pa). Il est rapidement apparu que, dans ces conditions de pression, le rapport signal à bruit reste insuffisant pour ajuster correctement les largeurs Doppler et collisionnelles. Par la suite, des spectres

expérimentaux supplémentaires ont été enregistrés sur 500 MHz à des pressions supérieures à 0,85 Pa et jusqu'à 3 Pa, et ont également été ajustés par des profils à 6 paramètres libres. Les résultats obtenus ont permis de conclure que le rapport signal à bruit nécessaire à l'ajustement des largeurs Doppler et collisionnel correspond à un pourcentage d'absorption minimum de 80 %, soit une pression supérieure à 1 Pa. Par ailleurs, pour des pressions au-delà de 2 Pa, alors que le rapport signal à bruit est maximal, il a été observé une augmentation de l'incertitude sur les paramètres ajustés. Cet effet s'explique par le fait qu'au-delà de 2 Pa, l'absorption au centre de raie reste proche de 100 % sur une plage de fréquence de plus en plus grande, n'apportant que peu d'information sur la forme du profil d'absorption. Il est donc inutile d'enregistrer des spectres à des pressions supérieures à 2 Pa pour réduire l'incertitude de mesure.

En conclusion, cette étude a permis de montrer que, dans les conditions de rapport signal à bruit expérimentales, il est possible d'ajuster des spectres d'absorption linéaire enregistrés en configuration multipassage sur 500 MHz avec un modèle de raie à 6 paramètres libres pour des pressions comprises entre 1 et 2 Pa (pourcentage d'absorption compris entre 80 % et 100 %). De cette manière, tout effet systématique sur la mesure de  $\Delta\nu_D$  lié à la procédure d'annulation de la pente et à la composition du gaz moléculaire est supprimé (les variations du rapport entre pression partielle et pression totale sont prises en compte dans le modèle).

#### 4. Modélisation des collisions

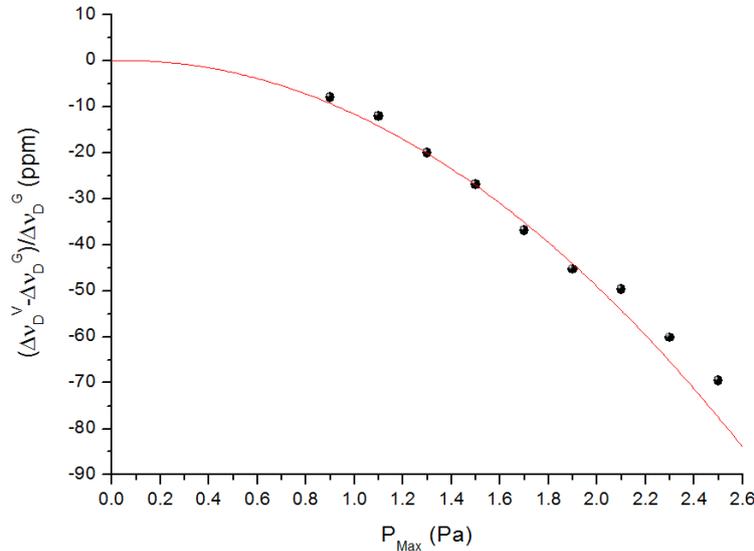
##### a) Estimation de l'effet systématique

###### (1) Ajustement à 5 paramètres libres

Dans un premier temps, l'ensemble des séries de mesure présentées jusqu'à présent dans ce manuscrit de thèse ayant été ajustées avec 5 paramètres libres et la méthode d'annulation de la pente, nous avons souhaité estimer dans ces conditions l'impact de la modélisation des collisions sur la mesure de la largeur Doppler. Pour cela la série de mesure constituée de 7171 spectres d'absorption linéaire enregistrés sur 250 MHz à des pressions variant de 0,25 Pa à 2,5 Pa, a été de nouveau analysée. Dans cette gamme de pression, la contribution relative (à la largeur totale de raie) des effets collisionnels varie respectivement d'environ  $6 \times 10^{-4}$  à  $6 \times 10^{-3}$  et l'incertitude sur ces valeurs est directement liée à notre connaissance du modèle théorique décrivant au mieux la forme de raie expérimentale. Comme justifié dans la partie A de ce chapitre, nous avons dans un premier temps choisi d'utiliser un profil de Galatry pour décrire la raie moléculaire au-delà du modèle de Voigt. Ce profil permet de modéliser l'effet Dicke, qui résulte en un rétrécissement de la largeur Doppler. Pour estimer l'impact de la modélisation des collisions sur la mesure de la largeur Doppler, l'ensemble des 7171 spectres a été ajusté par une exponentielle de profil de Galatry (développé au premier ordre et avec  $\beta_G^0$  fixé à 13,2 kHz/Pa) et une exponentielle de profil de Voigt en suivant la procédure d'annulation de la pente. La valeur moyenne de  $\Delta\nu_D$  obtenue en utilisant le profil de Galatry est supérieure de  $70 \times 10^{-6}$  en valeur relative à celle obtenue en utilisant le profil de Voigt. Cela traduit l'influence de l'effet Dicke sur la largeur de raie moléculaire pour une pression maximale de 2,5 Pa.

Afin d'estimer cet effet sur l'ensemble de la gamme de pression, les valeurs moyennes de  $\Delta\nu_D$  obtenues avec le profil de Galatry et le profil de Voigt ont été comparées, en fonction de la pression maximale  $P_{\max}$  à laquelle les spectres sont enregistrés. Ainsi, pour une pression maximale  $P_{\max}$  donnée, la valeur  $\frac{\Delta\nu_D^{\text{Voigt}} - \Delta\nu_D^{\text{Galatry}}}{\Delta\nu_D^{\text{Galatry}}}$  a été calculée en effectuant l'ajustement des spectres

enregistrés uniquement aux pressions inférieures à  $P_{\max}$ . Les résultats de cette étude pour 9 valeurs de  $P_{\max}$  comprises entre 0,9 et 2,5 Pa sont représentés sur la Figure V-20. La courbe théorique, obtenue à partir de simulations, est en très bon accord avec les valeurs expérimentales.



**Figure V-20 : Différence relative des valeurs de largeurs Doppler obtenues en ajustant les spectres expérimentaux avec un profil de Voigt ( $\Delta\nu_D^V$ ) ou un profil de Galatry ( $\Delta\nu_D^G$ ), en fonction de la pression maximale  $P_{\max}$  des spectres considérés. La courbe continue correspond à la différence relative théorique.**

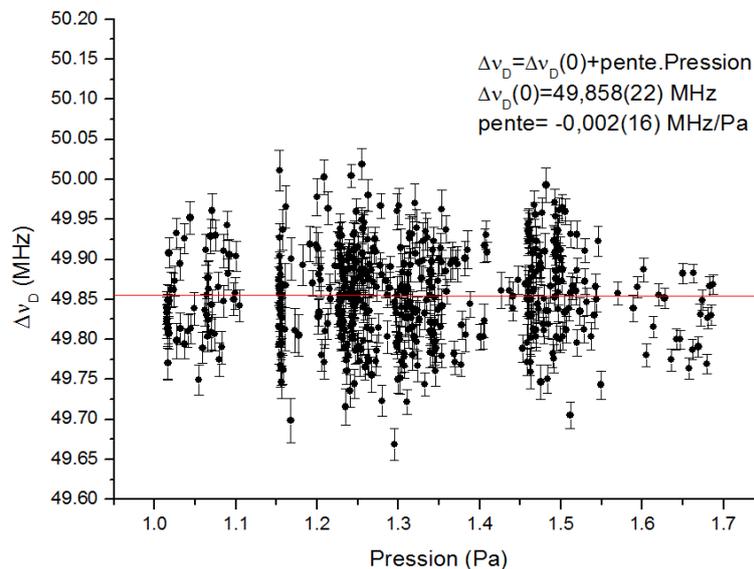
A partir de ces résultats, il peut être estimé que pour une pression supérieure à 0,5 Pa, l'effet Dicke est responsable d'un rétrécissement du profil de Voigt dont l'impact sur l'estimation de  $\Delta\nu_D$  est supérieur ou égal à l'incertitude statistique de  $3,2 \times 10^{-6}$  reportée dans la partie B de ce chapitre. Cela signifie que cet effet systématique pourrait être maintenu à un niveau inférieur à  $3,2 \times 10^{-6}$  pour des spectres enregistrés à des pressions inférieures à 0,5 Pa. Par ailleurs, pour une pression inférieure à 1,3 Pa (conditions de pression de la série de 1440 spectres), la valeur de  $\Delta\nu_D$  obtenue en utilisant le profil de Galatry est supérieure de  $17 \times 10^{-6}$  en valeur relative à celle obtenue en utilisant le profil de Voigt. De manière plus générale, ces résultats illustrent le rôle critique du choix du modèle de raie pour décrire les collisions. Cette étude a en effet été menée en choisissant une théorie de collisions « douces » modélisant l'effet Dicke. Il serait intéressant d'évaluer l'effet systématique lié au choix de ce modèle, en ajustant les données expérimentales avec d'autres profils de raie (Rautian, Voigt dépendant des vitesses,...). Cependant, comme expliqué dans la partie A de ce chapitre, les paramètres collisionnels pour ces différents modèles ( $\beta_R, m, n, \dots$ ) ne sont pas connus pour la raie saQ(6,3) et ne peuvent donc pas être fixés, contrairement à  $\beta_G$ . Il peut malgré tout être estimé que les résultats présentés ci-dessus avec le profil de Galatry donnent le bon ordre de grandeur de l'impact du choix du modèle au-delà du profil de Voigt pour un ajustement à 5 paramètres libres, indépendamment du modèle de collision retenu.

## (2) Ajustement à 6 paramètres libres

Suite aux conclusions obtenues dans la partie 3 de cette section quant à la nécessité d'ajuster les spectres expérimentaux en laissant libre les paramètres  $\gamma$  et  $A$ , il a ensuite été nécessaire de quantifier l'impact de la modélisation des collisions sur la mesure de  $\Delta\nu_D$  dans le cadre d'un

ajustement à 6 paramètres libres. Pour cela, de nouveaux spectres expérimentaux ont été enregistrés en configuration multipassage. Au total, 487 spectres ont été enregistrés à des pressions comprises entre 1 Pa et 1,7 Pa (le pourcentage d'absorption est alors respectivement compris entre 80 % et 95 %) sur une plage de 500 MHz. Ces pressions sont au minimum 3 ordres de grandeur supérieures au vide limite dans la cellule d'absorption suite à l'amélioration du système de pompage. Chaque spectre a été enregistré par pas de 500 kHz, une constante de 30 ms par point et un temps d'acquisition de 70 s. Afin de limiter tout dégazage des parois de la cellule d'absorption, seuls 24 spectres (soit 30 minutes d'acquisition) ont été enregistrés lors de chaque remplissage.

Afin d'estimer l'impact de la modélisation des collisions sur la mesure de  $\Delta v_D$ , l'ensemble des 487 spectres a été ajusté par une exponentielle de profil de Voigt et de Galatry (développé au premier ordre) dont les 6 paramètres libres sont :  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $v_0$ ,  $\Delta v_D$ ,  $\gamma$  et  $A$ . Dans le cas du profil de Galatry, l'ajustement des données a été réalisé pour 4 valeurs fixées du taux de collisions modifiant les vitesses  $\beta_G^0$  : 11,6 kHz/Pa, 14 kHz/Pa, 17,4 kHz/Pa et 0 kHz/Pa. Les 3 premières valeurs ont été prises proches de la valeur théorique  $\beta_G^0=13,2\text{kHz/Pa}$  déduite des mesures de coefficient de diffusion de l'ammoniac par spectrométrie de masse [90], et la dernière valeur a été utilisée pour vérifier la convergence de profil de Voigt et de Galatry à  $\beta_G^0$  nul. La Figure V-21 représente les largeurs Doppler individuelles ajustées avec une exponentielle de profil de Voigt à 6 paramètres ainsi que la régression linéaire pondérée de  $\Delta v_D = f(P)$ . La pente obtenue vaut -0,002(16) MHz/Pa. L'incertitude est compatible avec une pente nulle et la largeur doppler pour ces 487 spectres a donc été estimée par une moyenne pondérée (poids relatifs) des valeurs individuelles. Lors de l'ajustement des données avec une exponentielle de profil de Galatry l'incertitude obtenue sur la pente s'est avérée être également négligeable et une moyenne pondérée a aussi été effectuée.



**Figure V-21 : Evolution de la demi-largeur Doppler à 1/e ajustée en fonction de la pression et régression linéaire pondérée correspondante pour 487 spectres expérimentaux enregistrés sur 500 MHz entre 1 Pa et 1,7 Pa (configuration multipassage).**

Les valeurs moyennes de  $\Delta v_D$  obtenues avec les deux profils de raie ont été comparées en calculant, pour chaque valeur de  $\beta_G^0$ , la différence relative  $\frac{\Delta v_D^{Voigt} - \Delta v_D^{Galatry}}{\Delta v_D^{Galatry}}$ . Les résultats obtenus

sont représentés sur la Figure V-22. La différence obtenue entre le profil de Voigt et de Galatry pour  $\beta_G^0=0$  kHz/Pa et, comme attendu par la théorie, strictement nulle. Pour les 3 autres valeurs de  $\beta_G^0$ , l'effet Dicke entraîne (dans le cadre d'un ajustement à 6 paramètres libres de spectres enregistrés entre 1 Pa et 1,7 Pa et avec  $\beta_G^0$  proche de la valeur attendue par la théorie) un rétrécissement du profil de Voigt dont l'impact sur  $\Delta\nu_D$  est de l'ordre de  $400 \times 10^{-6}$ . Ces résultats montrent par ailleurs que, pour un ajustement à 6 paramètres libres avec un profil de Galatry, une incertitude inférieure à  $5 \times 10^{-6}$  sur  $\Delta\nu_D$  (et par conséquent  $10 \times 10^{-6}$  sur  $k_B$ ) nécessite une connaissance de  $\beta_G^0$  à 1,25%. Ceci est au-delà des données disponibles dans la littérature [90]. Afin de s'affranchir de cette limite, il a donc été absolument nécessaire de mener une étude approfondie des collisions afin de déterminer le modèle de raie le plus proche des données expérimentales et de connaître avec une faible incertitude la valeur des paramètres collisionnels fixés lors de l'ajustement numérique.

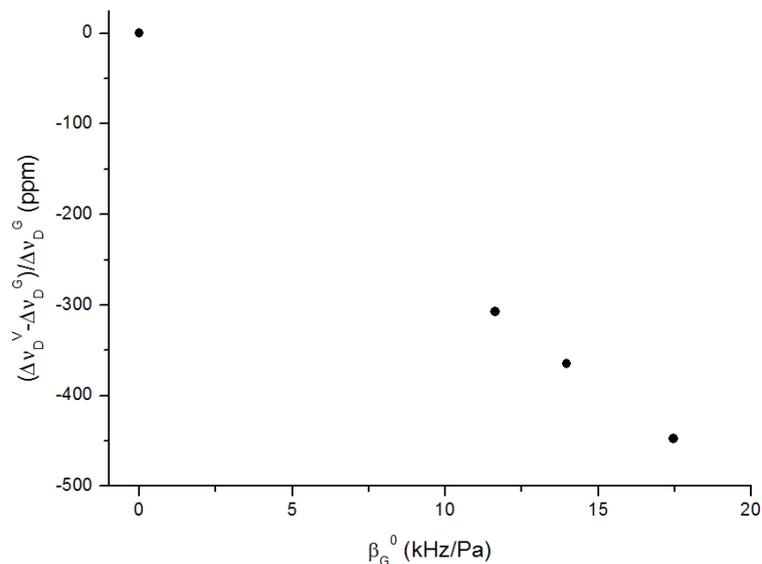


Figure V-22 : Différence relative des valeurs de largeurs Doppler obtenues en ajustant les spectres expérimentaux avec un profil de Voigt ( $\Delta\nu_D^V$ ) ou un profil de Galatry ( $\Delta\nu_D^G$ ), en fonction de la valeur fixée du taux de collision modifiant les vitesses  $\beta_G^0$  pour le profil de Galatry.

### b) Réduction de l'effet systématique

A travers l'exemple de l'effet Dicke, il a été montré ci-dessus que la modélisation du profil d'absorption moléculaire et la connaissance des paramètres collisionnels sont la principale limite à l'exactitude de la mesure de la largeur Doppler. Pour réduire l'impact de cet effet il est nécessaire de confronter les données expérimentales à différents modèles de raies afin de déterminer lequel de ces modèles décrit au mieux la forme de raie observée.

Au-delà de la mesure de  $k_B$ , l'étude de la modélisation de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  par spectroscopie d'absorption linéaire présente un intérêt particulier. En effet,  $\text{NH}_3$  est la principale molécule observable dans une grande variété d'environnements d'intérêt astrophysique. Afin d'appuyer les observations effectuées dans ce domaine, il est nécessaire d'avoir une connaissance précise du spectre de cette molécule ainsi que des paramètres de forme de raie associés. En particulier, dans la bande  $\nu_2$  à 10  $\mu\text{m}$ , de nombreuses études, réalisées à l'aide de spectromètres à transformée de Fourier ou de diodes lasers accordables, ont permis d'estimer la valeur des

paramètres spectroscopiques pour un grand nombre de raies [65, 66, 71, 134-139]. L'ensemble de ces analyses a été réalisé à des pressions comprises entre  $10^3$  et  $10^5$  Pa, en modélisant les profils d'absorption linéaire par un profil de Voigt. Or, en 1993, Pine *et al.* ont observé un écart important des formes de raie de l'ammoniac à ce profil dans la bande  $\nu_1$ , sans pouvoir toutefois attribuer cet écart à l'effet Dicke ou à une dépendance en vitesse des paramètres collisionnels [80]. Par ailleurs, les résultats récemment obtenus avec un profil de Voigt par Guinet *et al.* dans la bande  $\nu_2$  mettent en évidence des écarts importants (jusqu'à 10 % pour l'élargissement collisionnel  $\gamma$ ) entre les paramètres spectroscopiques répertoriés dans la base de données spectroscopiques HITRAN08 et les résultats récents obtenus par plusieurs groupes [140, 141]. Dans ce contexte, l'analyse poussée de la raie saQ(6,3) présente un intérêt tout particulier.

### (1) Conditions d'acquisition des spectres expérimentaux

Jusqu'à présent, l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit a été obtenu à des pressions inférieures à 2 Pa pour une longueur d'absorption de 3,5 m en utilisant la cellule d'absorption en configuration multipassage. Afin de faciliter l'analyse de la forme de raie, il a été nécessaire d'enregistrer des spectres expérimentaux à plus haute pression dans le but d'augmenter la contribution des effets collisionnels à la largeur totale de raie. Pour cela, la cellule d'absorption a été utilisée en configuration simple passage, pour laquelle la longueur d'interaction est réduite d'un facteur 10 environ. Dans ces conditions, le pourcentage d'absorption à résonance de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  évolue de 0 % à 100% pour des pressions comprises entre 1 et 25 Pa.

Les conditions d'acquisition des spectres expérimentaux ont été choisies d'après les conclusions obtenues au cours de ce travail de thèse. Tout d'abord, la nouvelle cavité Fabry-Pérot a été mise à profit pour enregistrer les spectres expérimentaux sur 500 MHz afin d'enregistrer la totalité des profils d'absorption jusqu'à des pressions de 25 Pa et ainsi obtenir le maximum d'informations sur les paramètres collisionnels, contenues dans les ailes de raie. Ensuite, afin de faciliter l'ajustement d'un grand nombre de paramètres libres, les spectres ont uniquement été enregistrés pour des pourcentages d'absorption supérieurs à 80 %. En configuration simple passage, ces conditions d'absorption correspondent à des pressions comprises entre 9 Pa et 20 Pa. Ces pressions sont au minimum 4 ordres de grandeurs supérieures au vide limite dans la cellule d'absorption suite à l'amélioration du système de pompage. Dans ces conditions, la pression totale est supposée égale à la pression partielle d'ammoniac. Au total, 460 spectres ont été enregistrés entre 9 Pa et 20 Pa, sur 500 MHz par pas de 500 kHz et une constante de temps de 30 ms par point (voir Figure V-23). Le temps d'acquisition d'un spectre individuel est de 70 s. Afin de limiter tout dégazage des parois de la cellule d'absorption, seuls 24 spectres (soit 30 minutes d'acquisition) ont été enregistrés lors de chaque remplissage. Par ailleurs, 24 spectres ont également été enregistrés à 1,75 Pa en configuration multipassage.

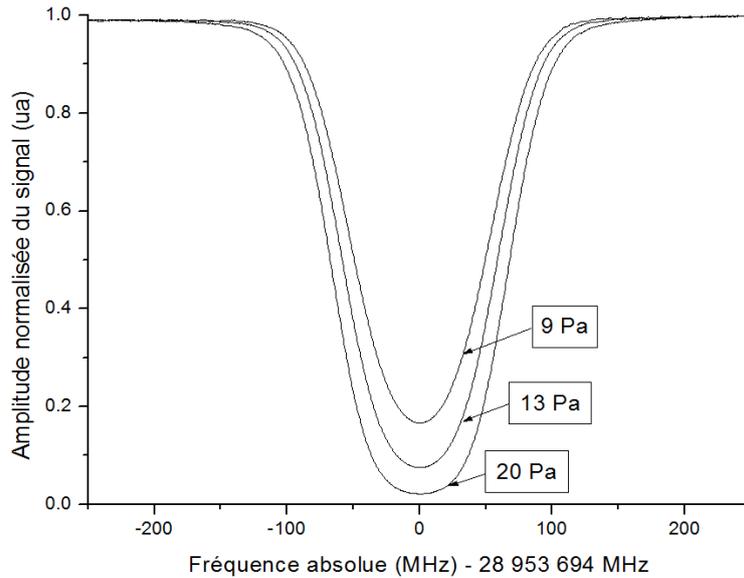


Figure V-23 : Spectres d'absorption linéaire expérimentaux de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  enregistrés sur 500 MHz en configuration simple passage à des pressions comprises entre 9 et 20 Pa.

## (2) Présentation des profils de raie utilisés

Indépendamment du profil de raie choisi, les spectres expérimentaux enregistrés en absorption linéaire dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus sont modélisés par la loi de Beer-Lambert (équation III-2). La fonction modèle décrivant la puissance laser  $P(\nu)$  transmise par le gaz moléculaire à la fréquence  $\nu$  s'écrit alors :

$$P(\nu) = (P_0 + P_1(\nu - \nu_0)) \exp[-A \times I(\nu)] \quad \text{V-15}$$

Avec  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $\nu_0$  et  $A$  4 paramètres libres de l'ajustement décrivant respectivement la pente de la ligne de base, l'offset, la fréquence centrale du profil de raie et l'absorbance intégrée.  $I(\nu)$  est le profil de raie (d'aire normalisée à 1 après intégration sur  $\nu$ ) qui dépend des effets pris en compte dans la modélisation.

Comme détaillé dans le chapitre III, une grande variété de modèles a été développée dans la littérature pour prendre en compte les effets collisionnels dans la forme du profil d'absorption moléculaire au-delà du profil Doppler. Plusieurs arguments nous ont permis de sélectionner les profils de raies les plus appropriés à l'étude de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  dans nos conditions expérimentales. Tout d'abord, le choix du profil de raie est limité par le nombre de paramètres à ajuster compte tenu du rapport signal à bruit expérimental. Dans la partie précédente 3 de cette section il a été montré que, pour une plage d'enregistrement de 500 MHz et une pression supérieure à 1 Pa en configuration multipassage, il est possible d'ajuster les spectres expérimentaux à l'aide d'une fonction modèle en exponentielle de profil de Voigt à 6 paramètres libres. En configuration simple passage, pour un rapport signal à bruit similaire, la pression du gaz moléculaire est multipliée par un facteur 10. Dans ces conditions, l'ajustement des paramètres moléculaires collisionnels proportionnels à la pression (tels que l'absorbance intégrée et l'élargissement collisionnel) est facilité. Il est donc envisageable d'ajuster 1 à 2 paramètres collisionnels supplémentaires, soit 7 à 8 paramètres libres au total. Par ailleurs, des travaux menés ces dernières années dans la raie  $\nu_1$  de  $^{14}\text{NH}_3$  ont montré que, pour de hautes pressions (supérieures à 100 Pa de sorte que l'élargissement

collisionnel soit comparable ou supérieur à l'effet Doppler), le profil de Voigt n'est pas suffisant pour décrire correctement le profil de raie [79-81]. Il a été montré que deux types d'effet permettent, s'ils sont pris en compte dans la modélisation de la forme de raie, de réduire les différences observées entre modèle et expérience: la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels ou l'effet Dicke. Compte tenu de ces arguments, 4 profils de raie différents ont été utilisés pour ajuster les données expérimentales : le profil de Voigt, le profil de Voigt dépendant des vitesses, le profil de Galatry et le profil de Rautian.

(a) Profil de Voigt

Dans le régime de pression exploré dans le cadre de ce travail de thèse, la largeur du profil de raie est dominée par l'élargissement Doppler. La forme de raie peut être décrite, en première approche, par un profil de Voigt qui prend en compte l'effet Doppler et les relaxations du dipôle. En exprimant la fonction de probabilité complexe  $w$  à l'aide de la fonction d'erreur complémentaire  $erfc$ , ce profil, donné par l'équation III-13, peut s'écrire sous la forme :

$$I_V(v) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta v_D} \operatorname{Re} \left[ e^{-\left(\frac{i\gamma+(v-v_0)}{\Delta v_D}\right)^2} \operatorname{erfc} \left( \frac{\gamma - i(v - v_0)}{\Delta v_D} \right) \right] \quad \text{V-16}$$

Avec  $\Delta v_D$ ,  $\gamma$  (proportionnel à la pression totale), et  $v_0$  les paramètres libres de l'ajustement. En écrivant le profil de Voigt de cette manière, le paramètre libre  $v_0$  contient le terme  $\delta$  (proportionnel à la pression totale) correspondant au décalage collisionnel du centre de raie. Cette simplification est possible uniquement dans le cas d'un profil de raie symétrique tel que le profil de Voigt car cela induit alors un effet systématique totalement négligeable au niveau de  $1 \times 10^{-6}$  sur la mesure de la largeur Doppler. Le paramètre  $v_0$  est dans ce cas un fonction affine de la pression et la fonction modèle V-16 présente 6 paramètres libres :  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $v_0$ ,  $A$ ,  $\Delta v_D$  et  $\gamma$ .

(b) Profil de Voigt dépendant des vitesses

Il est possible de prendre en compte dans la modélisation du profil d'absorption la dépendance des mécanismes de relaxation du dipôle avec la vitesse des molécules. La forme de raie est alors décrite par un profil de Voigt dépendant des vitesses dans lequel le décalage en fréquence collisionnel  $\delta(v)$  et l'élargissement collisionnel  $\gamma(v)$  dépendent du module  $v$  de la vitesse des molécules optiquement actives (voir III.C.4). En se basant sur le formalisme de Berman, Ward et Pickett, le profil de Voigt dépendant des vitesses s'écrit [96, 100, 142] :

$$I_V^v(v) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\Delta v_D} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \int_0^{+\infty} \arctan \left[ \frac{\left(\frac{v - v_0 - \delta(\tilde{u})}{\Delta v_D}\right)^2 + \left(\frac{\gamma(\tilde{u})}{\Delta v_D}\right)^2 - \tilde{u}^2}{2\tilde{u} \left(\frac{\gamma(\tilde{u})}{\Delta v_D}\right)} \right] e^{-\tilde{u}^2} \tilde{u} d\tilde{u} \right\} \quad \text{V-17}$$

Avec  $\begin{cases} \gamma(\tilde{u}) = 2^{-m/2} \gamma {}_1F_1\left(\frac{-m}{2}; \frac{3}{2}; -\tilde{u}^2\right) \\ \delta(\tilde{u}) = 2^{-n/2} \delta {}_1F_1\left(\frac{-n}{2}; \frac{3}{2}; -\tilde{u}^2\right) \end{cases}$  et où  $\tilde{u} = \frac{v}{u}$

Avec  $\Delta v_D$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $v_0$ ,  $m$ , et  $n$  les paramètres libres de l'ajustement,  ${}_1F_1(a; b; z)$  la fonction hypergéométrique de confluence de Kummer et  $u = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$  la vitesse la plus probable. Les paramètres  $m$  et  $n$  sont indépendants de la pression et liés à la forme du potentiel intermoléculaire. Dans le cas particulier où  $m=n=0$  l'élargissement collisionnel et le décalage collisionnel deviennent indépendants de la vitesse des molécules et le profil résultant est un profil de Voigt avec  $\gamma(v) = \gamma$  et

$\delta(v) = \delta$ . Au total, la fonction modèle V-17 en exponentielle de profil de Voigt dépendant des vitesses présente 9 paramètres libres :  $P_0, P_1, v_0, A, \Delta v_D, \gamma, \delta, m$  et  $n$ , ce qui est trop élevé compte tenu du rapport signal à bruit expérimental. Pour réduire ce nombre à 8, la fréquence centrale du profil de raie  $v_0$  a été fixée à la valeur  $v_0^{SHF}$  déduite des mesures de structure hyperfine effectuées en absorption saturée décrites dans le chapitre IV. Dans ce cas les paramètres libres de l'ajustement avec un profil de Voigt dépendant des vitesses sont :  $P_0, P_1, A, \Delta v_D, \gamma, \delta, m$  et  $n$ .

(c) Profil de Galatry

Une autre manière de modéliser la forme de raie au-delà du profil de Voigt est de négliger la dépendance en vitesse des mécanismes de relaxation du dipôle, mais de prendre en compte la modification de la vitesse des molécules par les collisions. Dans le cas où le libre parcours moyen des molécules est inférieur à longueur d'onde du laser, cela résulte en un rétrécissement important de la contribution Doppler, dénommé rétrécissement Dicke [82]. Dans le cas de collisions douces (voir III.C.3.b)), le profil de raie résultant est le profil de Galatry [84]. Son expression est donnée par :

$$I_G = \frac{1}{\pi \Delta v_D} \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{-i \frac{v - v_0}{\Delta v_D} + \frac{\gamma}{\Delta v_D} + \frac{\Delta v_D}{2\beta_G}} {}_1F_1 \left( 1; 1 + \frac{-i \frac{v - v_0}{\Delta v_D} + \frac{\gamma}{\Delta v_D} + \frac{\Delta v_D}{2\beta_G}}{\beta_G / \Delta v_D}; \frac{\Delta v_D^2}{2\beta_G^2} \right) \right] \quad \text{V-18}$$

Avec  $\Delta v_D, \gamma, v_0$  et  $\beta_G$  les paramètres libres de l'ajustement et  ${}_1F_1(a; b; z)$  la fonction hypergéométrique de confluence de Kummer.  $\beta_G$ , proportionnel à la pression totale, est le taux de collisions douces modifiant la vitesse des molécules. Comme dans le cas du profil de Voigt, le paramètre libre  $v_0$  contient le terme  $\delta$ , et est donc une fonction affine de la pression.

Dans la partie A de ce manuscrit, il a été expliqué que le temps nécessaire à l'ajustement des spectres expérimentaux est fortement réduit en effectuant le développement limité de V-18 autour de  $\beta_G=0$  kHz. Le développement à l'ordre 2 a permis d'obtenir un profil de Galatry « approché » induisant une erreur inférieure à  $0,5 \times 10^{-6}$  sur l'estimation de la largeur Doppler pour des pressions inférieures à 30 Pa. Le profil de Galatry s'écrit alors :

$$I_G = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta v_D} \left( \operatorname{Re}[w(\zeta)] + \frac{\beta_G}{12 \Delta v_D} \operatorname{Re}[w_1(\zeta)] + \frac{\beta_G^2}{18 \Delta v_D^2} \operatorname{Re}[w_2(\zeta)] \right) \quad \text{V-19}$$

Les termes du développement sont donnés par :

$$\left\{ \begin{array}{l} w(\zeta) = e^{-\zeta^2} \operatorname{erfc}(-i\zeta) \\ w_1(\zeta) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} (1 - \zeta^2) + 4i\zeta (3 - 2\zeta^2) e^{-\zeta^2} \operatorname{erfc}(-i\zeta) \\ w_2(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( -18 \frac{\gamma}{\Delta v_D} - 22i\zeta^3 + 4i\zeta^5 \right) + e^{-\zeta^2} (3 - 27\zeta^2 + 24\zeta^4 - 4\zeta^6) (1 + \operatorname{erf}(i\zeta)) \end{array} \right. \quad \text{V-20}$$

$$\text{Avec } \zeta = \frac{(v - v_0) + i\gamma}{\Delta v_D}$$

Au total, la fonction modèle V-19 en exponentielle de profil de Galatry présente 7 paramètres libres :  $P_0, P_1, v_0, A, \Delta v_D, \gamma$  et  $\beta_G$ .

(d) Profil de Rautian

Si l'on suppose un modèle de collisions fortes (voir III.C.3.c)), l'effet Dicke peut être décrit par un profil de Rautian qui s'écrit [86] :

$$I_R = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta v_D} \operatorname{Re} \left\{ \frac{e^{-\left(\frac{i\gamma+(v-v_0)}{\Delta v_D}\right)^2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\gamma-i(v-v_0)}{\Delta v_D}\right)}{1 - \sqrt{\pi} \frac{\beta_R}{\Delta v_D} \left[ e^{-\left(\frac{i\gamma+(v-v_0)}{\Delta v_D}\right)^2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\gamma-i(v-v_0)}{\Delta v_D}\right) \right]} \right\} \quad \text{V-21}$$

Avec  $\Delta v_D$ ,  $\gamma$ ,  $v_0$  et  $\beta_R$  les paramètres libres de l'ajustement. Dans cette expression, le paramètre libre  $v_0$  contient également le terme  $\delta$ , et est donc une fonction affine de la pression.  $\beta_R$ , proportionnel à la pression totale, est le taux de collisions fortes modifiant les vitesses dans le cadre du modèle de Rautian. Au total, la fonction modèle V-21 en exponentielle de profil de Rautian présente 7 paramètres libres :  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $v_0$ ,  $A$ ,  $\Delta v_D$ ,  $\gamma$  et  $\beta_R$ .

### (3) Analyse de la forme de raie expérimentale

Afin de déterminer le modèle de raie le mieux adapté à l'ajustement des données expérimentales, les 460 spectres expérimentaux ont tout d'abord été individuellement analysés avec la loi de Beer-Lambert et chacun des 4 profils de raie décrit ci-dessus. Puisque le but premier de cette analyse n'est pas de mesurer la constante de Boltzmann, la connaissance de la température du gaz avec une très faible incertitude a été mise à profit pour améliorer l'ajustement des paramètres collisionnels en fixant la valeur de la largeur Doppler avec une incertitude au niveau de  $10^{-6}$ , et en utilisant la valeur de  $k_B$  donnée par le CODATA 2006 [12]. Ainsi, le nombre de paramètre ajustable pour le profil de Voigt, de Voigt dépendant des vitesses, de Galatry et de Rautian a respectivement été réduit à 5,7,6 et 6. Dans ces conditions, le rapport signal à bruit n'est cependant pas suffisant pour déterminer les paramètres  $\delta$  et  $n$  dans le cas du profil de Voigt dépendant des vitesses. Le rapport signal à bruit des données expérimentales a donc été augmenté en travaillant sur la moyenne de séries constituées de 24 spectres individuels. Ces spectres moyens ont ensuite pu être ajustés avec un profil de Voigt dépendant des vitesses. Pour effectuer l'analyse de la forme de raie expérimentale, deux axes d'étude ont été considérés : d'une part l'observation du résidu des ajustements et d'autre part la dépendance en pression des paramètres collisionnels ajustés.

#### (a) Etude des résidus

Les profils d'absorption linéaire obtenus par la moyenne de 24 spectres individuels enregistrés à des pressions d'ammoniac de 1,75 Pa et 17,3 Pa (respectivement en configuration multipassage et simple passage) sont représentés dans le Tableau V-1. Dans ce tableau sont également tracés les résidus obtenus après ajustement de ces données avec les 4 profils de raie moléculaire choisis. Il est à noter que les résidus présentent dans les ailes de raie un bruit de mesure plus élevé en configuration multipassage qu'en configuration simple passage. Cela est dû à la configuration du chemin optique dans la cellule d'absorption en configuration multipassage pour laquelle l'amplitude des franges d'interférence est augmentée.

A 1,75 Pa en configuration multipassage, tous les profils considérés reproduisent correctement la forme de raie au niveau du bruit de mesure. A une pression 10 fois plus élevée en revanche, l'amplitude des résidus obtenus pour les profils de Voigt, Galatry et Rautian est respectivement 10,3, 4,3 et 6,7 fois supérieure au bruit de mesure au centre de raie. La forme des résidus obtenus avec ces 3 profils est typique d'une modélisation imparfaite pour laquelle la largeur du profil réel est plus faible que la largeur du profil utilisé. Par ailleurs, les résidus obtenus avec les profils de Galatry et de Rautian sont asymétriques, ce qui est une signature caractéristique d'une

dépendance en vitesse du décalage collisionnel  $\delta$ . Par comparaison, l'ajustement des spectres avec le profil de Voigt dépendant des vitesses montre un très bon accord entre ce modèle et les données expérimentales à 1,75 Pa et à 17,3 Pa. L'étude des résidus semble donc indiquer que, contrairement au profil de Voigt dépendant des vitesses, les modèles de Voigt, Galatry et Rautian ne sont pas adaptés pour reproduire la raie moléculaire dans la gamme de pression d'étude. Afin de confirmer cette hypothèse, la dépendance en pression des paramètres collisionnels ajustés a été analysée.

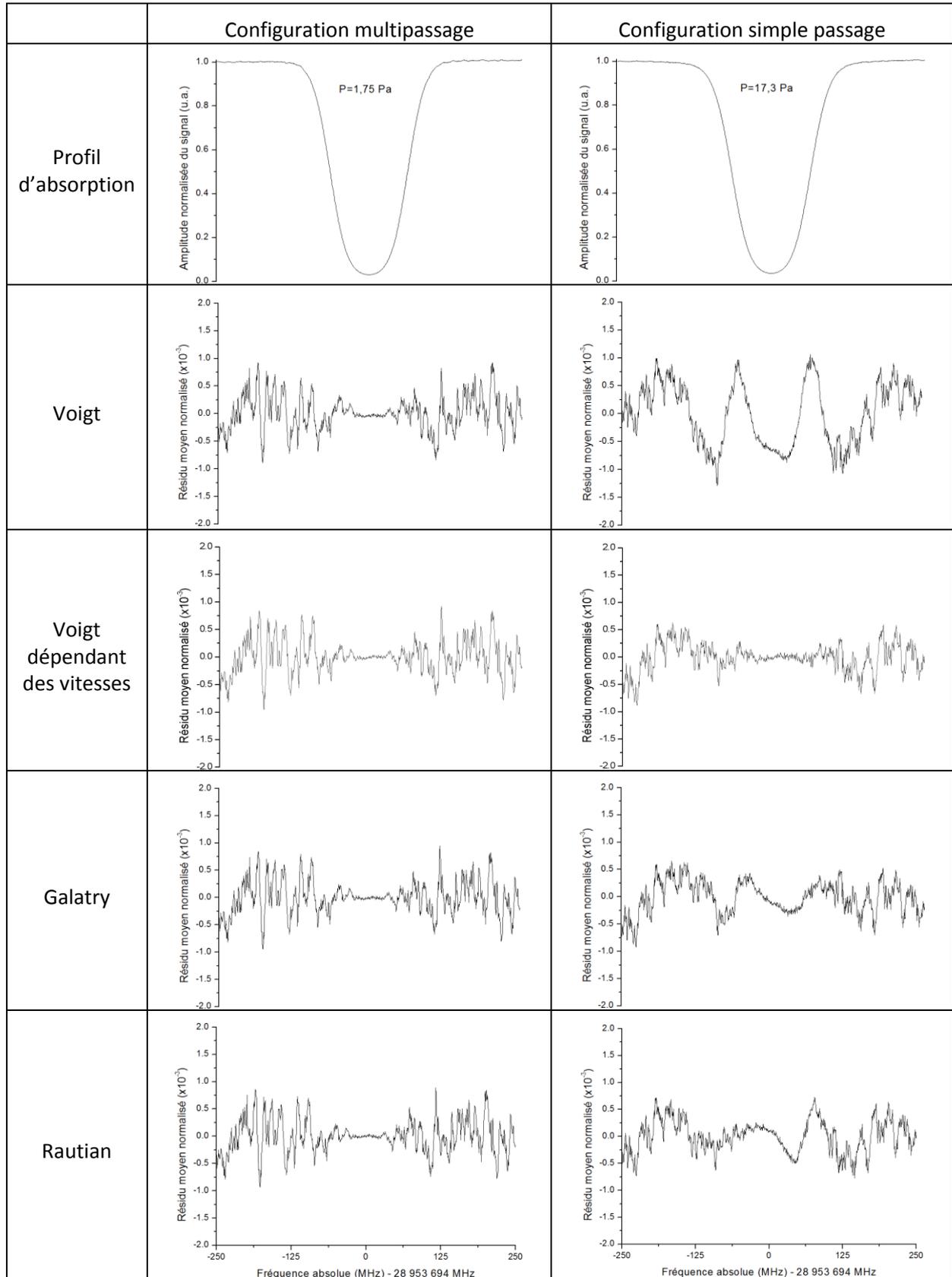


Tableau V-1 : Profils d'absorption linéaire à 1,75 Pa et 17,3 Pa issus de la moyenne de 24 spectres et résidus normalisés obtenus après ajustement numérique par un profil de Voigt, Voigt dépendant des vitesses, Galatry ou Rautian.

(b) Etude des paramètres collisionnels

(i) Profil de Voigt

Dans le cadre du profil de Voigt, l'élargissement de la forme de raie par les collisions est caractérisé par une demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma$ , proportionnelle à la pression. La Figure V-24 représente, en fonction de la pression, les valeurs de  $\gamma$  obtenues lors de l'ajustement des spectres expérimentaux avec ce profil. Les données ont pu être ajustées par un polynôme d'ordre 2 (également tracé sur la Figure V-24), et il a été vérifié que pour des polynômes d'ordre plus élevé, les coefficients des termes de degré supérieur à 2 sont compatibles avec 0. Les résultats de l'ajustement par un polynôme d'ordre 2 ont permis d'évaluer que, pour des pressions comprises entre 0 et 20 Pa,  $\gamma_0 = \frac{d\gamma}{dP}$  varie de 106 à 130 kHz/Pa.

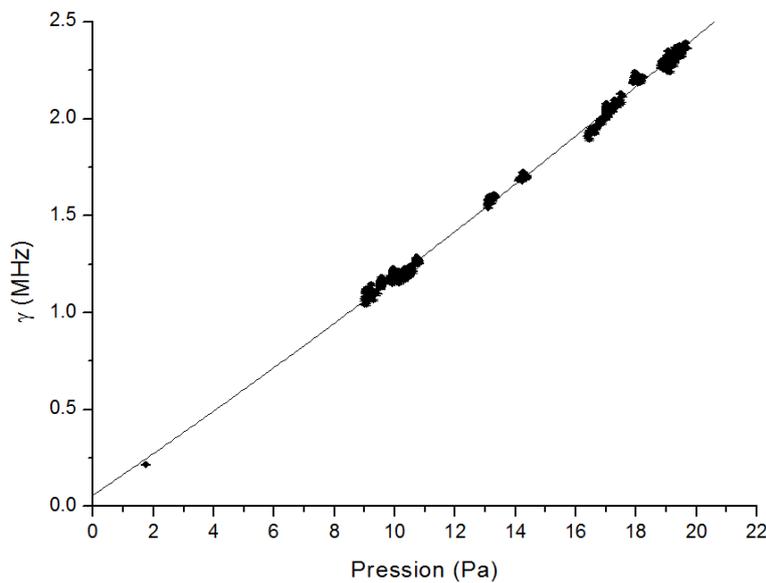


Figure V-24 : Elargissement collisionnel  $\gamma$  en fonction de la pression, obtenu par ajustement des spectres individuels expérimentaux avec un profil de Voigt. L'ajustement des données par un polynôme d'ordre 2 est également représenté.

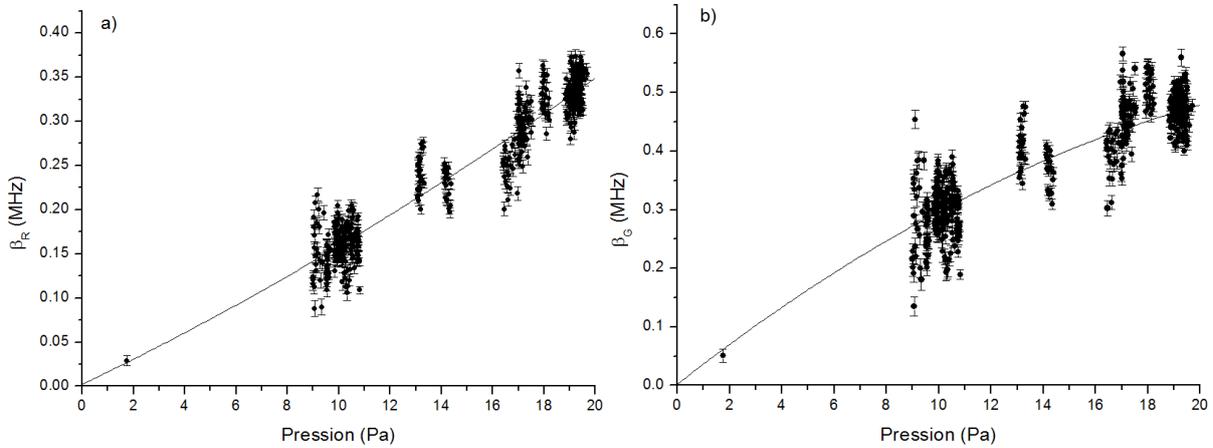
En étudiant de manière similaire la dépendance en pression de la fréquence centrale du centre de raie (paramètre libre  $\nu_0$ ), le décalage collisionnel a été estimé à  $\delta_0=0,99(4)$  kHz/Pa.

(ii) Profils de Galatry et de Rautian

Les profils de Galatry et de Rautian prennent en compte l'effet Dicke dans la modélisation du profil de raie en introduisant un paramètre supplémentaire. Ce paramètre, respectivement noté  $\beta_G$  et  $\beta_R$ , correspond au taux de collision modifiant le vecteur vitesse des molécules optiquement actives. Comme pour l'élargissement collisionnel  $\gamma$ , ce paramètre doit être strictement proportionnel à la pression.

Avec ces deux profils, les valeurs ajustées de  $\gamma$  et de  $\nu_0$  en fonction de la pression ont pu être ajustées par une régression linéaire, conformément à la théorie. Les pentes obtenues ont permis d'estimer  $\gamma_0(\text{Galatry})=120,9(3)$  kHz/Pa,  $\gamma_0(\text{Rautian})=119,9(9)$  kHz/Pa,  $\delta_0(\text{Galatry})=1,01(4)$  kHz/Pa et  $\delta_0(\text{Rautian})=1,04(4)$  kHz/Pa. Les valeurs obtenues pour le taux de collision modifiant les vitesses en revanche, se sont révélées dépendre quadratiquement de la pression, comme illustré sur la Figure

V-25-a et la Figure V-25-b. Pour des pressions comprises entre 0 et 20 Pa, il a été estimé que  $\beta_0(\text{Galatry}) = \frac{d\beta_G}{dP}$  varie de 32 à 14 kHz/Pa et  $\beta_0(\text{Rautian}) = \frac{d\beta_R}{dP}$  varie de 14 à 20 kHz/Pa.



**Figure V-25 : Taux de collision modifiant les vitesses en fonction de la pression, obtenu par ajustement des spectres individuels expérimentaux avec : a) un profil de Rautian et b) un profil de Galatry. L'ajustement des données par un polynôme d'ordre 2 est également représenté.**

(iii) Profil de Voigt dépendant des vitesses

Le profil de Voigt dépendant des vitesses ne prend pas en compte l'effet Dicke mais modélise la dépendance en vitesse des paramètres collisionnel  $\gamma$  et  $\delta$  à travers 2 paramètres collisionnels supplémentaires  $m$  et  $n$ , indépendants de la pression. Les valeurs de  $\gamma$  et  $\delta$  obtenues avec ce modèle sont, comme attendu par la théorie, proportionnelles à la pression. Les régressions linéaires de  $\gamma=f(P)$  et de  $\delta=f(P)$  ont permis d'estimer  $\gamma_0=120(3)$  kHz/Pa et  $\delta_0=1,2(1)$  kHz/Pa. La Figure V-26-a et la Figure V-26-b représentent les valeurs de  $m$  et  $n$  ajustées en fonction de la pression. La forte dispersion des résultats obtenus s'explique par le nombre élevé de paramètres libres (7 au total) et la présence d'une intégrale numérique dans la fonction modèle. Comme attendu par le modèle théorique, les valeurs obtenues sont indépendantes de la pression. La moyenne pondérée (poids relatifs qui tient compte de la dispersion des mesures) de ces données a permis d'estimer  $m=0,360(7)$  et  $n=-3,8(3)$ , soit des incertitudes respectives de 2 % et 8 %.

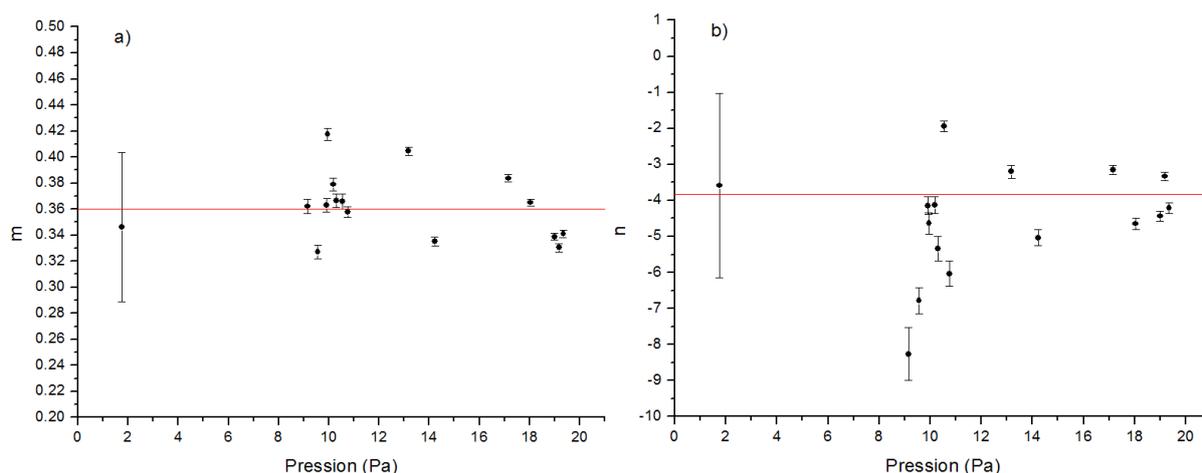


Figure V-26 : Paramètres  $m$  et  $n$  en fonction de la pression, obtenus par ajustement de spectres expérimentaux moyens (moyenne sur 24 spectres) avec un profil de Voigt dépendant des vitesses. La moyenne pondérée (poids relatif qui tient compte de la dispersion) est également représenté.

(iv) Conclusion

Le Tableau V-2 répertorie l'ensemble des paramètres collisionnels obtenus en fonction du profil de raie utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux.

	Voigt	Galatry	Rautian	Voigt dépendant des vitesses
$\gamma_0$ (kHz/Pa)	de 106 à 130 (de 0 à 20 Pa)	120,9(3)	119,9(9)	120(3)
$\delta_0$ (kHz/Pa)	0,99(4)	1,01(4)	1,04(4)	1,2(1)
$\beta_0$ (kHz/Pa)		de 32 à 14 (de 0 à 20 Pa)	De 14 à 20 (de 0 à 20 Pa)	
$m$				0,360(7)
$n$				-3,8(3)

Tableau V-2 : Paramètres spectroscopiques obtenus pour divers profils de raie appliqués à la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  à 273,15 K et à des pressions comprises entre 1,75 Pa et 20 Pa.

Les valeurs de l'élargissement collisionnel ainsi que du décalage collisionnel obtenues avec les profils de Voigt dépendant des vitesses, Galatry et Rautian sont compatibles entre elles. En revanche, lorsque les spectres expérimentaux sont ajustés avec un profil de Voigt, les valeurs de  $\gamma$  obtenues présentent un écart important (jusqu'à 10 % pour des pressions variant de 1,7 Pa à 20 Pa). De tels écarts pour ce paramètre collisionnel ont également été mis en avant par d'autres groupes en ajustant des spectres d'absorption de l'ammoniac avec un profil de Voigt à des pressions 50 à 5000 fois plus élevées.

Par ailleurs, dans l'hypothèse d'un potentiel intermoléculaire proportionnel à  $\frac{1}{r^q}$  (avec  $r$  la distance intermoléculaire), le lien entre  $m$  et  $q$  est de la forme  $m = \frac{q-3}{q-1}$  (voir chapitre III). La valeur

$m=0,360(7)$  expérimentalement mesurée correspondrait alors à une valeur de  $q$  proche de 4 caractéristique d'un potentiel d'interaction dipôle-quadrupôle. Selon le formalisme développé par Berman et Ward,  $n=m$  et la valeur  $n=-3,8$  donnée dans le Tableau V-2 correspondrait alors à  $q=1,4$  [96, 100]. Dans l'approche alternative développée par Pickett  $n = \frac{-3}{q-1}$  [142]. En se basant sur cette relation, la valeur de  $q$  correspondante serait alors proche de 1,8. De telles inconsistances entre les valeurs de  $m$  et  $n$  ont déjà été observées par plusieurs auteurs et sont l'indication d'un potentiel moléculaire plus complexe [101, 143, 144]. L'interprétation physique des paramètres spectroscopiques obtenus devra faire l'objet d'un travail plus approfondi, qui ne rentre pas dans le cadre de ce travail de thèse.

#### (c) Détermination du modèle de raie

L'étude des résidus et des paramètres collisionnels obtenus par l'ajustement de spectres expérimentaux avec différents profils de raie a permis de mettre en évidence que les profils de Voigt, Galatry et Rautian, ne permettent pas de modéliser correctement la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  pour des pressions comprises entre 1 et 20 Pa. Par ailleurs, l'analyse des données expérimentales avec le profil de Voigt dépendant des vitesses a révélé un bon accord entre ce modèle et les profils de raie expérimentaux. Ce travail a donc permis de déterminer un modèle mieux adapté aux données expérimentales [145].

La mesure de  $k_B$  par méthode optique étant basée sur la mesure de la largeur Doppler du profil de raie, le paramètre  $\Delta v_D$ , fixé lors des ajustements présentés ci-dessus, doit maintenant être traité comme un paramètre libre de l'ajustement. Cependant, il a été montré dans la partie 3.b)(2) de cette section que le nombre total de paramètres libres est limité à 6 par le rapport signal à bruit. Dans le cadre du profil de Voigt dépendant des vitesses, l'ajustement des profils d'absorption ne peut donc être réalisé qu'en fixant la valeur de 2 paramètres collisionnels,  $m$  et  $n$ . Dans la partie 4 de cette section, il a été montré que la valeur ajustée de  $\Delta v_D$  dépend de la valeur des paramètres fixés à priori dans la procédure d'ajustement. Dès lors, il est nécessaire d'estimer l'impact des incertitudes sur les paramètres  $m$  et  $n$  sur la détermination de la largeur Doppler.

#### (4) Application à la mesure de $\Delta v_D$

##### (a) Détermination de l'incertitude sur les paramètres $m$ et $n$

Les valeurs de  $m$  et  $n$  données dans le Tableau V-2 ont été obtenues en fixant la valeur de la largeur Doppler du profil de raie, en se basant sur la mesure de la température du gaz moléculaire et sur la valeur de  $k_B$  préconisée par le CODATA 2006. Afin d'estimer l'impact de l'incertitude sur ces paramètres sur la détermination de  $\Delta v_D$ , des profils d'absorption ont été numériquement simulés avec un profil de Voigt dépendant des vitesses, et avec  $\Delta v_{D\text{ simul}}=49,883$  MHz,  $m_{\text{ simul}}=0,360$  et  $n_{\text{ simul}}=-3,8$ . Ensuite, ces profils ont été ajustés avec un profil de Voigt dépendant des vitesses à 7 paramètres libres ( $P_0, P_1, A, \gamma, \delta, m$  et  $n$ ), en modifiant de  $\pm 50 \times 10^{-6}$  la valeur fixée de  $\Delta v_D$  par rapport à la valeur simulée (cela représente une surestimation de  $100 \times 10^{-6}$  de l'incertitude relative sur  $k_B$ , celle donnée par le CODATA 2006 étant de seulement  $1,7 \times 10^{-6}$ ). Les résultats obtenus ont permis de conclure qu'une incertitude de  $100 \times 10^{-6}$  sur  $k_B$  correspond à une incertitude de 1,5 % sur la valeur estimée de  $m$  et de seulement 0,005 % sur celle de  $n$  (ce qui signifie que la dépendance en vitesse du décalage collisionnel  $\delta$  modifie très peu la largeur du profil de raie). En tenant compte de

ces résultats, les incertitudes des paramètres  $m$  et  $n$  ont été réévaluées respectivement à 2,5% et 8%.

(b) *Impact de l'incertitude des paramètres collisionnels sur la mesure de  $\Delta v_D$*

(i) *Estimation directe*

Afin d'estimer l'impact sur la mesure de  $\Delta v_D$  d'une incertitude de 2,5 % sur  $m$  et 8% sur  $n$ , des simulations ont été réalisées. Tout d'abord, 10 spectres expérimentaux ont été générés avec un profil de Voigt dépendant des vitesses (avec des valeurs simulées  $\Delta v_{D\text{ simul}}=49,883$  MHz,  $m_{\text{ simul}}=0,360$  et  $n_{\text{ simul}}=-3,8$ ) à des pressions comprises entre 10 à 20 Pa (en configuration multipassage). Les données ont ensuite été ajustées avec un profil de Voigt dépendant des vitesses à 6 paramètres libres ( $P_0, P_1, A, \Delta v_D, \gamma, \delta$ ) en faisant une erreur sur les valeurs fixées de  $m$  et  $n$  de respectivement  $\pm 2,5\%$  et  $\pm 8\%$ . Pour l'ensemble des valeurs de  $m$  et  $n$  fixées, la pente obtenue par régression linéaire de  $\Delta v_D = f(P)$  est 3 ordres de grandeur inférieure à l'incertitude sur la pente typiquement obtenue par ajustement de spectres expérimentaux. La largeur Doppler des 10 spectres simulés a donc été mesurée en effectuant la moyenne des valeurs individuelles. Ensuite, l'impact sur la mesure de  $\Delta v_D$  de l'incertitude sur  $m$  et  $n$  a été estimé en comparant la largeur Doppler moyenne ajustée à la valeur initialement simulée. Les résultats obtenus ont permis de conclure qu'en configuration simple passage pour des pressions comprises entre 10 et 20 Pa, une incertitude de 2,5% sur  $m$  et 8% sur  $n$  limite la mesure de  $\Delta v_D$  au niveau de  $111 \times 10^{-6}$ .

Pour réduire cet effet au niveau de la dizaine de  $10^{-6}$ , deux solutions ont été envisagées. La première a été de réduire d'au moins un facteur 20 l'incertitude sur  $m$  et  $n$ . Pour cela, il faudrait multiplier par 400 le nombre de spectres expérimentaux enregistrés, ce qui représente un temps d'acquisition de 150 jours ! Une deuxième solution a été d'utiliser les valeurs de  $m$  et  $n$  déterminées entre 10 Pa et 20 Pa en configuration simple passage pour ensuite effectuer la mesure de  $\Delta v_D$  à des pressions comprises entre 1 Pa et 2 Pa en configuration multipassage. En effet, puisque  $m$  et  $n$  sont indépendant de la pression, leurs valeurs dans ces conditions de pression restent égales à celles données dans le Tableau V-2. Les valeurs de l'élargissement collisionnel  $\gamma$  et du décalage collisionnel  $\delta$  sont en revanche réduites d'un facteur 10. On peut donc s'attendre à ce que l'impact de l'incertitude sur  $m$  et  $n$  sur la mesure de  $\Delta v_D$  soit, dans ces conditions de pression, également réduit. De nouvelles simulations ont donc été réalisées en générant 10 spectres avec un profil de Voigt dépendant des vitesses (avec des valeurs simulées  $\Delta v_{D\text{ simul}}=49,883$  MHz,  $m_{\text{ simul}}=0,360$  et  $n_{\text{ simul}}=-3,8$ ) à des pressions comprises entre 1 et 2 Pa et en les ajustant avec un profil de Voigt dépendant des vitesses à 6 paramètres libres ( $P_0, P_1, A, \Delta v_D, \gamma, \delta$ ) en faisant une erreur sur les valeurs fixées de  $m$  et  $n$  de respectivement  $\pm 2,5\%$  et  $\pm 8\%$ . La comparaison de la largeur Doppler moyenne ajustée avec la valeur simulée a permis de conclure que, dans ces conditions de pression, l'impact de l'incertitude sur  $m$  et  $n$  sur la mesure de  $\Delta v_D$  est réduit d'un facteur 10, au niveau de  $11 \times 10^{-6}$ . En réduisant l'incertitude sur  $m$  et  $n$  respectivement à 1 % et 4 % (c'est-à-dire en enregistrant 4 fois plus de spectres expérimentaux), il est donc envisageable de rendre cet effet systématique inférieure à  $5 \times 10^{-6}$ .

Pour atteindre une incertitude ultime de  $1 \times 10^{-6}$  sur  $k_B$  liée à la modélisation des collisions, il faudrait estimer les valeurs de  $m$  et  $n$  avec des incertitudes respectives de 0,1 % et 0,4 %. Au-delà du temps d'acquisition très important que cela représenterait, il serait par ailleurs au préalable nécessaire, lors de l'ajustement des spectres avec  $\Delta v_D$  fixée, de supposer  $k_B$  connu avec une

incertitude de  $10 \times 10^{-6}$ , ce qui est trop proche de l'incertitude actuelle sur cette constante. Pour estimer avec une faible incertitude les paramètres  $m$  et  $n$  en s'affranchissant de toute incertitude sur  $k_B$ , une cellule courte (typiquement 3 cm) pourrait être utilisée afin d'enregistrer le profil de raie à des pressions 10 fois plus élevées qu'en configuration simple passage, soit entre 100 Pa et 200 Pa. Dans ces conditions, la contribution des effets collisionnels à la largeur de raie deviendrait comparable à la contribution Doppler, ce qui permettrait de réduire l'incertitude sur les paramètres  $m$  et  $n$  tout en laissant  $\Delta v_D$  comme paramètre libre de l'ajustement. Dans le cadre de ce travail de thèse, une méthode alternative d'estimation de la largeur Doppler, basée sur les résultats récemment publiés par l'équipe de L.Gianfrani dans le cadre de leur travail sur une mesure alternative de  $k_B$  par DBT, a été envisagée.

(ii) Estimation de la largeur Doppler par une méthode alternative

D'après les travaux récemment publiés par Castrillo *et al.*, il est possible d'estimer la largeur Doppler d'un profil de raie par une méthode basée sur la relation entre l'absorbance au centre de raie et l'absorbance intégrée pour des spectres enregistrés à une température fixe et différentes pressions [146]. Les résultats obtenus sur des spectres moléculaires de  $H_2^{18}O$  semblent montrer que, par cette méthode, l'effet systématique sur la mesure de la largeur Doppler lié au choix du modèle est fortement réduit. Cette nouvelle approche a donc été appliquée pour réaliser des simulations dans le cas de la raie moléculaire saQ(6,3) de  $NH_3$  afin de réduire l'impact de l'incertitude sur les paramètres  $m$  et  $n$  sur la mesure de  $\Delta v_D$ .

(a) Principe

Dans la limite où la pression tend vers 0, la forme de raie moléculaire tend vers un profil Doppler. Dans ce cas, la relation entre l'absorbance au centre de raie  $\mathcal{A}$ , et l'absorbance intégrée  $A$  est donnée par :

$$\mathcal{A} = A \frac{1}{\Delta v_D \sqrt{\pi}} \quad \text{V-22}$$

Avec  $\Delta v_D$  la demi-largeur Doppler à  $1/e$  et  $\mathcal{A} = A I(v_0)$ , où  $I(v_0)$  est la valeur du profil de raie normalisé au centre de raie. Si l'on suppose que le gaz sondé est uniquement constitué de la molécule d'intérêt spectroscopique, indépendamment du modèle choisi pour décrire les collisions,  $I(v_0)$  dépend de la largeur homogène de la raie moléculaire et est donc une fonction de la densité moléculaire  $N$ . Puisque  $A$  est proportionnel à  $N$  (voir équation III-3), le développement limité de  $I(v_0)$  en puissance de  $A$  peut être réalisé et l'équation V-22 donne :

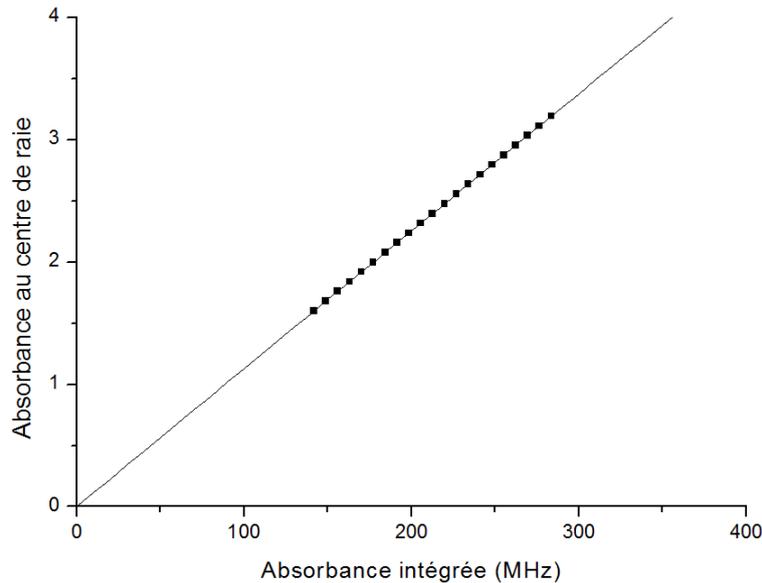
$$\mathcal{A} = A(p_0 + p_1 A + p_2 A^2 + p_3 A^3 + \dots) \quad \text{V-23}$$

Dans l'équation ci-dessus, le terme  $A p_0$  correspond au membre de droite de l'équation V-22. Le terme  $p_0$  est donc la valeur de  $I(v_0)$  dans la limite où la pression tend vers 0 et est directement relié à la valeur de  $\Delta v_D$ . En estimant les valeurs de  $\mathcal{A}$  et  $A$  pour des spectres enregistrés à des pressions variées et à une température fixe, et en ajustant par un polynôme de degrés élevé les valeurs de  $\mathcal{A}$  obtenues en fonction de  $A$ , il est ainsi possible d'estimer  $p_0$  et donc  $\Delta v_D$ .

(b) Application à la mesure de  $\Delta v_D$

Afin d'estimer l'impact sur  $\Delta v_D$  de l'incertitude des paramètres  $m$  et  $n$  par cette méthode alternative, les simulations présentées ci-dessus ont été à nouveau menées. Ainsi, 10 spectres

expérimentaux ont été générés avec un profil de Voigt dépendant des vitesses (avec des valeurs simulées  $\Delta v_D \text{ simul} = 49,883$  MHz,  $m_{\text{simul}} = 0,360$  et  $n_{\text{simul}} = -3,8$ ) à des pressions comprises entre 1 Pa et 2 Pa (configuration multipassage) puis ont été ajustés avec un profil de Voigt dépendant des vitesses à 6 paramètres libres ( $P_0, P_1, A, \Delta v_D, \gamma, \delta$ ) en faisant une erreur sur les valeurs fixées de  $m$  et  $n$  de respectivement  $\pm 2,5\%$  et  $\pm 8\%$ . Dans ces conditions de pression, l'absorbance intégrée  $A$ , qui est un paramètre libre de l'ajustement, varie de 150 MHz à 300 MHz. A partir des valeurs de l'ensemble des paramètres ajustés et des équations V-22 et V-23, l'absorbance au centre de raie  $\mathcal{A}$  a été calculée pour chaque spectre. La Figure V-27 représente les valeurs de  $\mathcal{A}$  typiquement obtenues en fonction de l'absorbance intégrée. Pour l'ensemble des valeurs fixées de  $m$  et  $n$ , les données ont été ajustées par un polynôme d'ordre 3 passant par l'origine (également représenté sur la Figure V-27). Il a été vérifié que pour des polynômes d'ordre plus élevé, les coefficients des termes de degré supérieur à 3 sont compatibles avec 0. Les valeurs obtenues pour le terme  $p_0$  ont permis de conclure que l'incertitude expérimentale de 2,5 % sur  $m$  et 8 % sur  $n$  correspond à une incertitude sur la mesure de  $\Delta v_D$  de  $0,9 \times 10^{-6}$ , ce qui représente une amélioration de plus d'un facteur 12 par rapport à l'incertitude obtenue par l'estimation directe présentée ci-dessus.



**Figure V-27 : Absorbance au centre de raie en fonction de l'absorbance intégrée pour 10 spectres d'absorption simulés sur 500 MHz à des pressions comprises entre 1 et 2 Pa (configuration multipassage) avec une exponentielle de profil de Voigt dépendant des vitesses puis ajustés avec une exponentielle de profil de Voigt dépendant des vitesses à 6 paramètres libres dont l'erreur sur les paramètres fixés  $m$  et  $n$  est respectivement  $\pm 2,5\%$  et  $\pm 8\%$ . L'ajustement des valeurs obtenues par un polynôme d'ordre 3 est également représenté et permet de déterminer la valeur de  $\Delta v_D$ .**

Ces résultats préliminaires semblent confirmer que cette méthode alternative d'estimation de la largeur Doppler permet de réduire l'effet systématique sur la mesure de  $\Delta v_D$  lié à la modélisation des collisions. Cependant, avant d'appliquer cette méthode à de véritables spectres expérimentaux, une étude plus approfondie sera nécessaire. En effet, une hypothèse forte de cette approche est de supposer que le gaz sondé est uniquement constitué de la molécule d'intérêt spectroscopique. Or, il a été montré dans la partie 3 de cette section que, dans des conditions de basse pression, l'égalité entre pression totale et pression partielle de  $\text{NH}_3$  est principalement limitée par le vide limite atteint avant chaque remplissage de la cellule d'absorption. Un travail

supplémentaire sera donc nécessaire pour confirmer la validité de cette méthode alternative dans nos conditions expérimentales.

## 5. Autres effets systématiques

### a) Modulation en amplitude

Les bandes latérales  $\nu_{BL+}$  et  $\nu_{BL-}$  générées par le modulateur électro-optique (MEO) micro-onde étant modulées en amplitude à la fréquence  $f=40$  kHz, le champ laser en sortie de ce MEO se compose d'une porteuse à la fréquence  $\nu_L$ , de 2 bandes latérales aux fréquences  $\nu_{BL+}$  et  $\nu_{BL-}$ , et de 4 bandes latérales aux fréquences  $\nu_{BL+}+f$ ,  $\nu_{BL+}-f$ ,  $\nu_{BL-}+f$  et  $\nu_{BL-}-f$ . Après filtrage optique à l'aide du polariseur et de la CFP, seules sont conservées pour la spectroscopie les composantes  $\nu_{BL-}$ ,  $\nu_{BL-}+f$  et  $\nu_{BL-}-f$ . Le gaz moléculaire est donc sondé par un champ laser dont le spectre possède plusieurs composantes qui vont chacune sonder le gaz moléculaire à des fréquences différentes. Dans nos conditions expérimentales la fréquence centrale  $\nu_0$  de la raie sondée ( $\sim 30$  THz) est très supérieure à la plage d'enregistrement des spectres ( $\sim 500$  MHz), et la profondeur de modulation est de 100 %. Dans ce cas il peut être montré que la puissance laser détectée après démodulation à la fréquence  $f$  s'écrit :

$$P(L, \nu_{BL-}) = \frac{P(0, \nu_{BL-})}{2} [T(\nu_{BL-})T^*(\nu_{BL-} + f) + T(\nu_{BL-})T^*(\nu_{BL-} - f)] \quad \text{V-24}$$

Avec  $T(\nu) = \exp\left[-\frac{1}{2}A(\nu) \times I(\nu)\right]$  la fonction de transfert en amplitude du gaz moléculaire à la fréquence  $\nu$ ,  $A$  l'absorbance intégrée et  $I(\nu)$  le profil de raie normalisé.

La fonction modèle utilisée pour ajuster les données expérimentales ne prend pas en compte l'effet de la modulation et les valeurs ajustées de largeur Doppler peuvent donc être affectées d'un effet systématique qu'il est nécessaire d'évaluer dans le cadre d'un ajustement à 5 ou 6 paramètres libres. Pour cela, des profils de raie de largeur Doppler  $\Delta\nu_D$  simulée ont été numériquement simulés avec l'équation V-24, puis ont dans un premier temps été ajustés avec un profil d'absorption à 5 paramètres qui ne prend pas en compte la modulation (équation V-24 avec  $f=0$  kHz). Ces simulations ont été reproduites pour des pressions comprises entre 0,2 et 2,5 Pa et permettent de conclure que la modulation en amplitude de la bande latérale  $\nu_{BL-}$  utilisée pour sonder le gaz moléculaire entraîne dans ce cas un effet systématique indépendant de la pression de  $+0,28(3) \times 10^{-6}$  sur l'estimation de la largeur Doppler. Dans le cas d'un ajustement à 6 paramètres libres, cet effet est également indépendant de la pression et est réduit au niveau de  $+0,23(2) \times 10^{-6}$ .

### b) Température

D'après la relation  $k_B = \frac{mc^2}{2T} \left(\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0}\right)^2$ , l'incertitude ultime qu'il est possible d'atteindre sur la détermination de  $k_B$  à partir de la mesure de  $\Delta\nu_D$  est directement limitée par l'incertitude sur la température  $T$  du gaz sondé par le faisceau laser. A ce titre, le contrôle et la mesure de la température du gaz doivent être pris en compte dans le budget d'incertitude global sur  $k_B$ . Suite aux améliorations présentées dans la partie II.A, la température du gaz moléculaire est désormais mesurée avec une incertitude relative de  $1,07 \times 10^{-6}$ . Compte tenu de ces performances, aucun effet systématique dû au contrôle de la température n'est attendu sur la mesure de  $k_B$  au niveau de  $1,07 \times 10^{-6}$ .

## 6. Conclusion

Suite à la réduction au niveau de quelques  $10^{-6}$  de l'incertitude statistique de mesure sur  $\Delta\nu_D$ , une étude complète de nombreux effets systématiques a été menée. Le Tableau V-3 dresse le bilan de cette étude en comparant, pour les 3 configurations d'acquisition et d'ajustement considérées durant ce travail de thèse, l'incertitude relative avec laquelle a été estimé l'impact des effets pouvant affecter la mesure de  $k_B$ .

L'étude des effets systématiques a tout d'abord été réalisée dans le cadre d'un ajustement à 5 paramètres libres, en modélisant la forme de raie au-delà du profil de Voigt par un profil de Galatry. Sur l'ensemble de la gamme de pression correspondant à la configuration multipassage (0,2 Pa à 2,5 Pa), il a été montré que le budget d'incertitude est alors limité par 2 effets : la modélisation des collisions et la composition du gaz. L'incertitude liée au choix du modèle a ainsi été estimée à  $34 \times 10^{-6}$  (respectivement  $140 \times 10^{-6}$ ) pour des pressions du gaz moléculaire inférieures à 1,3 Pa (respectivement 2,5 Pa). Il a également été montré que les effets liés à la composition du gaz entraînent, dans le cadre de la méthode d'annulation de la pente, un effet systématique qui peut être supérieur à la centaine de  $10^{-6}$ . Le circuit de pompage de la cellule d'absorption ayant été modifié à plusieurs reprises durant ce travail de thèse, l'incertitude sur cet effet reste difficilement évaluable et généralisable. Afin que ces deux effets ne limitent plus la mesure de  $k_B$ , 2 axes d'améliorations ont été envisagés. Tout d'abord, le nombre de paramètres libres a été augmenté de 5 à 6 de manière à ajuster simultanément l'élargissement collisionnel (qui dépend de la pression totale) et l'amplitude d'absorption (qui dépend de la pression partielle). Cela est réalisable uniquement pour des pressions comprises entre 1 Pa et 2 Pa. Il est alors possible de s'affranchir de la méthode d'annulation de la pente, et la composition du gaz sondé n'a plus aucun impact sur la mesure de  $k_B$ . Par ailleurs, une étude poussée de la forme de raie a été menée à plus haute pression (10 Pa à 20 Pa) afin de déterminer un modèle mieux adapté aux données expérimentales : le profil de Voigt dépendant des vitesses. Pour des pressions comprises entre 1 Pa et 2 Pa, et dans le cadre d'une méthode alternative d'estimation de  $\Delta\nu_D$ , l'incertitude liée à la modélisation des collisions peut alors être réduite au niveau de  $1,8 \times 10^{-6}$ .

Afin de dresser un budget d'incertitude complet pour un ajustement à 6 paramètres et des pressions comprises entre 1 et 2 Pa, les effets systématiques liés à la structure hyperfine et à la saturation de la transition (étudiés ci-dessus uniquement pour 5 paramètres libres) ont été de nouveau évalués. Pour cela, les simulations décrites dans les parties 1 et 2.d) de cette section ont été reproduites, puis les spectres générés ont été ajustés avec 6 paramètres libres ( $P_0, P_1, A, \Delta\nu_D, \gamma, \delta$ ). Les résultats obtenus permettent de conclure que l'impact de la structure hyperfine sur la mesure de la largeur Doppler reste le même,  $\Delta\nu_{D\ SHF} = 4,356(13) \times 10^{-6}$ . Pour des pressions comprises entre 1 et 2 Pa, l'amplitude de cet effet est augmentée de moins de  $0,0035 \times 10^{-6}$  par la saturation différentielle des composantes hyperfines. Enfin, l'ajustement à 6 paramètres libres permet de s'affranchir totalement de l'impact direct de la saturation de la transition sur l'estimation de la largeur Doppler. En effet, l'amplitude d'absorption effective  $A' = A/\sqrt{1+S}$  et l'élargissement collisionnel  $\gamma$  sont dans ce cas ajustés indépendamment, et la saturation de la transition se traduit alors comme une variation de la pression partielle.

		Incertitude relative de l'impact sur $k_B$ ( $\times 10^{-6}$ )		
Gamme de pression (Pa)		0,25-1,3	0,25-2,5	1-2
Nombre de paramètres d'ajustement		5	5	6
Profil de raie		Galatry	Galatry	Voigt dépendent des vitesses
Effets systématiques	Structure hyperfine de la raie d'absorption	0,03	0,03	0,03
	Saturation différentielle des composantes de la structure hyperfine	<0,3	<0,3	<0,007
	Elargissement de la raie par saturation	<16	<10	Pas d'impact
	Composition du gaz	Non évalué	Non évalué	Pas d'impact
	Modélisation des collisions	34	140	1,8
	Modulation d'amplitude	0,06	0,06	0,04
	Température du gaz	1,07	1,07	1,07
	<b>Budget d'incertitude global</b>	<b>37,59</b>	<b>140,36</b>	<b>2,09</b>

Tableau V-3 : Budget d'incertitude de l'impact des effets systématiques sur la mesure de  $k_B$ , pour les 3 configurations d'acquisition et d'ajustement des spectres expérimentaux considérées durant ce travail de thèse.

Au final, le budget d'incertitude global sur les effets systématiques étudiés pendant ce travail de thèse a été réduit au niveau de  $2,09 \times 10^{-6}$ . L'objectif de ce projet étant de réaliser une mesure optique de  $k_B$  avec une incertitude relative inférieure à  $10 \times 10^{-6}$ , aucun de ces effets ne limite désormais la réalisation d'une telle mesure.

## D. Etudes complémentaires et conclusion

### 1. Etudes préliminaires

Nous présentons dans cette partie les études préliminaires qui ont été menées durant ce travail de thèse afin d'évaluer deux effets systématiques supplémentaires : la non-linéarité de la chaîne de détection et le décalage en tension résiduel. Bien que supposé très faible, il est en effet nécessaire de vérifier l'impact de ces effets sur l'estimation de  $\Delta\nu_D$  afin de garantir une mesure de  $k_B$  au niveau de quelques  $10^{-6}$ .

#### a) Non-linéarité de la chaîne de détection

La chaîne de détection du montage expérimental est composée d'un photodétecteur, d'un amplificateur et d'une détection synchrone (Figure I-8). Chacun de ces éléments a été choisi de sorte à délivrer un signal de sortie proportionnel au signal d'entrée. Si tel n'est pas le cas, principalement à cause d'effets de saturation électronique, la tension finale mesurée n'est pas strictement proportionnelle à la puissance lumineuse détectée. Les spectres d'absorption linéaire détectés sont alors déformés et le signal enregistré peut s'écrire :

$$V_{\text{élect.}}(L, \omega) = V_{\text{élect.}}(0, \omega)e^{-\alpha(\omega)L} - k. [V_{\text{élect.}}(0, \omega)e^{-\alpha(\omega)L}]^2 \quad \text{V-25}$$

Avec  $k \geq 0 \text{ V}^{-1}$  le paramètre de non-linéarité de l'ensemble de la chaîne de détection. Dans nos conditions expérimentales  $V_{\text{élect.}}(0, \omega)$  vaut environ 10 mV.

Le rapport signal à bruit expérimental n'est pas suffisant pour modéliser les spectres expérimentaux à l'aide de l'expression V-25 dans laquelle  $k$  est un paramètre libre de l'ajustement numérique. Ces derniers sont donc ajustés à l'aide de la loi de Beer-Lambert sans prise en compte d'effet de non-linéarité (équation V-25 avec  $k = 0 \text{ V}^{-1}$ ). Ce traitement est susceptible d'induire un effet systématique non négligeable sur l'estimation de la largeur Doppler au niveau de  $10^{-6}$ . Pour évaluer cet effet, il est donc nécessaire d'estimer la valeur du paramètre de non-linéarité de l'ensemble de la chaîne de détection. Lors des travaux de thèse précédents, aucune mesure de  $k$  n'avait été entreprise car les enjeux principaux étaient l'amélioration du rapport signal à bruit et la modélisation des profils de raie [35, 37]. Par ailleurs, au vu de la très bonne linéarité théorique de l'ensemble des éléments constituant la chaîne de détection, la non-linéarité est attendue très faible ( $k$  inférieur à  $10^{-3} \text{ V}^{-1}$  pour  $V_{\text{élect.}}(0, \omega) = 1 \text{ V}$ ) [147]. En effet, d'après les données de construction des photodétecteurs utilisés dans l'expérience, ces derniers saturent à des puissances de l'ordre de 1 mW. Dans nos conditions expérimentales, la puissance détectée est inférieure de 3 ordres de grandeur.

#### (1) Estimation directe de l'effet de la non-linéarité sur la mesure de la largeur Doppler

Dans un premier temps, l'impact de la non-linéarité sur l'estimation de la largeur Doppler des profils de raie a été évalué par une méthode directe et simple. Pour cela, les 1440 spectres expérimentaux enregistrés sur 250 MHz entre 0,25 Pa et 1,3 Pa dans 3 configurations de puissance du faisceau laser A, B et C (voir partie B de ce chapitre) ont été de nouveaux exploités. En effet, en plaçant ou non une lame atténuatrice à la sortie de la cellule d'absorption, 960 de ces 1440 spectres ont été enregistrés dans deux configurations de puissance identiques à l'entrée de la cellule d'absorption mais différentes au niveau du détecteur :  $P_{NL}^B = P_{Laser}^B \sim 0,45 \text{ } \mu\text{W}$  (480 spectres, lame placée en sortie de la cellule d'absorption) et  $P_{NL}^C = 2 \cdot P_{NL}^B \sim 0,9 \text{ } \mu\text{W}$  (480 spectres, sans aucune lame atténuatrice). Ce protocole permet de s'affranchir de tout effet lié à la saturation de la transition moléculaire. L'impact de la non-linéarité sur l'estimation de  $\Delta v_D$  dépendant de la pression, à chaque remplissage de la cellule d'absorption seulement 30 spectres ( $\sim 15 \text{ min}$ ) ont été enregistrés dans chaque configuration de puissance afin de limiter les dérives temporelles de la pression. Les données ont ensuite été ajustées par une exponentielle de profil de Voigt à 5 paramètres en suivant la procédure d'annulation de la pente présentée dans la partie A de ce chapitre (les conditions de pressions et la plage d'enregistrement ne permettent pas un ajustement à 6 paramètres, et la non-linéarité est indépendante du modèle). La Figure V-28-a) et la Figure V-28-b) illustrent les valeurs de  $\Delta v_D$  obtenues en fonction de la pression (pour  $\gamma = \gamma_{opt}$ ), respectivement pour les configurations de puissance  $P_{NL}^B$  et  $P_{NL}^C$ .

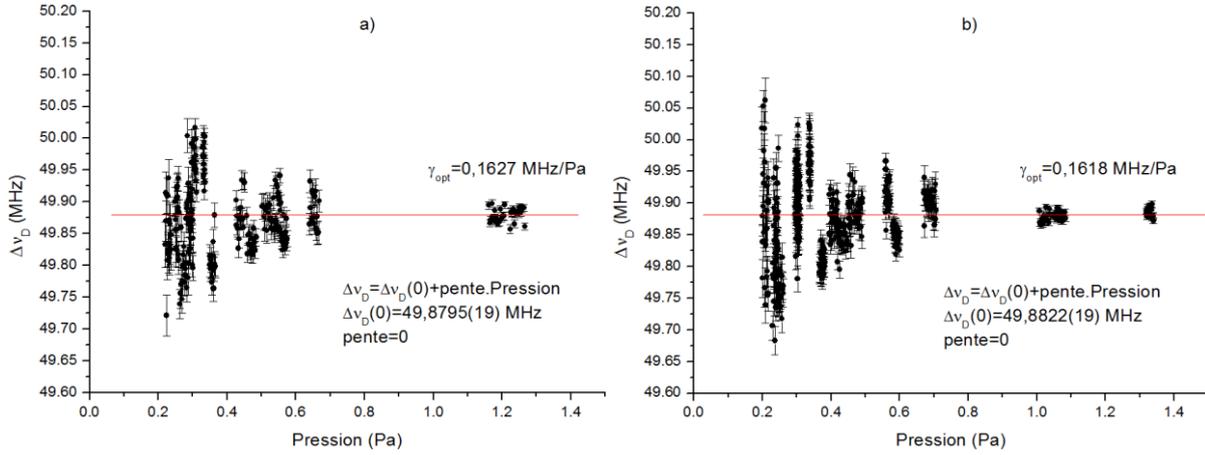


Figure V-28 : Evolution de la demi-largeur Doppler à 1/e en fonction de la pression et moyenne pondérée  $\Delta v_D(0)$  correspondante, pour une puissance laser incidente dans la cellule d'absorption a)  $P_{NL}^B \sim 0,45 \mu\text{W}$  et b)  $P_{NL}^C \sim 0,9 \mu\text{W}$ .

Pour ces deux configurations de puissance, les valeurs moyennes de largeur Doppler obtenues sont compatibles à un niveau d'incertitude de  $54 \times 10^{-6}$ . Cette analyse nous a conduits à la conclusion qu'aucun effet direct de la non-linéarité sur la mesure de  $\Delta v_D$  n'est observable à ce niveau (en divisant la puissance laser par 2 et pour des pressions comprises entre 0,25 Pa et 1,3 Pa). Ces résultats permettent de donner une première limite supérieure de l'effet systématique lié à la non-linéarité de la chaîne de détection. En revanche cette étude ne permet pas de déduire une valeur supérieure de  $k$ , qui permettrait d'estimer l'impact de la non-linéarité à partir de simulations numériques et de s'affranchir de l'enregistrement de spectres expérimentaux à différentes puissances. Pour cela, des mesures complémentaires ont donc été réalisées.

## (2) Estimation du coefficient de non-linéarité $k$

Afin d'estimer la valeur de  $k$ , un protocole similaire à celui mis en place pour estimer la valeur du paramètre de saturation  $S$  a été suivi (voir partie C.2 de ce chapitre). Des spectres d'absorption linéaire à une pression fixe ont alternativement été enregistrés pour 2 puissances laser différentes détectées, en plaçant ou non une lame atténuatrice (coefficient d'atténuation  $c=2,871(6)$ ) devant le photodétecteur de la voie sonde. Les puissances reçues sont alors respectivement  $P_{NL1} \sim 0,3 \mu\text{W}$  et  $P_{NL2} \sim 0,9 \mu\text{W}$ . Dans chacune de ces configurations de puissance, pour une pression de 0,5 Pa (configuration multipassage), 200 spectres d'absorption linéaire ont été enregistrés sur une plage de 250 MHz, afin de réduire l'incertitude statistique et de corriger d'éventuelles variations temporelles de l'absorption. Au total, 400 spectres (représentant 6h20 d'accumulation consécutive) ont été enregistrés puis ajustés avec un profil de Voigt à 5 paramètres. Les valeurs de paramètres obtenues permettent de calculer l'absorbance à résonance  $\mathcal{A}(\omega_0)$  pour chaque spectre. Le rapport des valeurs moyennes d'absorbance à résonance pour les puissances  $P_{NL1}$  et  $P_{NL2}$  est compatible avec 1 avec une incertitude de  $4 \times 10^{-4}$ .

Pour estimer les valeurs de  $k$  compatibles avec cette incertitude, des simulations ont été réalisées. Tout d'abord, pour diverses valeurs de  $k$ , des spectres expérimentaux « déformés » par la non-linéarité et reproduisant fidèlement les conditions expérimentales (pression de 0,5 Pa et signal reçu correspondant aux puissances  $P_{NL1}$  et  $P_{NL2}$ ) ont été numériquement générés avec un profil de Voigt. Ensuite, ces données ont été ajustées de manière similaire aux données expérimentales par une exponentielle de profil de Voigt à 5 paramètres et  $k=0 \text{ V}^{-1}$ . A partir de la valeur des paramètres

ajustés, le rapport des absorbances au centre de raie  $\frac{A_{NL1}^{simulation}(\omega_0)}{A_{NL2}^{simulation}(\omega_0)}$  a été calculé. Par comparaison des valeurs obtenues avec le rapport mesuré expérimentalement, il a été conclu qu'aucune non-linéarité supérieure à  $8,4 \times 10^{-2} \text{ V}^{-1}$  (pour  $V_{\text{élect.}}(0, \omega) = 10 \text{ mV}$ ) n'a pu être mise en évidence par ces mesures. Ce résultat représente la première estimation directe de la limite supérieure de la non-linéarité de la chaîne de détection depuis la mise en place de l'expérience. Par ailleurs, il a été vérifié que l'incertitude sur le coefficient d'atténuation  $c$  de la lame atténuatrice utilisée a un impact totalement négligeable sur l'estimation de  $k$ .

(3) Simulation de l'effet systématique sur la mesure de la largeur Doppler

(a) Ajustement à 5 paramètres

A partir de la valeur maximale estimée de  $k$ , de nouvelles simulations ont été réalisées afin de donner une valeur supérieure à l'impact de la non-linéarité sur la mesure de  $\Delta\nu_D$  déduite des 7171 spectres enregistrés entre 0,25 et 2,5 Pa. Puisque la déformation de la forme de raie par la non-linéarité de la chaîne de détection dépend du pourcentage d'absorption et donc de la pression, 7171 profils de raie ont été simulés aux pressions expérimentales avec la fonction modèle V-25 et  $k = 8,4 \times 10^{-2} \text{ V}^{-1}$ . Pour l'ensemble de ces spectres, la largeur Doppler simulée a été fixée à  $\Delta\nu_{D \text{ simulée}} = 49,883 \text{ MHz}$  et  $\gamma_0 \text{ simulé} = 0,13363 \text{ MHz/Pa}$ . Les données ont ensuite été ajustées de manière similaire aux spectres expérimentaux avec la loi de Beer-Lambert pour  $k = 0 \text{ V}^{-1}$ , un profil de Voigt à 5 paramètres, et la méthode d'annulation de la pente pour déterminer  $\gamma_{opt}$ . A chacune des 7171 largeurs Doppler obtenues a ensuite été attribuée l'incertitude obtenue expérimentalement à la même pression, afin que la moyenne pondérée prenne en compte le poids expérimental de chaque point.

La valeur moyenne issue de ces données est  $\Delta\nu_D = 49,87540(2) \text{ MHz}$ , ce qui représente un écart relatif de  $-89 \times 10^{-6}$  à la valeur simulée. Ce résultat permet de conclure que, dans les conditions de puissance, de pression et d'ajustement des 7171 spectres expérimentaux, aucun effet sur l'estimation de  $\Delta\nu_D$  lié à la non-linéarité n'a pu être observé au niveau de  $89 \times 10^{-6}$ . Par ailleurs, les simulations décrites ci-dessus ont été répétées en ne considérant que les spectres expérimentaux enregistrés en dessous d'une pression maximale  $P_{max} = 1,3 \text{ Pa}$  (pression maximale à laquelle a été enregistrée la série de 1420 spectres). Dans ce cas, il peut être conclu qu'aucun effet systématique sur l'estimation de  $\Delta\nu_D$  lié à la non-linéarité n'a pu être mis en évidence au niveau de  $50 \times 10^{-6}$ , ce qui est en accord avec le fait qu'aucun effet direct n'ait pu être observé directement au niveau de  $54 \times 10^{-6}$  (voir ci-dessus).

(b) Ajustement à 6 paramètres

Une des conclusions importantes de l'étude des effets systématiques liés à la composition du gaz est la nécessité d'ajuster les spectres expérimentaux avec 6 paramètres libres. Pour estimer l'impact de la non-linéarité sur la mesure de  $\Delta\nu_D$  dans ce cas, l'ensemble des 487 spectres expérimentaux présentés dans la partie C.3 de ce chapitre a été ajusté avec un profil de Voigt dont les 6 paramètres libres sont  $P_0, P_1, \Delta\nu_D, \nu_0, \gamma$  et  $A$ . En se basant sur la valeur supérieure de  $k$  obtenue ci-dessus, l'ajustement des données avec la fonction modèle V-25 a été réalisé pour les valeurs extrêmes  $k_1 = 0 \text{ V}^{-1}$  et  $k_2 = 8,4 \times 10^{-2} \text{ V}^{-1}$ . Pour  $k_1 = 0 \text{ V}^{-1}$ , la fonction modèle en exponentielle de profil de Voigt est strictement linéaire et ne prend pas en compte la non-linéarité de la chaîne de

détection. Pour ces deux valeurs de  $k$ , l'incertitude de la pente obtenue par régression linéaire des largeurs Doppler ajustées en fonction de la pression est compatible avec une pente nulle et la largeur Doppler moyenne des 487 spectres a été estimée par une moyenne pondérée (poids relatif) des valeurs individuelles. Par comparaison des valeurs moyennes obtenue avec  $k_1$  et  $k_2$ , il peut être conclu qu'aucun effet supérieur à  $150 \times 10^{-6}$  lié à la non-linéarité ne sera attendu sur l'estimation de la largeur Doppler dans le cadre d'un ajustement à 6 paramètres (sur la gamme de pression des 487 spectres). Pour dresser un budget d'incertitude complet sur la mesure optique de  $k_B$  à un niveau inférieur à  $10 \times 10^{-6}$ , il sera donc nécessaire soit de mener une étude complémentaire afin d'améliorer la mesure de  $k$ , soit de trouver un moyen de s'affranchir de l'effet de la non-linéarité.

### b) Décalage en tension résiduel

La tension mesurée en sortie de la chaîne de détection est en théorie strictement nulle pour une absorption de 100 % du gaz moléculaire. Expérimentalement, cela peut ne pas être le cas si des résidus de bande latérale  $\nu_{BL+}$  ou de porteuse (qui ne sont pas absorbés par la raie moléculaire) sont également détectés. Le signal détecté est alors de la forme :

$$V_{elect.}(L, \omega) = \delta_V + V_{elect.}(0, \omega)e^{-\alpha(\omega)L} \quad \text{V-26}$$

Avec  $\delta_V$  le décalage en tension résiduel.

Le paramètre  $\delta_V$  est trop petit pour pouvoir être traité comme un paramètre libre de l'ajustement des spectres expérimentaux. L'utilisation de la fonction modèle utilisée pour ajuster les spectres expérimentaux, qui ne prend pas en compte ce décalage en tension, est alors susceptible d'entraîner un effet systématique sur l'estimation de la largeur Doppler. Il est possible d'estimer cet effet à l'aide de simulations. Le principe est de générer des spectres présentant un décalage en tension  $\delta_V$  à l'aide de la fonction V-26 et de les ajuster ensuite en considérant  $\delta_V$  nul. Auparavant, il est nécessaire d'évaluer expérimentalement la valeur de  $\delta_V$ . Pour cela, le signal enregistré pour 100 % d'absorption du gaz moléculaire a été comparé à plusieurs reprises à celui mesuré en plaçant un cache devant le photodétecteur. La différence entre les deux signaux est compatible avec 0 V au niveau de  $1,7 \times 10^{-7}$  V. A ce niveau d'incertitude, aucun résidu de bande latérale supérieure ou porteuse n'a donc pu être détecté.

Après avoir effectué ces mesures, 25 spectres ont été numériquement générés à des pressions comprises entre 0,1 Pa et 2,5 Pa avec l'équation V-26 et  $\delta_V = 1,7 \times 10^{-7}$  V. Ces données ont ensuite été ajustées à l'aide d'un profil à 5 paramètres sans décalage en tension. En appliquant la méthode d'annulation de la pente, il a pu être estimé qu'aucun effet sur l'estimation  $\Delta \nu_D$  lié au décalage en tension résiduel n'a pu être observé au niveau de  $2 \times 10^{-6}$ . Dans le cas d'un ajustement à 6 paramètres, il a été conclu qu'aucun effet supérieur à  $60 \times 10^{-6}$  lié au décalage en tension résiduel ne sera attendu. Il sera donc à terme nécessaire de réduire l'incertitude sur  $\delta_V$  ou de s'affranchir de cet effet.

## 2. Bilan

Dans l'objectif de préparer, avant la redéfinition du kelvin à l'échéance 2015, une mesure optique de  $k_B$  avec une incertitude inférieure à  $10 \times 10^{-6}$ , 3 axes de travail ont été suivis durant ce travail de thèse.

Dans un premier temps, la modélisation du profil d'absorption a été améliorée au-delà du profil de Voigt. L'impact du rétrécissement Dicke a ainsi été pris en compte avec le profil de Galatry,

qui suppose que des collisions « douces » modifient le vecteur vitesse des molécules. Par la suite, un travail important a été mené afin de réduire l'incertitude statistique de mesure sur la largeur Doppler du profil de raie. Pour cela, les améliorations expérimentales décrites dans le chapitre II de ce manuscrit ont été mises à profit, et une nouvelle procédure d'ajustement des spectres expérimentaux, qui tient compte de l'incertitude sur les données expérimentales, a été mise en place. L'accumulation de 7171 spectres, représentant 70 h d'acquisition, a permis d'obtenir une mesure optique de  $k_B$  avec une incertitude statistique de  $6,4 \times 10^{-6}$ , la plus faible reportée à ce jour. Suite à ces résultats prometteurs, une étude complète des effets systématiques pouvant affecter l'estimation de  $\Delta\nu_D$ , et par conséquent la valeur de  $k_B$  qui en est déduite, a été réalisée. Il a été montré que, même dans des conditions de pressions basses (0,25 Pa à 2 Pa), l'incertitude sur le choix du modèle au-delà du profil de Voigt limite l'incertitude sur la mesure de  $k_B$  au niveau de plusieurs dizaines de  $10^{-6}$ . Par ailleurs, il a été observé que la présence d'impuretés dans le gaz d'ammoniac en quantité non-négligeable entraîne un effet systématique important lorsque l'ajustement des spectres expérimentaux est réalisé en supposant égales la pression partielle d'ammoniac et la pression totale. Pour réduire l'impact de ces deux effets dominants, le nombre de paramètre libre de l'ajustement a été augmenté, et une étude poussée de la modélisation du profil de raie a été réalisée. En confrontant les données expérimentales à différents modèles de raies dans des conditions de pression 10 fois plus élevées, il a été conclu que le profil de Voigt dépendant des vitesses, qui prend en compte la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels, décrit mieux la forme de raie observée que le profil de Voigt ou les profils modélisant le rétrécissement Dicke. Au final, le budget d'incertitude sur les effets systématiques étudiés durant ce travail de thèse a été réduit au niveau de  $2,1 \times 10^{-6}$ . Ces résultats, combinés à la réduction de l'incertitude statistique, ouvrent la voie vers une mesure optique de  $k_B$  avec une incertitude inférieure à  $10 \times 10^{-6}$ .

### 3. Etat de l'art de la mesure de $k_B$ en 2012

Les années 2006-2008, période à laquelle il a été envisagé de redéfinir le kelvin en utilisant une valeur fixée de la constante de Boltzmann, correspondent à la mise en place d'un véritable effort des laboratoires de recherche au niveau international pour améliorer les méthodes existantes mais également pour développer de nouvelles expériences visant à mesurer  $k_B$ . Dès lors, l'ensemble de ces initiatives a entraîné une forte augmentation du nombre de publication sur le sujet. Nous replaçons les résultats présentés dans ce chapitre dans le contexte de la refonte du SI en faisant l'état de l'art de la mesure de  $k_B$  au début de l'année 2012, date de fin de mon travail de thèse.

#### a) Mesures indirectes par thermométrie acoustique à gaz

##### (1) Valeurs de 2009 et 2011 obtenues au LCM (France)

Le dispositif expérimental de thermométrie acoustique à gaz présenté dans le chapitre I de ce manuscrit, qui était en cours de développement au Laboratoire Commun de Métrologie (LCM-LNE-CNAM) en France en 2008, a permis de réaliser en 2009 une mesure de la constante des gaz parfaits,  $R$ , avec une incertitude relative de  $2,7 \times 10^{-6}$  [148]. Cette valeur, obtenue en extrapolant à pression nulle la valeur de la vitesse quadratique du son  $c_{ac}^2(p, T)$  dans un flux de gaz d'hélium maintenu à la température du point triple de l'eau dans un résonateur quasi-sphérique en cuivre, est basée sur deux séries de mesure utilisant différentes puretés d'hélium ainsi que différents transducteurs acoustiques. Le budget d'incertitude est principalement limité par la mesure du volume de la quasi-sphère au niveau de  $1,8 \times 10^{-6}$ . L'estimation de la température du gaz d'hélium,

l'extrapolation de la vitesse du son à pression nulle et la reproductibilité de la mesure contribuent respectivement au niveau de  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1,5 \times 10^{-6}$  et  $0,8 \times 10^{-6}$ .

En 2011, une nouvelle mesure a été réalisée, en utilisant le même résonateur quasi-sphérique, mais en remplaçant le gaz d'hélium par de l'argon. L'incertitude relative de mesure a été réduite de plus d'un facteur 2 au niveau de  $1,24 \times 10^{-6}$  en travaillant à l'amélioration de tous les aspects de l'expérience [149, 150]. Le volume du résonateur a été de nouveau estimé en mesurant ses fréquences de résonance micro-ondes. De manière usuelle dans la méthode AGT, la vitesse quadratique du son a été déterminée à partir de la mesure des fréquences de résonance acoustiques de la quasi-sphère à différentes pressions (ici 50 kPa à 700 kPa) puis par extrapolation à la pression  $p=0$  Pa. La composition isotopique de l'argon et la quantité d'impuretés ont été déterminées à l'IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) en Belgique. L'incertitude relative de mesure de  $1,24 \times 10^{-6}$  est limitée au niveau de  $0,3 \times 10^{-6}$  par l'estimation de la température,  $0,57 \times 10^{-6}$  par la mesure du volume du résonateur,  $0,84 \times 10^{-6}$  par la détermination de  $c_{ac}^2(p=0, T_{TPW})$ ,  $0,6 \times 10^{-6}$  par la masse molaire du gaz d'argon et ses impuretés et  $0,25 \times 10^{-6}$  par la reproductibilité (deux séries de mesures ont été réalisées). La valeur déduite de ces travaux,  $R=8,314\ 456(10)$  J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, présente la plus faible incertitude relative reportée à ce jour.

### (2) Valeur de 2010 obtenue au NPL (Angleterre)

Comme pour les résultats présentés ci-dessus, cette mesure de  $R$  a été obtenue en utilisant un résonateur quasi-sphérique en cuivre (d'environ 100 mm de diamètre interne dont le volume a été déterminé en mesurant ses fréquences de résonance micro-ondes), ainsi qu'un flux de gaz d'argon dont la composition et les impuretés ont été déterminées à l'IRMM [151]. Cependant, les parois de cette quasi-sphère possèdent la particularité d'être environ deux fois plus fines (5 mm) que celles des résonateurs habituellement utilisés pour la thermométrie acoustique à gaz. Cette configuration a été volontairement choisie afin de faciliter l'étude de l'effet des vibrations de l'enveloppe du résonateur sur les résonances acoustiques. Au total, deux séries de mesures, chacune de plusieurs jours, ont été menées à des pressions comprises entre 50 kPa et 650 kPa. Durant la première série de mesure, le résonateur a été attaché à un support fixe, tandis que durant la seconde, il a été suspendu par 3 fils attachés au niveau de son équateur. La valeur moyenne des résultats de ces deux séries de mesure est  $R=8,314\ 468(26)$  J.K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, soit une incertitude relative de  $3,1 \times 10^{-6}$ . Cette incertitude est dominée au niveau de  $2 \times 10^{-6}$  par la mesure du volume du résonateur. Les autres contributions au budget d'incertitude global sont la calibration en température ( $1,1 \times 10^{-6}$ ), la mesure de température ( $0,9 \times 10^{-6}$ ), l'estimation des impuretés du gaz d'argon ( $1 \times 10^{-6}$ ) et la correction des fréquences de résonance acoustiques due à la réduction des oscillations périodiques de température (associées aux oscillations de pression acoustique) dans la couche de gaz située près des parois du résonateur. Suite à une étude poussée du budget d'incertitude, les auteurs envisagent de réaliser une nouvelle mesure avec une incertitude inférieure à  $1 \times 10^{-6}$  [152].

### (3) Valeur de 2010 obtenue à l'INRIM (Italie)

La mesure réalisée dans ce laboratoire repose sur l'utilisation d'un résonateur sphérique en acier inoxydable de 2,1 L et un gaz d'hélium [153]. A la différence des autres expériences de thermométrie acoustique à gaz décrites ci-dessus, la vitesse du son est dans cette expérience mesurée à une seule pression, 410 kPa. L'extrapolation à pression nulle est ensuite réalisée en utilisant les valeurs théoriques de l'équation d'état de <sup>4</sup>He et des coefficients acoustiques du viriel. Par ailleurs, le rayon du résonateur est déterminé en mesurant 8 fréquences de résonance micro-

ondes et en utilisant la valeur théorique de l'indice de réfraction de  $^4\text{He}$ . A partir de cette mesure et de celle des fréquences de résonance acoustiques, la vitesse du son est ensuite estimée. Au total, les fréquences acoustiques de 9 modes du gaz d'hélium, maintenu à la température du point triple de l'eau, ont été mesurées en continu pendant 14 jours, et ont permis d'obtenir la valeur  $R=8,314\ 412(63)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'incertitude relative de  $7,5\times 10^{-6}$  sur ce résultat est largement dominée par deux contributions. La première, au niveau de  $4,2\times 10^{-6}$ , est liée à l'ajustement du profil des 8 modes micro-ondes mesurés. La seconde, au niveau de  $4,8\times 10^{-6}$ , provient de la dispersion des fréquences des modes acoustiques mesurées et utilisées pour déterminer la vitesse du son. En 2011, une expérience de seconde génération, utilisant un résonateur quasi-sphérique en cuivre et un flux de gaz d'hélium à des pressions comprises entre 50 kPa et 1,4 MPa, était en cours de développement [154].

#### (4) Valeur de 2011 obtenue au NIM (Chine)

L'expérience mise en place dans ce laboratoire reprend le principe de la mesure effectuée au NPL en 1979 par Colclough *et al.*. La mesure de  $R$  est effectuée en enregistrant les fréquences de résonance d'un gaz d'argon maintenu à la température du point triple de l'eau dans un résonateur cylindrique de longueur fixe [155]. Le facteur de qualité d'une telle cavité est plus faible que pour un résonateur de géométrie sphérique de même volume, ce qui diminue le rapport signal à bruit. Pour compenser cet effet, des transducteurs piézoélectriques (PZT) ont ici été utilisés. La longueur de la cavité (environ 129 mm) est par ailleurs déterminée par une méthode d'interférométrie optique à deux longueurs d'onde décrite dans [156]. Au total, les fréquences acoustiques de résonance de 6 modes ont été mesurées à des pressions comprises entre 30 kPa et 550 kPa. La valeur obtenue,  $R = 8,314\ 474(66)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , résulte de l'extrapolation à pression nulle de la vitesse du son déduite de ces mesures de fréquence. L'incertitude relative sur ce résultat,  $7,9\times 10^{-6}$ , est dominée au niveau de  $7,6\times 10^{-6}$  par la forte dispersion des valeurs de  $R$  déduite pour chacun des 6 modes. Cette dispersion s'explique par la difficulté à caractériser et modéliser l'écart entre la cavité utilisée et un cylindre parfait. Pour améliorer l'incertitude de mesure, les auteurs envisagent d'utiliser 2 résonateurs de même diamètre et de rapport de longueur égal à 2, puis d'étudier à la même fréquence différents modes de résonance dans ces deux cavités.

#### (5) Expérience récemment développée au CEM (Espagne)

En 2010, une expérience de thermométrie acoustique à gaz était en cours de développement à l'institut espagnol de métrologie (CEM) [157]. Un résonateur sphérique en acier inoxydable de 80 mm de diamètre interne a été mis en place afin de mesurer à différentes pressions la vitesse du son d'un gaz d'hélium ou d'argon maintenu à la température du point triple de l'eau et ainsi en déduire, par extrapolation de la vitesse du son à pression nulle, une mesure de  $R$ . Le volume de cette cavité sera estimé par mesure de ces fréquences de résonance micro-ondes. Afin de lever la dégénérescence de ces modes, les 2 hémisphères constituant le résonateur sont volontairement désalignés de  $50\ \mu\text{m}$ . Les premiers résultats obtenus avec un gaz d'argon permettent d'envisager une mesure avec une incertitude relative au niveau de  $23\times 10^{-6}$ , limitée par la modélisation des corrections à appliquer sur les valeurs mesurées des fréquences de résonance.

### **b) Mesure directe par thermométrie à gaz par mesure de la constante diélectrique**

En 2011, une mesure directe de  $k_B$  a été obtenue au PTB par la méthode DCGT, avec une incertitude relative de  $7,9 \times 10^{-6}$  [158, 159]. Pour cela, les mesures ont été réalisées dans deux gammes différentes de température.

Tout d'abord, une mesure a été réalisée à la température du point triple de l'eau. Au total, 11 isothermes d'un gaz d'hélium ont été mesurées à des pressions comprises entre 1 MPa et 7 MPa. L'incertitude de mesure est  $9,2 \times 10^{-6}$ , principalement limité par : l'incertitude statistique sur la mesure de la constante diélectrique relative de l'hélium  $\epsilon_r$  ( $3,5 \times 10^{-6}$ ), l'instabilité de la capacité du condensateur utilisé pour mesurer  $\epsilon_r$  ( $5 \times 10^{-6}$ ), l'estimation de la compressibilité effective  $\kappa_{eff}$  ( $5,8 \times 10^{-6}$ , voir I.B.3.b)), et la mesure de pression ( $1,9 \times 10^{-6}$ ). En effet, à la température du point triple de l'eau, la polarisabilité de l'hélium est très faible et la valeur de sa constante diélectrique relative ne peut être mesurée avec une incertitude suffisamment faible qu'à des pressions très élevées. Cela entraîne une déformation plus importante des électrodes du condensateur et donc une variation supplémentaire de la capacité. Un des principaux défis est alors de mesurer la pression et  $\kappa_{eff}$  avec une incertitude relative proche de  $10^{-6}$ .

Par ailleurs, une autre mesure a été réalisée, également avec de l'hélium, autour de la température du point triple du néon ( $T_{TPN} \sim 25$  K). Dans ce cas, la difficulté principale est de disposer dans cette gamme de température d'une référence thermodynamique qui peut être reliée à la définition du kelvin. La solution est d'utiliser les estimations, fournies par le Comité consultatif de thermométrie (CCT), de la différence entre la température thermodynamique,  $T$ , et l'échelle internationale de température de 1990 (ITS-90, voir II.A.2),  $T_{90}$  [48, 160]. Il est alors possible d'établir une référence thermodynamique via la réalisation de l'ITS-90. Au total, 66 mesures de triplets (pression, température, constante diélectrique relative) ont été effectuées à des températures comprises entre 21 K et 27 K. Ces données permettent de déduire une mesure de  $k_B$  avec une incertitude relative de  $15,9 \times 10^{-6}$ . Le budget d'incertitude est dominé dans ce cas par l'incertitude sur la température au niveau de  $9,7 \times 10^{-6}$  et les autres sources d'incertitude principales sont les mêmes que celle affectant la mesure réalisée à  $T_{TPW}$ .

La moyenne pondérée des deux mesures à  $T_{TPW}$  et  $T_{TPN}$  est  $k_B = 1,380\ 655(11) \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>, soit une incertitude relative de  $7,9 \times 10^{-6}$  (la plus faible reportée à ce jour pour une mesure directe de cette constante). Pour améliorer encore ce résultat, une étude poussée des propriétés du condensateur devra être réalisée. Pour cela les auteurs envisagent de comparer les paramètres de condensateurs de différentes géométries et d'utiliser de nouveaux matériaux. L'incertitude de mesure visée est de  $2 \times 10^{-6}$  d'ici 2014.

### **c) Mesure indirecte par thermométrie à bruit Johnson**

A la fin de l'année 2010, une mesure par thermométrie à bruit Johnson avec une incertitude relative au niveau de  $10 \times 10^{-6}$  a été publiée [161]. Ces résultats sont le fruit des travaux menés au NIST en collaboration avec des laboratoires d'Italie, de Chine, des Pays-Bas, du Japon et de Nouvelle-Zélande. Pour parvenir à ces performances, le bruit Johnson ( $\langle V_R^2 \rangle$ ) d'une résistance de  $100 \Omega$  maintenue à la température du point triple de l'eau a été comparé à un signal de tension pseudo-aléatoire de référence ( $\langle V_Q^2 \rangle$ ) généré par un synthétiseur à jonctions Josephson supraconductrices.

Dans ce type d'expérience, les meilleures mesures de tension et résistance sont réalisées en termes d'unités conventionnelles  $V_{90}$  et  $\Omega_{90}$ . Ces représentations alternatives du Volt et de l'Ohm sont basées sur les effets Josephson et Hall quantique ainsi que sur des valeurs conventionnelles fixées de la constante de Josephson  $K_J$  et de la constante de Von Klitzing  $R_K$ , notées respectivement  $K_{J-90}$  et  $R_{K-90}$ . Dans la pratique,  $V_{90}$  et  $\Omega_{90}$  peuvent respectivement être réalisées au niveau de 1 V et 1  $\Omega$  avec une incertitude relative de  $10^{-9}$ . Puisque  $K_J = 2e/h$  et  $R_K = h/e^2$  (avec  $e$  la charge de l'électron et  $h$  la constante de Planck), la mesure de la résistance Johnson en terme de  $R_K$  et du signal de tension pseudo-aléatoire en terme de  $K_J$  permet, en mesurant le rapport des densités spectrales de bruit  $\langle V_R^2 \rangle / \langle V_Q^2 \rangle$ , de réaliser une mesure du rapport  $k_B/h$ . L'incertitude sur  $h$  étant de l'ordre de  $10^{-8}$ , une mesure indirecte de  $k_B$  au niveau de  $10^{-6}$  peut donc être déduite.

Au total, deux séries de mesures de 117h chacune, séparées de 3 mois, ont été réalisées dans des bandes passantes comprises entre 10 kHz et 650 kHz. Ces données ont permis d'obtenir la valeur  $k_B/h = 2,083\ 666(25) \times 10^{10}$  Hz.K<sup>-1</sup>, soit une incertitude relative de  $12,1 \times 10^{-6}$ . Cette incertitude est dominée au niveau de  $12 \times 10^{-6}$  par l'incertitude sur la mesure expérimentale de  $\langle V_R^2 \rangle / \langle V_Q^2 \rangle$ . Cette dernière est elle-même limitée d'une part par les aberrations spectrales (qui entraînent des variations du rapport  $\langle V_R^2 \rangle / \langle V_Q^2 \rangle$  avec la bande passante) au niveau de  $10,4 \times 10^{-6}$  et d'autre part par la statistique au niveau de  $5,2 \times 10^{-6}$ . Aucune de ces contributions ne représente une limite fondamentale de mesure et les futures améliorations électroniques sur le montage expérimental laissent espérer des mesures avec une incertitude réduite.

#### ***d) Mesure directe par thermométrie à gaz par mesure de l'indice de réfraction***

A notre connaissance, aucune nouvelle mesure de  $k_B$  par cette méthode n'a été publiée depuis 2007 (voir I.B.3.c)). L'incertitude relative la plus faible obtenue par cette méthode reste donc à ce jour  $9,1 \times 10^{-6}$  [27].

#### ***e) Mesure optique par DBT***

##### **(1) Mesures par spectroscopie de l'eau en Italie**

Suite à aux premiers résultats prometteurs obtenus sur CO<sub>2</sub> par cette équipe (voir I.B.4.b)(1)), les auteurs ont développé un nouveau dispositif expérimental dans le but de réduire l'incertitude relative sur la mesure de  $k_B$  au niveau de quelques  $10^{-6}$ . Afin de dépasser les limites de l'ancien montage, dominées par la procédure de calibration en fréquence, un nouveau spectromètre, présenté en détail dans [162, 163], a été développé.

Le spectromètre de seconde génération est basé sur une diode laser de référence (laser maître), stabilisée en fréquence autour de 1,4  $\mu\text{m}$  (environ 214 THz) sur le signal d'absorption saturée d'une raie rovibrationnelle d'une vapeur de H<sub>2</sub><sup>17</sup>O. Le signal est obtenu en plaçant le gaz moléculaire dans une cavité Fabry-Pérot (CFP) de haute finesse. Le laser maître est asservi par la technique de Pound-Drever-Hall [164] sur un mode de résonance de la CFP, ce dernier étant lui-même asservi sur le signal d'absorption saturée. Dans cette configuration le laser maître présente une largeur de raie d'environ 30 kHz et une dérive en fréquence de 20 Hz (soit  $9 \times 10^{-14}$  en relatif) pour un temps de moyennage de l'ordre de 1 s. Une seconde diode laser (laser esclave), utilisée pour la spectroscopie, est contrôlée activement de manière à maintenir fixe l'écart entre sa fréquence d'émission et celle du laser maître. Pour cela, le signal issu du battement entre le laser maître et

esclave est asservi en phase sur un signal de référence généré par un synthétiseur radiofréquence. Il est alors possible de balayer la fréquence du laser esclave en modifiant la fréquence du signal RF de référence. Comme décrit dans [143], le système mis en place permet de décaler la fréquence du laser esclave de 100 MHz à quelques GHz de la fréquence d'émission du laser maître tout en conservant une stabilité en fréquence relative meilleure que  $4 \times 10^{-10}$  sur 2h d'acquisition. Dans ces conditions, l'impact de la calibration en fréquence sur la mesure de  $k_B$  est totalement négligeable. Par ailleurs, une nouvelle cellule d'absorption, d'une longueur de 15 cm, a été mise en place. Son contrôle en température a été amélioré par la mise en place d'un thermostat actif décrit dans [165]. Ce système garantit une exactitude, homogénéité et stabilité en température du gaz moléculaire au niveau de 0,1 mK à la température du point triple de l'eau  $T_{TPW}=273,16$  K.

Avec ce nouveau dispositif expérimental a été réalisée la spectroscopie d'absorption linéaire de  $H_2^{18}O$  à des pressions comprises entre 10 Pa et 500 Pa (aux pressions les plus élevées, le rapport signal à bruit est d'environ 15000). Cette molécule présente plusieurs avantages. Tout d'abord elle présente des raies d'absorption intenses dans la gamme de longueur d'onde d'émission du spectromètre mis en place. De plus, bien qu'elle présente une structure hyperfine, l'impact de cette dernière sur la largeur de raie est totalement négligeable. Enfin, les effets collisionnels dans cette molécule ont fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques [166-168]. Ce nouveau dispositif expérimental a d'ores et déjà permis d'obtenir des résultats préliminaires. Une nouvelle méthode d'analyse des données issues de l'ajustement de spectres expérimentaux de  $H_2^{18}O$  a été proposée [146]. Cette méthode, présentée et appliquée dans la partie C.4.b)(4)(b)(ii) de ce manuscrit, vise à limiter l'impact de la modélisation du profil de raie sur la mesure de  $k_B$ . Par ailleurs, une étude poussée de la modélisation du profil de raie de  $H_2^{18}O$  autour de  $1,4 \mu m$  a été menée [143]. Les résultats obtenus ont montré que le profil de Voigt n'est pas suffisant pour décrire correctement le profil d'absorption. Il est alors nécessaire de prendre en compte le confinement moléculaire (effet Dicke) ainsi que la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels (voir chapitre III).

## (2) Spectroscopie CRDS de l'acétylène en Chine

Récemment, l'équipe de S.M. Hu en Chine (Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale) a publié les résultats de ses travaux visant à mesurer la constante de Boltzmann par la méthode DBT avec un dispositif expérimental innovant [169]. Au lieu d'enregistrer directement le signal d'absorption linéaire d'une transition, il a été proposé d'utiliser les atouts de la CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy). Cette technique, introduite par O'Keefe et Deacon en 1988 [170], repose sur la mesure du temps de décroissance  $\tau$  de la lumière laser dans une cavité résonnante composée de miroirs de haute réflectivité et replie du gaz à sonder. Le taux de décroissance  $1/\tau$  correspondant est proportionnel aux pertes optiques dans la cavité et s'écrit :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{-\ln R + \alpha L}{L/c} \quad V-27$$

Avec  $L$  la longueur de la cavité,  $c$  la vitesse de la lumière dans le milieu considéré,  $R$  la réflectivité des miroirs de la cavité et  $\alpha$  le coefficient d'absorption du gaz présent dans la cavité. De l'équation V-27 peut être directement déduite l'expression de  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{1}{c\tau} + \frac{\ln R}{L} \quad V-28$$

Pour des miroirs avec une réflectivité de 99,99% et une cavité de 1 m de longueur,  $\tau$  est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes. Puisque le terme  $\frac{\ln R}{L}$  peut être estimé en enregistrant le temps de décroissance en absence de gaz dans la cavité, le coefficient d'absorption est directement donné par l'ajustement de la courbe de décroissance.

Le dispositif expérimental mis en place pour effectuer la CRDS est décrit dans [171]. Il est composé d'un laser continu accordable émettant dans l'infrarouge proche et asservi en fréquence sur un mode de résonance d'une cavité Fabry-Pérot ultra-stable contrôlée en température. Cette cavité en verre ULE (Ultra-Low-Expansion) présente une dérive en fréquence inférieure à 10 kHz par mois. Le laser est ensuite couplé à un MEO afin de générer, de part et d'autre de la porteuse, deux bandes latérales accordables en fréquence. Pour conserver uniquement la bande latérale utilisée pour la spectroscopie, une autre CFP, dont la fréquence de résonance est asservie sur cette bande latérale, est utilisée. Ensuite, la bande latérale utile est couplée à la cavité utilisée pour la CRDS. Enfin, la mesure du temps de décroissance est réalisée juste après avoir éteint le faisceau laser incident.

La CRDS présente l'avantage, par rapport à la mesure directe du signal d'absorption, d'être totalement insensible aux fluctuations d'intensité de la source laser. Un second avantage est de réduire l'impact de la non-linéarité de la chaîne de détection sur la déformation du profil de raie, et donc sur l'estimation de sa largeur. En effectuant des simulations, les auteurs ont montré que, pour une même chaîne de détection avec une non-linéarité donnée, l'impact sur l'estimation de la largeur Doppler par CRDS peut être jusqu'à deux ordres de grandeur inférieur à celui obtenu par mesure directe du profil d'absorption. L'effet systématique sur la mesure de  $k_B$  est alors réduit au niveau de  $1 \times 10^{-6}$  pour une non-linéarité inférieure à 1%. Par ailleurs, en CRDS, le bruit de mesure est limité par l'instabilité des pertes dans la cavité. Dans le dispositif expérimental présenté dans [169], ce sont les dérives de la longueur de la cavité, directement liées aux fluctuations en température (de l'ordre de 1 K), qui dominent. En réduisant les fluctuations en température de la cavité au niveau de 1 mK, les auteurs estiment qu'un rapport signal à bruit de  $10^5$  est potentiellement accessible. La grande sensibilité de la CRDS permettra de compenser la faible intensité des raies moléculaires dans le proche infrarouge.

Ce montage expérimental a été utilisé pour enregistrer, à 788 nm (environ 380 THz), la transition  $R(9)$  dans la bande  $\nu_1 + \nu_3$  de  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ . Les raies d'absorption de cet isotope de l'acétylène possèdent les mêmes propriétés que celles présentées ci-dessus pour l'isotope  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  (effet Doppler important, effets collisionnels faibles, faible pourcentage d'absorption). Pour la transition étudiée,  $\Delta\nu_D \sim 600$  MHz à 300 K. En enregistrant des spectres à des pressions comprises entre 0,5 Pa et 3 Pa et en les ajustant avec une exponentielle de profil gaussien, une mesure de  $k_B$  avec une incertitude relative de  $2000 \times 10^{-6}$  a été obtenue. Cette incertitude est dominée par le contrôle en température du gaz moléculaire. En effet, les résultats présentés ont été obtenus sans aucun système de stabilisation en température de la cavité utilisée pour la CRDS qui présente donc de fortes inhomogénéités en température et une grande sensibilité aux fluctuations de température de la salle d'expérience ( $298,7 \pm 0,6$  K). Les auteurs envisagent de placer cette cavité dans un thermostat actif afin de garantir un contrôle et une mesure de la température du gaz moléculaire au niveau de quelques  $10^{-6}$  autour du point triple de l'eau. Les résultats obtenus ont par ailleurs mis en évidence que le profil gaussien n'est pas suffisant pour décrire correctement, aux pressions expérimentales, la raie moléculaire

choisi. Parallèlement aux développements expérimentaux, les auteurs envisagent donc une étude poussée de la modélisation du profil d'absorption.

### (3) Spectroscopie du rubidium en Australie

La première mesure de  $k_B$  par DBT avec un gaz atomique a été publiée en 2011 par l'équipe de A. Luiten, en Australie (University of Western Australia) [172]. Les mesures ont été réalisées sur la raie  $D_2$  de  $^{85}\text{Rb}$  à 780 nm (environ 385 THz) à une pression de  $3 \times 10^{-5}$  Pa.

L'utilisation d'un gaz atomique à très basse pression présente plusieurs avantages. Tout d'abord, dans ces conditions de pression, le mouvement des atomes est effusif (les collisions sont extrêmement rares). Dans ce régime, l'impact des collisions sur le profil de raie, et donc sur la mesure de  $k_B$ , est totalement négligeable. Par ailleurs, puisque la section efficace de  $^{85}\text{Rb}$  est élevée, le rapport signal à bruit du profil d'absorption enregistré reste satisfaisant même pour une faible longueur d'absorption et une très faible densité atomique. Il est alors possible d'utiliser une cellule d'absorption de faibles dimensions, ce qui facilite le contrôle en température du gaz atomique. Il y a cependant certains désavantages propres à l'utilisation d'une vapeur atomique. Tout d'abord, les champs magnétiques résiduels sur les dimensions de la cellule d'absorption sont susceptibles d'entraîner un élargissement non négligeable de la forme de raie en levant la dégénérescence des sous-niveaux Zeeman des transitions hyperfines non-résolues (au nombre de trois pour la transition  $D_2$  de  $^{85}\text{Rb}$ ). De plus, le pompage optique entre les transitions hyperfines peut, en modifiant le rapport d'intensité entre les composantes hyperfines, modifier de manière importante la forme de raie.

La source utilisée pour effectuer la spectroscopie d'absorption linéaire est une diode laser à cavité étendue (ECDL). Le laser est asservi par la technique de Pound-Drever-Hall sur une cavité Fabry-Pérot (CFP) accordable [164]. Le balayage en fréquence est assuré en modifiant la longueur de la CFP. Puisque la fréquence centrale du profil de raie est connue avec une très faible incertitude ( $5 \times 10^{-11}$  d'après [173]), seule la mesure de la fréquence relative du faisceau laser est réalisée, en faisant battre ce dernier avec un laser de référence asservi sur une cavité ultrastable en ULE contrôlée en température. Afin de conserver constante l'intensité laser utilisée pour la spectroscopie, une partie du faisceau est prélevée en sortie de la CFP et le signal détecté est utilisé pour contrôler un atténuateur variable optique LCD. La vapeur atomique est contenue dans une cellule scellée d'une longueur de 10 cm. Celle-ci est placée dans un thermostat passif qui garantit un contrôle de la température du gaz atomique au niveau de 7 mK autour de 295 K (soit  $2,3 \times 10^{-5}$  en valeur relative). A cette température la largeur Doppler vaut  $\Delta\nu_D \sim 307$  MHz. Avec ce dispositif expérimental, le profil de raie a pu être enregistré sur une plage de 2,5 GHz.

Au total, 120 spectres ont été enregistrés puis ajustés avec une exponentielle de profil de Voigt. Sur le temps d'acquisition d'un spectre, le rapport signal à bruit expérimental est typiquement de 250. L'ensemble de ces données a permis d'obtenir une mesure de  $k_B$  avec une incertitude relative de  $400 \times 10^{-6}$ . Cette incertitude est principalement limitée par le bruit d'amplitude résiduel du faisceau laser à des fréquences plus élevées que la bande passante du système d'asservissement de l'atténuateur variable optique LCD. L'élargissement de la forme de raie dû au champ magnétique terrestre est l'effet systématique estimé avec la plus grande incertitude ( $9,8 \times 10^{-5}$  en relatif), et constitue la deuxième contribution importante au budget d'incertitude global. Il a été vérifié que les autres sources d'effet systématique (taille et puissance du faisceau laser, pompage optique,...) ont un impact négligeable au niveau de  $4 \times 10^{-4}$ .

## *Vers une nouvelle mesure de $k_B$*

Le Tableau V-4 regroupe l'ensemble des résultats obtenus par DBT à l'international et au LPL, et publiés jusqu' en 2012.

	France (2007)	Italie (2008)	Japon (2008)	France (2009)	Italie (2011)	Chine (2011)	Australie (2011)	France (2011)	
Molécule ou atome	$^{14}\text{NH}_3$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$	$^{14}\text{NH}_3$	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	$^{12}\text{C}_2\text{H}_2$	$^{85}\text{Rb}$	$^{14}\text{NH}_3$	
Température	273,15 K	275 K-305 K	295 K	273,15 K	273,16 K	300 K	295 K	273,15 K	
Longueur d'onde	10,6 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$	1,5 $\mu\text{m}$	10,6 $\mu\text{m}$	1,4 $\mu\text{m}$	0,8 $\mu\text{m}$	0,8 $\mu\text{m}$	10,6 $\mu\text{m}$	
Demi-largeur Doppler à 1/e du profil d'absorption	50 MHz	160 MHz	270 MHz	50 MHz	360 MHz	600 MHz	310 MHz	50 MHz	
Modèle de raie	Exponentielle de gaussienne	Exponentielle de Voigt	Exponentielle de Voigt	Exponentielle de Voigt	Exponentielle de Galatry dépendant des vitesses	Exponentielle de Gaussienne	Exponentielle de Voigt	Exponentielle de Galatry	
Gamme de pression (Pa)	1 à 8	70 à 130	40 à 670	0,1 à 1,3	10 à 500	0,5 à 3	$3 \times 10^{-5}$	0,1 à 1,3	0,1 à 2,5
Incertitude relative sur la mesure de $k_B$ ( $\times 10^{-6}$ )	190 (Type A)	160 (Type A : 90)	1200 (Type A)	38 (Type A)	80 (Type A)	2000	427 (Type A : 398)	50 (Type A : 37)	6,4 (Type A)
Limite principale	Rapport signal à bruit	Calibration en fréquence	Contrôle en température du gaz moléculaire	Modélisation	Non évaluée	Contrôle en température du gaz moléculaire	Bruit d'amplitude du laser	Modélisation	

Tableau V-4 : Mesures optiques de  $k_B$  publiées jusqu'en 2012, obtenues par DBT à l'international et au LPL.

# **Conclusion générale et perspectives**



Les résultats présentés et discutés dans ce manuscrit de thèse sont le fruit du travail effectué de 2008 à 2012. Ils s'inscrivent dans le cadre de la refonte actuelle du Système International d'unités et la perspective, d'ici 2015, que 4 des 7 unités de base de ce système soient redéfinies en fixant la valeur de constantes fondamentales. Dans le futur SI l'unité de température, le kelvin, sera redéfinie en fixant la valeur de la constante de Boltzmann  $k_B$ . Nous avons présenté l'état de l'art de la mesure de cette constante à la date du début de ce travail de thèse et montré la nécessité, avant de fixer cette valeur, que des mesures expérimentales de  $k_B$  soient réalisées avec des expériences variées et avec des incertitudes relatives de l'ordre de quelques  $10^{-6}$ . La méthode choisie par notre équipe pour accéder à la valeur de cette constante est la thermométrie à élargissement Doppler. Le principe général de cette méthode est fondé sur la spectroscopie d'absorption linéaire d'un gaz atomique ou moléculaire maintenu à température constante. Dans le cas où l'élargissement du profil de raie est dominé par l'effet Doppler, le produit  $k_B T$  est proportionnel au carré de la demi-largeur à  $1/e$  du profil d'absorption. La constante de Boltzmann peut ainsi être déterminée à partir de la mesure de la température du gaz et de la demi-largeur à  $1/e$  du profil.

Mon travail de thèse s'appuie sur les travaux antérieurs à mon arrivée dans l'équipe MMTF, qui avaient conduit au développement d'un dispositif expérimental pour enregistrer le profil d'absorption de la molécule d'ammoniac. Le contrôle en température du gaz moléculaire, contenu dans une cellule d'absorption, est réalisé en plaçant la cellule dans un thermostat rempli d'un mélange eau-glace qui permet de maintenir la température autour de 273,15 K. La résonance moléculaire est sondée par le faisceau d'un laser  $\text{CO}_2$  stabilisé en fréquence et accordable sur plusieurs centaines de MHz. Un montage expérimental de 1<sup>ère</sup> génération avait permis d'enregistrer les premiers spectres (2000 au total, à des pressions comprises entre 1 Pa et 8 Pa) et d'obtenir une mesure de  $k_B$  avec une incertitude statistique de  $190 \times 10^{-6}$ , démontrant la faisabilité de l'expérience. Cette incertitude avait ensuite été réduite au niveau de  $38 \times 10^{-6}$  en mettant en place un dispositif de 2<sup>nde</sup> génération et en enregistrant 1420 spectres à des pressions comprises entre 0,1 Pa et 1,3 Pa.

Dans la continuité de ces résultats, la première partie de mon travail de thèse a consisté à améliorer le dispositif expérimental pour réduire encore l'incertitude de mesure. Nous avons tout d'abord travaillé à l'amélioration de l'homogénéité, l'exactitude et la stabilité temporelle de la température mesurée du gaz moléculaire. Pour cela, nous avons conçu et mis en place un nouveau thermostat dans lequel la cellule d'absorption n'est plus en contact direct avec le mélange eau-glace et où les échanges de chaleur sont contrôlés. Nous avons utilisé une nouvelle chaîne de mesure pour caractériser ce nouveau système, et avons conclu que la température du gaz moléculaire est désormais mesurée avec une incertitude relative de  $1,07 \times 10^{-6}$ . Nous avons ensuite mis en place une nouvelle cavité Fabry-Pérot, ce qui a permis de multiplier par 3 la plage de balayage des spectres expérimentaux, passant de 250 MHz à 700 MHz. Nous avons par ailleurs modifié le montage optique du dispositif expérimental afin de réduire les fluctuations temporelles de la ligne de base tout en conservant le contrôle de cette dernière au même niveau sur une plage de balayage de 700 MHz. Enfin, nous avons modifié plusieurs éléments du dispositif expérimental afin d'augmenter le temps quotidien d'acquisition et réduire l'incertitude statistique de mesure.

Puisque l'objectif de ce projet est de réaliser une mesure de  $k_B$  avec une incertitude relative au niveau de quelques  $10^{-6}$ , la deuxième partie importante de mon travail de thèse a porté sur la réduction de l'incertitude statistique de mesure. Pour cela, nous avons mis en place une nouvelle procédure d'ajustement des spectres expérimentaux qui prend en compte l'incertitude de mesure

sur les données expérimentales. En enregistrant 7171 spectres d'absorption (représentant 70h d'accumulation) à des pressions comprises entre 0,2 Pa et 2,5 Pa, et grâce aux améliorations apportées au dispositif expérimental, nous sommes parvenus à réduire au niveau de  $6,4 \times 10^{-6}$  l'incertitude statistique de mesure sur  $k_B$ . Ces résultats représentent, pour un temps d'accumulation donné, une amélioration d'un facteur 2,5 par rapport aux travaux antérieurs, et également l'incertitude statistique la plus faible reportée à ce jour pour une mesure de la constante de Boltzmann par la méthode DBT.

La troisième partie de mon travail a ensuite consisté à effectuer une étude complète, à un niveau d'incertitude inférieur à  $10 \times 10^{-6}$ , des effets systématiques pouvant affecter la mesure de  $k_B$ . Un point important a notamment porté sur l'étude de l'impact de la structure hyperfine de la raie saQ(6,3) de  $^{14}\text{NH}_3$  utilisée dans notre expérience. Pour estimer au mieux cet effet systématique, nous avons mis en place un montage expérimental dédié à l'enregistrement de la structure hyperfine par spectroscopie d'absorption saturée. Cela nous a permis de déterminer avec une faible incertitude la position et l'intensité de l'ensemble des composantes hyperfines de la raie saQ(6,3). A partir de ces données, et à l'aide de simulations, nous avons pu déterminer l'impact de la structure hyperfine avec une incertitude de  $0,03 \times 10^{-6}$ .

Par ailleurs, nous avons tenté de mettre en évidence de possibles effets systématiques liés à la présence d'impuretés dans le gaz d'ammoniac. Pour cela, une série de mesure de 6512 spectres a été enregistrée dans des conditions de pressions basses (0,1 à 0,8 Pa). Nous avons montré que la présence d'impuretés (due à un vide limite insuffisant lors du pompage de la cellule d'absorption) est susceptible d'entraîner un effet systématique de l'ordre de la centaine de  $10^{-6}$  lorsque l'ajustement des spectres expérimentaux est réalisé en supposant égales la pression partielle d'ammoniac et la pression totale. Pour s'affranchir de cet effet systématique, nous avons amélioré le système de pompage de la cellule d'absorption, augmenté la plage en fréquence d'acquisition des spectres expérimentaux, restreint leur plage en pression d'enregistrement entre 1 Pa et 2 Pa et augmenté le nombre de paramètre libre de l'ajustement de manière à ajuster indépendamment pression partielle et pression totale. Dans ces conditions, nous avons montré que l'impact sur la mesure de  $k_B$  de la saturation du gaz moléculaire (saturation différentielle des composantes de la structure hyperfine et déformation du profil d'absorption linéaire) est totalement négligeable au niveau de  $10^{-6}$ . De plus, nous avons estimé avec des incertitudes de  $0,04 \times 10^{-6}$  et  $1,07 \times 10^{-6}$  respectivement, l'impact de la modulation en amplitude du faisceau laser et de la mesure de température du gaz moléculaire.

Enfin, un autre point important que nous avons étudié est l'effet systématique lié à la modélisation du profil d'absorption. Dans nos conditions expérimentales la largeur de raie est dominée par l'élargissement Doppler. Cependant, les travaux menés antérieurement dans notre équipe ont montré que le profil gaussien (qui prend en compte l'effet Doppler) ainsi que le profil de Voigt (qui prend en compte l'effet Doppler ainsi que le déphasage du dipôle par les collisions) ne sont pas suffisants pour décrire correctement la forme de raie moléculaire. L'ajustement des spectres expérimentaux avec ces modèles limite la mesure de la largeur Doppler (et donc celle de  $k_B$ ) au niveau de plusieurs dizaines de  $10^{-6}$ . Dans un premier temps, nous avons modélisé les collisions intermoléculaires au-delà du profil de Voigt en prenant en compte l'effet Dicke, qui permet de décrire le rétrécissement de largeur observé expérimentalement par l'effet des collisions sur le vecteur vitesse des molécules. Pour cela nous avons utilisé le profil de Galatry, modèle pour lequel nous avons une meilleure connaissance du paramètre collisionnel caractérisant l'effet Dicke. Par la suite, nous avons montré que l'effet systématique lié au choix du modèle ainsi que la connaissance

des paramètres collisionnels limitent l'incertitude sur la mesure de  $k_B$  au niveau de plusieurs dizaines de  $10^{-6}$ . Pour réduire cet effet, nous avons mené une étude poussée de la modélisation des collisions, en enregistrant de nouveaux spectres expérimentaux (460 au total) dans des conditions de pressions élevées (10 à 20 Pa) et en confrontant les données expérimentales à différents modèles de raie. Cela nous a permis de conclure que le profil de Voigt dépendant des vitesses, qui prend en compte la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels, décrit mieux la forme de raie observée que le profil de Voigt ou les profils modélisant le rétrécissement Dicke. Par ailleurs, nous avons déterminé avec une faible incertitude les paramètres collisionnels associés à ce modèle. En estimant la largeur Doppler du profil par une nouvelle méthode, nous avons finalement réduit l'impact sur la mesure de  $k_B$  de la modélisation des collisions au niveau de  $1,8 \times 10^{-6}$ . Au terme de cette troisième partie, nous avons ainsi réduit au niveau de  **$2,1 \times 10^{-6}$**  le budget d'incertitude global sur les effets systématiques étudiés au cours de mon travail de thèse et pouvant affecter la mesure de  $k_B$ .

L'ensemble des résultats obtenus durant ce travail de thèse, qui ont fait l'objet de 4 publications [36, 91, 92, 145], ouvre la voie vers une mesure optique de  $k_B$  avec une incertitude inférieure à  $10 \times 10^{-6}$ . Pour garantir un tel niveau d'incertitude nous avons montré qu'il serait cependant nécessaire, dans la configuration actuelle de l'expérience, d'une part d'évaluer avec une incertitude inférieure à  $10 \times 10^{-6}$  les effets systématiques liés à la non-linéarité de la chaîne de détection et à un possible décalage en tension résiduel, et d'autre part d'utiliser une méthode alternative d'estimation de la largeur Doppler potentiellement sensible à la composition du gaz moléculaire. Pour s'affranchir de ces effets, plusieurs perspectives sont d'hors et déjà envisagées.

### *Perspectives*

A la date de rédaction de ce manuscrit (début 2012), un nouveau spectromètre était en cours de développement dans notre équipe. Le but est de remplacer le laser  $\text{CO}_2$  par une diode laser à cascade quantique (QCL). Ces lasers semi-conducteurs se distinguent des diodes lasers, dont la radiation électromagnétique provient d'une recombinaison paire électron-trou à travers une transition inter-bandes, en étant unipolaires et en obtenant l'émission laser par transition inter-sous-bande dans un puits quantique. Depuis quelques années, ces sources lasers fonctionnent en régime monomode continu et délivrent des puissances de l'ordre de la centaine de mW autour de  $10 \mu\text{m}$ . Par ailleurs, elles présentent une plage d'accordabilité en fréquence de plusieurs centaines de GHz, nettement supérieure aux lasers  $\text{CO}_2$ . Les propriétés spectrales d'une telle source QCL ne sont cependant pas suffisantes pour mener des expériences de spectroscopie à très haute résolution. Les propriétés spectrales du laser  $\text{CO}_2$  stabilisé en fréquence seront donc transférées à la QCL en asservissant la porteuse de cette dernière sur la bande latérale  $\nu_{BL-}$  en sortie du MEO micro-onde. Cette configuration permet par ailleurs de réaliser le balayage en fréquence de la QCL en modifiant la fréquence du synthétiseur micro-onde pilotant le MEO et de sonder directement le gaz moléculaire avec la porteuse laser, sans l'utilisation de bandes latérales. Un tel spectromètre présente, vis-à-vis de la mesure de  $k_B$ , de nombreux avantages. Tout d'abord, l'intensité de la porteuse QCL ne sera pas affectée par les variations d'efficacité (de l'ordre de 20%) du MEO en fonction de la fréquence. Le contrôle (en fonction du temps et de la fréquence) de l'intensité du faisceau laser en entrée de la cellule d'absorption pourra donc être amélioré en utilisant un modulateur acousto-optique (MAO) piloté par un synthétiseur radiofréquence dont la puissance est asservie sur un signal de référence. Par ailleurs, puisque le faisceau laser ne sera constitué que d'une porteuse laser, l'utilisation d'une cavité Fabry Pérot de filtrage ne sera plus nécessaire. Le temps d'acquisition des spectres

expérimentaux, jusqu'à présent limité par le temps de réponse de la CFP lors du balayage en fréquence, pourra alors être diminué ce qui participera à la réduction de l'incertitude statistique de mesure sur  $k_B$ . L'absence de bandes latérales permettra également de s'affranchir totalement de tout effet systématique lié à un éventuel décalage en tension résiduel (voir ci-dessus). De plus, l'intensité laser disponible sera fortement augmentée car elle ne sera plus limitée par le rendement du MEO micro-onde (rapport des intensités entre la bande latérale et la porteuse de l'ordre de  $10^{-4}$ ). Cela facilitera l'étude des effets systématiques liés à la non-linéarité de la chaîne de détection. Par ailleurs, le bruit d'amplitude de la source QCL étant potentiellement inférieur à celui du laser  $\text{CO}_2$ , ce gain en intensité est susceptible d'augmenter fortement le rapport signal à bruit expérimental, ce qui participera encore à la réduction de l'incertitude statistique de mesure. Enfin, les sources QCL présentent un intérêt à plus long terme puisqu'elles permettent d'envisager de rendre cette expérience transportable avec l'idée d'en faire, lorsque la valeur de  $k_B$  sera fixée, un thermomètre optique.

Parallèlement au développement d'un nouveau spectromètre, un nouveau thermostat est également en cours de mise en place et de caractérisation. L'objectif est de mettre en place un système permettant d'étudier le profil de raie moléculaire à différentes températures variables autour du point triple de l'eau, tout en conservant un contrôle sur la mesure de la température au niveau de  $10^{-6}$ . Pour cela, le système cellule-garde-enceinte mis en place pendant ce travail de thèse sera conservé mais le mélange eau-glace sera remplacé par un mélange eau-éthanol dont la température pourra être activement régulée entre  $+10^\circ\text{C}$  et  $-10^\circ\text{C}$  par un cryostat. Avec ce nouveau thermostat, il pourrait être envisagé de mesurer la largeur Doppler  $\Delta\nu_D$  du profil de raie en fonction de la température  $T$  du gaz moléculaire et d'utiliser la pente de  $\Delta\nu_D=f(T)$  afin de réaliser une mesure de  $k_B$ . Si les mesures sont par ailleurs réalisées à pression fixe (et par conséquent à un pourcentage d'absorption fixe), cette méthode permettrait de réduire fortement tout effet systématique sur la mesure de  $k_B$  lié à la non-linéarité de la chaîne de détection. En effet, cet effet impacterait de manière similaire la mesure de la largeur Doppler réalisée à différentes températures et la courbe  $\Delta\nu_D=f(T)$  serait donc affectée d'un offset mais sa pente (proportionnelle à  $k_B$ ) ne serait pas modifiée.

Afin d'aller au-delà de l'amélioration du profil de raie qui a été réalisée durant ce travail de thèse (par exemple par la prise en compte simultanée de la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels et de l'effet Dicke, ou encore par la modélisation de corrélations entre les différents types de collisions), l'enregistrement de spectres expérimentaux à plus haute pression est envisagé. Pour cela, une cellule d'absorption plus courte ( $\sim 3$  cm) pourrait être utilisée. Pour cette longueur d'absorption, l'acquisition de profils de raie à des pressions de plusieurs centaines de Pa sera possible. Dans ces conditions, les effets collisionnels seront amplifiés, ce qui permettra de tester de nouveaux modèles, d'estimer avec une faible incertitude la valeur des coefficients collisionnels associés, et de rendre négligeable l'effet systématique sur la mesure de  $k_B$  lié au choix du modèle.

L'ensemble de ces perspectives (source QCL, bain liquide, mesures à hautes pressions) permettent d'envisager une nouvelle mesure optique de  $k_B$  au LPL avec une incertitude de l'ordre de quelques  $\times 10^{-6}$  d'ici l'échéance 2015.

### *Valeur de $k_B$ recommandée par le CODATA 2010*

Au début de l'année 2012, le CODATA a recommandé de nouvelles valeurs des constantes de base et des facteurs de conversion utilisés en physique et chimie, qui prennent en compte

l'ensemble des mesures réalisées avec une incertitude significative jusqu'au 31 Décembre 2010 [10]. La valeur  $k_{B(2010)} = 1,380\ 648\ 8(13) \times 10^{-23} (9,1 \times 10^{-7}) \text{ J.K}^{-1}$  repose sur l'ensemble des mesures des quantités  $R$ ,  $k_B/h$  et  $k_B$  obtenues à cette date avec une incertitude inférieure à  $10 \times 10^{-6}$ . L'ensemble de ces mesures est répertorié dans le Tableau 0-1.

Source	Laboratoire	Quantité	Méthode	Valeur	Inc. relative ( $\times 10^{-6}$ )
Colclough et al. (1979)	NPL	$R$	AGT (cylindrique, argon)	8,314 504(70) J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	8,4
Moldover et al. (1988)	NIST	$R$	AGT (sphérique, argon)	8,314 471(15) J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	1,8
Pitre et al. (2009)	LNE	$R$	AGT (sphérique, hélium)	8,314 467(22) J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	2,7
Sutton et al. (2010)	NPL	$R$	AGT (quasi-sphérique, argon)	8,314 468(26) J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	3,1
Gavioso et al. (2010)	INRIM	$R$	AGT (sphérique, hélium)	8,314 412(63) J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	7,5
Pitre et al. (2011)	LNE	$R$	AGT (quasi-sphérique, argon)	8,314 456(10) J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	1,2
Schmidt et al. (2007)	NIST	$k_B$	RIGT (quasi-sphérique, hélium)	1,380 653(13) $\times 10^{-23}$ J.K <sup>-1</sup>	9,1
Benz et al. (2011)	NIST	$k_B/h$	JNT	2,083 666(25) $\times 10^{10}$ Hz.K <sup>-1</sup>	12,1

Tableau 0-1 : Mesures prises en compte dans le CODATA 2010 et contribuant à la valeur recommandée  $k_{B(2010)}$ .

Parmi ces 8 mesures, 6 ont été obtenues entre 2006 et 2010, ce qui reflète le travail important mené par les laboratoires de métrologie pour fournir de nouveaux résultats en vue de la future redéfinition du kelvin. Cependant, la grande majorité de ces résultats a été obtenue par thermométrie acoustique à gaz, et peu de mesures directes de  $k_B$  ont été réalisées. Il est donc encore nécessaire d'apporter, d'ici 2015, de nouvelles valeurs au niveau de  $10^{-6}$  avant que le nouveau SI ne soit mis en place et que la valeur de la constante de Boltzmann ne soit fixée. En se basant sur les résultats obtenus durant ce travail de thèse publiés en 2009 [36] et début 2011 [92], notre équipe a pu fournir, au 31 Décembre 2010, une valeur de  $k_B$  par DBT avec une incertitude relative de  $50 \times 10^{-6}$  citée par le CODATA 2010 [91]. Bien que cette incertitude soit trop élevée pour être prise en compte, la mesure de  $k_B$  par DBT reste ainsi considérée comme une méthode prometteuse susceptible de

## Conclusion générale et perspectives

contribuer dans les années à venir à la future redéfinition du kelvin. Cela est confirmé par l'ensemble des résultats obtenus durant ce travail de thèse ainsi que par les perspectives envisagées qui laissent espérer d'ici peu une mesure optique de  $k_B$  au LPL avec une incertitude de quelques  $10^{-6}$ .

# **Annexe**



## Paramètres caractéristiques des modèles de profil de raie

Le tableau A-1 répertorie les paramètres, paramètres sans dimensions associés ainsi que les fonctions caractéristiques utilisés pour exprimer les modèles de profil de raie présentés dans le chapitre III de ce manuscrit.

	Notation	Expression
Paramètres caractéristiques	$\omega$ : pulsation	$2\pi \times \nu$
	$\omega_{ab}$ : pulsation au centre de raie à pression nulle	$2\pi \times \nu_{ab}$
	$\Delta\omega_D$ : demi-largeur Doppler à 1/e	$2\pi \times \Delta\nu_D$
	$\Gamma$ : demi-largeur collisionnelle à mi-hauteur	$2\pi \times \gamma$
	$\Delta$ : décalage collisionnel	$2\pi \times \delta$
	$B_G$ : taux de collisions douces modifiant la vitesse	$2\pi \times \beta_G$
	$B_R$ : taux de collisions fortes modifiant la vitesse	$2\pi \times \beta_R$
	$B_{cin}$ : taux de collisions cinétique	$B_R$
	$u$ : vitesse la plus probable	$\sqrt{2k_B T/m}$
Paramètres sans dimensions associés	$\tilde{x}$	$\frac{\omega - \omega_{ab}}{\Delta\omega_D}$
	$x$	$\frac{\omega - \omega_{ab} - \Delta}{\Delta\omega_D}$
	$s$	$\Delta/\Delta\omega_D$
	$y$	$\Gamma/\Delta\omega_D$
	$z_G$	$B_G/\Delta\omega_D$
	$\zeta$	$B_R/\Delta\omega_D$
	$\eta_G$	$1 - B_G/B_{cin}$
	$B_G^{eff}$	$B_G[1 - (\Gamma + i\Delta)/B_{cin}]$
	$\eta_R$	$1 - B_R/B_{cin}$
	$B_R^{eff}$	$B_{cin} - \eta_R(\Gamma + i\Delta)$
	$\tilde{u}$	$\nu/u$
	$\Lambda$	$m_p/m$
	Fonctions	$f_M(\vec{v})$ : distribution de Maxwell-Boltzmann
$f_M(v)$		$4\pi v^2 f_M(\vec{v})$
$w(x, y)$ : fonction de probabilité complexe		$\frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{x - t + iy} dt$
${}_1F_1(a; b; c)$ : fonction hypergéométrique de confluence de Kummer		Ref[84]

Tableau A-1 : Notation et expression des paramètres et fonction caractéristiques des modèles de profils de raie



## Niveaux d'énergie de vibration-rotation de l'ammoniac

Pour une molécule polyatomique telle que  $\text{NH}_3$ , la résolution de l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien décrivant simultanément les interactions électron-électron, noyau-noyau, et électron-noyau entraîne des calculs compliqués. Dans la suite de cette partie, les mouvements des électrons et des noyaux seront donc séparés en se plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, et seul le niveau électronique fondamental sera considéré. Dans un premier temps, seront introduits indépendamment les mouvements de vibration et de rotation des molécules polyatomiques du groupe de symétrie de la molécule  $\text{NH}_3$ . Ensuite, la modélisation de l'interaction entre rotation et vibration dans le cas particulier de cette molécule sera présentée.

### A. Présentation de l'ammoniac

La littérature concernant l'ammoniac est très abondante. Les premières observations dans son spectre infrarouge remontent à 1905 [174]. Par la suite, l'ammoniac a été une des premières molécules étudiée par spectroscopie micro-onde [175] et a été utilisée dans le premier Maser [176, 177]. Elle a aussi été souvent utilisée pour tester de nouvelles techniques spectroscopiques infrarouges : la spectroscopie Stark [178], la spectroscopie à deux photons [179, 180], la spectroscopie hétérodyne [181], ou encore la spectroscopie de saturation [112]. Ce grand intérêt expérimental pour l'ammoniac a été motivé d'une part par les études théoriques sur le mouvement d'inversion qu'elle présente (voir ci-dessous), et d'autre part par le besoin de données pour appuyer les observations effectuées en astrophysique. En effet, l'ammoniac a été la première molécule polyatomique observée dans le milieu interstellaire [182] et est, par exemple, un des composants majeurs de l'atmosphère de Jupiter [183].

#### 1. Géométrie

Au début des années 1930, les mesures effectuées sur l'ammoniac en spectroscopie infrarouge et rotationnelle Raman ont démontré que cette molécule se présente sous la forme d'une pyramide symétrique avec l'atome d'azote à son sommet [184]. Des mesures dans le spectre infrarouge rovibrationnel ont permis d'estimer que ses trois moments principaux d'inertie valent  $I_c = 4,43 \cdot 10^{-43} \text{ kg} \cdot \text{cm}^2$  et  $I_a = I_b = 2,82 \cdot 10^{-43} \text{ kg} \cdot \text{cm}^2$  [185]. Puisque  $I_c > I_a = I_b$ , la molécule est une toupie symétrique oblate (« aplatie »), non plane. Sur la Figure A-1, la géométrie à l'équilibre de  $\text{NH}_3$  est représentée, ainsi que ses axes principaux d'inertie a, b et c, correspondants aux moments principaux d'inertie,  $I_a$ ,  $I_b$ , et  $I_c$  (c étant l'axe principal de la molécule). Les valeurs des longueurs de liaison et des angles de la molécule déduits des moments principaux d'inertie sont également indiqués.

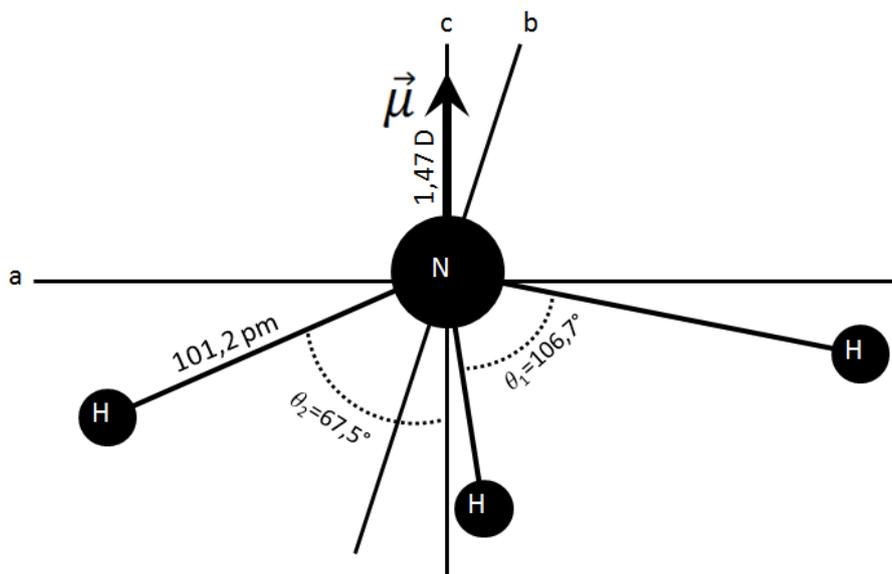


Figure A-1 : Géométrie, axes principaux d'inertie et moment dipolaire de  $\text{NH}_3$ . L'axe b est orthogonal au plan (ac).

De par sa géométrie, l'ammoniac possède un axe de symétrie d'ordre 3 sur l'axe c et trois plans de symétrie verticaux, et appartient donc au groupe ponctuel de symétrie  $C_{3v}$ . Les propriétés de symétrie de ce dernier permettent de prédire que  $\text{NH}_3$  possède un moment dipolaire électrique permanent  $\vec{\mu}$  non-nul dirigé selon son axe principal (également représenté sur la Figure A-1). Sa valeur est de 1,47 D [186].

## 2. Niveaux d'énergie vibrationnels

Dans cette partie sont présentés les modes de vibration de  $\text{NH}_3$ , en négligeant toute interaction avec les mouvements électroniques et rotationnels. La molécule d'ammoniac possédant  $N = 4$  atomes, ses modes de vibration sont au nombre de  $3N - 6 = 6$ . Le type de chacune de ces vibrations est connu par les éléments de symétrie qui composent le groupe ponctuel  $C_{3v}$  auquel appartient  $\text{NH}_3$  [187]. Par la résolution de l'équation séculaire, 4 modes normaux de vibration sont obtenus, dont 2 sont doublement dégénérés. Leurs fréquences fondamentales ainsi que leurs symétries sont indiquées sur la Figure A-2.

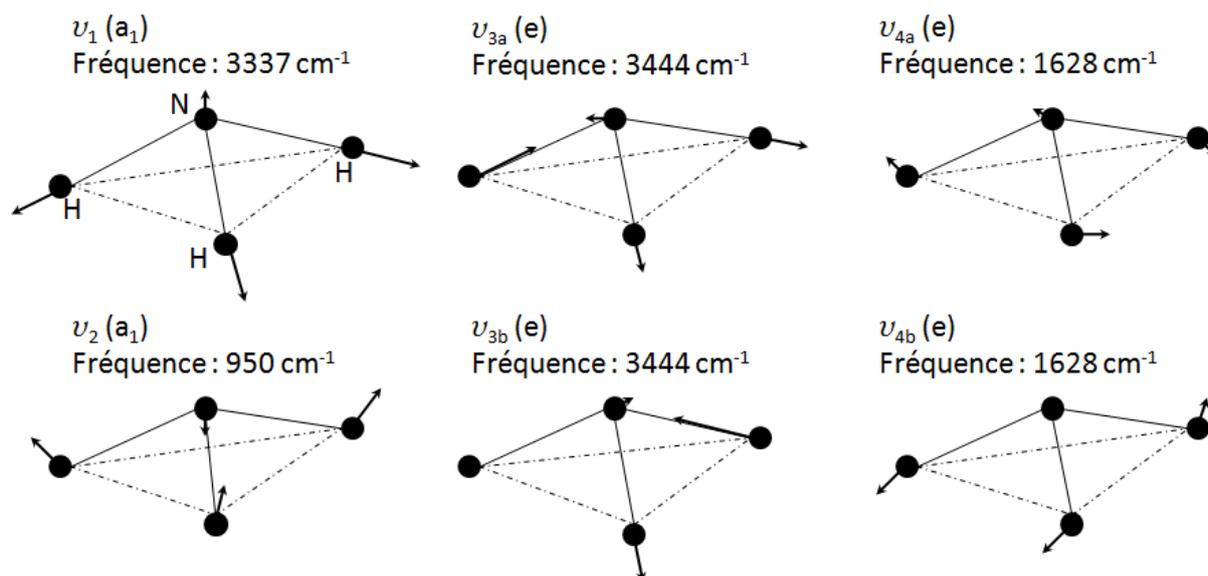


Figure A-2 : Modes normaux de vibration de NH<sub>3</sub>.

Le mode  $\nu_1$ , non dégénéré et de symétrie  $a_1$ , correspond à un mode d'élongation symétrique de la molécule. Le mode  $\nu_2$ , lui aussi non-dégénéré et de symétrie  $a_1$ , est le mode dit « parapluie » qui favorise l'inversion (voir partie ci-dessous). Le mode  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont tous les deux doublement dégénérés, de symétrie  $e$ , et correspondent respectivement à des modes d'élongation antisymétrique et de pliage.

Dans le cadre du modèle de l'oscillateur harmonique, les niveaux d'énergie vibrationnels de l'ammoniac sont donnés par :

$$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4) = h\nu_1 \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 \left( \nu_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_3(\nu_3 + 1) + h\nu_4(\nu_4 + 1) \quad \text{A-1}$$

Avec  $\nu_i$  la fréquence d'oscillation de la vibration normale  $i$ ,  $\nu_i$  le nombre quantique vibrationnel, et  $\nu_3 = \nu_{3a} + \nu_{3b}$ ,  $\nu_4 = \nu_{4a} + \nu_{4b}$ .

La règle de sélection générale entre niveaux vibrationnels est qu'une transition entre deux niveaux vibrationnels  $\nu'$  et  $\nu''$  est autorisée tant qu'au moins une composante du moment dipolaire  $\vec{\mu}$  a le même type de symétrie que le produit  $\Psi_{\nu'}\Psi_{\nu''}$ , avec  $\Psi_{\nu'}$  et  $\Psi_{\nu''}$  respectivement les fonctions propres vibrationnelles des niveaux  $\nu'$  et  $\nu''$ . Pour l'ammoniac, les transitions fondamentales des 4 modes normaux de vibration sont autorisées (variation d'un seul quantum de vibration d'un mode). Par ailleurs, son spectre vibrationnel présente aussi de très nombreuses transitions harmoniques (variation de plusieurs quanta de vibration d'un seul mode) et de combinaisons (variation de plusieurs quanta de vibration de plusieurs modes) mais ces transitions sont d'intensité beaucoup plus faible.

### 3. Cas particulier du mode « parapluie »

Le mode de vibration  $\nu_2$ , également dénommé mode « parapluie » est particulier pour l'ammoniac puisqu'il favorise l'inversion moléculaire. En effet, la configuration de l'ammoniac est pyramidale, mais pour de grandes amplitudes du mode de vibration,  $\nu_2$ , la molécule au-delà de la configuration plane atteint une configuration pyramidale inversée. De par la répulsion coulombienne

entre le noyau d'azote et les 3 atomes d'hydrogène, les configurations pyramidales équivalentes correspondent à des minima d'énergie potentielle, alors que la configuration plane correspond à un maximum. La courbe de potentiel  $V(z)$  (avec  $z$  la distance de l'atome d'azote au plan contenant les 3 atomes d'hydrogène), est donc en forme de  $W$ , avec une barrière de potentiel entre les 2 minima situés en  $+z_0$  et  $-z_0$  (Figure A-3).

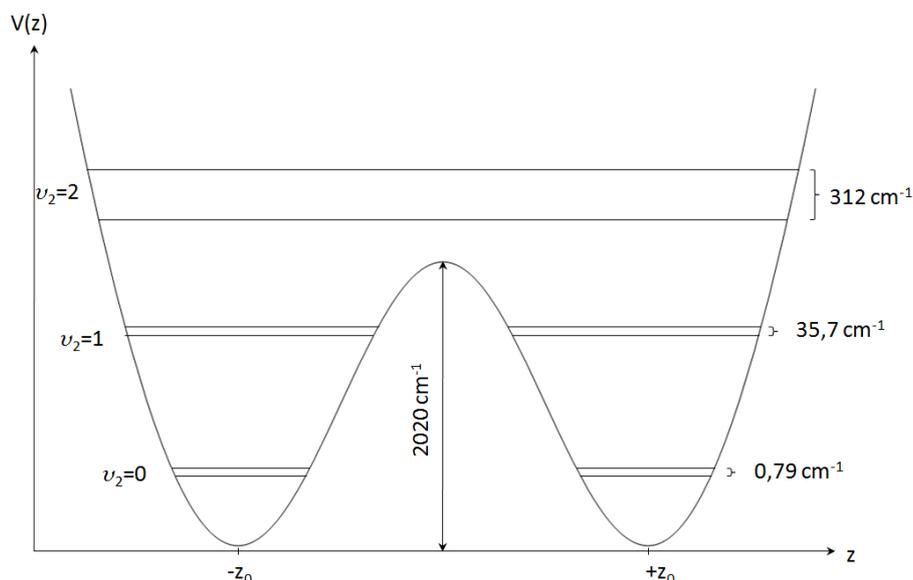


Figure A-3 : Courbe d'énergie potentielle pour le mode normal de vibration  $\nu_2$  de  $\text{NH}_3$ . Le dédoublement pour  $\nu_2 = 0$  est exagéré pour une meilleure lisibilité.

Puisque la barrière de potentiel est finie ( $2020 \text{ cm}^{-1}$ ), chaque fonction d'onde localisée dans un des deux puits s'étend par effet tunnel à travers la barrière de potentiel. Ce couplage entre les 2 configurations de la molécule se traduit par un dédoublement des niveaux vibrationnels dont la différence d'énergie est donnée par  $\Delta\nu = (2\tau)^{-1}$ , avec  $\tau$  le temps moyen dans chaque puits de potentiel. Sur la Figure A-3, les écarts pour  $\nu_2 = 0, 1$ , et  $2$  sont indiqués en  $\text{cm}^{-1}$  [188].

De façon générale, à cause de la symétrie plane du potentiel moléculaire, *i.e.*  $V(z) = V(-z)$ , les fonctions propres de chacun des niveaux dédoublets doivent satisfaire  $\Psi(z) = \pm\Psi(-z)$ . Ceci est possible en écrivant des fonctions symétriques  $\Psi_s$  et antisymétriques  $\Psi_a$  telles que :

$$\begin{aligned} \Psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi(z_0 - z) + \Psi(z_0 + z)) \\ \Psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi(z_0 - z) - \Psi(z_0 + z)) \end{aligned} \quad \text{A-2}$$

Avec  $\Psi(z_0 - z)$  et  $\Psi(z_0 + z)$  les fonctions d'onde solutions de l'oscillateur harmonique correspondant à chacun des 2 minima.

Tous les niveaux d'énergie vibrationnels de  $\text{NH}_3$  sont donc dédoublets en deux niveaux symétriques et antisymétriques que l'on notera par la suite respectivement « s » et « a » (on trouve également dans la littérature la notation « + » et « - »). Ce dédoublement est beaucoup plus faible pour les modes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  que pour les modes  $\nu_1$  et  $\nu_2$ . Par ailleurs, il peut être démontré que pour toutes les paires de niveaux vibrationnels, le plus bas correspond toujours à un niveau « s ».

La règle de sélection dipolaire électrique entre niveaux vibrationnels, citée dans la partie précédente 2, reste valable dans le cas des niveaux dédoublés. Elle entraîne les règles de sélection de symétrie suivantes entre niveaux vibrationnels :

$$s \leftrightarrow a, \quad s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a \quad \text{A-3}$$

#### 4. Niveaux d'énergie rotationnels

Dans cette partie est uniquement décrite la rotation de  $\text{NH}_3$ , en négligeant les interactions avec les mouvements électroniques et de vibration. Le modèle le plus simple pour décrire la rotation d'une molécule est celui du rotateur rigide, qui consiste à considérer comme une tige rigide et sans masse la liaison entre les noyaux. Dans ce modèle, les niveaux d'énergie et les règles de sélection d'une toupie symétrique oblate telle que  $\text{NH}_3$  peuvent être déduits de la mécanique classique et du principe de correspondance. Le mouvement classique est représenté sur la Figure A-4. La molécule peut tourner sur elle-même le long de son axe principal (noté  $z$ ) et, dans le même temps, ce dernier a un mouvement de précession autour du moment angulaire total  $\vec{P}$ . En général,  $\vec{P}$  est associé à la somme du moment angulaire rotationnel, du moment angulaire orbital et du spin électronique, mais exclu le spin nucléaire. Or l'ammoniac, comme la très grande majorité des molécules, possède un état électronique fondamental totalement symétrique pour lequel le moment angulaire orbital électronique et le spin total sont nuls. Dans ce cas,  $\vec{P}$  correspond alors simplement à la rotation.

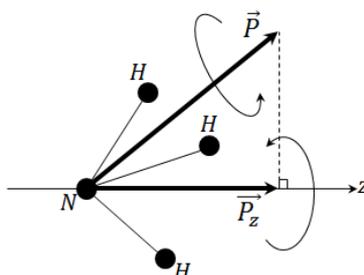


Figure A-4 : Mouvement classique de rotation d'une toupie symétrique oblate telle que  $\text{NH}_3$ .

L'énergie de rotation en mécanique classique est alors donnée par :

$$W = \frac{P^2}{2I_B} + P_z^2 \left( \frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B} \right) \quad \text{A-4}$$

Avec  $I_C > I_B = I_A$  les moments principaux d'inertie, et  $P_z$  la projection du moment angulaire total sur l'axe principal de la molécule.

$P^2$  est quantifié et vaut  $J(J+1)\hbar^2$ , avec  $J=0,1,2\dots$  le nombre quantique de rotation. De la même manière,  $P_z^2$  est quantifié et vaut  $K^2\hbar^2$ , avec  $K$  un entier compris entre  $-J$  et  $J$ , deuxième nombre quantique de rotation, correspondant à la projection de  $J$  sur l'axe ( $Oz$ ). L'énergie rotationnelle d'une toupie symétrique aplatie dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide s'écrit donc :

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad \text{A-5}$$

Avec les constantes rotationnelles  $B = \frac{\hbar^2}{4\pi I_B}$  et  $C = \frac{\hbar^2}{4\pi I_C}$ .

D'après A-5, les états avec des  $K$  de valeurs opposées ont la même énergie. Ils correspondent aux 2 directions de rotation opposées possibles. Par conséquent, tous les niveaux rotationnels sont doublement dégénérés. Par ailleurs, puisque dans le cas d'une toupie symétrique oblate  $I_C > I_B$ , le coefficient en  $K^2$  dans A-5 est négatif. Les niveaux d'énergie avec un même  $J$  diminuent en énergie lorsque  $K$  augmente.

Les niveaux rotationnels d'une molécule polyatomique sont antisymétriques ou symétriques, selon qu'il y a changement de signe ou non de la fonction d'onde totale par inversion des coordonnées d'espace de toutes les particules. Dans le cas des toupies symétriques non planes, cette opération de symétrie conduit à une configuration qui ne peut pas être obtenue par rotation. Chacune des 2 formes a les mêmes niveaux d'énergie rotationnelle puisque les moments d'inertie sont égaux dans les deux cas. Chaque niveau d'énergie rotationnelle (doublement dégénéré) est donc dédoublé en deux sous-niveaux de symétrie opposée (« s » et « a »). Pour  $K \neq 0$ , il y a par conséquent 4 sous-niveaux pour chaque valeur de  $J$ . Si la barrière de potentiel séparant les deux configurations peut être considérée comme infinie, les deux niveaux « s » et « a » sont dégénérés. En revanche si, la barrière de potentiel est finie, comme dans le cas de  $\text{NH}_3$ , la dégénérescence entre niveaux rotationnels de parité opposée est levée.

L'ammoniac possédant un moment dipolaire permanent, il est possible d'observer son spectre rotationnel. Les règles de sélection sur  $K$  et  $J$  sont alors :

$$\Delta K = 0, \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{A-6}$$

De plus, les règles de sélection de symétrie sur les niveaux rotationnels sont :

$$s \leftrightarrow a, \quad s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a \quad \text{A-7}$$

## B. Niveaux d'énergie rovibrationnels

Dans la partie précédente, la rotation et la vibration de  $\text{NH}_3$  ont été présentées indépendamment et dans leurs approximations les plus simples (oscillateur harmonique et rotateur rigide). Il est possible d'aller au-delà de ces modèles en considérant l'anharmonicité des modes de vibration et pour la rotation, le caractère non rigide des liaisons entre atomes (on parle alors de rotateur non-rigide). La description des niveaux d'énergie doit également prendre en compte l'interaction entre vibration et rotation.

### 1. Présentation générale

En première approximation, l'énergie de vibration-rotation d'une molécule de symétrie  $C_{3v}$  peut être calculée en faisant la somme de son énergie vibrationnelle (contenant l'anharmonicité des modes) et de son énergie rotationnelle. Cependant, puisque la molécule vibre en même temps qu'elle tourne, ses moments d'inerties changent, et par conséquent la valeur moyenne des constantes rotationnelles n'est pas exactement la même que pour la position d'équilibre et est différente pour chaque niveau d'énergie vibrationnel. Les constantes rotationnelles de l'équation A-5 s'écrivent alors :

$$B_{[v]} = B_e - \sum_i \alpha_i^B \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \dots$$

$$C_{[v]} = C_e - \sum_i \alpha_i^C \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \dots \quad \text{A-8}$$

Avec  $B_e$  et  $C_e$  les constantes rotationnelles de la position d'équilibre,  $\alpha_i^B$  et  $\alpha_i^C$  des constantes associées à chaque mode  $\nu_i$  et représentant le couplage de la vibration (harmonique et anharmonique) avec la rotation, et  $d_i$  la dégénérescence du mode  $\nu_i$  (ici  $d_i = 1$  ou  $2$ ).  $[v]$  précise les nombres quantiques des modes vibrationnels considérés.

Chaque état vibrationnel présente donc un sous-ensemble d'états rotationnels, dont l'espacement en énergie est différent pour chaque état vibrationnel. Dans le cas particulier de  $\text{NH}_3$ , à cause de la possibilité d'inversion liée au mode de vibration  $\nu_2$ , chacun des niveaux d'énergie est dédoublé en deux niveaux symétriques (« s ») ou antisymétrique (« a »). En outre, puisque la molécule non-rigide est en rotation, deux forces d'inertie doivent être prises en compte : la force centrifuge et la force de Coriolis. A cause de l'action de la première, les distances internucléaires, et par conséquent les moments d'inertie, augmentent lorsque la rotation augmente. Il est donc nécessaire d'introduire de nouvelles constantes rotationnelles (dépendant elles aussi du mode de vibration) qui décrivent la distorsion centrifuge de la toupie symétrique. Par exemple, pour un état vibrationnel non dégénéré, la correction centrifuge au premier ordre de l'énergie rotationnelle est donnée par [189]:

$$F_{[v]}(J, K) = B_{[v]}J(J + 1) + (C_{[v]} - B_{[v]})K^2 - D_{J[v]}J^2(J + 1)^2 - D_{JK[v]}J(J + 1)K^2 - D_{K[v]}K^4 \quad \text{A-9}$$

Avec  $D_{J[v]}$ ,  $D_{JK[v]}$ ,  $D_{K[v]}$  les constantes quadratiques de distorsion centrifuges et où  $[v]$  a la même signification que dans l'équation A-8.

La force de Coriolis apparaît uniquement pour les niveaux vibrationnels excités ( $\nu_i \neq 0$ ). Sa prise en compte induit des couplages entre certains modes de vibration et de rotation, ce qui correspond à l'apparition d'un moment angulaire vibrationnel de la molécule (noté  $\ell$ ). Pour les toupies symétriques en l'occurrence, le couplage de Coriolis est en général beaucoup plus important pour les modes vibrationnels dégénérés et provoque un dédoublement de leurs niveaux d'énergie. Dans l'approximation où la fonction d'onde de vibration-rotation  $\Psi$  peut être écrite comme le produit des fonctions d'onde vibrationnelles  $\Psi_v$  et rotationnelles  $\Psi_r$ , il peut être montré que les règles de sélection des transitions de vibration-rotation infrarouges des toupies symétriques sont les mêmes que celles des transitions rotationnelles et vibrationnelles prises séparément. Cependant, pour les transitions rotationnelles, c'est dans ce cas la direction du changement du moment dipolaire (moment de transition) qui importe et non plus la direction du moment dipolaire permanent. Ainsi, si le moment de transition de la transition vibrationnelle est parallèle à l'axe principal de la molécule (on parle alors de bande parallèle), les règles de sélections sur les nombres quantiques rotationnels sont :

$$\begin{aligned} \Delta K = 0, \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad & \text{si } K \neq 0 \\ \Delta K = 0, \quad \Delta J = \pm 1 \quad & \text{si } K = 0 \end{aligned} \quad \text{A-10}$$

Pour chaque valeur de  $K$  est obtenue une sous-bande avec trois branches :  $P$  (pour  $\Delta J = -1$ ),  $Q$  (pour  $\Delta J = 0$ ), et  $R$  (pour  $\Delta J = +1$ ).

Lorsque le moment de transition est perpendiculaire à l'axe principal de la molécule (on parle alors de bande perpendiculaire), les règles de sélections sont :

$$\Delta K = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{A-11}$$

Si le moment de transition a une composante à la fois parallèle et perpendiculaire à l'axe principal de la molécule (on parle alors de bande hybride), les règles de sélections sont données par les équations A-10 et A-11.

De manière générale, les règles de sélections liées à la symétrie sont :

$$s \leftrightarrow a, \quad s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a \quad \text{A-12}$$

## 2. Niveaux d'énergie de vibration-inversion-rotation dans le cas particulier de NH<sub>3</sub>

Les observations du spectre de l'ammoniac ont rapidement mis en évidence des anomalies concernant ses niveaux d'énergie, par rapport aux modèles théoriques traditionnels de l'interaction vibration-rotation décrit ci-dessus. En effet, ces modèles, qui supposent que les mouvements liés à la vibration sont petits comparés aux angles et aux longueurs de liaison, ne sont pas adaptés aux molécules de symétrie C<sub>3v</sub> du type de NH<sub>3</sub> qui présentent des mouvements de grande amplitude. Pour les molécules « semi-rigides » de symétrie C<sub>3v</sub>, comme CH<sub>3</sub>D ou PH<sub>3</sub>, le système peut être décrit par un Hamiltonien obtenu par un développement en série de puissance des opérateurs liés aux coordonnées normales et aux moments de la molécule. Pour NH<sub>3</sub>, ce type de développement n'est plus valide à cause du mouvement de très grande amplitude associé au mode « parapluie »  $\nu_2$ . Par conséquent, un formalisme particulier a été développé et a évolué pour traiter la vibration, la rotation et l'inversion dans l'ammoniac [190-192]. Le principe est de retirer le mode d'inversion de grande amplitude du problème vibrationnel et de le traiter avec les coordonnées rotationnelles. Pour cela, la façon usuelle de procéder est de choisir une configuration de référence, qui suit le mouvement de grande amplitude de sorte que tous les autres déplacements vibrationnels de faible amplitude restent petits [193]. Cette configuration de référence est choisie plan, avec une symétrie D<sub>3h</sub>. Par cette approche, les niveaux d'énergie de vibration-inversion-rotation et le moment dipolaire électrique sont décrits en termes de paramètres moléculaires effectifs symétriques ou antisymétriques. Dans les états vibrationnellement excités, les paramètres décrivant les interactions vibration-rotation du type couplage de Coriolis sont également exprimés en tant que paramètres « s » ou « a ».

Ainsi, pour chaque niveau vibrationnel, il est possible de décrire l'énergie des niveaux d'inversion-rotation par un Hamiltonien effectif possédant un jeu de paramètres distincts. L'Hamiltonien effectif est du type :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{diag}} + \mathbf{H}_{\text{nondiag}} \quad \text{A-13}$$

$\mathbf{H}_{\text{diag}}$  est diagonal dans la base des fonctions d'onde d'inversion-rotation symétrisées et s'exprime comme :

$$\mathbf{H}_{\text{diag}} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_{4d} + \mathbf{H}_{6d} + \mathbf{H}_{8d} + \dots \quad \text{A-14}$$

Avec

$$\mathbf{H}_0 = E \quad \text{A-15}$$

$$\mathbf{H}_2 = B\mathbf{J}^2 + (C - B)\mathbf{J}_z^2 \quad \text{A-16}$$

$$\mathbf{H}_{4d} = -D_J(\mathbf{J}^2)^2 - D_{JK}\mathbf{J}^2\mathbf{J}_z^2 - D_K(\mathbf{J}_z^2)^2 \quad \text{A-17}$$

$$\mathbf{H}_{6d} = H_J(\mathbf{J}^2)^3 + H_{JJK}(\mathbf{J}^2)^2\mathbf{J}_z^2 + H_{JKK}\mathbf{J}^2(\mathbf{J}_z^2)^2 + H_K(\mathbf{J}_z^2)^3 \quad \text{A-18}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{8d} = & L_J(\mathbf{J}^2)^4 + L_{JJJK}(\mathbf{J}^2)^3\mathbf{J}_z^2 + L_{JJKK}(\mathbf{J}^2)^2(\mathbf{J}_z^2)^2 \\ & + L_{JKKK}\mathbf{J}^2(\mathbf{J}_z^2)^3 + L_K(\mathbf{J}_z^2)^4 \end{aligned} \quad \text{A-19}$$

$\mathbf{H}_0$  correspond à l'énergie du niveau vibrationnel pur ( $J=K=0$ ), et  $\mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_{4d}$  est facilement identifiable à l'énergie rotationnelle corrigée de la distorsion centrifuge au premier ordre (équation A-9).  $\mathbf{H}_{\text{nondiag}}$  n'est pas diagonal dans la base des fonctions d'onde d'inversion-rotation symétrisées. Il contient typiquement les interactions entre états rotationnels avec  $\Delta K = \pm 3$  et  $\Delta K = \pm 6$ , qui ont été expérimentalement observées entre et à l'intérieur des états vibrationnels. En implémentant ce Hamiltonien effectif dans un programme dédié à la régression non-linéaire de transitions moléculaires, tel que SPFIT [194], et à partir des données expérimentales sur un grand nombre de transitions, il est possible d'estimer les paramètres effectifs décrivant les niveaux d'énergie d'inversion-rotation de plusieurs niveaux vibrationnels de  $\text{NH}_3$ .



## Références bibliographiques

1. BIPM, *Site du BIPM*. <http://www.bipm.org/>.
2. BIPM, *Le Système International d'unités*. [http://www.bipm.org/utils/common/pdf/si\\_brochure\\_8.pdf](http://www.bipm.org/utils/common/pdf/si_brochure_8.pdf), 2006.
3. BIPM, *Comptes rendus de la 23ème réunion de la Conférence Générale des Poids et Mesures (2007)*. <http://www.bipm.org/utils/common/pdf/CGPM23.pdf>, 2010.
4. BIPM, *Résolutions adoptées par la Conférence Générale des Poids et Mesures (24ème réunion)*. [http://www.bipm.org/utils/common/pdf/24\\_CGPM\\_Resolutions.pdf](http://www.bipm.org/utils/common/pdf/24_CGPM_Resolutions.pdf), 2011.
5. Bordé, C.J., *Base units of the SI, fundamental constants and modern quantum physics*. Phil. Trans. Roy. Soc. A, 2005. **363**(1834): p. 2177-2201.
6. Mills, I.M., et al., *Redefinition of the kilogram: a decision whose time has come*. Metrologia, 2005. **42**: p. 71-80.
7. Mills, I.M., et al., *Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005)*. Metrologia, 2006. **43**(3): p. 227-246.
8. Bordé, C.J., *La réforme du système d'unités*. La lettre de l'Académie des sciences, 2007. **20**: p. 21-27.
9. BIPM, *Draft Chapter 2 for SI Brochure, following redefinitions of the base units*. [http://www.bipm.org/utils/common/pdf/si\\_brochure\\_draft\\_ch2.pdf](http://www.bipm.org/utils/common/pdf/si_brochure_draft_ch2.pdf), 2010.
10. Mohr, P.J., B.N. Taylor, and D.B. Newell, *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010*. arXiv, 2012.
11. Glaser, M., et al., *Redefinition of the kilogram and the impact on its future dissemination*. Metrologia, 2010. **47**(4): p. 419-428.
12. Mohr, P.J., B.N. Taylor, and D.B. Newell, *CODATA recommended values of the fundamental physical constants 2006*, <http://physics.nist.gov/constants>. Rev. Mod. Phys., 2008. **80** (2): p. 633-730.
13. Colclough, A.R., T.J. Quinn, and T.R.D. Chandler, *Acoustic redetermination of the gas-constant*. Proc. R. Soc. London Ser. A, 1979. **368**(1732): p. 125-139.
14. Moldover, M.R., et al., *Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator*. Phys. Rev. Lett., 1988. **60**(4): p. 249-252.
15. He, M.-G. and Z.-G. Liu, *Measurement of the universal gas constant R with a spherical resonator*. Acta Phys. Sin. (Chin. Ed.), 2002. **51**(5): p. 1004-1010.
16. Pitre, L., et al., *Progress towards an acoustic/microwave determination of the Boltzmann constant at LNE-INM/CNAM*. Int. J. Thermophys., 2008. **29**(5): p. 1730-1739.
17. Nyquist, H., *Thermal agitation of electric charge in conductors*. Phys. Rev., 1928. **32**: p. 110-113.
18. Johnson, J.B., *Thermal agitation of electricity in conductors*. Phys. Rev., 1928. **32**(1): p. 97-109.
19. Nam, S.W., et al., *Johnson noise thermometry measurements using a quantized voltage noise source for calibration*. IEEE Trans. Instrum. meas., 2003. **52**(2): p. 550-554.
20. Nam, S.W., et al., *Progress on Johnson Noise Thermometry Using a Quantized Voltage Noise Source for Calibration*. IEEE Trans. Instrum. meas., 2005. **54**: p. 653-657.

21. Benz, S., et al., *Electronic measurement of the Boltzmann constant with a quantum-voltage-calibrated Johnson noise thermometer*. Comptes Rendus Physique, 2009. **10**(9): p. 849-858.
22. Pendrill, L.R., *Macroscopic and microscopic polarizabilities of helium gas*. J. Phys. B, 1996. **29**(16): p. 3581-3586.
23. Gugan, D. and G.W. Michel, *Dielectric Constant Gas Thermometry from 4.2 to 27.1 K*. Metrologia, 1980. **16**: p. 149-167.
24. Luther, H., K. Grohmann, and B. Fellmuth, *Determination of thermodynamic temperature and <sup>4</sup>He virial coefficients between 4.2 K and 27.0 K by dielectric constant gas thermometry*. Metrologia, 1996. **33**(4): p. 341-352.
25. Gaiser, C., B. Fellmuth, and N. Haft, *Primary dielectric-constant gas thermometry in the range from 2.4 K to 26 K at PTB*. Int. J. Thermophys., 2008. **29**(1): p. 18-30.
26. Fellmuth, B., et al., *The international Boltzmann project - the contribution of the PTB*. Comptes Rendus Physique, 2009. **10**(9): p. 828-834.
27. Schmidt, J.W., et al., *Polarizability of helium and gas metrology*. Phys. Rev. Lett., 2007. **98**: p. 254504.
28. Bordé, C.J., *Conf. given at the Symposium to celebrate the 125th Anniversary of the Meter Convention, Académie des Sciences, Paris 2000*.
29. Bordé, C.J., *Atomic clocks and inertial sensors*. Metrologia, 2002. **39**: p. 435.
30. Wicht, A., et al., *A preliminary measurement of the fine structure constant based on atom interferometry*. Physica scripta, 2002. **T102**: p. 82-88.
31. Cladé, P., et al., *Determination of the fine structure constant based on Bloch oscillations of ultracold atoms in a vertical optical lattice*. Phys. Rev. Lett., 2006. **96**(3): p. 033001.
32. Bouchendira, R., et al., *New Determination of the Fine Structure Constant and Test of the Quantum Electrodynamics*. Phys. Rev. Lett., 2011. **106**(8): p. 080801.
33. Bradley, M.P., et al., *Penning trap measurements of the masses of <sup>133</sup>Cs, <sup>87,85</sup>Rb, and <sup>23</sup>Na with uncertainties <math>\leq 0.2\text{ ppb}</math>*. Phys.Rev.Lett., 1999. **83**(22): p. 4510-4513.
34. Daussy, C., et al., *First direct determination of the Boltzmann constant by an optical method: towards a new definition of the Kelvin*. Phys. Rev. Lett., 2007. **98**: p. 250801.
35. Guinet, M., *Première détermination de la constante de Boltzmann par une méthode optique*. 2006, Université Paris 13: Villetaneuse.
36. Djerroud, K., et al., *Measurement of the Boltzmann constant by the Doppler broadening technique at a  $3.8 \times 10^{-5}$  accuracy level*. Comptes Rendus Physique, 2009. **10**: p. 883-893.
37. Djerroud, K., *Mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser: vers une redéfinition du Kelvin*. 2008, Université Paris 13: Villetaneuse.
38. Casa, G., et al., *Primary gas thermometry by means of laser-absorption spectroscopy: determination of the Boltzmann constant*. Phys. Rev. Lett., 2008. **100**: p. 200801.
39. Castrillo, A., et al., *On the determination of the Boltzmann constant by means of precision molecular spectroscopy in the near-infrared*. C. R. Physique, 2009. **10**: p. 894-906.
40. Yamada, K.M.T., et al., *High precision line profile measurements on <sup>13</sup>C acetylene using a near infrared frequency comb spectrometer*. J. Mol. Spec., 2008. **249**: p. 95-99.
41. Yamada, K.M.T., et al., *Precise determination of the Doppler width of a rovibrational absorption line using a comb-locked diode laser*. Comptes Rendus Physique, 2009. **10**(9): p. 907-915.

42. Bernard, V., *Stabilisation en fréquence de laser à CO<sub>2</sub> au niveau du Hz. Application à la métrologie des fréquences de 30 THz*. 1997, Université Paris VI.
43. Bernard, V., et al., *CO<sub>2</sub> laser stabilization to 0.1-Hz level using external electrooptic modulation*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1997. **QE-33**: p. 1282-1287.
44. Daussy, C., et al., *Long-distance frequency dissemination with a resolution of 10<sup>-17</sup>*. Phys. Rev. Lett., 2005. **94**: p. 203904.
45. Amy-Klein, A., et al., *Absolute frequency measurement in the 28 THz spectral region with a femtosecond laser comb and a long-distance optical link to a primary standard*. Appl. Phys. B, 2004. **78**: p. 25-30.
46. Lopez, O., et al., *86-km optical link with a resolution of 2×10<sup>-18</sup> for RF frequency transfer*. EPJ D, 2008. **48**: p. 35-41.
47. Chevalier, J.M., *Conception et réalisation de modulateurs hyperfréquences pour laser à CO<sub>2</sub>. Application à la spectroscopie infra-rouge à haute résolution*. 1989, Université des sciences et techniques de Lille Flandres Artois: Lille.
48. Preston-Thomas, H., *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*. Metrologia, 1990. **27**: p. 3-10.
49. Preston-Thomas, H., P. Bloembergen, and T.J. Quinn, *Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990*. C.C.T., B.I.P.M. 1990.
50. Hart-Scientific, *Glass Capsule Standard Platinum Thermometer User's Guide*. <http://user.xmission.com/~hartscie/support/userguides.htm>.
51. Siegel, R. and J. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer*. McGraw-Hill: New York, 1981: p. 187.
52. Delahaye, F., *DC And AC Techniques For Resistance And Impedance Measurements*. Metrologia, 1992. **29**(2): p. 81-93.
53. Anderson, P.W., *Pressure Broadening In The Microwave And Infra-Red Regions*. Physical Review, 1949. **76**(5): p. 647-661.
54. Bordé, C.J., *On the theory of linear absorption line shapes in gases*. Comptes Rendus Physique, 2009. **10**(9): p. 866-882.
55. Demtröder, W., *Laser Spectroscopy*. 2nd ed. 1996: Springer.
56. Chaussard, F., et al., *Speed-dependent line profile: A test of a unified model from the Doppler to the collisional regime for molecule-molecule collisions*. Journal Of Chemical Physics, 2000. **113**(12): p. 4951-4956.
57. Cohen-Tannoudji, C., B. Diu, and F. Laloë, *Quantum Mechanics*. 2006: Wiley-Interscience.
58. Rothman, L.S., et al., *The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database*. JQSRT, 2005. **96**(2): p. 139-204.
59. Daussy, C., C.J. Bordé, and C. Chardonnet, *La constante de Boltzmann mesurée par spectroscopie laser*. Images de la Physique 2006, 2007: p. 80-85.
60. Daussy, C., et al., *Spectroscopic Determination of the Boltzmann Constant: First Results*, in *Laser Spectroscopy*, A.F. ed. by E. Hinds, E. Riis, Editor. 2005, World Scientific: Cairngorms National Park, Scotland.
61. Lorentz, H.A., *The absorption and emission lines of gaseous bodies*. Proceedings Of The Koninklijke Akademie Van Wetenschappen Te Amsterdam, 1907. **8**: p. 591-611.
62. Weisskopf, V., *The width of the spectral lines in gases*. Physikalische Zeitschrift, 1933. **34**: p. 1-24.

63. Birnbaum, G., *Microwave pressure broadening and its application to intermolecular forces*. Advances in Chemical Physics, 1967. **12**.
64. Fabian, M. and K.M.T. Yamada, *Absolute intensity of the NH<sub>3</sub>  $\nu_2$  band*. J. Mol. Spec., 1999. **198**(1): p. 102-109.
65. Aroui, H., S. Nouri, and J.P. Bouanich, *NH<sub>3</sub> self-broadening coefficients in the  $\nu_2$  and  $\nu_4$  bands and line intensities in the  $\nu_2$  band*. J. Mol. Spec., 2003. **220**(2): p. 248-258.
66. Aroui, H., et al., *Self-broadening, self-shift and self-mixing in the  $\nu_2$ ,  $2\nu_2$  and  $\nu_4$  bands of NH<sub>3</sub>*. JQSRT, 2009. **110**(18): p. 2037-2059.
67. Robert, D. and J. Bonamy, *Short-Range Force Effects In Semi-Classical Molecular Line Broadening Calculations*. Journal De Physique, 1979. **40**(10): p. 923-943.
68. Tsao, C.J. and B. Curnutte, *Line-Widths Of Pressure-Broadened Spectral Lines*. JQSRT, 1962. **2**(1): p. 41-91.
69. Blanquet, G., et al., *Self-Broadening Coefficients And Line Strengths In The  $\nu_3$  Band Of CH<sub>3</sub><sup>35</sup>Cl At Low-Temperature*. JQSRT, 1995. **53**(2): p. 211-219.
70. Baldacchini, G., et al., *Temperature-Dependence Of Self-Broadening Of Ammonia Transitions In The  $\nu_2$  Band*. JQSRT, 1995. **53**(6): p. 671-680.
71. Baldacchini, G., et al., *New results for the temperature dependence of self-broadening and shift in the  $\nu_2$  ammonia band*. JQSRT, 2000. **67**(5): p. 365-374.
72. Baldacchini, G., G. Buffa, and O. Tarrini, *A Review Of Experiments And Theory For Collisional Line-Shape Effects In The Rotovibrational Ammonia Spectrum*. Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica D-Condensed Matter Atomic Molecular And Chemical Physics Fluids Plasmas Biophysics, 1991. **13**(6): p. 719-733.
73. Clar, H.J., et al., *Pressure Broadening And Lineshifts In The  $\nu_2$  Band Of NH<sub>3</sub>*. J. Mol. Struct., 1988. **190**: p. 447-456.
74. Herbert, F., *Spectrum Line-Profiles - Generalized Voigt Function Including Collisional Narrowing*. JQSRT, 1974. **14**(9): p. 943-951.
75. Varghese, P.L. and R.K. Hanson, *Collisional Narrowing Effects On Spectral-Line Shapes Measured At High-Resolution*. Applied Optics, 1984. **23**(14): p. 2376-2385.
76. Abramowitz, M. and I.A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*. 1972: Dover Publications Inc.
77. Bordé, C.J., *Density matrix equations and diagrams for high resolution non-linear laser spectroscopy: application to Ramsey fringes in the optical domain*, in *Advances in laser spectroscopy*, F.T. Arecchi, F. Strumia, and H. Walther, Editors. 1983, Plenum publishing corporation. p. 1-70.
78. Bordé, C.J., *Atomic Interferometry With Internal State Labeling*. Physics Letters A, 1989. **140**(1-2): p. 10-12.
79. Pine, A.S., et al., *N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar and He broadening in the  $\nu_1$  band of NH<sub>3</sub>*. JQSRT, 1993. **50**(4): p. 337-348.
80. Pine, A.S. and V.N. Markov, *Self- and foreign-gas-broadened lineshapes in the  $\nu_1$  band of NH<sub>3</sub>*. J. Mol. Spec., 2004. **228**(1): p. 121-142.
81. Markov, V.N., et al., *Self-Broadening In The  $\nu_1$  Band Of NH<sub>3</sub>*. JQSRT, 1993. **50**(2): p. 167-178.
82. Dicke, R.H., *The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines*. Phys. Rev., 1953. **89**(2): p. 472-473.

83. Wittke, J.P. and R.H. Dicke, *Redetermination Of The Hyperfine Splitting In The Ground State Of Atomic Hydrogen*. Phys. Rev., 1956. **103**(3): p. 620-631.
84. Galatry, L., *Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines*. Phys. Rev., 1961. **122**(4): p. 1218-1223.
85. Chandrasekhar, S., *Stochastic problems in physics and astronomy*. Rev. Mod. Phys., 1943. **15**(1): p. 0001-0089.
86. Rautian, S.G. and I.I. Sobel'man, *The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines*. Sov. Phy. Usp., 1967. **9**: p. 701-716.
87. Bohm, D. and E.P. Gross, *Theory Of Plasma Oscillations. A. Origin Of Medium-Like Behavior*. Phys. Rev., 1949. **75**(12): p. 1851-1864.
88. Nelkin, M. and A. Ghatak, *Simple binary collision model for Van Hove's  $G_s(r,t)$* . Phys. Rev., 1964. **135**(1A): p. A4-A9.
89. Vanhove, L., *Correlations In Space And Time And Born Approximation Scattering In Systems Of Interacting Particles*. Phys. Rev., 1954. **95**(1): p. 249-262.
90. Baker, C.E., *Temperature dependence of self-diffusion coefficients for gaseous ammonia*. Nasa Technical Note, 1969. **TN D-5574**.
91. Lemarchand, C., et al., *Progress towards an accurate determination of the Boltzmann constant by Doppler spectroscopy*. New Journal Of Physics, 2011. **13**: p. 073028.
92. Lemarchand, C., et al., *Determination of the Boltzmann Constant by Laser Spectroscopy as a Basis for Future Measurements of the Thermodynamic Temperature*. Int. J. Thermophys., 2010. **31**(7): p. 1347-1359.
93. Lance, B. and D. Robert, *Correlation effect in spectral line shape from the Doppler to the collision regime*. Journal Of Chemical Physics, 1999. **111**(3): p. 789-791.
94. Mattick, A.T., et al., *Velocity Dependence Of Collision-Broadening Cross-Section Observed In An Infrared Transition Of  $NH_3$  Gas At Room-Temperature*. Appl. Phys. Lett., 1973. **23**(12): p. 675-678.
95. Ritter, K.J. and T.D. Wilkerson, *High-Resolution Spectroscopy Of The Oxygen A-Band*. Journal Of Molecular Spectroscopy, 1987. **121**(1): p. 1-19.
96. Berman, P.R., *Speed-Dependent Collisional Width And Shift Parameters In Spectral Profiles*. Journal Of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 1972. **12**(9): p. 1331-1342.
97. Lance, B., et al., *On the speed-dependent hard collision lineshape models: Application to  $C_2H_2$  perturbed by Xe*. Journal Of Molecular Spectroscopy, 1997. **185**(2): p. 262-271.
98. Duggan, P., et al., *Testing lineshape models: Measurements for  $v=1-0$  CO broadened by He and Ar*. Journal Of Molecular Spectroscopy, 1997. **186**(1): p. 90-98.
99. Ciurylo, R. and J. Szudy, *Speed-dependent pressure broadening and shift in the soft collision approximation*. JQSRT, 1997. **57**(3): p. 411-423.
100. Ward, J., J. Cooper, and E.W. Smith, *Correlation Effects In Theory Of Combined Doppler And Pressure Broadening. 1. Classical Theory*. Journal Of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 1974. **14**(7): p. 555-590.
101. Hartmann, J.-M., C. Boulet, and D. Robert, *Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications*. 2008: Elsevier Science.
102. Chen, P., et al., *Measurements of  $^{14}NH_3$  in the  $v_2=1$  state by a solid-state, photomixing, THz spectrometer, and a simultaneous analysis of the microwave, terahertz, and infrared*

- transitions between the ground and  $v_2$  inversion-rotation levels.* J. Mol. Spec., 2006. **236**(1): p. 116-126.
103. Yu, S., et al., *Submillimeter-wave and far-infrared spectroscopy of high-J transitions of the ground and  $v_2=1$  states of ammonia.* Journal of Chemical Physics, 2010. **133**: p. 174317.
  104. Ueda, Y. and J. Iwahori, *Laser Stark Spectroscopy - A Case-Study In The  $v_2$  Fundamental-Band Of  $^{14}\text{NH}_3$ .* J. Mol. Spec., 1986. **116**(1): p. 191-213.
  105. Gunther-Mohr, G.R., et al., *Hyperfine Structure in the spectrum of  $^{14}\text{NH}_3$ .* Phys. Rev., 1954. **94**: p. 1184-1191.
  106. Gordon, J.P., *Hyperfine structure in the inversion spectrum of  $\text{NH}_3$  by a new high-resolution microwave spectrometer.* Phys. Rev., 1955. **99**: p. 1953-1963.
  107. Kukolich, S.G., *Measurement Of Ammonia Hyperfine Structure With A Two-Cavity Maser.* Phys. Rev., 1967. **156**(1): p. 83-92.
  108. Gunther-Mohr, G.R., C.H. Townes, and J.H. Van Vleck, *Hyperfine Structure in the Spectrum of  $^{14}\text{NH}_3$ . II. Theoretical Discussion.* Physical Review, 1954. **94**(5): p. 1191-1203.
  109. Kellogg, J.M.B., et al., *An Electrical Quadrupole Moment of the Deuteron The Radiofrequency Spectra of HD and  $\text{D}_2$  Molecules in a Magnetic Field.* Phys. Rev., 1940. **57**(8): p. 677-695.
  110. Casimir, H.B.G., *On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons.* 1936: Teyler's Tweede Genootschap, E. F. Bohn, Haarlem.
  111. Coles, D.K. and W.E. Good, *Stark and Zeeman Effects in the Inversion Spectrum of Ammonia.* Phys. Rev., 1946. **70**(11-12): p. 979.
  112. Ouhayoun, M., C.J. Borde, and J. Borde, *Vibrational Dependence Of Hyperfine Quadrupole Constant In  $^{14}\text{NH}_3$  Observed By Saturated Absorption Spectroscopy.* Molecular Physics, 1977. **33**(2): p. 597-600.
  113. Spirko, V., *The inversional dependance of hyperfine quadrupole coupling in  $^{14}\text{NH}_3$ .* Molecular Physics, 1979. **38**(6): p. 1761-1766.
  114. Simmons, J.W. and W. Gordy, *Structure of the Inversion Spectrum of Ammonia.* Phys. Rev., 1948. **73**(7): p. 713-718.
  115. Henderson, R.S., *On the Fine Structure in the Inversion Spectrum of Ammonia.* Phys. Rev., 1948. **74**(1): p. 107.
  116. Henderson, R.S., *Erratum: On the Fine Structure in the Inversion Spectrum of Ammonia.* Phys. Rev., 1948. **74**(5): p. 626.
  117. Hougén, J.T., *Reinterpretation of molecular-beam hyperfine data for  $^{14}\text{NH}_3$  and  $^{15}\text{NH}_3$ .* Journal of Chemical Physics, 1972. **57**: p. 4207-4218.
  118. Kukolich, S.G. and S.C. Wofsy,  *$^{14}\text{NH}_3$  Hyperfine Structure and Quadrupole Coupling.* Journal Of Chemical Physics, 1970. **52**: p. 5477-5482.
  119. Ruben, D.J. and S.G. Kukolich, *Beam maser measurements of distortion effects on quadupole coupling in  $\text{NH}_3$ .* Journal Of Chemical Physics, 1974. **61**(9): p. 3780-3784.
  120. Salomon, C., et al., *Première observation de la structure hyperfine magnétique dans le spectre infrarouge de l'ammoniac.* Journal de Physique Lettres, 1984. **45**: p. L1125-L1129.
  121. Chardonnet, C., R.J. Butcher, and C.J. Bordé. *private communication.*
  122. Bordé, C.J., et al., *Internal Dynamics of simple molecules revealed by the superfine and hyperfine structures of their infrared spectra.* Laser Spectroscopy VII, 1985: p. 108-113.

123. Thaddeus, P., J.H.N. Loubser, and L.C. Krisher, *Hyperfine Structure In Microwave Spectrum Of HDO, HDS, CH<sub>2</sub>O, and CHDO: Beam-Maser Spectroscopy On Asymmetric-Top Molecules*. Journal Of Chemical Physics, 1964. **40**(2): p. 257-274.
124. Edmond, A.R., *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. 2nd ed. 1960: Princeton University Press.
125. Bordé, J. and C.J. Bordé, *Intensities of hyperfine components in saturation spectroscopy*. J. Mol. Spec., 1979. **78**: p. 353-378.
126. Bordé, C.J., *Spectroscopie d'absorption saturée de diverses molécules au moyen des lasers à gaz carbonique et à protoxyde d'azote*. C. R. Acad. Sc. Paris, 1970. **271B**: p. 371-374.
127. Riehle, F., *Frequency Standards: Basics and Applications*. 1st ed. 2004: Wiley-VCH.
128. Efron, B. and R. Tibshirani, *Bootstrap methods for standard errors, confidence intervals, and other measures of statistical accuracy*. Statis. Sci., 1986. **1**: p. 54-75.
129. Efron, B. and R. Tibshirani, *An introduction to the Bootstrap*. 1993: Boca Raton; Chapman & Hall/CRC.
130. Press, W.H., et al., *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing, 2nd Edition*. 1992: Cambridge University Press.
131. Saporta, G., *Probabilités, analyse de données et statistiques*. 2nd ed. 2006: Technip.
132. Bordé, C.J., *Sur l'effet de recul en spectroscopie d'absorption saturée*. C. R. Acad. Sc. Paris, 1976. **283B**(6): p. 181-184.
133. Letokhov, V.S. and V.P. Chebotayev, *Nonlinear Laser Spectroscopy*. 1977: Springer-Verlag.
134. Fabian, M., et al., *Pressure broadening and shift of some NH<sub>3</sub> lines in the  $\nu_2$  band*. J. Mol. Spec., 1996. **177**(2): p. 294-301.
135. Varanasi, P. and P. Wyant, *Intensities And Line-Shapes In The  $\nu_2$ -Fundamentals Of <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> And <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>*. JQSRT, 1981. **25**(4): p. 311-317.
136. Nemtchinov, J.V., K. Sung, and P. Varanasi, *Measurements of line intensities and half-widths in the 10- $\mu$ m band of <sup>14</sup>NH<sub>3</sub>*. JQSRT, 2004. **83**: p. 243-263.
137. Varanasi, P. and A. Gopalan, *Line Widths Of <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> And <sup>15</sup>NH<sub>3</sub> Applicable To Planetary Atmospheric Observations*. JQSRT, 1993. **49**(4): p. 383-388.
138. Ben Mabrouk, K., et al., *Multi-pressure analysis of the  $\nu_4$  and  $2\nu_2$  bands of ammonia: self-broadening, self-mixing, and pressure-induced self-shifts*. Molecular Physics, 2010. **108**(18): p. 2377-2387.
139. Chu, Z., L. Chen, and P.K. Cheo, *Absorption spectra of NH<sub>3</sub> using a microwave-sideband CO<sub>2</sub>-Laser spectrometer*. JQSRT, 1994. **51**(4): p. 591.
140. Guinet, M., et al., *Absolute measurements of intensities, positions and self-broadening coefficients of R branch transitions in the  $\nu_2$  band of ammonia*. JQSRT, 2011. **112**(12): p. 1950-1960.
141. Rothman, L.S., et al., *The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database*. JQSRT, 2009. **110**(9-10): p. 533-572.
142. Pickett, H.M., *Effects Of Velocity Averaging On The Shapes Of Absorption-Lines*. Journal Of Chemical Physics, 1980. **73**(12): p. 6090-6094.
143. De Vizia, M.D., et al., *Speed-dependent effects in the near-infrared spectrum of self-colliding H<sub>2</sub><sup>18</sup>O molecules*. Phys. Rev. A, 2011. **83**(5): p. 052506.
144. De Vizia, M.D., et al., *The lineshape problem in Doppler-width thermometry*. Molecular Physics, 2011. **109**(17-18): p. 2291-2298.

145. Triki, M., et al., *Speed-dependent effects in NH<sub>3</sub> self-broadened spectra: Towards the determination of the Boltzmann constant*. Phys. Rev. A, 2012. **85**(6): p. 062510.
146. Castrillo, A., et al., *Doppler-width thermodynamic thermometry by means of line-absorbance analysis*. Phys. Rev. A, 2011. **84**(3): p. 032510.
147. Theocharous, E., J. Ishii, and N.P. Fox, *Absolute linearity measurements on HgCdTe detectors in the infrared region*. Applied Optics, 2004. **43**(21): p. 4182-4188.
148. Pitre, L., et al., *An improved acoustic method for the determination of the Boltzmann constant at LNE-INM/CNAM*. Comptes Rendus Physique, 2009. **10**(9): p. 835-848.
149. Pitre, L., et al., *Determination of the Boltzmann constant using a quasi-spherical acoustic resonator*. Philosophical Transactions Of The Royal Society A-Mathematical Physical And Engineering Sciences, 2011. **369**(1953): p. 4014-4027.
150. Pitre, L., et al., *Measurement of the Boltzmann Constant  $k_B$  Using a Quasi-Spherical Acoustic Resonator*. Int. J. Thermophys., 2011. **32**(9): p. 1825-1886.
151. Sutton, G., et al., *Acoustic Resonator Experiments at the Triple Point of Water: First Results for the Boltzmann Constant and Remaining Challenges*. Int. J. Thermophys., 2010. **31**: p. 1310-1346.
152. de Podesta, M., et al., *Assessment of Uncertainty in the Determination of the Boltzmann Constant by an Acoustic Technique*. Int. J. Thermophys., 2011. **32**(1-2): p. 413-426.
153. Gavioso, R.M., et al., *A determination of the Boltzmann constant from speed of sound measurements in helium at a single thermodynamic state*. Metrologia, 2010. **47**(4): p. 387-409.
154. Gavioso, R.M., et al., *Progress in INRiM Experiment for the Determination of the Boltzmann Constant with a Quasi-spherical Resonator*. Int. J. Thermophys., 2011. **32**(7-8): p. 1339-1354.
155. Zhang, J.T., et al., *Progress Toward Redetermining the Boltzmann Constant with a Fixed-Path-Length Cylindrical Resonator*. Int. J. Thermophys., 2011. **32**(7-8): p. 1297-1329.
156. Sun, J.P., et al., *Length Determination of a Fixed-Path Cylindrical Resonator with the Dual Wavelength Laser Interference Method*. Int. J. Thermophys., 2011. **32**(7-8): p. 1330-1338.
157. Segovia, J.J., et al., *An Apparatus Based on a Spherical Resonator for Measuring the Speed of Sound in Gases and for Determining the Boltzmann Constant*. Int. J. Thermophys., 2010. **31**(7): p. 1294-1309.
158. Fellmuth, B., et al., *Determination of the Boltzmann constant by dielectric-constant gas thermometry*. Metrologia, 2011. **48**(5): p. 382-390.
159. Gaiser, C. and B. Fellmuth, *Low-temperature determination of the Boltzmann constant by dielectric-constant gas thermometry*. Metrologia, 2012. **49**(1): p. L4-L7.
160. Fischer, J., et al., *Present Estimates of the Differences Between Thermodynamic Temperatures and the ITS-90*. Int. J. Thermophys., 2011. **32**(1-2): p. 12-25.
161. Benz, S.P., et al., *An electronic measurement of the Boltzmann constant*. Metrologia, 2011. **48**(3): p. 142-153.
162. Galzerano, G., et al., *Absolute frequency stabilization of an extended-cavity diode laser against Doppler-free H<sub>2</sub><sup>17</sup>O absorption lines at 1.384  $\mu$ m*. Optics Letters, 2009. **34**(20): p. 3107-3109.
163. Castrillo, A., et al., *Offset-frequency locking of extended-cavity diode lasers for precision spectroscopy of water at 1.38  $\mu$ m*. Optics Express, 2010. **18**(21): p. 21851-21860.

164. Black, E.D., *An introduction to Pound-Drever-Hall laser frequency stabilization*. American Journal Of Physics, 2001. **69**(1): p. 79-87.
165. Merlone, A., et al., *Design and Capabilities of the Temperature Control System for the Italian Experiment Based on Precision Laser Spectroscopy for a New Determination of the Boltzmann Constant*. Int J Thermophys, 2010. **31**: p. 1360-1370.
166. Eng, R.S., et al., *Collisional Narrowing Of Infrared Water-Vapor Transitions*. Appl. Phys. Lett., 1972. **21**(7): p. 303-306.
167. Claveau, C., et al., *Narrowing and broadening parameters for H<sub>2</sub>O lines in the  $\nu_2$  band perturbed by nitrogen from Fourier transform and tunable diode laser spectroscopy*. J. Mol. Spec., 2002. **212**(2): p. 171-185.
168. Lisak, D., J.T. Hodges, and R. Ciurylo, *Comparison of semiclassical line-shape models to rovibrational H<sub>2</sub>O spectra measured by frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy*. Phys. Rev. A, 2006. **73**(1): p. 012507.
169. Sun, Y.R., et al., *Application of cavity ring-down spectroscopy to the Boltzmann constant determination*. Optics Express, 2011. **19**(21): p. 19993-20002.
170. Okeefe, A. and D.A.G. Deacon, *Cavity Ring-Down Optical Spectrometer For Absorption-Measurements Using Pulsed Laser Sources*. Review Of Scientific Instruments, 1988. **59**(12): p. 2544-2551.
171. Pan, H., et al., *Laser-locked, continuously tunable high resolution cavity ring-down spectrometer*. Review Of Scientific Instruments, 2011. **82**(10).
172. Truong, G.-W., et al., *Quantitative atomic spectroscopy for primary thermometry*. Phys. Rev. A, 2011. **83**(3): p. 033805.
173. Arimondo, E., M. Inguscio, and P. Violino, *Experimental Determinations Of Hyperfine-Structure In Alkali Atoms*. Rev. Mod. Phys., 1977. **49**(1): p. 31-75.
174. Coblenz, *Investigation of infra-red spectra*. Carnegie Institution of Washington, 1905. **Publication No. 35**(179).
175. Cleeton, C.E. and N.H. Williams, *Electromagnetic waves of 1.1 cm wave-length and the absorption spectrum of ammonia*. Phys. Rev., 1934. **45**(4): p. 0234-0237.
176. Gordon, J.P., H.J. Zeiger, and C.H. Townes, *Molecular Microwave Oscillator And New Hyperfine Structure In The Microwave Spectrum Of NH<sub>3</sub>*. Phys. Rev., 1954. **95**(1): p. 282-284.
177. Gordon, J.P., H.J. Zeiger, and C.H. Townes, *Maser - New Type Of Microwave Amplifier, Frequency Standard, And Spectrometer*. Phys. Rev., 1955. **99**(4): p. 1264-1274.
178. Shimizu, F., *Stark Spectroscopy Of NH<sub>3</sub>  $\nu_2$ -band By 10  $\mu$ m CO<sub>2</sub> And N<sub>2</sub>O Lasers*. Journal Of Chemical Physics, 1970. **52**(7): p. 3572-3577.
179. Laughton, D., S.M. Freund, and T. Oka,  *$\Delta K = \pm 3$  Forbidden Infrared Transitions In  $\nu_2$ -Band Of NH<sub>3</sub>*. J. Mol. Spec., 1976. **62**(2): p. 263-270.
180. Bischel, W.K., P.J. Kelly, and C.K. Rhodes, *High-Resolution Doppler-Free 2-Photon Spectroscopic Studies Of Molecules.II. The  $\nu_2$  Bands Of <sup>14</sup>NH<sub>3</sub>*. Phys. Rev. A, 1976. **13**(5): p. 1829-1841.
181. Kostiuk, T., et al., *NH<sub>3</sub> Spectral-Line Measurements On Earth And Jupiter Using A 10  $\mu$ m Superheterodyne Receiver*. Infrared Physics, 1977. **17**(6): p. 431-439.
182. Cheung, A.C., et al., *Detection Of NH<sub>3</sub> Molecules In Interstellar Medium By Their Microwave Emission*. Phys. Rev. Lett., 1968. **21**(25): p. 1701-1705.

183. Encrenaz, T., *The planet Jupiter*. Astronomy And Astrophysics Review, 1999. **9**(3-4): p. 171-219.
184. Wright, N. and H.M. Randall, *The Far Infrared Absorption Spectra of Ammonia and Phosphine Gases under High Resolving Power*. Phys. Rev., 1933. **44**(5): p. 391-398.
185. Sheng, H.-y., E.F. Barker, and D.M. Dennison, *Further Resolution of Two Parallel Bands of Ammonia and the Interaction between Vibration and Rotation*. Phys. Rev., 1941. **60**(11): p. 786-794.
186. Lide, D.R. and H.P.R. Frederikse, *Handbook of Chemistry and Physics*. 78 ed. 1997: CRC-Press.
187. Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*. 4<sup>ème</sup> ed. 2003: John Wiley & Sons Ltd.
188. Urban, S., *High-Resolution Infrared-Spectroscopy Of Ammonia - A Survey Of Theory And Analyses Of Spectra*. JQSRT, 1992. **48**(5-6): p. 675-684.
189. Watson, J.K.G., *Vibrational Spectra and Structure*. 1977: Elsevier Amsterdam.
190. Spirko, V., J.M.R. Stone, and D. Papousek, *Vibration-Inversion-Rotation Spectra Of Ammonia - Centrifugal-Distortion, Coriolis Interactions, And Force-Field In  $^{14}\text{NH}_3$ ,  $^{15}\text{NH}_3$ ,  $^{14}\text{ND}_3$ , And  $^{14}\text{NT}_3$* . J. Mol. Spec., 1976. **60**(1-3): p. 159-178.
191. Urban, S., *Effective Rotational Hamiltonians Of Pyramidal  $\text{XY}_3$  Molecules With The Inversion Splittings Of Energy-Levels*. J. Mol. Spec., 1988. **131**(1): p. 133-153.
192. Pracna, P., V. Å pirko, and W.P. Kraemer, *Electric dipole moment function of ammonia*. J. Mol. Spec., 1989. **136**(2): p. 317-332.
193. Papousek, D., J.M.R. Stone, and V. Spirko, *Vibration-Inversion-Rotation Spectra Of Ammonia - Vibration-Inversion-Rotation Hamiltonian For  $\text{NH}_3$* . J. Mol. Spec., 1973. **48**(1): p. 17-37.
194. Pickett, H.M., *The Fitting And Prediction Of Vibration-Rotation Spectra With Spin Interactions*. J. Mol. Spec., 1991. **148**(2): p. 371-377.



---

## RÉSUMÉ

Ce manuscrit présente l'expérience développée dans l'équipe MMTF du Laboratoire de Physique des Lasers avec pour objectif de contribuer à la redéfinition du Système International d'unités en mesurant la constante de Boltzmann,  $k_B$ , par spectroscopie laser. La méthode utilisée est fondée sur la spectroscopie d'absorption linéaire d'un gaz d'ammoniac maintenu à température constante. La constante de Boltzmann est déduite de la mesure de température du gaz et de la largeur du profil d'absorption enregistré. Des expériences de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> génération ont d'ores et déjà permis d'atteindre une incertitude statistique de  $38 \times 10^{-6}$  sur la mesure de  $k_B$ . Dans ce mémoire, nous décrivons les améliorations apportées au dispositif expérimental pour réduire l'incertitude de mesure au niveau de quelques  $10^{-6}$ . Nous mettons à profit ces développements expérimentaux et utilisons une nouvelle procédure d'ajustement des données expérimentales pour réduire l'incertitude statistique de mesure au niveau de  $6,4 \times 10^{-6}$ . Nous effectuons par la suite une étude complète des effets systématiques susceptibles d'affecter la mesure de  $k_B$ . Nous décrivons notamment le dispositif expérimental mis en place pour analyser la structure hyperfine de  $\text{NH}_3$ . Nous évaluons entre autres l'impact de la composition du gaz, de la saturation de la transition, et de la modulation du faisceau laser. Enfin, nous menons une étude poussée de la modélisation des collisions entre molécules. Au final, le budget d'incertitude global sur les effets systématiques est réduit au niveau de  $2,1 \times 10^{-6}$ . L'ensemble des résultats obtenus et les perspectives envisagées ouvrent la voie vers une mesure optique de  $k_B$  avec une incertitude de quelques  $10^{-6}$ .

---

## MEASUREMENT OF THE BOLTZMANN CONSTANT BY LASER SPECTROSCOPY : TOWARDS A CONTRIBUTION TO THE INTERNATIONAL SYSTEM OF UNITS

---

### ABSTRACT

We detail in this manuscript the experiment developed in the MMTF team of the Laboratoire de Physique des Lasers, whose aim is to contribute to the redefinition of the International System of units through the measurement of the Boltzmann constant,  $k_B$ , by laser spectroscopy. The method used is based on the linear absorption spectroscopy of an ammonia gas maintained at constant temperature. The Boltzmann constant is deduced from the gas temperature measurement and the width of the recorded absorption profile. First and second generation experiments already led to a  $38 \times 10^{-6}$  statistical uncertainty on the measurement of  $k_B$ . In this manuscript, we describe how we improved the experimental set-up to reduce the measurement uncertainty to a few  $10^{-6}$  level. We make profit of these experimental improvements and fit the data in a new way to reduce the measurement statistical uncertainty to a  $6.4 \times 10^{-6}$  level. Then, we carry out a complete study of systematic effects that could affect the Boltzmann constant measurement. We notably describe the experimental set-up built to analyze  $\text{NH}_3$  hyperfine structure. Among other things, we evaluate the impact of the gas composition, the transition saturation, and the laser beam modulation. Finally, we deeply study how to model collisions between molecules. In the end, the global uncertainty budget on systematic effects is reduced to a  $2.1 \times 10^{-6}$  level. All the obtained results and future prospects pave the way to an optical measurement of  $k_B$  with an accuracy of a few  $10^{-6}$ .

---

### MOTS-CLÉS

Système International d'unités, spectroscopie moléculaire, métrologie des fréquences, constantes fondamentales, forme de raie d'absorption, spectroscopie d'absorption saturée, structure hyperfine, thermométrie