



Optimisation de la source synchrotron cohérente dans le domaine des TéraHertz pour la spectroscopie à haute résolution de molécules d'intérêt astrophysique

Joanna Barros

► To cite this version:

Joanna Barros. Optimisation de la source synchrotron cohérente dans le domaine des TéraHertz pour la spectroscopie à haute résolution de molécules d'intérêt astrophysique. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112396 . tel-00829105

HAL Id: tel-00829105

<https://theses.hal.science/tel-00829105>

Submitted on 2 Jun 2013

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.



Comprendre le monde,
construire l'avenir®

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : CHIMIE DE PARIS-SUD

Laboratoire : Synchrotron SOLEIL, ligne AILES

DISCIPLINE : CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 18/12/2012

par

Joanna BARROS

Optimisation de la source synchrotron cohérente dans le
domaine des TéraHertz pour la spectroscopie à haute résolution
de molécules d'intérêt astrophysique

Directrice de thèse : Pascale ROY Directrice de recherches (SOLEIL, Gif-sur-Yvette)

Co-encadrant de thèse : Laurent MANCERON Directeur de recherches (LADIR, Paris)

Composition du jury :

Président du jury : Serge BIELAWSKI Maître de conférences (PhLAM, Lille)

Rapporteurs : Isabelle KLEINER Directrice de recherches (LISA, Créteil)

Gaël MOURET Maître de conférences (LPCA, Dunkerque)

Examineurs : Jean-Michel ORTEGA Directeur de recherches (LCP, Orsay)

Serge BIELAWSKI Maître de conférences (PhLAM, Lille)

Membres invités : Laurent MANCERON Directeur de recherches (LADIR, Paris)

Remerciements

Je souhaiterais avant tout adresser mes chaleureux remerciements au jury de cette thèse : Isabelle Kleiner et Gaël Mouret, qui ont accepté d'évaluer ce travail malgré les délais plutôt brefs, Jean-Michel Ortega pour son regard critique en tant qu'examineur, et Serge Bielawski qui a accepté gentiment de présider ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissante envers Pascale Roy et Laurent Manceron qui sont à l'origine de ce travail. Pascale, tout d'abord, m'a donné goût à la recherche sur synchrotron en m'accueillant en stage sur la ligne AILES, puis a été ambitieuse pour ma thèse et a su me pousser à l'être également. Son soutien, nos discussions et ses conseils toujours très justes m'ont été précieux. Merci à Laurent de m'avoir accompagnée pour la réalisation pratique de la thèse avec toujours beaucoup de patience, une maîtrise et une polyvalence que j'admire. Pour mes futures manips, je garderai en tête l'enthousiasme de l'un (« si ça marche, on fait tout de suite une super publi ») et le réalisme de l'autre (« si ça marche, franchement ça me surprendra ») !

Aux membres de l'équipe AILES j'adresse bien sûr un grand merci, pour le travail en commun, pour la bonne humeur quotidienne, et pour les gâteaux : Jean-Blaise Brubach, Olivier Pirali, Mylène Chapuis, Fridolin Kwabia-Tchana, Sébastien Gruet, Simona Della Bernardina, Frederico Alabarse, Laetitia Lago, ainsi que les anciens : Mathieu Rouzières, Didier Balcon, Weiwei Peng, Marie-Aline Martin, Gaëlle Creff, Fabrice Willaert, Nicolas Vita, et les nombreux stagiaires. J'ai apprécié mes discussions avec chacun d'entre vous, votre aide en de nombreuses occasions, et j'ai beaucoup appris de vos diverses expériences à tous.

Merci mille fois à Clément Evain dont les simulations de dynamique ont enrichi ce travail, qui a fait de nombreuses fois l'intermédiaire entre la ligne AILES et la division sources, et qui m'a beaucoup aidée à réfléchir sur l'aspect mathématique de la correction, avec l'aide de Serge Bielawski et de Christophe Sz waj du PhLAM.

Un grand merci à Amor Nadji, qui a écouté les desiderata de la ligne AILES et soutenu l'instauration de runs low-alpha, ainsi qu'à Marie-Emmanuelle Couprie qui a porté le projet depuis le début. Egalement merci au groupe Physique des accélérateurs : Marie-Agnès Tordeux qui m'a consacré beaucoup de temps en run comme en explications, toujours avec le sourire ; Ryutaro Nagaoka, Pascale Brunelle, Alexandre Loulergue et Laurent Nadolski, qui ont permis la mise en place du mode low-alpha. Merci également au groupe Diagnostics, plus spécifiquement à Marie Labat, et un clin d'œil à Jean-Claude Denard. Merci à tous ceux qui ont été OTP pendant nos manips, surtout à des heures tardives.

Ce travail a été effectué au synchrotron SOLEIL, dont je souhaite remercier la direction et les personnels administratifs et techniques pour m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions.

Merci également à l'école doctorale de Chimie de Paris-Sud et à mon conseiller aux thèses Pedro de Oliveira.

Enfin, je remercie mes amis de partout et d'ailleurs, et ma famille pour la force qu'elle m'a toujours donnée.

Et le plus important : je dédie ce travail à Emmanuel qui mériterait un doctorat ès-mari pour m'avoir toujours soutenue et fait sourire.

Table des matières

Liste des figures	8
Liste des tables	15
Liste des abréviations utilisées	16
Introduction générale.....	17
 I. Interférométrie sur la ligne AILES	25
I.1. Production du rayonnement synchrotron.....	26
I.1.1. Production de rayonnement synchrotron sur aimant de courbure	28
I.1.2. Mode standard de production du rayonnement synchrotron à SOLEIL	31
I.2. Le système optique de la ligne AILES	33
I.2.1. Extraction	33
I.2.2. Transport	35
I.2.3. Focalisation	37
I.3. La station spectroscopique à haute résolution	40
I.3.1. Principe de l'interféromètre	40
I.3.2. Equipements de la station spectroscopique à haute résolution	55
I.4. Caractérisation du rayonnement incohérent sur la ligne AILES	61
I.4.1. Flux	61
I.4.2. Profil spectral	62
I.4.3. Polarisation	64
I.4.4. Profil temporel	68
I.4.5. Rapport signal sur bruit	68
Références.....	72

II. Production et caractérisation du rayonnement synchrotron TéraHertz cohérent	73
II.1. Théorie de la production du CSR.....	74
II.1.1. Effet de la longueur du paquet	76
II.1.2. Instabilité microbunching	83
II.2. CSR à Soleil.....	90
II.2.1. Modification du schéma optique de l'anneau pour le mode low-alpha	90
II.2.2. Adaptation à la ligne AILES	93
II.3. Caractérisation du CSR comme source pour la spectroscopie TéraHertz.....	100
II.3.1. Profil spatial du faisceau	100
II.3.2. Flux	102
II.3.3. Profil spectral détaillé	102
II.3.4. Profil temporel	107
II.3.5. Rapport signal sur bruit	110
Références.....	113
 III. Correction des artefacts sur les spectres à haute résolution	 117
III.1. Explication mathématique.....	120
III.1.1. Définition des échelles de temps	120
III.1.2. Cas d'une source sans fluctuations	120
III.1.3. Cas d'une source fluctuante	122
III.1.4. Modélisation des opérations de correction	123
III.2. Montage expérimental pour la correction.....	127
III.2.1. Description	127
III.2.2. Choix d'une séparatrice	129
III.2.3. Adaptation des détecteurs	131

III.3. Résultats expérimentaux.....	132
III.3.1. Sur faisceau seul	132
III.3.2. Sur un spectre d'absorption	135
Références.....	139
 IV. Etude du spectre d'absorption TéraHertz du propynal	141
IV.1. Bases théoriques et état de l'art.....	142
IV.2. Expérience réalisée.....	145
IV.2.1. Synthèse chimique	146
IV.2.2. Spectre de rotation pure du propynal	150
IV.3. Discussion.....	173
Références.....	179
 Conclusion générale et perspectives	181

Liste des figures

I. Interférométrie sur la ligne AILES

Figure I-1 Schéma du synchrotron SOLEIL et de la circulation des électrons, du canon à électrons jusqu'aux lignes de lumière.	27
Figure I-2 Représentation du temps retardé.	29
Figure I-3 Distribution spatiale des photons à 10, 100 et 1000 cm^{-1} , tels que vus par un plan de 26 x 103 mm situé à 1,27 m du bord de l'aimant, soit juste avant M1.....	31
Figure I-4 Flux calculé par SRW de M1 à l'entrée des spectromètres, pour 10 cm^{-1} , 100 cm^{-1} et 1000 cm^{-1}	35
Figure I-5 Schéma optique de la ligne AILES.	36
Figure I-6 Boîte de focalisation située avant le spectromètre..	38
Figure I-7 Distribution spatiale du faisceau à 1000 cm^{-1} à la sortie de la boîte de focalisation.....	39
Figure I-8 Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.	41
Figure I-9 Représentation schématique du théorème de Nyquist.....	51
Figure I-10 Spectromètre IFS 125 HR de la ligne AILES.....	57
Figure I-11 Schéma optique d'une cellule de White..	58
Figure I-12 Profil spectral du rayonnement synchrotron incohérent, comparé au rayonnement du corps noir détecté dans les mêmes conditions.....	63
Figure I-13 Distribution spatiale simulée, au niveau du miroir M1, des composantes de polarisation parallèle et perpendiculaire du	

rayonnement synchrotron incohérent (a) à 1000 cm^{-1} (b) à 100 cm^{-1} (c) à 10 cm^{-1}	66
--	----

Figure I-14 Taux de polarisation du rayonnement synchrotron incohérent au niveau du spectromètre, comparaison avec les simulations SRW.....	68
---	----

Figure I-15 Gain en rapport signal sur bruit du rayonnement synchrotron par rapport à une source classique (global) à la résolution maximale ($0,00102\text{ cm}^{-1}$), à travers une cellule de White de 150 m.	70
---	----

Figure I-16 Dépendance au temps de mesure du rapport signal sur bruit RMS à $0,00102\text{ cm}^{-1}$, comparaison entre rayonnement synchrotron incohérent et sources internes, à 145 cm^{-1}	71
---	----

II. Production et caractérisation du rayonnement synchrotron TéraHertz cohérent

Figure II-1 Définition des coordonnées des particules dans l'anneau.	74
--	----

Figure II-2 Schéma simplifié de l'émission cohérente	76
--	----

Figure II-3 Différence entre l'orbite idéale et l'orbite chromatique....	79
--	----

Figure II-4 Élément de longueur au sein d'un aimant de courbure, représentant l'orbite idéale et l'orbite fermée chromatique.....	80
--	----

Figure II-5 Tension en un point donné de la cavité radiofréquence, où passent trois électrons dont la particule synchrone.	82
--	----

Figure II-6 Evolution temporelle du paquet d'électrons sous l'effet de champs induits créant une instabilité. Cas des électrons en rotation dans le vide entre deux plaques parallèles. L'instabilité a été déclenchée par une faible perturbation à $\tau_s=0$. Distribution de charge $f(q,p,\tau_s)$ dans l'espace des phases, et distribution longitudinale de	
---	--

charge $\rho(l, \tau_s)$. Les images ont été prises à $\tau_s=1,2$; $3,2$; $9,6$. D'après [Venturini2005].....	87
Figure II-7 (a) Evolution typique de la densité longitudinale du paquet d'électrons $\rho(l)$, et puissance émise dans les THz. D'après [Evain2012].....	88
Figure II-8 Fonctions optiques pour le mode low-alpha (rouge) et pour le mode normal (bleu). Une demi période de l'anneau est représentée. D'après [Tordeux2012]	92
Figure II-9 Ouverture dynamique calculée au point d'injection pour le réglage low-alpha, en utilisant le code TRACY III [Tordeux2012]. ...	92
Figure II-10 Mesures en alpha nominal à 10,3 mA : (a) Apparition du CSR en variant la tension RF. (b) Mise en évidence du seuil d'apparition des instabilités en variant la tension RF. Détail de l'émission cohérente.....	95
Figure II-11 (a) Détermination d'une zone de quasi-stabilité en fonction du courant et du facteur de compression des moments. (b) Spectres en $\alpha_0/10$, représentatifs des S/B obtenus dans les trois domaines.	97
Figure II-12 Largeur spectrale du CSR quasi-stable en fonction du facteur de compression des moments.	98
Figure II-13 Signal sur bruit calculé entre 7 et 21 cm^{-1} sur des spectres à 0,5 cm^{-1} de résolution, issus de l'émission d'un paquet en mode low-alpha ($\alpha_0/25$).	99
Figure II-14 Distribution spatiale du faisceau à la sortie de la boîte de focalisation, (a) en mode $\alpha_0/25$ avec 416 paquets, (b) selon la simulation SRW à 10 cm^{-1}	101
Figure II-15 Distribution spectrale du rayonnement cohérent (CSR) comparée à celle du rayonnement incohérent (ISR) enregistrée dans des conditions identiques sur la ligne.	102

Figure II-16 Distribution spectrale pour $\alpha_0/25$, en fonction du courant par paquet, sur des spectres à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ de résolution. Zone utilisable pour des mesures spectroscopiques..... 103

Figure II-17 Evolution des fréquences de fluctuation d'intensité du signal en fonction du courant par paquet. Deux seuils peuvent être observés : la première détection du CSR, puis le développement de fortes instabilités auto-entretenues dans le paquet..... 105

Figure II-18 Structure fine observée sur les spectres CSR, signature des interactions entre le rayonnement des différents paquets successifs.. 107

Figure II-19 (a) Observation d'interférogrammes secondaires sur l'interférogramme obtenu à résolution maximale en CSR. (b) Résultat d'une transformée de Fourier des interférogrammes secondaires 108

Figure II-20 Observation sur un bolomètre rapide de l'apparition et de la disparition des bouffées de CSR. La durée de vie de l'instabilité est à relier aux fréquences des artefacts observés dans le spectre..... 109

Figure II-21 Diagramme schématique des différents types de bruit observables en opération CSR sur les interférogrammes et sur les spectres après une transformée de Fourier (TF). 111

Figure II-22 Niveau de bruit sur des spectres obtenus à $0,00102 \text{ cm}^{-1}$ de résolution, en fonction du nombre de scans. Le bruit "blanc" est du bruit "étendu" non uniforme..... 111

Figure II-23 Rapport signal sur bruit local calculé sur des intervalles de 1 cm^{-1} 112

III. Correction des artefacts sur les spectres à haute résolution

Figure III-1 Schéma de principe du dispositif de correction des fluctuations.....	119
Figure III-2 Simulation du signal transmis par les deux bolomètres en fonction du temps, dans le cas où une fluctuation est présente ou sans fluctuation.....	124
Figure III-3 Effet de la correction d'une perturbation d'amplitude $A_n=0,1$, par soustraction de $i_1(\tau)$ à $i_2(\tau)$, (a) sur un interférogramme et (b) sur le spectre issu de sa transformée de Fourier. Les artefacts sur le spectre sont corrigés mais deux lobes latéraux restent visibles.	125
Figure III-4 Effet sur un spectre simulé de la correction par division de $i_2(\tau)$ par $I_1(\tau)$. Le profil initial de la source est rétabli : les artefacts et les lobes latéraux sont supprimés.....	126
Figure III-5 Boîte de focalisation modifiée pour le dispositif de correction.	128
Figure III-6 Test de similarité des réponses entre les détecteurs 1 (entrée de l'interféromètre) et 2 (sortie), en fonction du type de dispositif dans la boîte de focalisation : une séparatrice de 6 μm de Mylar (haut) ou un miroir coupant le faisceau horizontalement (bas). La séparatrice permet de reproduire la forme de la fluctuation alors que le miroir amplifie la fluctuation vue par le détecteur 1.	131
Figure III-7 Effet de la correction par soustraction sur le rapport signal sur bruit local calculé sur des intervalles de 1 cm^{-1}	133
Figure III-8 Effet de la correction par soustraction sur le niveau de bruit local (a) Correction d'artefacts. (b) Correction de bruit "étendu".....	134

Figure III-9 Effet de la correction par soustraction sur un spectre de 45 minutes de N_2O . La référence et l'échantillon ont été mesurés en utilisant le CSR comme source. (a) Correction d'un artefact localisé. (b) Cas où la correction permet de lever une ambiguïté entre signal et artefact..... 138

IV. Etude du spectre d'absorption TéraHertz du propynal

Figure IV-1 Géométrie de la molécule de propynal avec le système d'axes principal et une représentation du moment dipolaire vectoriel. D'après [Nonella1988] 143

Figure IV-2 Montage de pyrolyse éclair sous vide utilisé pour la synthèse du propynal à partir de l'ether propargylique..... 147

Figure IV-3 Spectre de masse effectué à $-15^\circ C$ sur le produit synthétisé, comparé avec les spectre de masse de l'allène et du propynal (données NIST). Un reste d'allène est détecté..... 148

Figure IV-4 Effet de la purification du produit synthétisé sur les spectres infrarouge en absorbance : comparaison entre le spectre de l'allène, deux spectres avant et après purification..... 149

Figure IV-5 Evolution du S/B du spectre brut du propynal avec le temps de mesure. Les valeurs sont à extrapoler pour obtenir le S/B du spectre final..... 151

Figure IV-6 Vue globale du spectre en absorbance de 0,225 mbar de propynal dans 8,85 m de trajet optique. Spectre à $0,00102\text{ cm}^{-1}$ de résolution observé au bout de 9h de mesure (et 9h de référence) utilisant le CSR comme source. 152

Figure IV-7 Décalage moyen des raies de CH_3Cl de notre mesure par rapport aux raies tabulées dans HITRAN [Rothman2009]. La valeur moyenne utilisée pour la calibration. 154

Figure IV-8 Evolution avec J et Ka des résidus du spectre simulé du propynal.....172

Figure IV-9 Portion du spectre simulé (bas) et du spectre observé (haut) représentant les raies ${}^{\circ}\text{R}_K(\text{J}'')$ pour $\text{J}''=38$ à 40.173

Figure IV-10 Portion du spectre observé (haut) et simulé (bas) du propynal, montrant des transitions de la branche ${}^{\circ}\text{R}_K(39)$ de l'état fondamental. Les raies marquées d'une étoile sont incluses dans l'ajustement.....175

Figure IV-11 Evolution des résidus du fit du propynal utilisant les constantes de la littérature, en fonction de J et Ka. Si les raies micro-onde sont relativement bien modélisées, les constantes de ces fits sont inadaptées pour les grandes valeurs de J.177

Liste des tables

I. Interférométrie sur la ligne AILES

Tableau I-1 Grandeurs descriptives de l'aimant de courbure source de photons pour la ligne AILES.28

Tableau I-2 Caractéristiques des bolomètres de la ligne AILES.....60

Tableau I-3 Rapports de flux entre rayonnement synchrotron incohérent et corps noir.....62

Tableau I-4 Taux de polarisation au niveau du miroir M1.....67

IV. Etude du spectre d'absorption TéraHertz du propynal

Tableau IV-1 Caractéristiques de la molécule de propynal. D'après [Nonella1988] pour les calculs et [Costain1959] pour les valeurs expérimentales..... 143

Tableau IV-2 Transitions rotationnelles de type a du propynal. 155

Tableau IV-3 Transitions rotationnelles de type b du propynal. 166

Tableau IV-4 Constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge du propynal dans l'état fondamental, comparées aux constantes de la littérature [Winnewisser1973, McKellar2008]..... 172

Tableau IV-5 Erreurs RMS obtenues avec une simulation de notre liste de raies (incluant notre travail, celui de Winnewisser et celui de Jaman *et al.*) en utilisant les constantes de la littérature. Les valeurs excédant l'erreur attendue (erreur RMS globale de 1 et RMS sur chaque groupe de raies correspondant à la précision indiquée) montrent une mauvaise adéquation de ces jeux de constantes. 176

Liste des abréviations utilisées

ABREVIATION	SIGNIFICATION
AILES	<i>Advanced infrared line exploited for spectroscopy</i> : ligne infrarouge avancée exploitée pour la spectroscopie
BPM	<i>Beam position monitor</i> : moniteur de position du faisceau
CSR	<i>Coherent synchrotron radiation</i> : rayonnement synchrotron cohérent
DFT	<i>Discrete Fourier transform</i> : transformée de Fourier discrète
FFT	<i>Fast Fourier transform</i> : transformée de Fourier rapide
FOFB	<i>Fast orbit feedback</i> : asservissement rapide d'orbite
ISR	<i>Incoherent synchrotron radiation</i> : rayonnement synchrotron incohérent
LINAC	<i>Linear accelerator</i> : accélérateur de particules linéaire
LMH	Largeur à mi-hauteur
MOPD	<i>Maximum optical path difference</i> : différence maximale de trajet optique
RF	Radio-fréquence
RMS	<i>Root mean square</i> : racine des moindres carrés
S/B	Rapport signal sur bruit
SOFB	<i>Slow orbit feedback</i> : asservissement lent d'orbite
SOLEIL	Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire du LURE (laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique)
u.a.	Unités arbitraires
UV	Ultra-violet
ZPD	<i>Zero path difference</i> : différence de marche nulle

Introduction générale

Le Téraherzt : une région du spectre électromagnétique

Le domaine des Téraherzt est la portion du spectre électromagnétique pour laquelle les fréquences s'approchent de 10^{12} Hz. Cet intervalle de fréquences n'est considéré comme une région à part entière du spectre électromagnétique que depuis les années 1970. Auparavant, le domaine des Téraherzt était vu de façon floue comme la fin du domaine infrarouge, ou le début de la région des micro-ondes. L'émergence tardive de ce concept est liée au fait que le développement de sources spécifiques à cette gamme spectrale date des années 1990 environ, avec notamment la commercialisation de lasers femtoseconde [Spence1991]. Il est aujourd'hui commun de considérer que le domaine Téraherzt s'étend entre 100 GHz et 10 THz [Coutaz2008], ce qui correspond à des longueurs d'onde de 30 μm à 3 mm. En fonction du contexte, on peut également associer cette gamme de fréquences à d'autres grandeurs physiques : 1 THz correspond ainsi à une radiation d'énergie 4,1 meV, de longueur d'onde 300 μm , ou encore, dans les notations qui seront utilisées principalement au cours de cette thèse, à un signal de période de 1 ps ou de nombre d'onde 33 cm^{-1} .

En parallèle avec le développement de technologies adaptées, l'impact scientifique s'est considérablement accru. Un bon indicateur est le nombre de publications contenant le mot Téraherzt : d'un peu plus de 1000 articles entre 1990 et 2000, ce nombre est monté à environ 7000 entre 2001 et 2006, puis à 18000 articles publiés entre 2007 et 2012. Ceci est valable aussi bien pour les développements technologiques de pointe dans la bande Téraherzt, que pour la recherche fondamentale, qui reste néanmoins faible si on la compare aux autres régions du spectre électromagnétique. Du point de vue de la recherche appliquée, le Téraherzt est exploité pour de nombreuses applications telles que l'imagerie [Chan2007] et la tomographie [Wang2004], la microscopie à champ proche [Knab2010], la biologie [Wilmink2011], les télécommunications sans fil [Federici2010][KleineOstmann2011], ou encore la détermination de la composition atmosphérique [Tonouchi2007], ou la détection de molécules en astrophysique.

Contexte astrophysique et prérequis

Ce dernier domaine d'application bénéficie du fait que les transitions de rotation pure de petites molécules, ou certaines transitions rovibrationnelles à basse fréquence de molécules plus lourdes, se font à des fréquences quantifiées dans le domaine des TéraHertz. Pour cette raison, plusieurs plateformes d'observation astrophysique possèdent des équipements de détection dans la gamme des TéraHertz ; elles permettent ainsi de sonder le milieu interstellaire, et d'y détecter des objets froids (molécules, ions ou radicaux). Citons notamment l'instrument HIFI (*Heterodyne Instrument for the Far Infrared*) à bord du satellite d'observation spatiale HERSCHEL [De Graauw2010], ou encore le télescope ALMA (*Atacama Large Millimeter Array*), actuellement en phase de test au Chili. Ces équipements ont déjà permis d'identifier plusieurs espèces dans des nuages moléculaires [Ossenkopf2010] [Cernicharo2010]. Toutefois, afin de pouvoir détecter une molécule dans le milieu interstellaire, un prérequis est la connaissance précise des fréquences des transitions rotationnelles ou vibrationnelles présentes dans la gamme spectrale d'étude. Ainsi, pour pouvoir analyser des observations faites dans les TéraHertz, il est nécessaire de posséder un spectre TéraHertz de référence fait en laboratoire.

En pratique, la détermination des "signatures" spectrales des espèces recherchées est faite en faisant passer dans une enceinte contenant un gaz (de composition, de pression et de températures connues), un faisceau TéraHertz dont l'absorption sera analysée à l'aide d'un ensemble spectrométrique adapté. La spectroscopie par transformée de Fourier est l'un des outils les plus adéquats pour ce type d'étude [Ridgway1987], car elle permet en un temps réduit de connaître la position de raies d'absorption dans une large gamme spectrale. Si la résolution est suffisante, la structure moléculaire peut éventuellement être déterminée et, idéalement, l'ensemble des positions des raies de rotation ou de rovibration de l'espèce concernée peut être prédit.

Il est donc nécessaire de posséder une source TéraHertz adaptée à la spectroscopie à haute résolution, qui soit à la fois **large bande**, suffisamment **intense** dans ce domaine spectral pour sonder des gaz

dilués, et suffisamment *stable* pour assurer une mesure à relativement haute résolution (typiquement 10^{-3} cm^{-1}).

Sources Téraherz pour la spectroscopie à haute résolution

En tant que gamme spectrale intermédiaire entre infrarouge et micro-ondes, le Téraherz a historiquement été produit par les techniques large bande de ses deux domaines voisins. Or, l'intensité de ces sources classiques devient souvent plus faible à l'approche de ce qui a été appelé "le fossé du Téraherz". En effet, les sources électroniques comme les transistors, les diodes à effet Gunn, ou autres dispositifs quantiques basés sur le transport d'électrons, sont limités en fréquence à environ 500 GHz, les dispositifs à plus haute fréquence s'avérant généralement inefficaces [Chamberlain1997] ; en ce qui concerne les sources optiques à large bande, telles que les sources à décharge de mercure ou le corps noir, leur intensité chute en $1/\lambda^4$, rendant leur exploitation ardue lorsque λ est de l'ordre du millimètre.

Actuellement, les sources Téraherz les plus utilisées pour la spectroscopie à haute résolution sont des carcinotrons équipés de multiplicateurs de fréquence (système utilisé par exemple au PhLAM à Lille [Motiyenko2010]), ou des sources optoélectroniques continues basées sur des battements entre deux lasers. Ces dispositifs peuvent être accordables sur une large gamme de fréquences [Hindle2011] et permettent un rapport signal sur bruit extrêmement élevé et une résolution de l'ordre du GHz ou plus. Cependant, la mesure simultanée d'un vaste domaine spectral reste laborieuse car elle nécessite plusieurs ajustements de la fréquence générée.

Le critère d'une source large bande est par contre rempli par la source synchrotron. Dans l'infrarouge lointain et spécifiquement entre 50 et 700 cm^{-1} , l'utilisation du rayonnement synchrotron pour la spectroscopie par transformation de Fourier a permis l'obtention de nombreux résultats et montré un avantage significatif par rapport à l'utilisation de sources thermiques. Un effort particulier sur la stabilité mécanique des anneaux de troisième génération et l'exploitation du rayonnement par bord d'aimant a mené à une amélioration de plus

d'un ordre de grandeur de la sensibilité de la technique de spectroscopie à transformée de Fourier.

Une extension de la gamme spectrale du rayonnement synchrotron vers les TéraHertz est possible grâce au mode d'émission cohérente, qui permet également un fort gain en flux par rapport au mode d'émission synchrotron classique [Williams2006]. Si des mesures spectroscopiques à basse résolution, utilisant ce mode d'émission comme source, ont été effectuées sur divers anneaux de stockage [Ortolani2006, Schade2004, Singley2004], le rayonnement synchrotron cohérent (ou CSR) est réputé trop instable pour des mesures spectroscopiques à haute résolution [McKellar2010].

Nous nous sommes donc trouvés à la fois face à la constatation qu'il manquait une source large bande adaptée aux études spectroscopiques sur des molécules d'intérêt astrophysique, et en présence d'une source non réellement caractérisée pour la haute résolution, sur laquelle l'équipe des physiciens machine du synchrotron SOLEIL était en mesure d'assurer une stabilité importante. Nous avons donc souhaité étudier les possibilités offertes par la source CSR pour la spectroscopie à haute résolution, et tester un dispositif de double détection qui, sur des tests préliminaires effectués avec une source visible, nous est apparu comme un moyen efficace de compenser les instabilités de la source. Cette thèse est le résultat du travail de caractérisation et d'optimisation du CSR effectué sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, qui nous a permis de prouver la faisabilité de mesures à haute résolution dans des conditions qui seront présentées ici.

Présentation du travail

Cette thèse est constituée de quatre parties.

Dans un premier chapitre, la production, le transport et l'utilisation du rayonnement synchrotron incohérent (ISR) sur la ligne AILES sont détaillés, et des éléments théoriques sur la spectroscopie à transformée de Fourier sont donnés. Le dispositif expérimental est introduit, ainsi que les caractéristiques de l'ISR comme source de spectroscopie à haute résolution.

Le deuxième chapitre introduit des éléments de physique des accélérateurs afin d'expliquer la production du CSR en mode dit "low-alpha", avec des paquets d'électrons courts. Nous avons étudié les instabilités liées à ce mode d'émission, et déterminé des conditions de production du CSR permettant une mesure spectroscopique. La source ainsi obtenue est ensuite, à son tour, caractérisée comme source de spectroscopie à haute résolution, essentiellement par comparaison avec l'ISR. L'effet sur les spectres d'instabilités résiduelles est quantifié.

Le troisième chapitre présente l'optimisation de la source CSR grâce à une méthode de correction des instabilités, basée sur un schéma de double détection. Le principe de la méthode est exposé, ainsi que le dispositif expérimental. Un test de faisabilité de mesures à haute résolution est présenté sur l'exemple de la molécule de N_2O , dont des transitions de rotation pure bien connues sont dans le domaine des TéraHertz.

Enfin, le chapitre quatre démontre sur l'exemple du propynal (C_3H_2O) l'intérêt de la source CSR pour l'étude d'un spectre de rotation d'une molécule d'intérêt astrophysique légèrement réactive. Le propynal, synthétisé au laboratoire, est une molécule détectée dans le milieu interstellaire, dont le spectre de rotation pure dans l'état fondamental se trouve dans le domaine des TéraHertz. La mesure de son spectre est présentée, ainsi que l'attribution des raies observées. Des constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge en sont déduites. Ce travail, effectué pour la première fois en utilisant une source CSR, nous permet de conclure sur les améliorations nécessaires et les avantages du CSR pour cette application de haute exigence en termes de stabilité.

Références

- [**Cernicharo2010**] J. Cernicharo *et al.*, *Astron. Astrophys.* **518**, L115 (2010)
- [**Chamberlain1997**] J. M. Chamberlain et R. E. Miles, New directions in terahertz technology. Springer (1997)
- [**Chan2007**] W. L. Chan, J. Delbel et D. M. Mittleman, *Rep. Prog. Phys.* **70**, 1325 (2007)
- [**Coutaz2008**] J. L. Coutaz *et al.*, Optoélectronique térahertz, EDP Science (2008)
- [**De Graauw2010**] T. De Graauw *et al.*, *Astron. Astrophys.* **518**, L6 (2010)
- [**Federici2010**] J. Federici et L. Moeller, *J. Appl. Phys.* **107**, 111101 (2010)
- [**Hindle2011**] F. Hindle, G. Mouret, S. Eliet, M. Guinet, A. Cuisset, R. Bocquet, T. Yasui et D. Rovera, *Appl. Phys. B* **104**, 763 (2011)
- [**KleineOstmann2011**] T. Kleine-Ostmann et T. Nagatsuma, *J. Infrared Milli. Terahz. Waves* **32**, 143 (2011)
- [**Knab2010**] J. R. Knab, A. J. L. Adam, R. Chakkittakandy et P. C. M. Planken, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 031115 (2010)
- [**McKellar2010**] A. R. W. McKellar, *J. Mol. Spectrosc.* **262**, 1 (2010)
- [**Motiyenko2010**] R.A. Motiyenko, L. Margulès, E.A. Alekseev, J.-C. Guillemin et J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **264**, 94 (2010)
- [**Ossenkopf2010**] V. Ossenkopf *et al.*, *Astron. Astrophys.* **518**, L111 (2010)
- [**Ortolani2006**] M. Ortolani, S. Lupi, L. Baldassarre, U. Schade, P. Calvani, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi et H. Kwarada, *Phys. Rev. Lett* **97**, 097002 (2006)
- [**Ridgway1987**] S. T. Ridgway, Proceedings of the 27th Liege International Astrophysical Colloquium, Liege, 91 (1987)
- [**Schade2004**] U. Schade, K. Holldack, P. Kuske, G. Wüstefeld et H.-W. Hübers, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1422 (2004)
- [**Singley2004**] E. J. Singley *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 092512 (2004)
- [**Spence1991**] D. E. Spence, P. N. Kean et W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, 42 (1991)
- [**Tonouchi2007**] M. Tonouchi, *Nature Photon.* **1**, 97 (2007)

- [Wang2004] S. Wang et X.-C. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, R1 (2004)
- [Williams2006] G. P. Williams, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 301 (2006)
- [Wilmink2011] G. J. Wilmink et J. E. Grundt, *J. Infrared Milli. Terahz. Waves* **32**, 1074 (2011)

I. Interférométrie sur la ligne AILES

Sommaire

I.1. Production du rayonnement synchrotron.....	26
I.1.1. Production de rayonnement synchrotron sur aimant de courbure	28
I.1.2. Mode standard de production du rayonnement synchrotron à SOLEIL.....	31
I.2. Le système optique de la ligne AILES	33
I.2.1. Extraction	33
I.2.2. Transport	35
I.2.3. Focalisation	37
I.3. La station spectroscopique à haute résolution	40
I.3.1. Principe de l'interféromètre	40
I.3.2. Equipements de la station spectroscopique à haute résolution.....	55
I.4. Caractérisation du rayonnement incohérent sur la ligne AILES	61
I.4.1. Flux.....	61
I.4.2. Profil spectral.....	62
I.4.3. Polarisation	64
I.4.4. Profil temporel	68
I.4.5. Rapport signal sur bruit	68
Références.....	72

Avant d'entamer la présentation des résultats proprement dits, le dispositif expérimental est présenté brièvement. Cet ensemble ne sera pas décrit de façon détaillée puisque la plupart des composantes existaient en début de cette thèse et a fait l'objet de publications antérieures. Nous nous limiterons à en donner les grandes lignes, nécessaires à la compréhension du présent travail. En revanche, les caractéristiques du rayonnement synchrotron incohérent seront détaillées, afin de servir de base à une détermination des caractéristiques du rayonnement synchrotron cohérent, au cœur de cette thèse. De plus, à chaque étape, les dispositifs utilisés pour réduire le bruit de mesure sont précisés.

Après une description du principe de la production du rayonnement synchrotron, le schéma optique de la ligne AILES est ici présenté, du point source jusqu'aux interféromètres. La théorie de la spectroscopie à transformée de Fourier est introduite, ainsi que les paramètres-clés pour la spectroscopie à haute résolution. Enfin, les performances de la ligne sont étudiées dans le cas de la source synchrotron incohérente.

I.1. Production du rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est émis lorsqu'une particule chargée relativiste est déviée par un champ magnétique. La possibilité pour un électron accéléré sur une orbite circulaire d'émettre un rayonnement électromagnétique intense a été démontrée par Liénard en 1898 [Liénard1898], toutefois il fallut attendre près de 50 ans pour que cette possibilité soit envisagée d'un point de vue expérimental, par Ivanenko et Pomeranchouk [Ivanenko1944]. La mise en évidence du rayonnement émis a été faite pour la première fois sur le synchrotron de 70 MeV de General Electrics [Elder1948].

Dans le cas de SOLEIL, comme le représente la Figure I-1, les électrons sont produits au sein d'un canon à électrons, puis sont groupés en paquets et accélérés par un LINAC, ou accélérateur linéaire. Au sein du LINAC, les électrons acquièrent une énergie de 100 MeV. Ils entrent ensuite dans le booster, un anneau de 157 m de périmètre, où ils acquièrent une énergie de 2,75 GeV, avant d'être injectés dans l'anneau de stockage. Dans ce deuxième anneau de 354 m de périmètre, des éléments magnétiques courbent la trajectoire

des électrons. A chaque courbure, les électrons perdent alors de l'énergie sous forme de lumière synchrotron. Les pertes d'énergie sont compensées par deux cavités radiofréquence accélératrices.

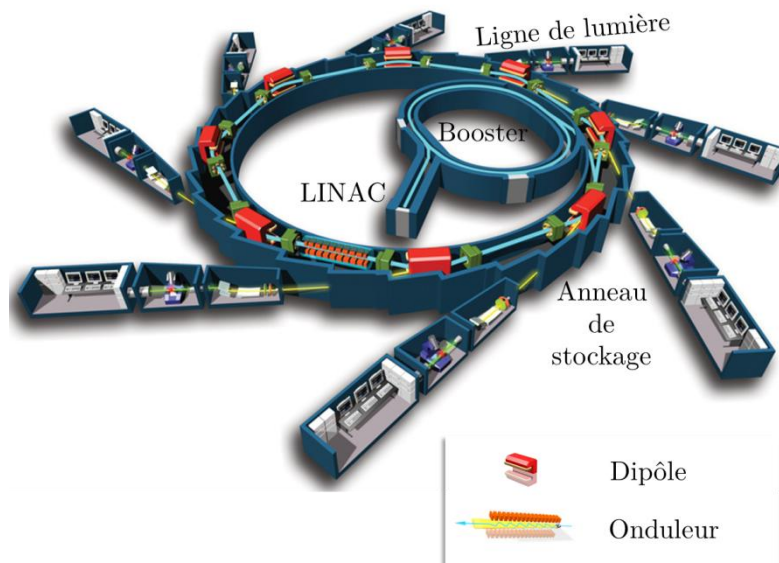


Figure I-1 Schéma du synchrotron SOLEIL et de la circulation des électrons, du canon à électrons jusqu'aux lignes de lumière.

Dans les synchrotrons dits "de 3^{ème} génération" comme le synchrotron SOLEIL, le rayonnement synchrotron est produit notamment sur des sections droites par des onduleurs, des dispositifs magnétiques qui font osciller les électrons entre des ensembles d'aimants aux polarités alternées. A chaque ondulation, les paquets d'électrons émettent un fin pinceau de lumière, notamment dans l'UV ou les rayons X. Toutefois, le mode de production du rayonnement synchrotron le plus classique se fait au sein d'un dipôle magnétique ou aimant de courbure (ces insertions servent à courber la trajectoire du faisceau). C'est le cas de la ligne AILES, que nous présentons dans cette section.

I.1.1. Production de rayonnement synchrotron sur aimant de courbure

I.1.1.1. Rayonnement d'une particule chargée dans un aimant dipolaire

La ligne AILES exploite le rayonnement infrarouge issu d'un aimant de courbure dont les caractéristiques principales sont données dans le Tableau I-1 ci-après.

<i>Donnée</i>	<i>Valeur</i>
Longueur du dipôle	1 m
Longueur magnétique effective	1,0555 m
Hauteur moyenne chambre à vide	12,5 mm
Rayon de courbure	5,36 m
Champ moyen	1,73 T
Distance bord d'entrée de l'aimant – miroir M1	1,325 m

Tableau I-1 Grandeurs descriptives de l'aimant de courbure source de photons pour la ligne AILES.

Le rayonnement exploité est une combinaison de deux types de sources : une partie issue de la déflexion des électrons par le champ magnétique de l'aimant de courbure, et l'autre partie émise lorsque les électrons sortent de l'aimant de courbure. La description de ces deux types de sources est donnée en considérant l'expression du champ électrique et du champ magnétique d'une particule chargée en mouvement.

On se place dans le cas où une charge électrique q relativiste est soumise à une accélération. La Figure I-2 représente la géométrie considérée pour le problème : le point O est une origine fixe arbitraire. L'observateur est à une position fixe x . Le rayonnement qu'il reçoit à un instant t à la position x est émis à un instant antérieur t' , par la charge à la position $r(t')$. On peut donc écrire :

$$\vec{r}(t') + \vec{R}(t') = \vec{x} \quad (\text{I.1.1})$$

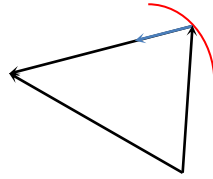


Figure I-2 Représentation du temps retardé : un observateur en P reçoit à l'instant t le rayonnement émis à l'instant antérieur t' en $R(t')$ par la charge q .

La différence entre les temps t et t' représente le temps nécessaire pour que le rayonnement parcoure la distance r qui sépare les points d'émission et de réception. On a donc :

$$t - t' = \frac{R(t')}{c} \quad (\text{I.1.2})$$

Dans la suite, la charge se déplace avec la vitesse $v(t') = \beta(t')c$ avec $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$, le facteur de Lorentz. En partant des équations de Maxwell, on peut établir les expressions de la puissance rayonnée par un électron, par unité d'angle solide et par unité de fréquence, sous sa forme la plus classique [Jackson1962] en $\text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{rad}^{-2}$:

$$\begin{aligned} P_{\text{le}} &= \frac{d^2 I}{d\omega d\Omega} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4\pi^2 c} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\vec{n} \wedge [\vec{n} - \vec{\beta} \wedge \vec{\beta}]}{(1 - \vec{n} \cdot \vec{\beta})^2} + \frac{c(\vec{n} - \vec{\beta})}{\gamma^2(1 - \vec{n} \cdot \vec{\beta})^2 R} \right\} e^{i\omega(t' + R(t')/c)} dt' \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{I.1.3})$$

Cette expression est valide quels que soient l'angle solide (Ω), la distance de l'observateur à la source (R), et la fréquence des photons émis (ω). L'accolade comporte deux termes dont l'un peut être simplifié si l'on fait l'approximation du "far field" (champ lointain). Il s'agit de considérer que l'observateur est situé suffisamment loin de la source pour que la direction d'observation ($\vec{n}$) soit vue comme constante au cours du mouvement de l'électron à travers la zone où il subit l'accélération. Dans cette approximation, $r(t') \ll x$ et $R(t') \approx x - \vec{n} \cdot \vec{r}(t')$ et le terme en $1/R$ est négligé, ce qui mène à une expression simplifiée de la puissance rayonnée, qui sert de base à la

majorité des calculs des distributions spatiale et spectrale pour différents types d'insertion magnétique (onduleur, wiggler ou aimant de courbure). Toutefois, cette approximation est inexacte dans le cas où la longueur de l'insertion est spécialement grande, ou si l'observateur est près de la source.

Dans le cas de la ligne AILES, comme indiqué dans le Tableau I-1, le premier miroir (M1, décrit dans la partie I.2.1 ci-après) est situé à 1,325 m du bord d'entrée de l'aimant de courbure. Dans ces conditions, l'expression simplifiée n'est plus valable.

Les calculs de profil de la source, de flux et de propagation du faisceau ont donc été réalisés par le logiciel SRW [Chubar1998] en prenant en compte les termes de champ proche et de champ lointain. De plus, à partir de l'expression du champ électrique, il est possible de déterminer la polarisation du faisceau en considérant le produit scalaire $\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}$; l'expression du champ électrique comportant également un terme de champ proche et un terme de champ lointain, ces deux termes auront une influence sur la polarisation.

I.1.1.2. Simulations de l'émission infrarouge au point source de la ligne AILES

La distribution des photons calculée par SRW permet de distinguer l'apport du bord d'aimant et celui du champ constant, dans le cas cette fois de paquets d'électrons. La contribution des différentes particules est donc prise en compte. Le calcul est fait dans le cas où le rayonnement émis par les différents électrons est incohérent. Le courant total dans l'anneau est renseigné, ainsi que la dispersion en énergie et l'émittance du faisceau d'électrons (voir la définition donnée en partie II.2.1).

La Figure I-3 représente la distribution de photons obtenue à 1,27 m du bord de l'aimant, soit juste avant le miroir d'extraction M1. La partie correspondant à l'effet du bord d'aimant est émise avec une symétrie presque cylindrique, tandis que le rayonnement lié au champ du dipôle est "constant" dans le plan de l'orbite. Aux plus grandes longueurs d'onde, la distribution de chacun des deux types de sources s'ouvre dans le plan vertical (perpendiculaire à l'axe des électrons).

Ainsi, pour la source dipolaire, l'angle solide émis est fonction du nombre d'onde : il est proche de 12 mrad RMS dans le moyen infrarouge (vers 1000 cm^{-1}) alors qu'il est de 28 mrad RMS pour l'infrarouge lointain (à 100 cm^{-1}) et de 45 mrad dans la gamme THz (vers 30 cm^{-1}). Pour l'émission liée au bord d'aimant, l'angle vertical RMS passe d'une valeur de 6 mrad RMS vers 1000 cm^{-1} , à approximativement 18 mrad RMS à 100 cm^{-1} . Enfin, vers 30 cm^{-1} , cet angle vaut approximativement 35 mrad RMS.

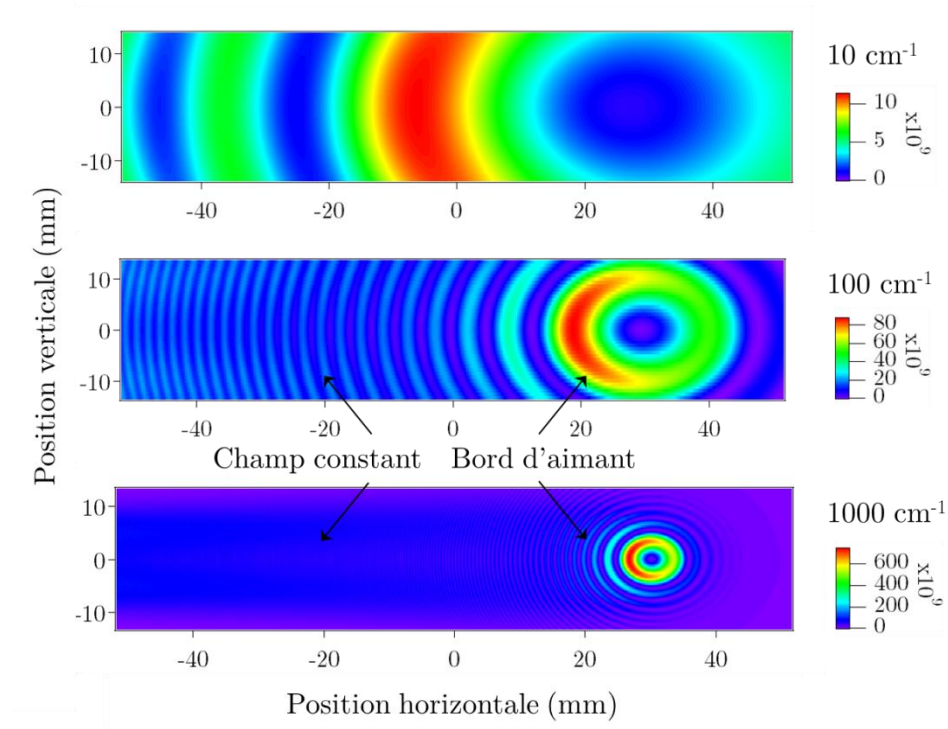


Figure I-3 Distribution spatiale des photons à 10, 100 et 1000 cm^{-1} , tels que vus par un plan de $26 \times 103\text{ mm}$ situé à 1,27 m du bord de l'aimant, soit juste avant M1.

I.1.2. Mode standard de production du rayonnement synchrotron à SOLEIL

Au cours de ce travail de thèse, de nombreux modes de fonctionnement ont été testés à SOLEIL, notamment le mode "low-alpha" qui est à l'origine du rayonnement synchrotron cohérent dont

nous parlerons dans les parties suivantes. Le mode standard de production du rayonnement synchrotron est à l'origine du rayonnement considéré pour le fonctionnement de routine de la ligne AILES. Ce mode est utilisé ici comme référence, et servira à établir une comparaison entre les performances de la ligne AILES avec CSR et sans CSR.

Le synchrotron SOLEIL a été conçu pour fonctionner à 500 mA. Au cours de cette thèse le courant dans l'anneau était de 400 mA, pour un total de 416 paquets d'électrons. A 400 mA, la durée de vie totale (tenant compte notamment des effets liés au vide) du paquet d'électrons est de 18 h. Afin d'assurer que le faisceau reste disponible plusieurs jours d'affilée pour les utilisateurs de SOLEIL, un "top-up" a été mis en place. Une décroissance maximale du courant total est fixée, et une réinjection a lieu dès que ce seuil est atteint, ce qui correspond à une injection toutes les trois minutes environ.

Un autre mode est également utilisé en routine à SOLEIL depuis 2010, il s'agit du mode hybride, où les 400 mA sont répartis entre 313 paquets, dont 312 à 1,27 mA et 1 paquet à 5 mA. Du fait de la présence d'un paquet d'électrons à plus fort courant, des instabilités peuvent être créées (voir partie II.1.2). Les deux modes ne sont pas équivalents du point de vue de la ligne AILES, et de façon générale, ce mode n'a pas été considéré pour les comparatifs entre la source synchrotron cohérente et la source incohérente.

La stabilité du faisceau en opération à SOLEIL est assurée par la construction du bâtiment et de la chambre à vide, mais également par des systèmes de stabilisation de la température et de l'orbite. Pour stabiliser l'orbite, il existe deux systèmes d'asservissement basés sur les mesures des capteurs "BPM" (Beam Position Monitors). Le faisceau d'électrons étant de très faibles dimensions (de l'ordre de 8 μm en vertical), ces systèmes font en sorte qu'il ne se déplace pas de plus de 0,8 μm . Le premier système est le feedback d'orbite lent ou Slow Orbit Feedback (SOFB). A partir d'une lecture de la position du faisceau toutes les 10 secondes, il agit sur 56 éléments magnétiques (bobines dans des sextupôles) et permet ainsi de corriger les dérives lentes de position du faisceau dues par exemple à des variations de température ou à des déformations de la machine. Le deuxième

système, nommé Fast Orbit Feedback (FOFB), utilise 48 éléments correcteurs. Les orbites sont lues et les corrections appliquées 10000 fois par seconde, ce qui permet de corriger des phénomènes perturbateurs ayant des fréquences plus élevées mais des amplitudes plus faibles, comme par exemple les vibrations du sol, la déformation de la machine lors de l'utilisation de ponts roulants, le 50 Hz du secteur, ou encore les séismes. Grâce à ces deux systèmes, des dérives de 20 à 30 μm par heure sont réduites à moins de un micron par heure [Hubert2008].

I.2. Le système optique de la ligne AILES

I.2.1. Extraction

Dans les chambres dipolaires standard de SOLEIL, l'ouverture angulaire maximum est de 33 mrad en horizontal et 8,9 mrad en vertical. Sans modification de la taille des chambres à vide, il aurait donc été difficile de construire une ligne adaptée à l'infrarouge lointain, puisqu'une grande partie du cône d'émission aux grandes longueurs d'onde n'aurait pas pu être extraite. Ramenées à 40 mm au niveau des sextupôles et à 12 mm dans le dipôle, les chambres dipolaires modifiées ont donc permis une importante augmentation de l'angle solide extrait. Il est possible grâce à cette configuration d'extraire 20 mrad en vertical et 78 mrad en horizontal.

Le système d'extraction lui-même permet de collecter le rayonnement synchrotron et de le rediriger vers l'extérieur de l'anneau. Cet ensemble de deux miroirs M1 et M2 a été conçu pour répondre à plusieurs impératifs :

- la nécessité de collecter un grand angle solide,
- le fait que la puissance rayonnée est très élevée (8 kW) près de l'axe, à cause de la partie "dure" du rayonnement, soit les rayons X et UV,
- la possibilité d'isoler les miroirs d'extraction de la chambre à vide, afin de pouvoir modifier éventuellement le système sans avoir besoin de casser l'ultravide de l'anneau,

- la possibilité d'extraire le miroir partiellement, sans l'isoler de la chambre à vide, dans le cas d'opérations prévoyant la déviation du faisceau d'électrons de son orbite habituelle, ce qui permettrait d'éviter d'endommager le miroir.

Le système choisi décrit ci-après (et visible en Figure I-5) permet de répondre à ces exigences. Le premier miroir M1, positionné à 1,325 m du bord du dipôle, est un miroir plan en aluminium recouvert d'or de dimensions 60x113 mm². Il comporte une fente horizontale de 3 mm d'épaisseur, conçue pour laisser passer la partie dure du rayonnement. Sa réflectivité est maximum pour un angle d'incidence de 45°, il redirige le rayonnement infrarouge collecté vers un miroir M2 torique, de dimensions 80X212 mm². L'orientation de M2 permet de rediriger le faisceau vers l'extérieur de l'anneau, perpendiculairement à la trajectoire des électrons. L'ensemble M1 et M2 peut être extrait comme décrit ci-dessus.

Le système choisi permet également de répondre aux impératifs liés à l'utilisation de la ligne pour la spectroscopie à haute résolution dans l'infrarouge lointain, en effet :

- le cône d'émission du rayonnement synchrotron s'ouvrant davantage aux grandes longueurs d'onde, permet de récolter un grand angle solide, ce qui correspond à augmenter l'intensité recueillie dans l'infrarouge lointain.
- les calculs de distribution spatiale des photons [Roy2006] montrent que pour une fente de 3 mm sur le miroir M1, la perte de photons dans les TéraHertz est inférieure à 10%. Or, la puissance totale sur M1 passe, grâce à la fente, de 8 kW (miroir sans fente) à 7 W (configuration adoptée), ce qui permet de ne pas surchauffer les miroirs. On évite ainsi les dérives d'alignement des optiques, ainsi que les systèmes de refroidissement par circulation d'eau ou d'air comprimé, qui auraient pu causer du bruit sur les spectres. La présence de la fente sur M1 est donc un compromis entre une bonne stabilité et une perte d'intensité acceptable.

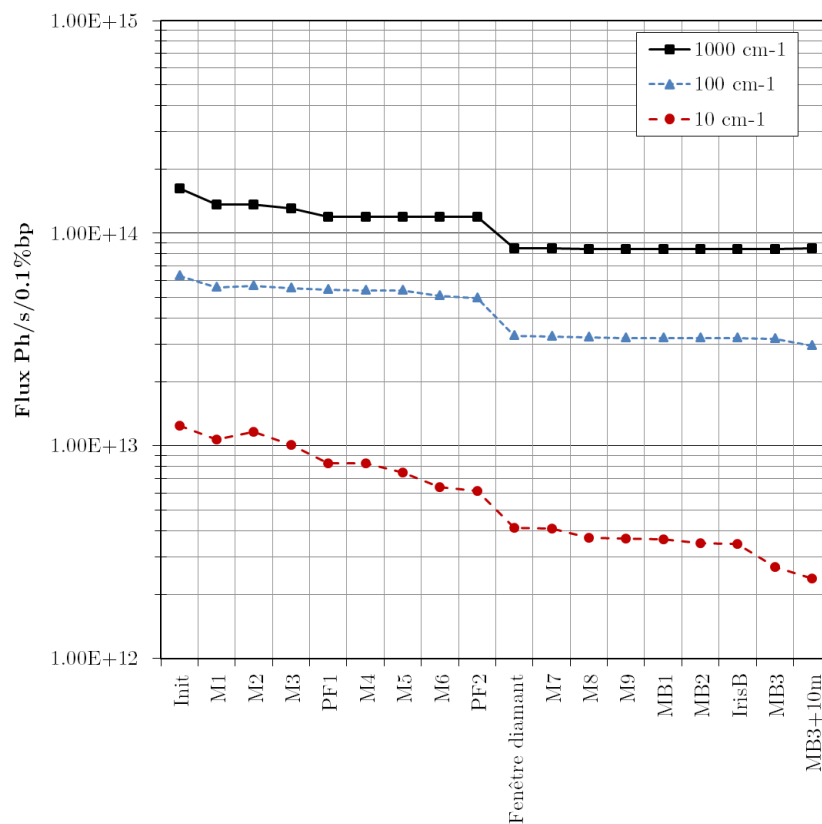


Figure I-4 Flux calculé par SRW de M1 à l'entrée des spectromètres, pour 10 cm⁻¹, 100 cm⁻¹ et 1000 cm⁻¹.

Les calculs de flux réalisés avec SRW sont représentés sur la Figure I-4, représentant également les pertes de flux liées au transport du faisceau en aval de M1 et M2.

I.2.2. Transport

Après son extraction, le faisceau infrarouge est transporté jusqu'aux deux stations spectrométriques de la ligne AILES à l'aide du dispositif optique représenté sur la Figure I-5 ci-dessous.

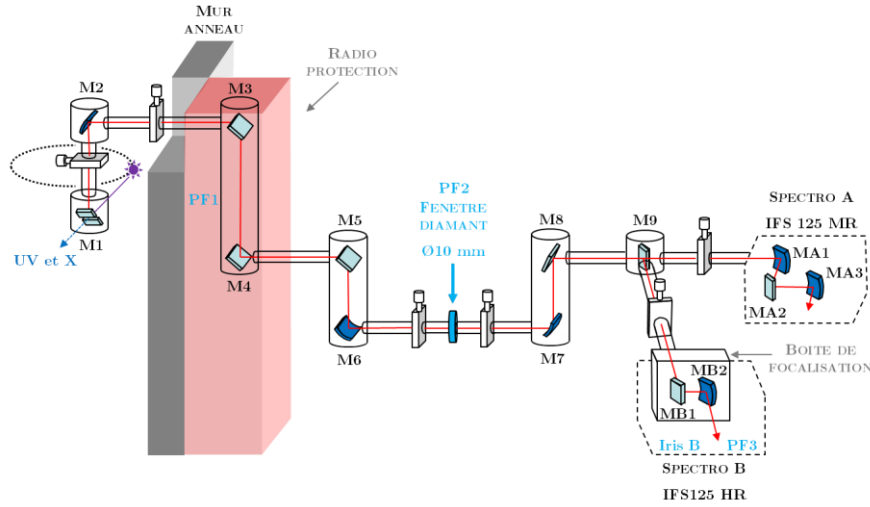


Figure I-5 Schéma optique de la ligne AILES. M1 (avec fente), M3, M4, M5, M8 et M9 sont des miroirs plans, M2, M6 et M7 sont des miroirs elliptiques.

Les différents miroirs ont été dimensionnés grâce à des simulations SRW [Chubar1998] afin de minimiser les pertes de flux entre la source et les deux stations expérimentales. Tout d'abord les miroirs plans M3 et M4 permettent de contourner une chicane de blindage de plomb et de polyéthylène, utilisée pour la radioprotection. Après un premier point de focalisation, le faisceau arrive sur M5 puis M6. Ce miroir torique permet une forte focalisation sur une fenêtre en diamant séparant le dispositif expérimental sous vide partiel (10^{-5} mbar environ) du vide de l'anneau (10^{-10} mbar). Cette fenêtre a un diamètre utile de 10 mm, et 200 μm d'épaisseur moyenne. Elle présente un biseau de 1° afin d'éviter un effet d'interférence (de type Fabry-Pérot) entre ses deux faces. Le choix du diamant comme matériau pour cette fenêtre a été imposé par sa résistance mécanique, ainsi que par sa transmission importante de l'infrarouge jusqu'au visible, ce qui permet à la fois d'éviter une importante perte de flux (voir Figure I-5) et de faciliter les alignements optiques. En amont de la fenêtre diamant, le miroir torique M7 (identique au miroir M6) compense la forte focalisation et renvoie le faisceau vers un miroir plan M8 dont la hauteur est celle des stations expérimentales. Le dernier miroir de la ligne, M9, est un miroir plan qui peut être retiré ou inséré, permettant ainsi d'envoyer le faisceau respectivement vers le spectromètre à moyenne ou à haute résolution.

Là encore le dispositif choisi a été pensé pour permettre des mesures à haute résolution. Afin d'éviter les vibrations, les supports de miroirs sont fixés au sol de SOLEIL, dont la stabilité a été évaluée à $100\text{ }\mu\text{m}/10\text{m/an}$ [Level2002]. La fenêtre diamant a été positionnée de telle sorte que 60% du flux à 10 cm^{-1} soit inclus dans ses 10 mm de diamètre.

Après le miroir M9, le faisceau est redirigé vers l'une des deux stations expérimentales de la ligne. La station "moyenne résolution", équipée d'un interféromètre de marque Bruker IFS 125, de résolution maximum $0,01\text{ cm}^{-1}$, est dédiée aux études d'échantillons en phase condensée. La station "haute résolution" est également équipée d'un interféromètre IFS 125 de Bruker, mais de résolution maximum $0,00102\text{ cm}^{-1}$. Elle est dédiée aux études en phase diluée. Les travaux présentés ici ont été effectués sur la station haute résolution, la description ci-après concerne donc uniquement cette partie de la ligne.

I.2.3. Focalisation

Le faisceau redirigé par M9 vers la station expérimentale est quasi-parallèle. Afin de l'adapter à l'optique du spectromètre IFS 125, il est nécessaire de le focaliser avant l'entrée dans l'interféromètre. Ce rôle est joué par deux miroirs situés dans un compartiment spécifique : la boîte de focalisation. La Figure I-6 représente le trajet du faisceau. Le premier miroir, MB1, est un miroir plan visant à rediriger le faisceau vers MB2. Ce deuxième miroir est un miroir torique permettant la focalisation du faisceau vers l'iris d'entrée de l'interféromètre. La boîte de focalisation, et donc les spectromètres, peuvent être isolés du reste de la ligne via une vanne en quartz.

Le flux et la distribution spatiale du faisceau ont été calculés à cet endroit par le logiciel SRW, et mesurés par la suite afin d'établir une comparaison entre simulation et expériences. Cette comparaison permet de vérifier que les caractéristiques du faisceau restent compatibles avec une utilisation pour l'interférométrie à haute résolution. Les mesures ont été effectuées en déviant le faisceau vers l'extérieur via un miroir plan inséré dans la boîte de focalisation après le miroir MB2. Ces mesures ont été effectuées à 1000 cm^{-1} , car leur mise en œuvre dans le moyen infrarouge est plus simple. Par la suite,

les caractéristiques du faisceau à 10 et 100 cm^{-1} peuvent être facilement déduites de celles à 1000 cm^{-1} .

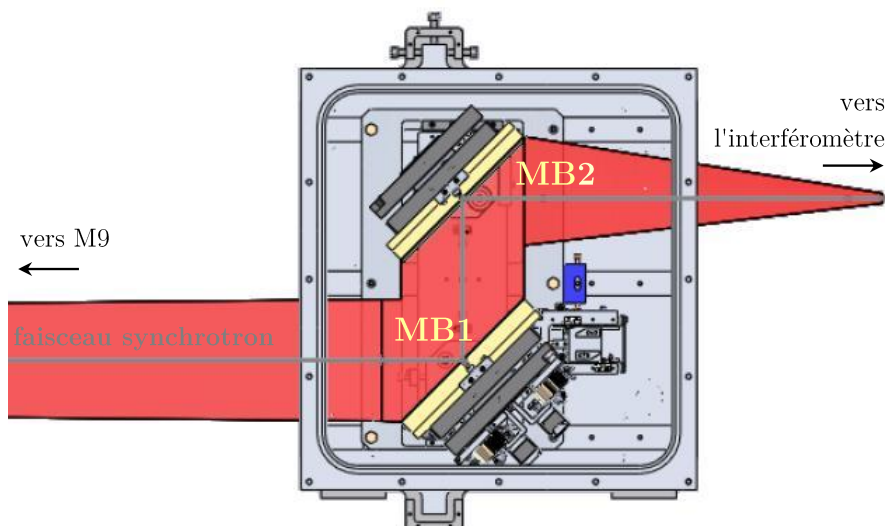


Figure I-6 Boîte de focalisation située avant le spectromètre. Le trajet du faisceau est représenté en rouge.

Une détermination absolue du flux a tout d'abord été effectuée. Un détecteur de type HgCdTe refroidi à 77 K (décrit dans la partie Détecteurs ci-dessous), combiné avec un filtre optique qui est centré sur 1000 cm^{-1} , a permis d'estimer la valeur du flux pour un courant de 500 mA à $\Phi = 4,5 \pm 0,5 \cdot 10^{13}$ photons/s/0,1% de bande passante. En tenant compte des 30% de flux perdus par réflexion sur la fenêtre diamant, on retrouve le flux prévu à 1000 cm^{-1} par les calculs SRW [Roy2006]. Cette mesure a également été utilisée pour déterminer des valeurs relatives de flux dans l'infrarouge lointain, qui seront présentées dans la partie I.4.1 lors des études de flux après passage dans l'interféromètre.

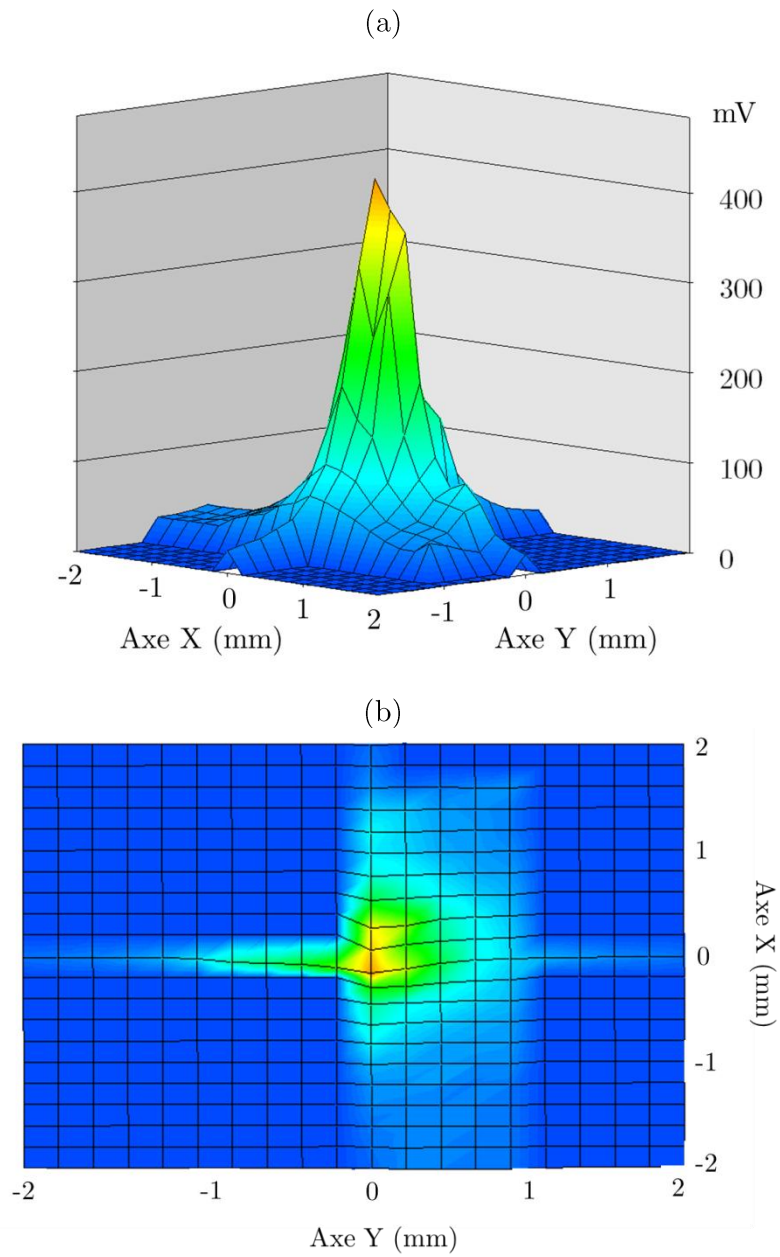


Figure I-7 Distribution spatiale du faisceau à 1000 cm^{-1} à la sortie de la boîte de focalisation.

La distribution en intensité a elle aussi été caractérisée en utilisant le même détecteur, mais avec un filtre $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Le résultat est représenté sur la Figure I-7. Au point focal, le faisceau est symétrique dans le plan horizontal mais une importante asymétrie est observée dans le plan vertical. La projection (Figure I-7 (b)) montre un pic

correspondant au bord d'aimant, et une distribution plane correspondant au champ constant. Ceci est en accord avec les simulations SRW à cette longueur d'onde. La largeur à mi-hauteur pour ce profil est de 0,75 mm environ, ce qui prouve que le faisceau peut être utilisé pour des mesures à haute résolution sans avoir besoin de rajouter un iris (voir paragraphe I.3.1.3). Aux plus grandes longueurs d'onde, le cône d'émission s'ouvre, mais cette particularité reste valable. Cela représente un avantage important par rapport aux sources classiques, par exemple pour l'utilisation de cellules multipassage à long trajet optique.

La section suivante est consacrée à la description du spectromètre utilisé pour les mesures à haute résolution sur la ligne AILES. Le principe de l'interférométrie à transformée de Fourier est d'abord décrit, puis les spécificités du système utilisé sont présentées.

I.3. La station spectroscopique à haute résolution

I.3.1. Principe de l'interféromètre

Le contenu de cette section utilise le formalisme du livre de Davis *et al.*, "Fourier Transform Spectrometry" [Davis2001].

Les spectromètres à transformée de Fourier utilisés sur la ligne AILES sont des interféromètres de Michelson [Michelson1891, Michelson1902]. Le principe est représenté sur la Figure I-8. Ce type d'interféromètre se compose d'un miroir fixe, d'un miroir mobile, et d'une lame séparatrice semi-réfléchissante placée à 45° du faisceau incident.

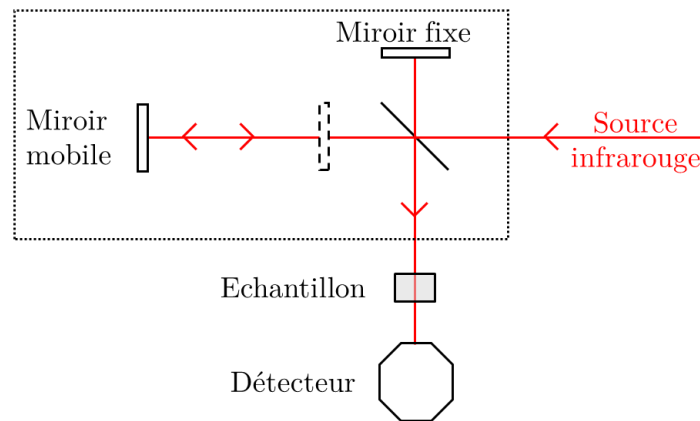


Figure I-8 Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.

La lumière émise par la source arrive sur la lame séparatrice, qui transmet la moitié de l'intensité lumineuse, tandis que l'autre moitié est réfléchi. La partie transmise est dirigée vers le miroir mobile, l'autre partie vers le miroir fixe. Après réflexion sur l'un ou l'autre des deux miroirs, les deux parties du faisceau se recombinaient sur la lame séparatrice. Ainsi, ces deux parties contiennent une réflexion et une transmission à travers la lame séparatrice. Elles sont donc identiques, sauf en ce qui concerne le trajet optique. Si le miroir mobile s'est déplacé de $x/2$ depuis la position zéro (ou ZPD, en anglais "Zero Path Difference", différence de trajet optique nulle), alors la différence de chemin optique entre les deux parties de faisceau vaut x . Si le déplacement maximal du miroir mobile vaut L , la différence maximale de trajet optique (MOPD sur la Figure I-8) vaut $2L$. Cette différence de trajet optique maximale est de 8,82 m et de 1,59 m pour les spectromètres à haute et moyenne résolution respectivement.

Le faisceau recombinaé au niveau de la séparatrice est alors redirigé vers le détecteur. Dans le cas où il n'y a pas d'échantillon, la quantité détectée est l'intensité reçue en fonction de la différence de chemin optique x . Cette mesure de $I(x)$ forme l'interférogramme. Sa forme analytique est explicitée dans la suite, pour plusieurs cas distincts.

I.3.1.1. Cas d'une source monochromatique

Le cas le plus simple est celui d'une source monochromatique, de longueur d'onde λ et de nombre d'onde σ , produisant un faisceau parfaitement collimaté et parallèle.

Lorsque la différence de chemin optique entre les deux trains d'ondes est nulle - c'est-à-dire si les deux miroirs sont à une distance identique du ZPD - ou lorsqu'elle est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, les deux parties du faisceau sont en phase et interfèrent de façon constructive.

Si le miroir mobile se déplace alors d'un quart de longueur d'onde, un retard d'une demi longueur d'onde $\lambda/2$ est introduit entre les deux parties du faisceau. Elles sont alors en opposition de phase, et interfèrent de façon destructive.

Le déplacement du miroir mobile à une vitesse constante est à l'origine d'une variation sinusoïdale du signal reçu par le détecteur, avec un maximum si la différence de chemin optique est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, et un minimum pour une différence de chemin optique égale à un nombre impair de demi longueurs d'onde. Le spectromètre utilise d'ailleurs les franges d'interférence de la lumière d'un laser hélium-néon colinéaire au faisceau pour repérer précisément la position du miroir mobile. Pour les autres valeurs de différence de chemin optique, l'intensité reçue par le détecteur $I(x)$ s'écrit :

$$I(x) = \eta \frac{1 + \cos(2\pi\sigma x)}{2} \quad (\text{I.3.1})$$

η est l'efficacité optique de l'instrument, qui s'obtient en multipliant l'efficacité de la séparatrice et l'efficacité des optiques du spectromètre. L'interférogramme comporte une partie constante $\eta/2$ et une partie modulée $\eta \cdot \cos(2\pi\sigma x)/2$. Le détecteur ne recueillant que la partie variable du signal (comme expliqué en partie I.3.2.2), dans la suite de cette section nous ne traiterons que de la partie modulée de l'interférogramme et omettrons le facteur constant.

I.3.1.2. Cas d'une source polychromatique

Si l'on considère maintenant un spectre large bande, où $B(\sigma)d\sigma$ serait l'énergie dans un élément spectral $d\sigma$ au nombre d'onde σ , l'expression de l'interférogramme à la différence de chemin optique x est plus complexe. Elle résulte de la superposition de multiples interférogrammes correspondant à chaque nombre d'onde, à savoir :

$$I(x) = \int_0^{+\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\sigma x) d\sigma \quad (\text{I.3.2})$$

Le spectre peut ainsi être récupéré par transformée de Fourier de l'interférogramme. Son profil dépendra donc des propriétés mathématiques de la transformée de Fourier. Or, mathématiquement, la transformée de Fourier contient aussi de l'information aux fréquences "négatives", bien que celles-ci n'aient pas de sens physique. La fonction $B(\sigma)$ n'étant pas définie sur tout l'intervalle $] -\infty; +\infty[$, il est donc nécessaire pour récupérer toute l'information du spectre de calculer $B_e(\sigma) = [B(\sigma) + B(-\sigma)]/2$, où $B_e(\sigma)$ est une fonction paire. On écrit alors :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_e(\sigma) \cos(2\pi\sigma x) d\sigma \quad (\text{I.3.3})$$

De plus, cette dernière équation représente le cas d'un interféromètre idéal ; de nombreux écarts à l'idéalité existent, et des termes correctifs sont à rajouter à l'expression de l'interférogramme afin de pouvoir récupérer par transformée de Fourier un profil de spectre le plus près possible de la réalité.

I.3.1.3. Ecart à l'idéalité

a) Termes de phase

Jusqu'ici l'interférogramme a été présenté comme une somme de termes en cosinus, de différentes fréquences et avec différentes amplitudes. A une différence de chemin optique nulle, soit $x=0$, l'ensemble de ces termes est maximal. Or il est ici nécessaire

d'introduire un premier correctif : en réalité, les différents termes en cosinus peuvent aussi comporter un terme de phase non nul.

Le décalage de phase entre les différentes sinusoïdes peut provenir d'effets électroniques ou optiques, comme par exemple dans le cas où la séparatrice a un indice de réfraction qui dépend fortement de la longueur d'onde. Ceci aura pour effet de changer la longueur du trajet optique pour une partie du faisceau, le ZPD peut donc ne pas être situé au même endroit pour toutes les fréquences. Une autre source classique d'erreurs de phase est le fait que l'interférogramme n'est souvent mesuré que d'un côté du ZPD, l'autre côté étant en grande partie calculé par une symétrisation de l'interférogramme. Ce procédé permet d'augmenter le trajet du miroir mobile sans augmenter le temps d'acquisition, mais ajoute un facteur de phase.

Au niveau du ZPD, les différents termes peuvent donc ne pas tous être maximaux. En introduisant la fonction impaire $B_o(\sigma)$ telle que $B(\sigma) = B_e(\sigma) + iB_o(\sigma)$, l'expression la plus simple de l'interférogramme est alors la représentation complexe suivante :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) e^{i2\pi\sigma x} d\sigma \quad (\text{I.3.4})$$

A partir de cette expression, des propriétés mathématiques de la transformée de Fourier sont applicables. Le spectre s'obtient en prenant la transformée de Fourier inverse de l'interférogramme :

$$B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{-i2\pi\sigma x} dx \quad (\text{I.3.5})$$

Toutefois, il ne suffit pas de prendre la partie réelle du spectre ainsi obtenu pour retrouver l'amplitude exacte du spectre réel. Le décalage de phase induit en effet de nombreuses erreurs, par exemple sur les positions de raies observées, ou leur profil. De même, utiliser le module du spectre complexe ne redonne pas le spectre réel, car la partie imaginaire du spectre a le même niveau de bruit que la partie réelle ; l'utilisation du module ajoute donc du bruit.

Le procédé le plus efficace pour retrouver le spectre réel est une correction basée sur l'évaluation de l'angle de phase. Pour cela, on considère une portion symétrique de l'interférogramme autour du ZPD : $[-\varepsilon L; \varepsilon L]$ avec $\varepsilon \ll 1$. La phase variant normalement de façon lente avec le nombre d'onde, une résolution faible est suffisante pour calculer le facteur de phase. En notant $T(\sigma)$ la transformée de Fourier de la portion de l'interférogramme considérée, le calcul effectué est le suivant :

$$\exp(i\varphi) = \frac{T(\sigma)}{|T(\sigma)|} \quad (1.3.6)$$

Enfin, le spectre réel peut être retrouvé à partir de :

$$B_e(\sigma) = \text{Re} \left[\exp(i\varphi) \int_{-2L}^{2L} (1 + R(x)) I(x) \exp(-i2\pi\sigma x) dx \right] \quad (1.3.7)$$

La fonction $R(x)$ est définie par :

$$\left\{ -1 \text{ pour } x < -\varepsilon L; \frac{x}{\varepsilon L} \text{ pour } -\varepsilon L < x < \varepsilon L; 1 \text{ pour } x \geq \varepsilon L \right\}.$$

b) Différence finie de chemin optique

Le second correctif est lié au fait que, pour mesurer complètement l'interférogramme du ZPD jusqu'à l'infini, il faudrait déplacer le miroir mobile de l'interféromètre sur une distance infinie. En réalité, le miroir se déplace au maximum jusqu'à une position L , donc la différence de chemin optique maximal est $2L$. L'expression tenant compte de ce correctif est obtenue en multipliant l'interférogramme par une fonction rectangulaire, définie par :

$$\Pi\left(\frac{x}{4L}\right) = \left\{ 0 \text{ si } \left|\frac{x}{4L}\right| > \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \text{ si } \left|\frac{x}{4L}\right| = \frac{1}{2}, 1 \text{ si } \left|\frac{x}{4L}\right| < \frac{1}{2} \right\}. \text{ Ainsi :}$$

$$I_{obs} = I(x) * \Pi\left(\frac{x}{4L}\right) \quad (1.3.8)$$

La transformée de Fourier d'un produit est la convolution des transformées de Fourier de chaque terme. Dans le domaine spectral, l'expression obtenue est donc :

$$B_{obs} = B_e(\sigma) * 4L \text{sinc}(4L\sigma) \quad (I.3.9)$$

Notons que la forme utilisée pour la fonction sinc sera ici toujours sa forme normalisée $\sin(\pi x)/\pi x$. La fonction $O(\sigma)=4L \text{sinc}(4L\sigma)$ est caractérisée par un maximum principal autour de $\sigma=0$, et des lobes alternativement positifs et négatifs, croisant 0 à tous les multiples de $1/(4L)$. L'intensité absolue de ces lobes décroît quand on s'éloigne de $\sigma=0$. La largeur à mi-hauteur du lobe principal est donnée par $1,207/(4L)$. Une raie de largeur à mi-hauteur infinitésimale sera donc représentée par une raie de largeur finie correspondant à $1,207/(4L)$, mais $\delta\sigma=1/(4L)$ est généralement accepté comme représentant la largeur d'un élément spectral résolu. Le pouvoir de résolution est alors défini par :

$$R = \frac{\sigma}{\delta\sigma} = 4L\sigma \quad (I.3.10)$$

Par la suite le pouvoir maximum de résolution $R_{\max}$ sera utilisé. On constate toutefois que la largeur mesurée des raies les plus fines est comprise entre la valeur idéale $1,207/(4L)$ et $\delta\sigma=1/(4L)$. La résolution de notre spectromètre, telle que définie par le constructeur (Bruker), est donnée par $1,8/(4L)$, soit $0,9/882 \text{ cm} = 0,00102 \text{ cm}^{-1}$. Cette définition de la résolution est donc plus prudente, et tient compte des effets d'apodisation effective due aux défauts d'alignement et autres imperfections optiques.

c) Taille finie de l'ouverture d'entrée

Dans le cas où un iris est utilisé à l'entrée de l'interféromètre, il faut tenir compte de l'extension finie de cette ouverture. Du fait qu'une partie du faisceau peut faire un angle avec l'axe optique, la différence de chemin optique peut prendre un certain nombre de valeurs, au lieu de n'avoir qu'une seule valeur correspondant à celle de la lumière sur l'axe. Une représentation géométrique simple permet d'établir que, pour de la lumière faisant un angle θ avec l'axe optique, la différence

de chemin optique est $x \cos(\theta)$ au lieu de x . Dans le cas d'un faisceau de lumière monochromatique, la contribution à l'interférogramme d'un anneau correspondant à l'angle solide élémentaire $d\Omega$ est donnée par :

$$dI = \cos(2\pi\sigma x \cos \theta) d\Omega \quad (\text{I.3.11})$$

L'angle solide Ω et l'angle θ sont reliés par $\Omega = \pi\theta^2$, ce qui donne dans l'approximation des petits angles $\cos \theta \approx 1 - \Omega/2\pi$. Il est alors possible d'intégrer sur toute l'ouverture d'entrée, soit jusqu'à l'angle solide maximal noté Ω_m . Le résultat de cette intégration est :

$$I(x) = \Omega_m \text{sinc} \frac{\sigma x \Omega_m}{2\pi} \cos \left\{ 2\pi\sigma x \left[1 - \frac{\Omega_m}{4\pi} \right] \right\} \quad (\text{I.3.12})$$

L'introduction de ce correctif entraîne deux effets. Le premier est l'introduction du facteur d'échelle $1 - \Omega_m/4\pi$. Ce changement d'échelle est surtout significatif aux grands nombres d'onde. Considérons le cas où l'étendue de la source serait limitée par un iris de 2 mm de diamètre ; étant donné que la focale d'entrée de l'interféromètre est de $f_e = 418$ mm (voir partie I.3.2), l'effet se traduit par un décalage de $1,43 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à 1000 cm^{-1} .

Le deuxième effet est de multiplier l'enveloppe de l'interférogramme par une fonction sinc qui varie avec le nombre d'onde et la différence de chemin optique. Physiquement, cela se traduit de la façon suivante. En sortie de l'interféromètre, par exemple au point focal correspondant à la position du détecteur, on observe des franges circulaires. Pour un nombre d'onde donné, l'intensité lumineuse est maximale au centre du point focal, et varie avec la fonction sinc quand on s'en éloigne. En pratique, on fixe la taille de l'iris de façon à avoir, au plus grand nombre d'onde qui nous intéresse, l'amplitude maximum possible à la différence de marche optique maximum. En reprenant l'argument de la fonction sinc et en posant $\sigma_{\max} 2L\Omega_m/2\pi = k$, déterminer la bonne valeur de Ω_m revient à déterminer $k \neq 0$ tel que sinc k est maximum. La solution la plus simple est $k=1/2$ et on en déduit en réutilisant l'équation (I.3.10) le diamètre optimal d pour une résolution donnée :

$$d = f_e \cdot \sqrt{\frac{8}{R}} \quad (\text{I.3.13})$$

Considérons le cas du spectromètre à haute résolution de la ligne AILES. Le pouvoir de résolution maximum à 1000 cm^{-1} est d'environ $R_{\text{max}} = 1,76 \cdot 10^6$, et la focale d'entrée vaut $f_e = 418 \text{ mm}$. L'ouverture optimale serait donc de $0,89 \text{ mm}$. Or, comme cela a été vu à la partie I.2.3, la largeur à mi-hauteur du faisceau en entrée de l'interféromètre ne dépasse pas $0,75 \text{ mm}$ à 1000 cm^{-1} . Ce calcul justifie donc que la source synchrotron est adaptée pour des mesures à la résolution maximum de l'interféromètre, et ce sans utiliser d'iris, donc sans risquer une perte de signal, une émission parasite de corps noir, ou d'ajout de bruit dans le cas de mouvements du faisceau.

d) Bilan : la fonction d'appareil

Enfin, pour tenir compte à la fois de la différence de chemin optique finie et de l'ouverture d'entrée finie, il est nécessaire de multiplier l'expression complexe de l'interférogramme établie en a) par une fonction nommée la fonction d'appareil.

$$\tilde{O} = \left[\Omega_m \text{sinc} \frac{\sigma x \Omega_m}{2\pi} \right] \cdot \Pi \left(\frac{x}{4L} \right) \quad (\text{I.3.14})$$

Cette opération revient à multiplier l'expression du spectre, après transformée de Fourier, par :

$$O(\sigma) = \left[\Omega_m \frac{2\pi}{\sigma_0 \Omega_m} \Pi \left(\frac{2\pi\sigma}{\sigma_0 \Omega_m} \right) \right] \cdot [4L \text{sinc}(4L\sigma)] \quad (\text{I.3.15})$$

La fonction d'appareil pose un problème si la largeur des lobes secondaires de la fonction sinc est trop grande par rapport à la largeur à mi-hauteur de la raie observée. On aura donc besoin d'utiliser une fonction supplémentaire permettant d'éviter cet effet : cette étape est nommée apodisation.

I.3.1.4. Apodisation

Une fonction d'apodisation décroît vers 0 de façon continue et son utilisation permet d'éviter un passage brutal du signal à 0 lorsque le miroir mobile arrive en fin de course. Il existe plusieurs fonctions d'apodisation [Norton1976], la plus courante étant la fonction triangulaire telle que :

$$D(x) = \begin{cases} 1 - \left| \frac{x}{2L} \right| & \text{pour } -2L \leq x \leq 2L \\ 0 & \text{pour } |x| > 2L \end{cases}$$

Or, quelle que soit la fonction utilisée, l'apodisation conduit à un élargissement des raies spectrales et donc à une moins bonne résolution des raies. Par conséquent, pour la spectroscopie à haute résolution, il est fréquent de ne pas utiliser de fonction d'apodisation afin de conserver la résolution maximale de l'appareil. Les spectres de la partie IV sont notamment traités sans apodisation.

En revanche, la portion d'interférogramme utilisée pour déterminer le facteur de phase, qui a été considérée précédemment en I.3.1.3, est apodisée pour éviter les effets des lobes la fonction sinc.

I.3.1.5. Transformée de Fourier discrète

En utilisant les différents correctifs de la partie précédente, il est possible de récupérer le spectre réel à partir d'un interférogramme. Toutefois, il est à noter que l'interférogramme enregistré n'est pas continu mais discret : un point est enregistré à des intervalles réguliers de déplacement du miroir mobile. Par conséquent, utiliser la transformée de Fourier classique pour calculer un spectre mène à un temps de calcul inutilement important. Pour résoudre ce problème, une technique qui consiste à utiliser une Transformée de Fourier Rapide (FFT : Fast Fourier Transform) a été développée à la fin des années 60 [Cooley1965, Forman1966]. A partir de l'expression complexe de l'interférogramme et du spectre, une Transformée de Fourier Discrète (en anglais, DFT : Discrete Fourier Transform) peut être définie. Pour un interférogramme comportant N points mesurés,

on considère que l'intégration sur un intervalle dx de la formule (I.3.5) peut se traduire par une somme de N termes. Chaque élément représente alors un nombre n de "pas" élémentaires δx . La DFT peut être écrite de la façon suivante :

$$B_e(k\delta\sigma) = \delta x \sum_{n=0}^{N-1} I(n\delta x) \exp(-2i\pi kn / N) \quad (\text{I.3.16})$$

Et la DFT inverse :

$$I(n\delta x) = \delta\sigma \sum_{k=0}^{N-1} B_e(k\delta\sigma) \exp(2i\pi kn / N) \quad (\text{I.3.17})$$

La périodisation du spectre peut avoir pour effet le repliement d'une période sur l'autre. Comme représenté en Figure I-9, le spectre doit être limité à un nombre d'onde maximal σ_{max} dépendant du pas d'échantillonnage δx . Une limite haute en nombre d'onde est donc définie, qui doit vérifier (théorème de Nyquist) :

$$\sigma_{max} < \sigma_f = \frac{1}{2\delta x} \quad (\text{I.3.18})$$

Le nombre d'onde σ_f est la limite de repliement (f pour "folding") ou limite de Nyquist. Au-delà de cette limite, on ne peut pas récupérer d'information valable par DFT. De plus, si la source émet à des nombres d'onde plus élevés que σ_f mais que l'on ne souhaite mesurer que jusqu'à un nombre d'onde σ_{max} bien définir cette limite (notamment en utilisant un filtre optique coupant les hautes fréquences) permet de ne pas voir de "faux" signal lié à un mauvais échantillonnage.

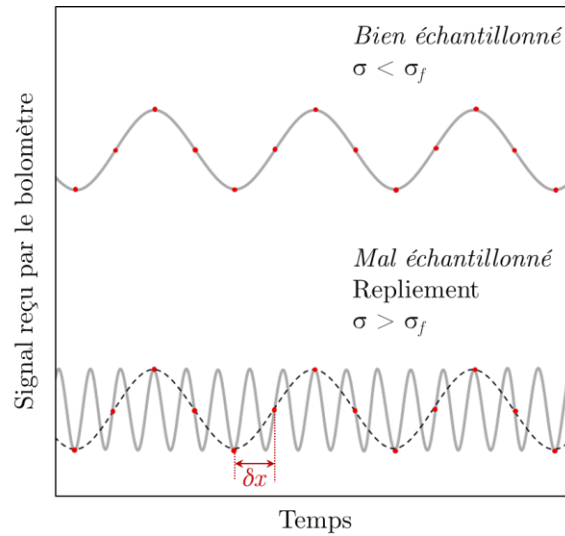


Figure I-9 Représentation schématique du théorème de Nyquist. Les points rouges sont les points mesurés. Pour un pas donné δx , une fréquence supérieure à la limite de Nyquist (bas) donne lieu à un phénomène de repliement.

1.3.1.6. Rapport signal sur bruit et avantages de la transformée de Fourier

Il existe différents types de bruit qui influent sur la qualité du spectre enregistré par l'instrument. Il convient de préciser dans quel domaine le bruit est considéré. Physiquement le bruit est enregistré sur l'interférogramme ; or pour l'expérimentateur, la grandeur d'intérêt est le rapport signal sur bruit (S/B) du spectre. Le calcul permettant de passer d'un domaine à l'autre est précisé dans la suite.

a) Du S/B de l'interférogramme au S/B du spectre

L'expression la plus simple du rapport signal sur bruit pour l'interférogramme est la suivante :

$$(S / B)_x = \frac{I(0)}{\epsilon_x} \quad (I.3.19)$$

Ici, $I(0)$ représente le signal au ZPD et ϵ_x la racine de la variance du bruit. Le bruit total du spectre peut être relié au bruit dans l'interférogramme ϵ_x par le théorème de Parseval pour la DFT. Cependant, la moitié de la puissance du bruit est dans la partie

imaginaire, et seule la partie réelle notée ε_σ est à considérer. La relation reliant ε_x et ε_σ comporte donc un facteur $\sqrt{2}$ afin de tenir compte de la partie réelle uniquement. Ainsi :

$$\sqrt{2}\varepsilon_\sigma = \varepsilon_x \sqrt{\frac{2L}{2\sigma_{\max}}} \quad (I.3.20)$$

Ensuite, il faut chercher à relier le signal de l'interférogramme au signal du spectre. On fait appel à la transformée de Fourier discrète qui permet d'écrire pour $x=0$:

$$I(0) = \delta\sigma \sum_{k=0}^{N-1} B_e(k\delta\sigma) = \delta\sigma N \bar{B}_e \quad (I.3.21)$$

En combinant les résultats précédents puis en appliquant la relation :

$$N = \frac{2L}{\delta x} = \frac{2\sigma_{\max}}{\delta\sigma} = 2L \cdot 2\sigma_{\max} = R_{\max} \quad (I.3.22)$$

On obtient :

$$(S/B)_x = \frac{I(0)}{\varepsilon_x} = \frac{\delta\sigma N \bar{B}_e}{\sqrt{2}\varepsilon_\sigma \sqrt{2\sigma_{\max}/2L}} = \sqrt{N/2} \cdot \frac{\bar{B}_e}{\varepsilon_\sigma} \quad (I.3.23)$$

On en déduit la relation "locale" entre le S/B dans l'interférogramme (la véritable mesure) et celui dans le spectre (obtenu après transformée de Fourier) :

$$(S/B)_\sigma = \frac{B(\sigma)}{\varepsilon_\sigma} = \sqrt{2/N} \cdot \frac{B(\sigma)}{\bar{B}_e} \cdot (S/B)_x \quad (I.3.24)$$

La relation dépend du nombre de points N dans l'interférogramme, donc de façon équivalente, du pouvoir de résolution R . Ainsi, si l'on souhaite augmenter la résolution sans détériorer le S/B du spectre, il faut augmenter le S/B de l'interférogramme.

Dans la suite, les différents types de bruit et leur impact sur le rapport signal sur bruit sont étudiés. La principale distinction est celle qui peut être faite entre bruit stochastique et bruit non stochastique ; en ce qui concerne la limitation de ces bruits, la technique de spectroscopie par transformée de Fourier présente des avantages par rapport notamment au spectromètre à réseau, qui seront également présentés ici.

b) Bruit stochastique et avantages de la spectroscopie par transformée de Fourier

Le premier type de bruit stochastique est le "bruit de détecteur" : ce bruit est une constante qui ne dépend pas du type de source ou de l'intensité reçue par le détecteur. Dans le cas d'un système dispersif en longueur d'onde, comme un spectromètre à réseau, le bruit de détecteur intervient à chaque mesure d'un élément spectral. L'utilisation d'un spectromètre à transformée de Fourier présente alors un avantage : on peut observer tous les éléments d'un spectre simultanément sans augmenter le bruit. On peut démontrer, grâce à la statistique de Poisson, que le S/B du spectromètre à transformée de Fourier est plus grand que le S/B du spectromètre dispersif à balayage, d'un facteur $\bar{n}$ où n représente le nombre d'éléments spectraux. Cet avantage est aussi nommé avantage de Fellgett [Fellgett1949] ou avantage multiplexe. Toutefois, cet avantage était surtout important à l'époque des premiers systèmes à transformée de Fourier : actuellement les détecteurs utilisés sont plus sensibles et le bruit de détecteur n'est pas un facteur limitant du S/B. A titre d'exemple les détecteurs utilisés sur la ligne AILES sont décrits dans la partie I.3.2 ci-dessous. De plus, la comparaison effectuée entre les valeurs de S/B des deux types de système est basée sur l'hypothèse que le signal utile est comparable dans les deux cas. Or, Jacquinet et Dufour [Jacquinet1948] ont démontré que, pour une même résolution et une même surface de faisceau, l'angle solide maximum du faisceau collimaté passant dans un interféromètre est plus important que l'angle solide d'un faisceau sur un prisme ou un réseau. Ce phénomène est lié à la symétrie circulaire de l'interféromètre à transformée de Fourier, alors que l'ouverture d'un spectromètre à réseau est une fente verticale. Une conséquence est que davantage de photons sont recueillis dans le cas d'un interféromètre. Ceci facilite notamment les

mesures à haute résolution, et est également à prendre en compte dans les comparatifs de S/B en ce qui concerne le bruit de détecteur.

Le deuxième type de bruit stochastique est dû à la statistique du comptage des photons qui atteignent le détecteur, et s'appelle le "bruit de photons". Ce type de bruit peut être relié à de nombreuses caractéristiques du système par l'équation suivante [Birk1988]:

$$(S / B)_{\sigma} = \eta_m \sqrt{\frac{A_B \eta_F \eta_0 \eta_q M}{2x_{\max}^3 \sigma_{\max}}} \frac{t}{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}} \quad (I.3.25)$$

Dans cette équation : η_m est l'efficacité de modulation de l'interféromètre, qui dépend de l'alignement optique ; A_B est la surface du faisceau parallèle à l'intérieur de l'interféromètre ; η_F est la transmission du filtre optique ; η_0 est l'efficacité optique de l'instrument, qui englobe l'efficacité de la séparatrice, l'effet de la réflectivité de tous les miroirs, et la transmission des fenêtres ; η_q est l'efficacité quantique du détecteur (voir partie I.3.2) ; M est l'excitance de la source en photons·m²/cm⁻¹ ; enfin $x_{\max}$ est la différence maximum de marche optique du miroir mobile, t est le temps d'acquisition.

Il est à retenir de cette équation que si l'on souhaite augmenter la résolution, il est nécessaire d'augmenter le temps de mesure afin que l'impact du bruit de photon sur la mesure soit compensé.

c) Bruit non stochastique : bruit de source

Le bruit de source provient des variations d'intensité de la source en fonction du temps. Ces fluctuations peuvent être périodiques ou non périodiques, et si elles ne sont pas corrigées, sont à l'origine d'un "désavantage multiplexe" par rapport à un spectromètre dispersif : en effet, si l'on observe n éléments spectraux, le bruit augmente également d'un facteur n .

Le bruit de source peut être de deux formes : additif ou multiplicatif. Dans le cas du bruit additif il apparaît à la même fréquence que les

franges dues au signal observé. Il varie pour la plupart des sources en " $1/f$ ", c'est-à-dire qu'il augmente à basse fréquence. L'une des solutions pour l'éviter est d'utiliser une modulation interne : le miroir mobile de l'interféromètre oscille autour de sa position à une fréquence plus grande que celle du bruit, typiquement à quelques centaines de hertz. On constitue ainsi un filtre passe haut permettant d'éliminer le bruit très basse fréquence. Une autre solution pour s'en affranchir est d'augmenter la vitesse du miroir mobile, ce qui a pour effet de faire apparaître le bruit sur le spectre à une fréquence ne recouvrant pas le signal utile.

Concernant le bruit multiplicatif, qui peut provenir par exemple d'une variation de l'intensité de la source, il peut également être réduit en scannant plus vite : la fréquence du bruit se retrouve en dessous du domaine considéré. Si le bruit est incohérent, en considérant plusieurs scans, la statistique permet de le diminuer.

Les principes de base de la technique de spectroscopie par transformée de Fourier ayant été introduits, la suite de ce chapitre est consacrée à leur application au spectromètre de la ligne AILES et à ses différents équipements.

I.3.2. Equipements de la station spectroscopique à haute résolution

I.3.2.1. IFS 125 HR

Le schéma du spectromètre à haute résolution de la ligne AILES est présenté sur la Figure I-10. Ce spectromètre peut fonctionner sous vide secondaire grâce à deux pompes turbomoléculaires ; ceci permet de s'affranchir des absorptions parasites dues aux molécules atmosphériques (essentiellement CO_2 et H_2O) et améliore notablement le rapport signal sur bruit.

a) Sources internes et optique d'entrée

Outre la source synchrotron, le spectromètre IFS 125 est équipé de différentes sources dites "internes" non représentées sur la Figure I-10. La première source est une lampe global composée d'un bâtonnet de carbure de silicium porté à 1000°C , qui émet, grâce aux

propriétés du corps noir, entre 70 cm^{-1} et 6500 cm^{-1} . La deuxième source est une lampe à arc de mercure qui donne un rayonnement comparable à celui du corps gris à une température de 3000 à 5000 °C dans l'infrarouge lointain. Enfin, le spectromètre est équipé d'une lampe à quartz émettant du proche infrarouge à l'UV-visible. Un iris réglable de diamètre $0,5$ à $12,5 \text{ mm}$ permet de limiter la taille du faisceau d'entrée dans le compartiment de l'interféromètre.

La focale d'entrée $f_e = 418 \text{ mm}$ est donnée par un miroir parabolique collimateur qui redirige le faisceau vers la séparatrice. Un miroir identique sert à refocaliser le faisceau recombinaison après passage dans l'interféromètre, afin de garder le même angle solide jusqu'au détecteur.

b) Interféromètre

L'interféromètre lui-même fonctionne selon le principe décrit ci-dessus (section I.3.1). Le miroir mobile et le miroir fixe sont des rétroreflecteurs ou "coins cube". Le choix de ce type de miroirs provient notamment du fait qu'il est plus difficile de garder un miroir plan exactement perpendiculaire à l'axe optique au cours d'un scan ; les rétroreflecteurs évitent donc des erreurs d'alignement, qui mèneraient à des erreurs de profil sur des raies observées. Le trajet maximal du miroir mobile est de $4,41 \text{ m}$, la résolution ultime atteinte est de $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (au sens de Bruker : $0,9/882 \text{ cm}^{-1}$). La position du miroir mobile est contrôlée par l'observation des franges d'interférence d'un laser hélium-néon à 15798 cm^{-1} colinéaire au faisceau. Son alignement se fait grâce à des petits îlots dans la lame séparatrice dont le matériau transmet le visible ; le reste de la surface de la séparatrice est faite d'un autre matériau dépendant de la gamme spectrale où l'on souhaite faire des mesures. Les matériaux des séparatrices disponibles sont les suivants : du TiO_2 sur quartz pour le visible, du Si sur CaF_2 pour le moyen ou le proche infrarouge, du Ge sur KBr pour le moyen infrarouge, et enfin du Si sur du Mylar pour le lointain infrarouge. Pour ce dernier type de séparatrice, trois épaisseurs différentes de Mylar ($6 \text{ }\mu\text{m}$, $50 \text{ }\mu\text{m}$ ou $125 \text{ }\mu\text{m}$) sont disponibles : leur transmission varie car les réflexions multiples créent des "lobes" dont la largeur dépend de l'épaisseur du matériau utilisé.

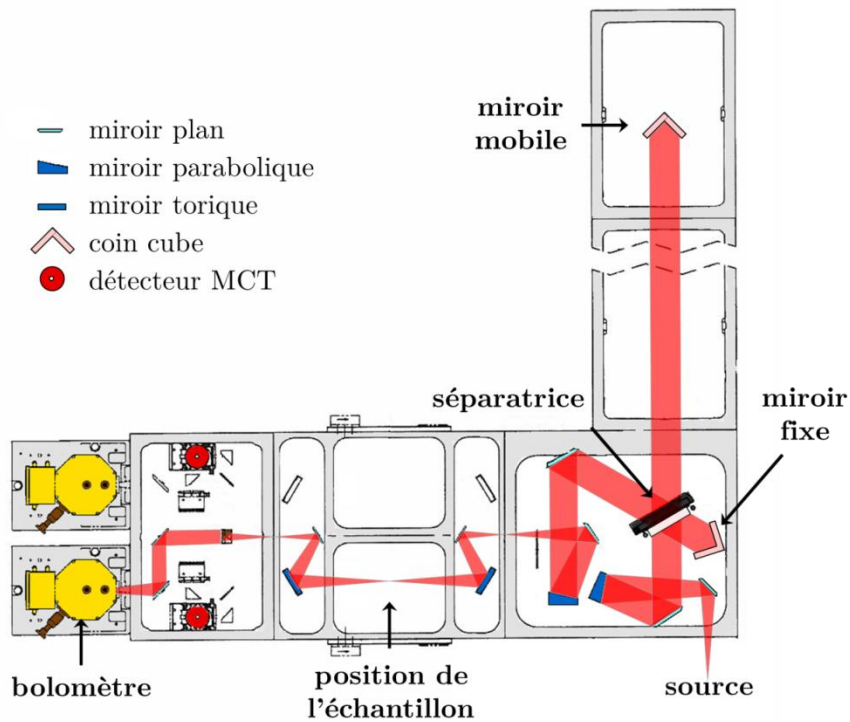


Figure I-10 Spectromètre IFS 125 HR de la ligne AILES. Le trajet du faisceau est représenté en rouge.

Enfin, après la modulation du faisceau, une roue percée permet la mise en place de filtres interférentiels ou classiques qui limitent le domaine de fréquences étudié et peuvent améliorer la réponse du détecteur dans le domaine d'intérêt. Le faisceau peut également être atténué par des grilles à cet endroit.

c) Compartiment échantillon

En sortie de l'interféromètre, le faisceau est dirigé vers le compartiment échantillon. A ce niveau, un miroir plan sélecteur permet de choisir entre deux côtés, "front" ou "back". Puis le faisceau est réfléchi sur un miroir torique permettant de positionner le point focal au milieu du compartiment.

De nombreux environnements échantillon peuvent être utilisés, en fonction du type d'échantillon étudié. Du fait de la spécialisation de cette branche de la ligne pour la phase diluée, les systèmes les plus utilisés sont des cellules multipassage du type cellule de White

[White1942], à plus ou moins long trajet optique. Le schéma de ce type de cellule est présenté en Figure I-11.

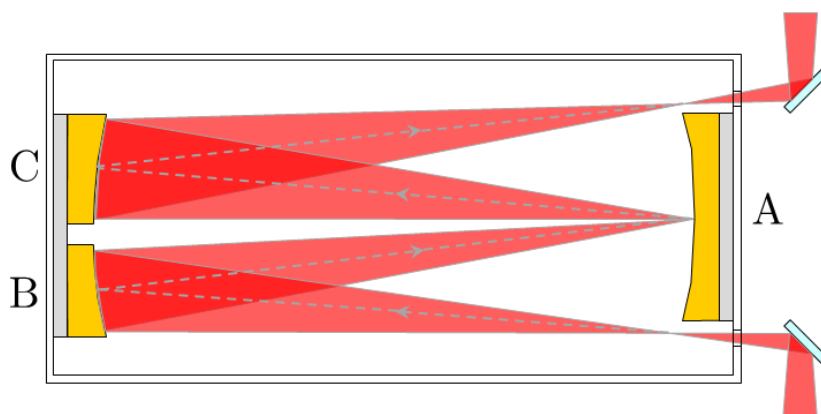


Figure I-11 Schéma optique d'une cellule de White. A, B et C sont des miroirs sphériques au rayon de courbure identique.

La ligne AILES dispose des cellules suivantes à l'optique de type White : pour l'étude des molécules stables, deux cellules à température ambiante, au trajet adaptable entre 0,85 et 8,85 m pour la première, et entre 10 et 200 m pour la deuxième ; également pour les molécules stables, une cellule chauffée adaptée pour des faibles pressions, au trajet entre 4 et 40 m ; pour les radicaux ou espèces instables, une cellule à décharge au trajet entre 4 et 28 m, et une cellule à cathode creuse au trajet entre 4 et 28 m. Enfin, une cellule avec contrôle de température sera bientôt disponible.

I.3.2.2. Détecteurs

Les détecteurs de rayonnement infrarouge sont des transducteurs : le mécanisme de détection consiste à transformer l'énergie des photons infrarouge en une autre grandeur mesurable : un courant électrique. La ligne AILES possède des détecteurs couvrant un grand nombre de gammes spectrales ; les détecteurs décrits ici sont utilisés soit dans l'infrarouge moyen soit dans l'infrarouge lointain.

a) Bolomètres

Les bolomètres sont constitués d'un élément sensible en silicium dopé au bore. Son principe de fonctionnement repose sur l'observation des variations de sa résistance électrique induites par la variation de température de l'élément sensible, suite à l'absorption de photons infrarouge.

La sensibilité de ce type de détecteur est augmentée lorsque le bruit thermique est réduit. La variance du bruit thermique est donnée par :

$$\overline{v_b^2} = 4k_B T R_b \Delta f \quad (1.3.26)$$

k_B est la constante de Boltzmann, T la température, R_b la résistance du bolomètre, et Δf la bande passante du signal électrique. Ainsi, il est important de diminuer la température d'observation pour que le détecteur soit sensible à une très petite variation de température de l'ordre de grandeur du bruit thermique. Trois enceintes sont donc placées autour de la pastille détectrice. La première est remplie d'hélium liquide à 4 K et est placée en contact avec le détecteur ; la deuxième est remplie d'azote liquide, ce qui permet un pompage thermique ; la troisième est une enceinte sous vide secondaire, ce qui permet une isolation thermique efficace par rapport à l'extérieur.

Une autre possibilité est de pomper l'hélium pour le faire arriver en-dessous de son point lambda, où il devient superfluide. Dans ces conditions, la température atteinte est de 1,6 K et la sensibilité du détecteur est encore accrue. Toutefois ce dispositif est plus lourd à mettre en place et fonctionne environ 8h, alors qu'un bolomètre refroidi à 4 K peut fonctionner durant parfois 24h à condition que le réservoir d'azote liquide soit rempli.

D'autre part, des filtres peuvent être placés devant le détecteur afin d'optimiser la détection pour une bande passante donnée. Ces filtres sont également refroidis à la température de l'hélium liquide afin d'éviter qu'ils émettent des photons parasites.

Il est à noter qu'un bolomètre ne donne aucun signal de sortie s'il est exposé à une source de photons d'intensité constante, ou variant à une fréquence trop différente de la fréquence d'échantillonnage. Cette caractéristique dépend de l'électronique du détecteur : une boucle de rétroaction compense les variations lentes de la résistance de la pastille détectrice. Les caractéristiques des bolomètres utilisés lors de cette thèse sont données dans le Tableau I-2. La fréquence haute à 100% de détection est la fréquence maximale à laquelle un signal peut varier pour être correctement échantillonné par le détecteur. Un signal à une fréquence très supérieure à cette valeur sera considéré comme constant.

<i>Température (K)</i>	<i>Nom du bolomètre</i>	<i>Fréquence haute à 100% de détection (Hz)</i>	<i>NEP ($W \cdot \overline{Hz}$)</i>
4	Lille	500	$1,40 \cdot 10^{-13}$
4	Fast1	475	$1,84 \cdot 10^{-13}$
4	Fast2	500	$1,12 \cdot 10^{-13}$
4	Slow1	100	$2,2 \cdot 10^{-13}$
4	Slow2	100	$9,65 \cdot 10^{-14}$
1,6	Pompé	20	$4,3 \cdot 10^{-15}$

Tableau I-2 Caractéristiques des bolomètres de la ligne AILES.

b) Autres détecteurs

Les autres détecteurs sont des photoconducteurs. La variation du nombre de photons incidents sur un semi-conducteur provoque une variation du nombre moyen de porteurs de charges libres dans le matériau, et donc de la conductivité électrique qui lui est directement proportionnelle. La variation de la conductivité électrique est donc directement liée à la variation du nombre de photons incidents sur le semi-conducteur.

Les détecteurs les plus courants de ce type sont faits d'un alliage de mercure, cadmium et tellure (abrégé en MCT), et sont efficaces dans l'infrarouge moyen, environ de 600 à 1200 cm^{-1} .

I.4. Caractérisation du rayonnement incohérent sur la ligne AILES

La station spectroscopique à haute résolution a été présentée, ainsi que la source synchrotron en mode incohérent, et ses caractéristiques calculées avant l'entrée dans l'interféromètre. Cette partie donne les caractéristiques mesurées sur la station spectrométrique à haute résolution, qui constituent les figures de mérite de la source synchrotron incohérente (ou ISR, pour "incoherent synchrotron radiation"). Dans des parties ultérieures, les mêmes caractéristiques seront évaluées en utilisant la source synchrotron cohérente (CSR), ce qui permettra une comparaison exacte des performances des deux types de source.

I.4.1. Flux

Le rapport des flux entre rayonnement synchrotron et sources classiques avant le passage dans l'interféromètre a été déterminé en section I.2.3. En sortie de l'interféromètre, le flux de photons reçu par les détecteurs infrarouge peut également être comparé avec les sources classiques, à condition que les mesures soient effectuées avec des iris d'entrée donnant des tailles de source comparables et adaptées à la résolution choisie. Ici le flux relatif de la source synchrotron est donc déterminé par comparaison avec le corps noir à 1100 °C. Les résultats sont donnés dans le Tableau I-3. Les rapports d'intensité des deux sources sont en bon accord avec les simulations (utilisant la théorie du corps noir pour la source interne, et les calculs SRW pour le rayonnement synchrotron).

En pratique, à 1000 cm^{-1} , le rapport de 2,6 entre le rayonnement synchrotron incohérent et les sources classique est suffisant pour offrir un avantage à utiliser le rayonnement synchrotron : en effet, cette augmentation de flux s'accompagne d'une augmentation du rapport signal sur bruit, présentée par la suite en section I.4.5.

Dans l'infrarouge lointain, l'intérêt d'utiliser le synchrotron augmente. Ce domaine spectral sera considéré par la suite, notamment pour

comparer la source synchrotron incohérente avec la source synchrotron cohérente.

ν (cm^{-1})	<i>Nombre de photons/s Corps noir, calcul</i>	<i>Nombre de photons/s SRW, calcul</i>	<i>Rapport calculé (N_{ISR})/(N_{Corps} <i>Noir</i>)</i>	<i>Rapport mesuré (N_{ISR})/(N_{Corps} <i>Noir</i>)</i>
1000	$4,12 \cdot 10^{13}$	$9 \cdot 10^{13}$	2,18	2,6
100	$7,3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{13}$	41	40
20	$1,1 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^{12}$	46	40

Tableau I-3 Rapports de flux entre rayonnement synchrotron incohérent et corps noir.

I.4.2. Profil spectral

La Figure I-12 présente le profil spectral du rayonnement synchrotron incohérent, et à titre de comparaison, les spectres enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales en utilisant le rayonnement des sources internes et un iris de 1 mm.

Le spectre du rayonnement synchrotron comporte plusieurs systèmes de franges plus ou moins réguliers. Les franges qui ne sont pas visibles sur les spectres de la source interne sont à imputer au rayonnement synchrotron lui-même ou à l'optique de la ligne, alors que les structures que l'on retrouve sur les spectres des deux sources sont liées à l'interféromètre. Ainsi, les filtres placés devant le détecteur, ou la séparatrice utilisée, présentent des absorptions ou sont à l'origine de multiréflexions dont l'effet se retrouve sur tous les spectres. Un système de franges d'interfrange $0,96 \text{ cm}^{-1}$ environ est observable sur l'encart de la Figure I-12. Ces franges sont liées aux réflexions multiples au niveau de la fenêtre de diamant de la ligne. L'interfrange exact peut être recalculé en tenant compte de l'indice de réfraction du diamant n_{diamant} et de l'épaisseur d de la fenêtre diamant de la ligne, $\Delta\sigma = 1/(2 \cdot d \cdot n_{\text{diamant}})$. On retrouve la valeur observée de $0,96 \text{ cm}^{-1}$.

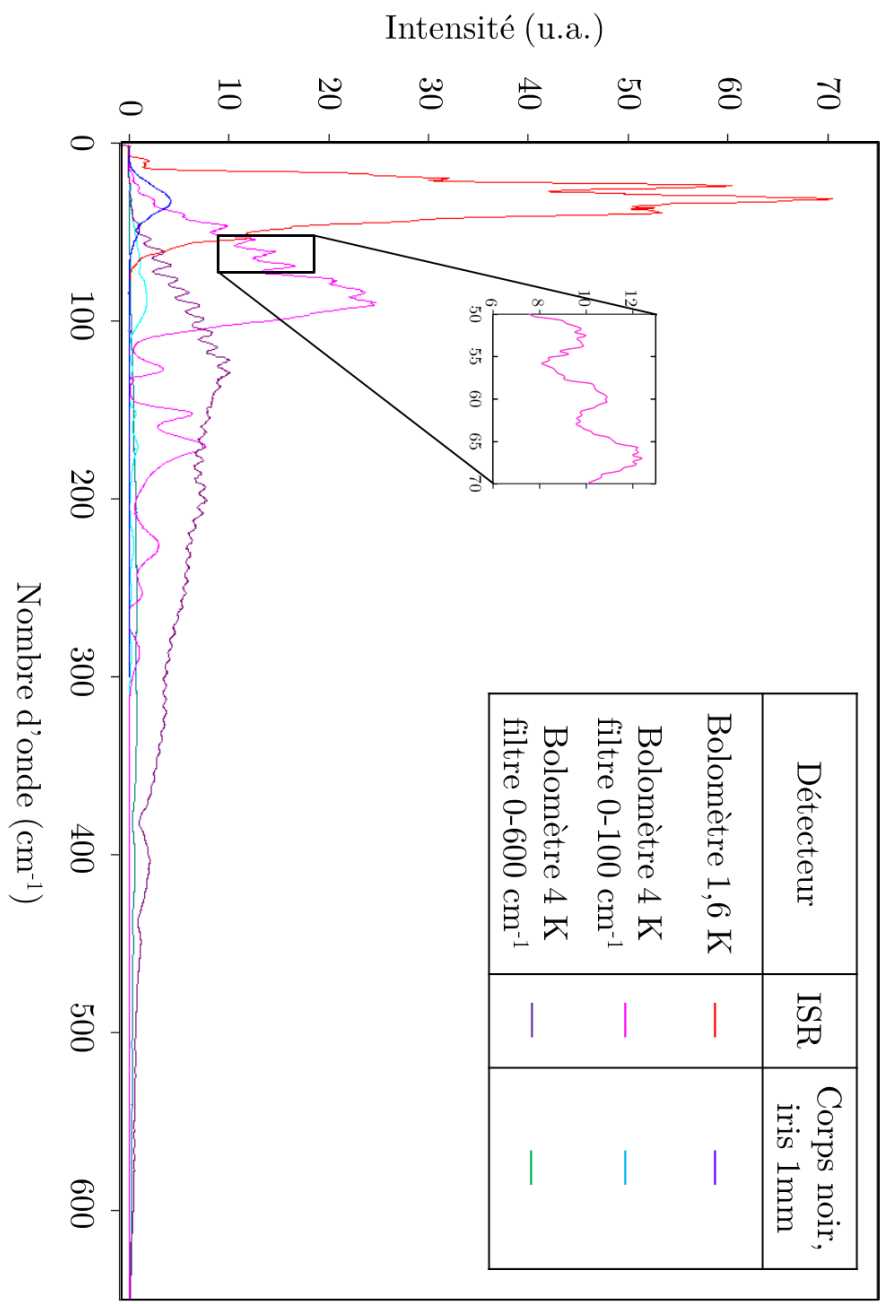


Figure I-12 Profil spectral du rayonnement synchrotron incohérent, comparé au rayonnement du corps noir détecté dans les mêmes conditions.

Enfin la Figure I-12 illustre bien le fait que, pour un bolomètre donné fonctionnant à 4 K, les filtres placés devant le détecteur influent sur l'efficacité de la détection dans une bande passante donnée, comme expliqué dans la partie I.3.2.2. Ainsi, si l'on souhaite observer la région $0-100 \text{ cm}^{-1}$, un filtre large bande est moins adapté qu'un filtre centré sur cette région spectrale.

I.4.3. Polarisation

Une autre caractéristique d'intérêt pour les mesures utilisant le rayonnement synchrotron est la polarisation de ce type de source. Le rayonnement peut être divisé en deux composantes : l'une polarisée parallèlement au plan de l'orbite, l'autre perpendiculairement à cette direction et à la direction du rayonnement. L'intensité de ces composantes dépend notamment de l'angle d'émission par rapport au plan de l'orbite.

La Figure I-13 représente les simulations SRW de l'intensité des photons polarisés horizontalement et verticalement, à trois longueurs d'onde différentes, au niveau du miroir M1. Cette simulation ne permet pas de connaître l'évolution temporelle de la polarisation, et donc le déphasage entre les composantes verticale et horizontale. Toutefois plusieurs remarques peuvent être faites à propos de ces distributions.

Tout d'abord, comme pour la Figure I-3, il est aisé de distinguer les contributions des deux sources, bord d'aimant et champ constant. A 1000 cm^{-1} et à 100 cm^{-1} , (Figure I-13 (a) et (b)), la partie gauche de la distribution (position horizontale <0) correspond à la contribution du champ constant, et la partie droite (position horizontale >0) au bord d'aimant.

La première remarque concerne l'émission du champ constant. On observe sur (a) et (b) que les photons polarisés parallèlement proviennent des deux types de source, alors que les photons polarisés perpendiculairement proviennent du bord d'aimant uniquement. Pour savoir quel impact la polarisation du champ constant aura sur la polarisation totale, il faut prendre en compte le fait que la majorité

des photons arrivant sur M1 proviennent de l'émission du bord d'aimant. En effet, le flux provenant du champ constant environ 4 fois moins important que la contribution du bord d'aimant à 100 cm^{-1} , rapport qui atteint 8 à 1000 cm^{-1} (rapport des maxima d'intensité des deux types de source). La polarisation totale suivra donc essentiellement la polarisation du bord d'aimant, et comportera ainsi une composante verticale.

La deuxième remarque concerne donc l'émission du bord d'aimant. Dans l'approximation du "far field" [Bosch1997], la polarisation de cette émission est présentée comme circulaire : les composantes verticale et horizontale ont la même amplitude et un déphasage de $\pi/2$. Contrairement aux calculs de la littérature, les deux composantes n'ont pas ici la même amplitude, comme on le voit à 100 cm^{-1} (Figure I-13 (b)). D'autre part la composante parallèle n'est pas symétrique.

Enfin, on remarque que l'angle solide d'émission et la taille du miroir jouent un rôle déterminant dans la détermination de la polarisation du rayonnement réfléchi par M1. Ainsi, à 1000 cm^{-1} , les deux composantes (parallèle et perpendiculaire) du bord d'aimant sont extraites. A 100 cm^{-1} , la fente du miroir M1 favorise la composante parallèle au détriment de la composante perpendiculaire. A 10 cm^{-1} , la distribution est entièrement dominée par le bord d'aimant, du fait de l'ouverture importante du cône d'émission ; de plus, la composante perpendiculaire n'est pas du tout récoltée par le miroir. La polarisation est donc presque totalement parallèle.

Le taux de polarisation est défini par :

$$P = \frac{N_{//} - N_{\perp}}{N_{//} + N_{\perp}} \quad (\text{I.4.1})$$

$N_{//}$ représente le flux de la composante parallèle et $N_{\perp}$ le flux de la composante perpendiculaire. Le Tableau I-4 donne les taux de polarisation au niveau du miroir M1, qui corroborent les observations précédentes.

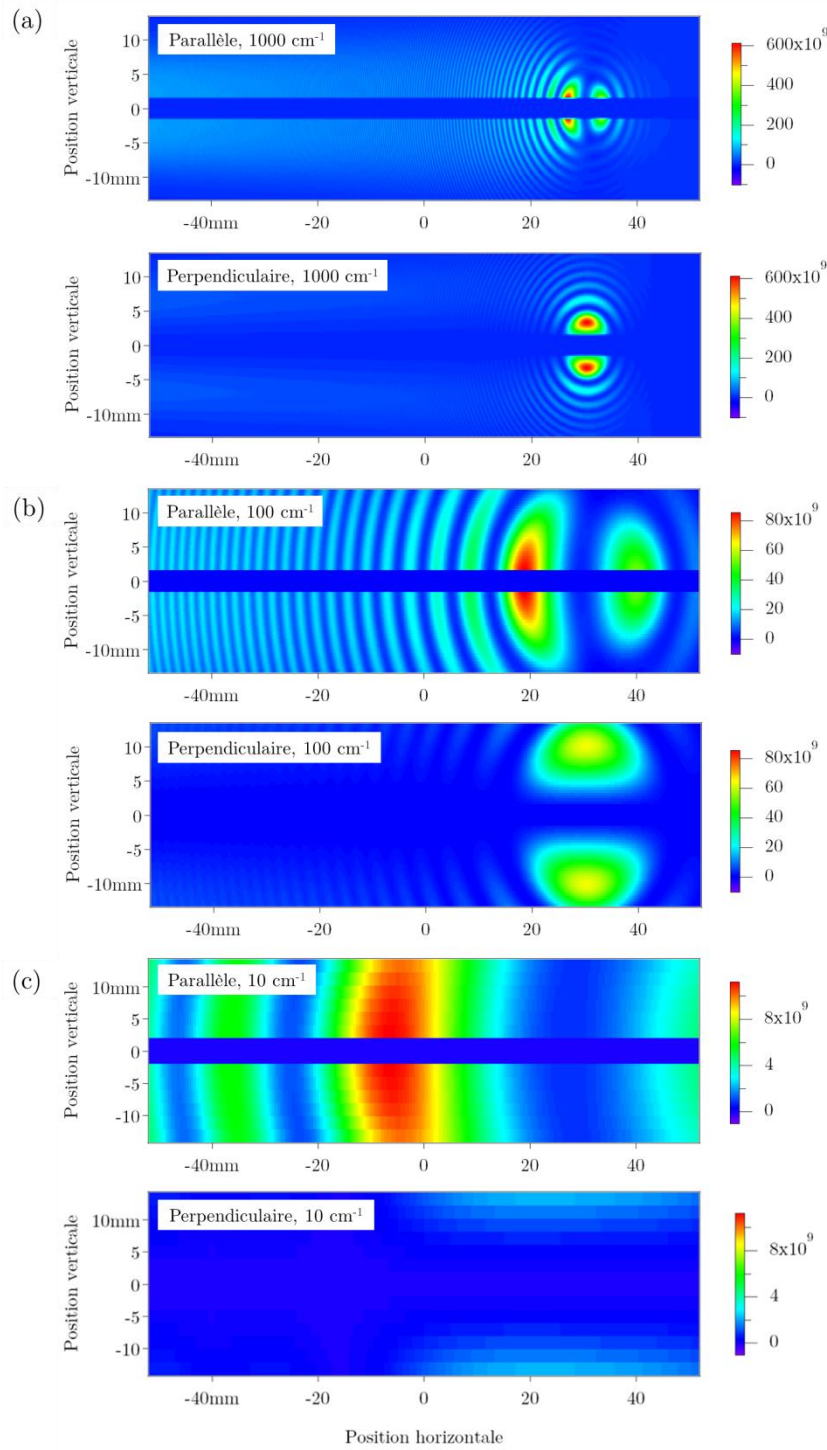


Figure I-13 Distribution spatiale simulée, au niveau du miroir M1, des composantes de polarisation parallèle et perpendiculaire du rayonnement synchrotron incohérent (a) à 1000 cm⁻¹ (b) à 100 cm⁻¹ (c) à 10 cm⁻¹.

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	<i>Taux de polarisation (%)</i>
1000	28,8
100	35,1
10	79,1

Tableau I-4 Taux de polarisation au niveau du miroir M1.

Au niveau de l'entrée du spectromètre, on retrouve par le calcul des taux de polarisation proches de ceux du miroir M1, comme présenté sur la Figure I-14. En plaçant un polariseur dans le compartiment échantillon du spectromètre, des valeurs expérimentales du taux de polarisation en sortie du spectromètre ont pu être déterminées. Afin de compenser l'effet des optiques du spectromètre et de pouvoir comparer les valeurs expérimentales avec celles du calcul à l'entrée du spectromètre, une mesure du taux de polarisation en source interne a été effectuée. La source global n'étant pas polarisée, seul l'effet du spectromètre impacte cette mesure. Le taux trouvé a donc été soustrait au taux de polarisation du rayonnement synchrotron, le résultat de cette soustraction est la courbe expérimentale de la Figure I-14.

De façon générale, le taux de polarisation décroît lorsque la longueur d'onde augmente, dans la simulation comme dans l'expérience. Enfin, le taux expérimental est plus important que le taux simulé, particulièrement aux grandes longueurs d'onde, car le rayonnement incident sur les différents miroirs de la ligne est en réalité réfléchi dans un plus grand angle solide que l'angle géométrique, à cause d'un effet de diffraction sur les bords des miroirs [Nanba1989]. Au fur et à mesure des réflexions, la composante parallèle de la polarisation est alors de plus en plus favorisée.

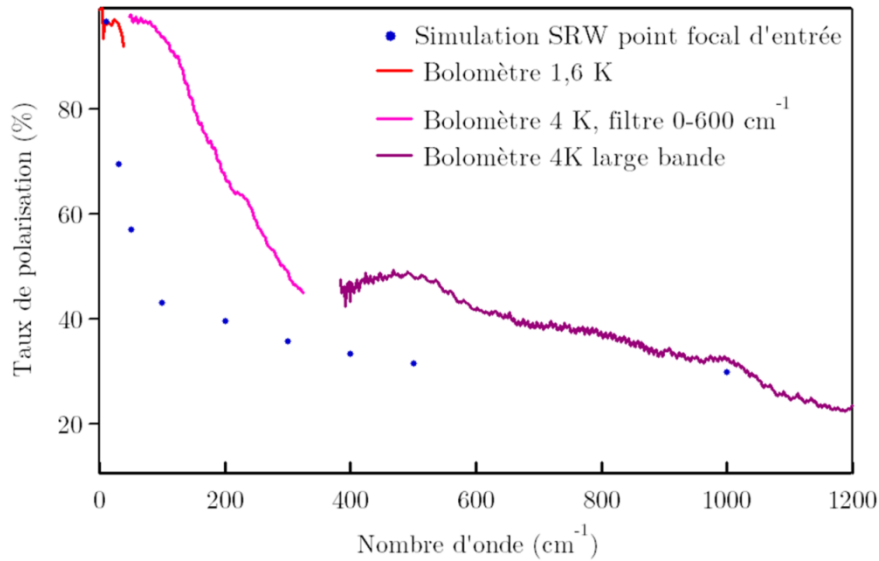


Figure I-14 Taux de polarisation du rayonnement synchrotron incohérent au niveau du spectromètre, comparaison avec les simulations SRW.

I.4.4. Profil temporel

Les bolomètres n'étant sensibles qu'à des variations de flux incident, le seul signal temporel détecté est la modulation liée à l'interféromètre. La fréquence de modulation est en effet compatible avec la fréquence d'échantillonnage des détecteurs.

Hormis la modulation de l'interféromètre, des variations d'intensité de la source peuvent également être visibles sur le signal temporel. C'est le cas de la variation de flux liée au top-up (décrit en partie I.1.2). Cette brusque variation de signal a pour effet après transformée de Fourier d'augmenter le bruit à basse fréquence sur le spectre. En pratique, à condition d'avoir une vitesse suffisante du miroir mobile, le bruit engendré est à trop basse fréquence pour recouvrir la gamme spectrale d'intérêt. Les évaluations du rapport signal sur bruit RMS effectuées ici ne tiennent donc pas compte de l'effet du top-up.

I.4.5. Rapport signal sur bruit

Dans la partie théorique sur le signal sur bruit des spectres, une relation "locale" entre le S/B du spectre et le S/B de l'interférogramme a été établie. Il existe en effet différents modes de

calcul du rapport signal sur bruit : si le bruit n'est pas uniforme sur le domaine spectral considéré, il est nécessaire d'en tenir compte en calculant un rapport S/B local.

L'évaluation du rapport S/B se fait en comparant deux spectres successifs faits dans les mêmes conditions de mesure. Ainsi le S/B est une évaluation de la répétabilité des mesures. On en obtient une valeur RMS par :

$$(S / B)_{\sigma, \text{évalué}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{I_{i, \text{spectre1}}}{I_{i, \text{spectre2}}} - 1 \right)^2}{N}}} \quad (\text{I.4.2})$$

Ce rapport évalué sur différents intervalles produit la figure de mérite du signal sur bruit de la ligne AILES, représentée en Figure I-15 dans le cas de la résolution ultime, 0,00102 cm⁻¹, par comparaison avec les sources internes.

Cette figure démontre que l'utilisation du rayonnement synchrotron permet un gain de temps important. Par exemple à 200 cm⁻¹, le gain d'un facteur 6 signifie que le rapport signal sur bruit obtenu en un jour en utilisant le rayonnement synchrotron ne peut être obtenu qu'en 36 jours de mesure en utilisant une source classique.

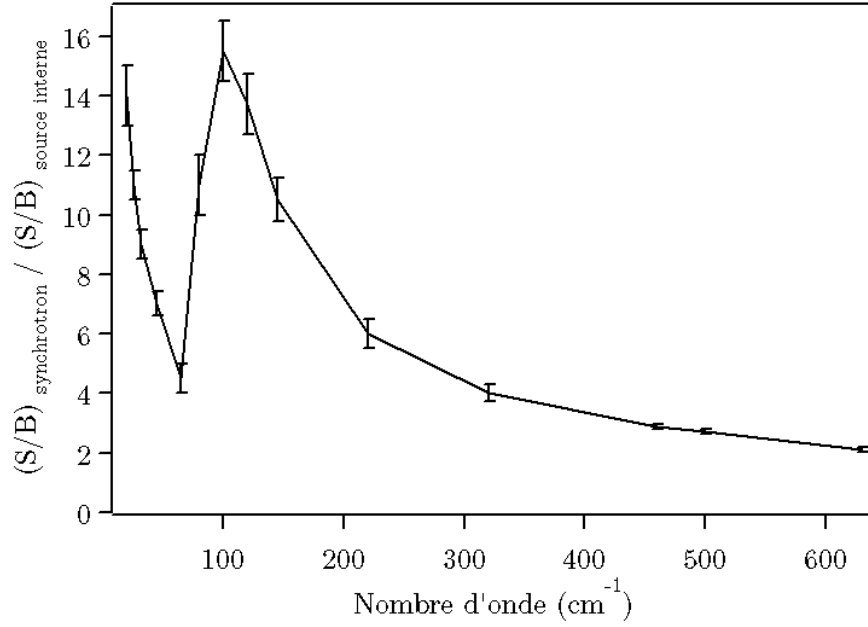


Figure I-15 Gain en rapport signal sur bruit du rayonnement synchrotron par rapport à une source classique (global) à la résolution maximale ($0,00102 \text{ cm}^{-1}$), à travers une cellule de White de 150 m.

A une résolution donnée, on peut également regarder la dépendance du rapport signal sur bruit au temps de mesure t . Sur la Figure I-16, le S/B à 145 cm^{-1} est étudié dans le cas des sources internes et de la source synchrotron. Pour le global, le S/B suit précisément une loi en $\sqrt{t}$, ce qui montre que le seul bruit à considérer est de type stochastique. A l'inverse, le S/B de la source synchrotron s'éloigne progressivement de la loi en $\sqrt{t}$ lorsque t augmente, ce qui montre l'impact du bruit de source. Cette figure démontre également l'efficacité du Fast Orbit Feedback.

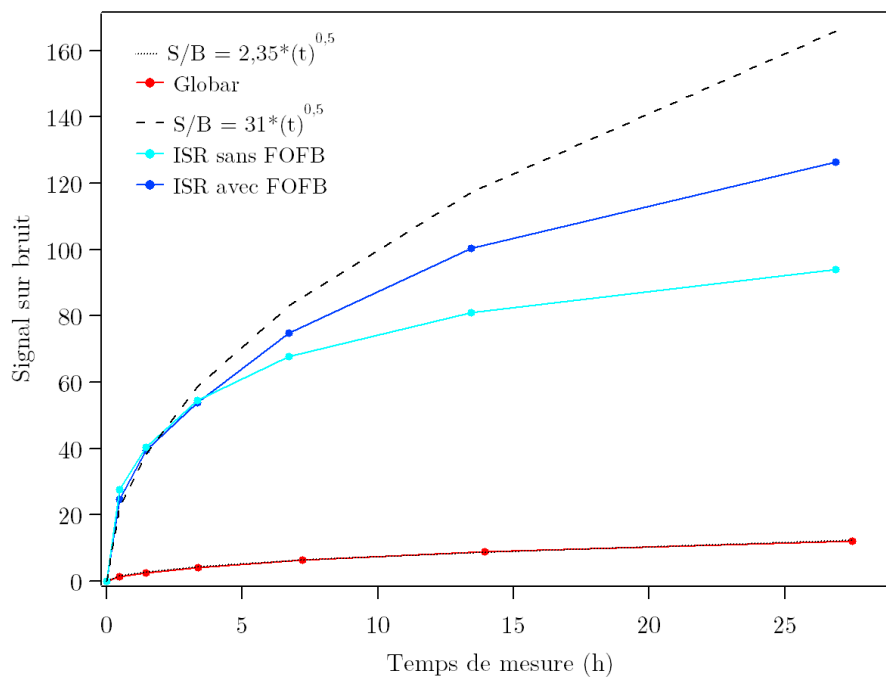


Figure I-16 Dépendance au temps de mesure du rapport signal sur bruit RMS à $0,00102 \text{ cm}^{-1}$, comparaison entre rayonnement synchrotron incohérent et sources internes, à 145 cm^{-1} .

Les caractéristiques de la source explorées ici démontrent donc la possibilité d'effectuer des mesures à haute résolution. Le même type d'étude va être effectué au chapitre suivant, cette fois sur la source synchrotron cohérente, afin d'également montrer l'adéquation de cette source à une utilisation pour des mesures exigeantes en termes de stabilité.

Références

- [Birk1988] M. Birk et J. W. Brault, *Mikrochim. Acta* 243 (1988)
- [Bosch1997] R. A. Bosch, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **386**, 525 (1997)
- [Chubar1998] O. Chubar et P. Elleaume, *Proceedings of the EPAC98 Conference* 1177 (1998)
- [Cooley1965] J.W. Cooley et J. W. Turkey, *Math. Comput.* **19**, 297 (1965)
- [Davis2001] S. P. Davis, J. W. Brault et M. C. Abrams, *Fourier Transform Spectrometry*, Academic Press (1983)
- [Elder1948] F.R. Elder, A. Gurewitsch, R. V. Langmuir et H.C. Pollock, *Phys. Rev.* **71**, 829 (1947), et **74**, 52 (1948)
- [Fellgett1949] P. B. Fellgett, *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 11, 970 (1949)
- [Forman1966] M. L. Forman, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 978 (1966)
- [Hubert2008] N. Hubert, L. Cassinari, J.-C. Denard, J.-M. Filhol, N. Leclercq, A. Nadji, L. Nadolski, D. Pédeau, *Proceedings of EPAC 2008*, Genoa, 3248 (2008)
- [Ivanenko1944] D. Ivanenko et I. Y. Pomeranchouk, *Dokl. Akad. Nauk*, **44**, 343 (1944)
- [Jackson1962] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd edition, John Wiley & Sons (1998)
- [Jacquinot1948] P. Jacquinot et C. Dufour, *J. Rech. CNRS* **6**, 92 (1948)
- [Level2002] M. P. Level, *International Workshop on Beam Orbit Stabilization*, Hyogo (2002)
- [Liénard1898] A. M. Liénard, *L'Eclairage Elect.* **16**, 5 (1898)
- [Michelson1891] A. A. Michelson, *Phil. Mag.* **5**, 31, 256 (1891)
- [Michelson1902] A. A. Michelson, *Light waves and their uses*, University of Chicago Press (1902) ; réédition Phoenix Edition (1961)
- [Nanba1989] T. Nanba, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1680 (1989)
- [Norton1976] R. H. Norton et R. Beer, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 259 (1976)
- [Roy2006] P. Roy, M. Rouzières, Z. Qi et O. Chubar, *Infr. Phys. Technol.* **49**, 139 (2006)
- [White1942] J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285 (1942)

II. Production et caractérisation du rayonnement synchrotron Térahertz cohérent

Sommaire

II.1. Théorie de la production du CSR.....	74
II.1.1. Effet de la longueur du paquet.....	76
II.1.2. Instabilité microbunching.....	83
II.2. CSR à Soleil.....	90
II.2.1. Modification du schéma optique de l'anneau pour le mode low-alpha.....	90
II.2.2. Adaptation à la ligne AILES.....	93
II.3. Caractérisation du CSR comme source pour la spectroscopie THz.....	100
II.3.1. Profil spatial du faisceau	100
II.3.2. Flux	102
II.3.3. Profil spectral détaillé	102
II.3.4. Profil temporel	107
II.3.5. Rapport signal sur bruit.....	110
Références.....	113

Ce chapitre est consacré à la production du rayonnement synchrotron cohérent (CSR). Il présente la théorie de ce type spécifique de rayonnement, et la façon dont il est produit à SOLEIL.

II.1. Théorie de la production du CSR

Dans la partie I.1, la théorie de l'émission d'un paquet d'électrons a été présentée. Tous les calculs effectués, notamment les calculs SRW, ont été faits sans considérer les effets collectifs : c'est le cas classique du rayonnement synchrotron incohérent, où chaque électron est à lui seul une source de rayonnement. Or, dès les premières modélisations du rayonnement synchrotron [Murphy2004], il a été démontré que les différents électrons d'un même paquet pouvaient se comporter comme une source cohérente [Schwinger1945] : les contributions des différents électrons sont exactement en phase (à une fraction de λ près).

Dans la suite, les coordonnées des différents électrons au sein d'un paquet sont données dans un repère (x, l, z) défini comme représenté sur la Figure II-1. Les coordonnées x et z représentent le mouvement transverse du faisceau d'électrons, alors que l est la coordonnée longitudinale au sein du paquet. D'autre part, le repère considéré est en mouvement, le long d'une courbe (C) ; on introduira ultérieurement une abscisse curviligne s le long de la trajectoire des électrons.

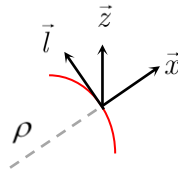


Figure II-1 Définition des coordonnées des particules dans l'anneau.

La puissance totale rayonnée par un électron P_{1e} , donnée par l'équation (I.1.3), peut être reliée à la puissance P_{Ne} émise par un paquet de N_e électrons par [Schiff1946] :

$$P_{Ne} = P_{1e} [N_e + (N_e - 1)N_e |\tilde{\rho}(\sigma)|^2] \quad (\text{II.1.1})$$

Le terme $|\rho(\sigma)|^2$, appelé aussi facteur de forme, est la norme de la transformée de Fourier de la distribution longitudinale du paquet d'électrons $\rho(l)$. On peut écrire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(l) dl = 1$$

$$\tilde{\rho}(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(l) e^{-i2\pi\sigma l} dl .$$

Dans l'équation (II.1.1), la partie linéaire en fonction de N_e correspond au rayonnement incohérent, et la partie proportionnelle à $N_e^2 |\rho(\sigma)|^2$ correspond au rayonnement cohérent. Expérimentalement, vérifier la dépendance en N_e^2 (ou en I^2 , si I représente le courant dans l'anneau) de l'intensité détectée est une façon efficace de savoir si la source est cohérente ou incohérente et cette technique a été employée dès la première mesure de rayonnement cohérent sur un accélérateur linéaire [Nakazato1989].

De plus, comme N_e est typiquement de l'ordre de 10^8 à 10^{10} électrons par paquet, aux longueurs d'onde où du rayonnement cohérent est émis, celui-ci a une puissance très supérieure à celle du rayonnement incohérent. Ce gain en intensité le rend intéressant comme source pour la spectroscopie, plus spécifiquement dans le domaine des TéraHertz où les sources large bande sont de faible intensité [Ferguson2006, Williams2007, Yarwood1984].

Dans la suite on se pose donc la question de savoir dans quel domaine spectral est émis le rayonnement cohérent. Pour connaître la distribution spectrale du CSR, il faut s'intéresser au facteur de forme, et donc à la distribution longitudinale des électrons, et aux paramètres qui l'influencent.

L'effet de la **longueur du paquet** est d'abord ici présenté, ainsi que la raison pour laquelle le CSR est produit à SOLEIL en utilisant des paquets courts. Le mode spécifique de production du CSR, appelé aussi mode "low-alpha", est ensuite introduit. Puis des éléments sur la **structure du paquet d'électrons** sont donnés ainsi que leur impact sur l'émission cohérente TéraHertz.

II.1.1. Effet de la longueur du paquet

II.1.1.1. Limitation de la bande passante due à la chambre à vide

Le rayonnement cohérent devrait théoriquement être observé à une longueur d'onde correspondant à la taille du paquet σ_b , ou à des longueurs d'onde plus grandes : les différents trains d'onde sont alors en phase et peuvent interférer de façon constructive. La Figure II-2 représente schématiquement ce type d'émission.

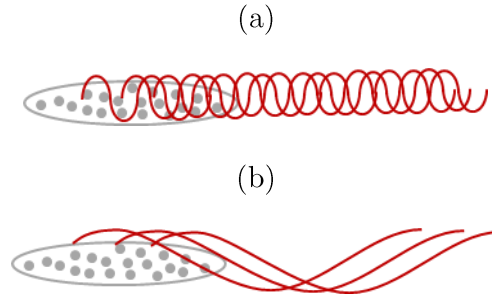


Figure II-2 Schéma d'émission de trois électrons au sein du paquet d'électrons, (a) à une longueur d'onde plus courte que la taille du paquet, (b) à une longueur d'onde plus grande que la taille du paquet.

A SOLEIL dans le mode normal de fonctionnement de l'anneau (voir I.1.2), la longueur des paquets¹ est de 4,5 mm environ. Pour une distribution gaussienne des électrons, cette longueur de paquet devrait correspondre à un rayonnement en dessous de 2 cm^{-1} . Or le rayonnement qui peut être détecté en sortie du dipôle de la ligne AILES à ces longueurs d'onde est uniquement incohérent. D'autres équipes comme par exemple sur NSLS [Williams1989] ont fait une observation analogue. L'absence de rayonnement cohérent est en fait liée à la présence de la chambre à vide dans laquelle circulent les électrons, qui est à l'origine d'un effet de coupure ou *shielding*

¹ Une précision doit être apportée concernant ce que nous appelons ici la longueur du paquet. Cette grandeur est elle-même influencée par le courant au sein du paquet. Les longueurs de paquets données ici sont donc des longueurs théoriques "à zéro courant", sauf mention contraire.

[Nodvick1954]. En effet, si les électrons circulent par exemple entre deux plaques parallèles conductrices, l'interaction entre le champ émis et les deux plaques crée un champ électrique "en miroir". Ce champ induit va venir interférer de façon destructive avec la radiation émise [Schiff1946, Chao1993].

En réalité, la géométrie de la chambre à vide ne correspond pas à des plaques parallèles, et le calcul des champs induits devient rapidement complexe et n'a à ce jour pas été réalisé. La fréquence de coupure réelle est donc approximée par la fréquence de coupure théorique dans le cas de plaques parallèles. Celle-ci dépend du rayon de courbure du dipôle ρ et de la hauteur h de la chambre, et est donnée par [Warnock1991] :

$$f_c = \frac{c}{2} \sqrt{\frac{\rho}{h^3}} \quad (\text{II.1.2})$$

Ce calcul appliqué au dipôle de la ligne AILES, dont les caractéristiques sont données dans Tableau I-1, donne une fréquence de coupure de 248 GHz soit $8,2 \text{ cm}^{-1}$, ce qui explique que le rayonnement cohérent n'est pas observé en mode normal. Cette coupure n'apparaît pas dans les accélérateurs linéaires, ce qui explique que la première observation de CSR ait été faite sur ce type d'accélérateur [Nakazato1989].

Si l'on veut pouvoir observer du rayonnement cohérent sur AILES, deux options sont donc envisageables. La première possibilité est de changer la géométrie dans le dipôle (chambre à vide agrandie, rayon de courbure du dipôle modifié). La deuxième possibilité s'avère plus simple à mettre en œuvre : il s'agit de diminuer la taille du paquet d'électrons σ_b pour que le CSR puisse être émis à des longueurs d'onde plus courtes, et donc au-dessus de la fréquence de coupure de la chambre à vide. C'est cette solution qui a été adoptée à SOLEIL et qui est présentée par la suite. Cette solution permet aussi d'aborder un domaine spectral où une source large bande est intéressante pour la spectroscopie.

II.1.1.2. Cas de paquets courts, mode low-alpha

Pour des électrons très relativistes, la longueur des paquets d'électrons dans l'anneau de stockage peut s'écrire de la façon suivante :

$$\sigma_l = \sigma_\varepsilon \sqrt{\frac{2\pi c^2}{e}} K_{RF} \alpha_1 \quad (II.1.3)$$

Là encore, plusieurs grandeurs entrent en ligne de compte et peuvent éventuellement être modifiées. Le terme σ_ε représente la distribution relative en énergie des paquets d'électrons, et est fixé par construction de l'anneau. Le terme K_{RF} , dont le détail est donné en b), représente l'influence de différentes grandeurs liées à la cavité accélératrice radiofréquence, et peut éventuellement être modifié. Des tests de variation de la tension RF ont notamment été menés sur d'autres anneaux de stockage, où du rayonnement cohérent a été détecté. Par souci de comparaison, nous avons également effectué un test qui sera présenté en II.2.2. Toutefois, l'obtention de CSR stable demande des modifications des paramètres des cavités radiofréquence, ce qui n'est pas envisagé pour une utilisation de routine à SOLEIL, ces modifications étant relativement difficiles à mettre en œuvre. Ainsi, l'option retenue pour obtenir des paquets courts est de jouer sur le terme α_1 . Ce terme est le premier ordre du facteur de compression des moments α , donnant son nom au mode utilisé pour la production du CSR, le mode dit "low-alpha". Réduire la valeur de ce paramètre est faisable en pratique et est la solution employée à SOLEIL comme dans d'autres anneaux de stockage [Abo-Bakr2002, Feikes2011, Martin2011, Muller2006] ; dans la suite la signification du facteur de compression des moments, ainsi que la mise en œuvre pratique de son réglage sont présentées.

a) Définition du facteur de compression des moments

Le facteur de compression des moments α est une grandeur utilisée pour caractériser l'écart à l'idéalité de l'anneau de stockage. Pour le définir on fait intervenir ici l'abscisse curviligne des particules le long de leur trajectoire, notée s .

Dans un anneau idéal, un électron de charge e et d'impulsion p_0 lancé en s avec $x=x'=z=z'=0$ décrit indéfiniment une courbe fermée, notée (C), qui passe dans l'axe de toutes les insertions magnétiques. La courbe, de longueur C , est donc une succession de lignes droites et d'arcs de cercle de rayon $\rho_0=p_0/(eB_0)$ correspondant à chaque aimant de courbure de champ magnétique B_0 . Si une coordonnée, par exemple x , est différente initialement de zéro, son écart par rapport à (C) est régi par une équation de la forme $x''+K_x(s)x=0$ [Tkachtchenko2010].

Considérons maintenant une particule d'impulsion $p=p_0+\delta$. L'équation qui régit son écart à (C) s'écrit alors $x''+K_x(s)x=\delta/\rho_0(s)$. On voit qu'une telle particule ne peut pas suivre la courbe (C) car $x=0$ n'est plus solution. Il existe néanmoins une solution particulière de l'équation, sous la forme d'une autre courbe fermée (x_{ch}), dite chromatique. Si l'on pose $x=\bar{x}+x_{ch}$, on voit que l'équation du mouvement autour de cette solution particulière s'écrit $\bar{x}''+K_x(s)\bar{x}=0$.

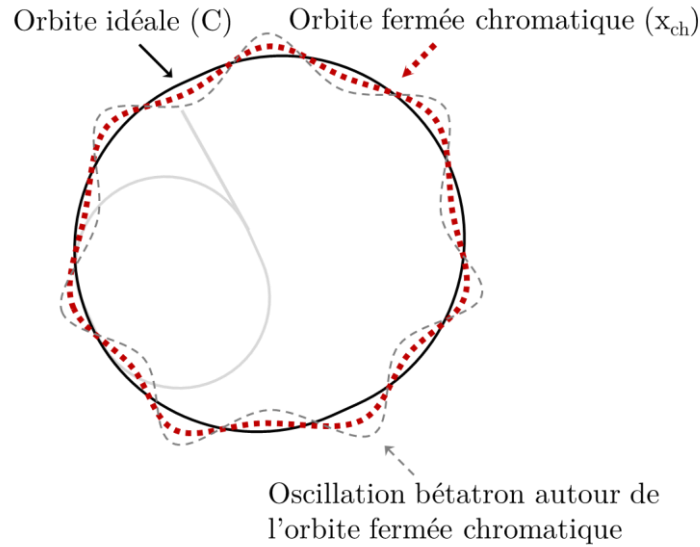


Figure II-3 Différence entre l'orbite idéale et l'orbite chromatique.

La longueur de l'orbite fermée chromatique est bien sûr différente de celle de l'orbite idéale (C), comme représenté sur la Figure II-3. Le coefficient α est la grandeur qui sert à caractériser l'allongement, et donc l'écart à l'orbite idéale. On le définit donc par :

$$\alpha = \frac{\Delta C / C}{\Delta p / p} \quad (\text{II.1.4})$$

Au premier ordre, seules les parties courbes contribuent à l'allongement. On représente en Figure II-4 les coordonnées d'une particule qui décrirait l'orbite fermée chromatique au sein d'un aimant de courbure. Avec ce formalisme on peut écrire l'expression d'un petit élément d'une partie courbe, $ds = \rho(s)d\theta$, et par suite, $ds' = [\rho(s) + x_{ch}(s)]d\theta = [1 + x_{ch}(s)/\rho(s)]ds$.

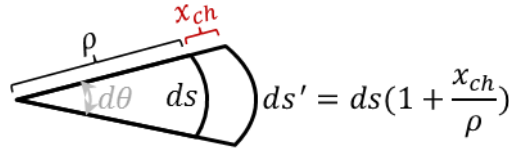


Figure II-4 Élément de longueur au sein d'un aimant de courbure, représentant l'orbite idéale et l'orbite fermée chromatique. D'après [Tkatchenko2010]

On pose de plus $x_{ch}(s)/\delta = D_x(s)$, et D_x est appelé la dispersion horizontale. Ainsi, la longueur $\mathcal{L}_{chromatique}$ de la trajectoire dans les aimants de courbure s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{chromatique}(\delta) &= \int_0^{2\pi\rho} \left(1 + \frac{D_x(s)\delta}{\rho(s)} \right) ds \\ &= \mathcal{L}_{idéale} + \delta \int_0^{2\pi\rho} \frac{D_x(s)}{\rho(s)} ds \end{aligned} \quad (\text{II.1.5})$$

La grandeur D_x est une fonction de dispersion périodique. On en déduit une deuxième expression pour le facteur de compression des moments :

$$\alpha = \frac{(\mathcal{L}_{chromatique} - \mathcal{L}_{idéale}) / C}{\delta} = \frac{1}{C} \int_0^{2\pi\rho} \frac{D_x(s)}{\rho(s)} ds \quad (\text{II.1.6})$$

Cette expression sera réutilisée lorsque les modifications du schéma optique de l'anneau spécifiques au mode low-alpha seront abordées.

Qualitativement, une diminution du facteur de compression des moments se traduit par un moins grand écart entre l'orbite réelle et l'orbite idéale, induisant ainsi la réduction de la taille du paquet.

b) Détail du terme K_{RF} , effet des cavités radiofréquence

On se place à une valeur de α donnée.

Afin de compenser la perte d'énergie par rayonnement synchrotron, les paquets sont accélérés au niveau des cavités radiofréquence. Cette étape, comme on l'a mentionné précédemment, a un effet sur la longueur du paquet que nous avons caractérisé par une variable K_{RF} . En remplaçant K_{RF} par les différentes grandeurs qui rentrent en ligne de compte, l'expression de la longueur de paquet σ_l devient :

$$\sigma_l = \sqrt{\frac{2\pi\omega_0\alpha_1c^2E_0}{\omega_{RF}eV_{RF}\cos\varphi_S}}\sigma_\varepsilon$$

Cette équation fait apparaître différents termes que l'on peut expliquer en revenant au principe de l'accélération au sein des cavités radiofréquence de l'anneau.

Les cavités résonantes sont constituées d'un volume de diélectrique (souvent du vide) entouré de parois conductrices. On y crée à l'aide d'un générateur radiofréquence des ondes électromagnétiques stationnaires (les champs électromagnétiques prennent une configuration fixe qui dépend de la géométrie de la cavité). L'interaction des électrons, de charge e , avec le champ créé, se traduit par une accélération.

On définit la ***particule synchrone*** de la façon suivante : il s'agit de la particule idéale qui arrive exactement au même moment dans la cavité après chaque tour. Sa fréquence de révolution dans l'anneau ω_0 est donc, par définition, reliée à la fréquence des ondes stationnaires dans la cavité RF, ou ω_{RF} , par un simple facteur de proportionnalité. Si l'on représente l'évolution de la tension vue par un point fixe de la cavité en fonction du temps, comme sur la Figure II-5, on observe que

la particule synchrone, à un point donné, voit toujours une valeur V_0 donnée qui sera la même à chaque tour.

Une particule d'impulsion $p < p_0$ a une trajectoire plus courte que la trajectoire idéale (si l'on se rapporte à la définition de α donnée précédemment, et si l'on se place à une valeur de α donnée). Cette particule arrive donc au point considéré à un temps $t_1 < t_0$ soit en avance par rapport à la particule synchrone. Elle voit alors une valeur de V plus petite que la particule synchrone et sera donc moins accélérée. A l'inverse, une particule arrivant en retard par rapport à la particule synchrone ($p > p_0$) sera davantage accélérée. Ainsi la longueur du paquet peut être conservée tour après tour.

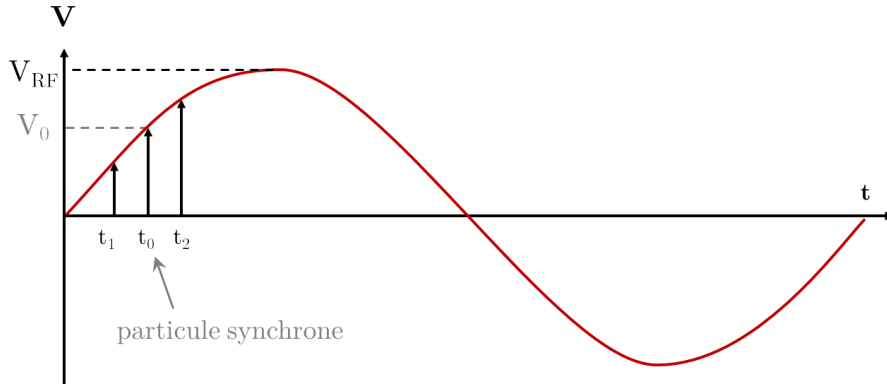


Figure II-5 Tension en un point donné de la cavité, où passent trois électrons dont la particule synchrone.

On observe que l'effet de l'accélération dépend fortement de la phase φ_s de la particule synchrone par rapport à l'oscillation RF, et de la vitesse à laquelle elle parcourt un tour, donc de son énergie E_0 ainsi que de sa fréquence de révolution ω_0 .

De même, la taille du paquet dépend de la tension V_{RF} et de la fréquence ω_{RF} , qui donnent la forme de l'onde RF stationnaire et donc les tensions vues par chaque particule.

Ce sont les facteurs que l'on retrouve dans l'expression de la longueur du paquet.

Une augmentation progressive V_{RF} , en gardant les mêmes paramètres pour la particule synchrone, rend le paquet plus court : en effet, la "pente" de l'onde RF est plus importante, donc les particules d'impulsion $p < p_0$ sont moins accélérées, et les particules d'impulsion $p > p_0$ sont accélérées davantage, de sorte que le paquet est rendu plus "compact".

c) Bilan provisoire

La bande passante d'émission du CSR dépend de la taille longitudinale du paquet d'électrons : le CSR est émis à des longueurs d'onde plus grandes que la taille du paquet. Dans le mode normal de fonctionnement de l'anneau à SOLEIL, cette émission est masquée par le "shielding" de la chambre à vide (un champ en miroir interfère de façon destructive avec le champ émis). Il faut donc raccourcir les paquets pour passer outre cette limitation avec du CSR émis à de plus courtes longueurs d'onde.

Afin de modifier la taille des paquets on a recours à la diminution du facteur de compression des moments α , et l'on travaille donc dans un mode dit "low-alpha". Une autre possibilité est également, à α donné, de modifier les paramètres RF, mais cette option, bien que testée, n'est pas employée en routine à SOLEIL.

Comme mentionné au début de ce chapitre, la bande passante d'émission du CSR dépend également de la structure du paquet d'électrons. Dans la suite, c'est cet aspect qui est approfondi.

II.1.2. Instabilité microbunching

Lorsque l'on considère le rayonnement de paquets d'électrons circulant dans la chambre à vide d'un accélérateur, comme on l'a vu précédemment, il faut tenir compte de l'interaction électromagnétique des électrons avec leur environnement, qui a pour effet de générer un champ électromagnétique induit.

Si les parois de la chambre à vide sont des conducteurs parfaits, elles suppriment une partie de la radiation, c'est le cas du *shielding*. Dans le cas où les parois de la chambre à vide ne sont pas totalement

conductrices, ou bien si la hauteur de la chambre à vide change brusquement, des résonances peuvent apparaître, le champ induit peut être amplifié fortement et venir perturber la structure du paquet d'électrons qui l'a émis, ou celle d'un autre paquet. L'interaction peut notamment moduler la structure longitudinale du paquet et être à l'origine d'une émission de bouffées de rayonnement cohérent qui apparaît alors très instable.

Ainsi, les instabilités sont une autre source possible de CSR. Nous allons voir ici quelques éléments de dynamique des électrons : comment modéliser la structure du paquet, comment évolue la structure au fur et à mesure des tours dans l'anneau, à quelles fréquences le CSR associé à ces structures est-il émis.

a) Dynamique des électrons : outils de modélisation

La dynamique des électrons peut être modélisée par un code dit "macro-particulaire" où une macro-particule représente un petit groupe d'électrons. Cette astuce permet de calculer comment évolue la structure du paquet, alors que les N_e électrons seraient sinon difficiles à tous prendre en compte, étant donné les limitations des calculateurs actuels et les ordres de grandeur qui rentrent en jeu.

Chaque électron peut être décrit par ses coordonnées en position (x, l, z) ou en impulsion p . Si l'on ne s'intéresse qu'à la dynamique longitudinale, on ne décrit les électrons que par leur impulsion p et par une coordonnée longitudinale "relative" q au sein du paquet, telle que $q = l/\sigma_l$ avec σ_l la taille RMS du paquet. De même, chaque macro-particule peut être décrite par des coordonnées q et p .

La stratégie utilisée pour la modélisation consiste à relier l'expression du champ induit à la densité de charge f du paquet d'électrons, dans l'espace dit "des phases" à deux dimensions, déterminé par les coordonnées q et p . La relation est donnée par l'équation de Vlasov-Fokker-Planck [Evain2009, Wang1998] :

$$\begin{aligned}
& \overbrace{\frac{\partial f}{\partial \tau_S} + p \frac{\partial f}{\partial q} - \frac{\partial f}{\partial p} [q + I_C F(q, f, \tau_S)]}^{\text{Equation de Vlasov}} \\
& \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Termes de Fokker-Planck}} \\
& = 2\varepsilon \left(f + p \frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\partial^2 f}{\partial p^2} \right) \tag{II.1.7}
\end{aligned}$$

Avec :

- $q=l/\sigma_l$, la coordonnée longitudinale de la particule, où l est la distance de la particule considérée par rapport à la particule synchrone, et σ_l la longueur RMS du paquet d'électrons.
- p l'impulsion de la particule considérée.

Ces deux grandeurs définissent donc un espace (adapté pour ce calcul) dans lequel on regarde l'évolution de :

- f la densité de charge du paquet d'électrons.

L'équation de Vlasov-Fokker-Planck permet donc de relier la densité de charge au champ induit via le terme :

- $F(q, f, \tau_S)$ la force collective, qui tient compte des termes de champ induit, et représente le rayonnement des électrons sur eux-mêmes.

On voit donc que cette relation dépend également de :

- $\tau_S = t\omega_S$, t le temps en seconde et ω_S la pulsation synchrotron ($\omega_S = 2\pi f_S$ avec f_S la fréquence synchrotron ou fréquence d'oscillation de structures à l'intérieur du paquet).
- $\varepsilon = 1/\omega_S t_d$ avec t_d un temps d'amortissement, et tel que $\varepsilon \ll 1$.
- I_C le courant normalisé, $I_C = e^2 N_e / (\omega_S T_0 \sigma_\varepsilon)$ avec e la charge d'un électron, N_e le nombre d'électrons dans le paquet, et T_0 la période de révolution.

L'équation de Vlasov, sans les termes de Fokker-Planck, décrit l'évolution de la densité de charge sur une durée de l'ordre de la période de révolution T_0 . Sans l'effet de la force collective, et donc des champs induits, elle décrit le comportement "normal" des électrons : leur densité de charge tourne dans l'espace des phases (q,p) à la fréquence synchrotron f_s [Evain2009].

Les termes de Fokker-Planck décrivent l'amortissement et la diffusion au sein du paquet, dus au rayonnement synchrotron [Stupakov2002].

A partir de l'équation de Vlasov-Fokker-Planck, l'évolution de la structure du paquet peut donc être déterminée, et des conditions de stabilité, notamment sur la valeur du courant, peuvent être trouvées.

b) *Evolution de la structure du paquet d'électrons*

Les résultats reproduits ici sont issus de simulations de Venturini *et al.* [Venturini2005] ainsi que de calculs effectuées à SOLEIL par Clément EVAIN et le groupe Physique Machine, publiées récemment [Evain2012].

La Figure II-6 représente, dans l'espace des phases (q,p) , l'évolution de la densité de charge f d'un paquet d'électrons évoluant entre deux plaques parallèles. Une perturbation, du type de celle créée par le champ induit, a été introduite à $\tau_s=0$. L'évolution de l'instabilité ainsi créée est alors observée au fur et à mesure que τ_s augmente. Sur la partie haute de la Figure II-6, cette instabilité est observée dans l'espace des phases (q,p) . Sur la partie basse de la figure, on intègre sur toutes les énergies, ce qui revient à prendre la densité longitudinale de charge dans l'espace "réel", en fonction de τ_s : $\rho(l, \tau_s)$.

Sur la partie (a), on observe la densité de charge dans l'espace des phases à $\tau_s=1,2$, soit peu de temps après la perturbation initiale. On observe la formation de sous-structures liées à l'instabilité. Sur la courbe (d) issue de l'intégration de (a) sur tout l'espace, on voit une modulation du profil longitudinal du paquet. Cette modulation influence le facteur de forme $\tilde{\rho}(\sigma)$ de l'équation (II.1.1) et donc l'émission du CSR. La forme du paquet est modifiée : la présence de sous-structures de plus grande densité que le reste du paquet se

traduit par une émission de CSR à une longueur d'onde correspondant non plus à la taille du paquet, mais à la taille des sous-structures. Il y a donc une "bouffée" de CSR à des longueurs d'onde plus courtes que celle correspondant à σ_r .

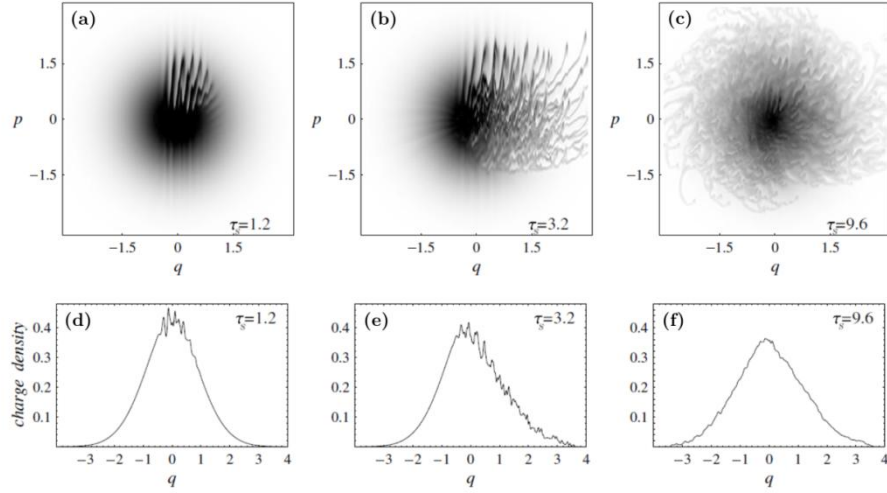


Figure II-6 Evolution temporelle du paquet d'électrons sous l'effet de champs induits créant une instabilité. Cas des électrons en rotation dans le vide entre deux plaques parallèles. L'instabilité a été déclenchée par une faible perturbation à $\tau_s=0$. Une unité de q correspond à 1 cm. (a),(b),(c) : distribution de charge $f(q, p, \tau_s)$ dans l'espace des phases, (d), (e), (f) : distribution longitudinale de charge $\varphi(l, \tau_s)$. Les images ont été prises à $\tau_s=1,2 ; 3,2 ; 9,6$. D'après [Venturini2005].

Lorsque τ_s augmente (Figure II-6 (b) et (e)), par rotation dans l'espace des phases, ces sous-structures se propagent au sein du paquet. La modulation est de plus en plus importante. L'émission de CSR l'accompagnant est donc également plus importante.

Enfin sur la Figure II-6 (c) et (f), après plus de deux périodes synchrotron, le paquet "explose", ce qui revient à augmenter sa longueur totale soudainement. La densité de charge moyenne diminue. Comme il n'y a alors plus de sous-structure, le paquet émet de nouveau à une longueur d'onde correspondant à sa taille.

Par la suite, l'amortissement (calculé par les termes de Fokker-Planck) ramène le paquet d'électrons à un état proche de l'état initial, c'est-à-dire avec une densité de charge plus importante. Ainsi, si une nouvelle perturbation est créée, la succession de phénomènes décrit

précédemment reprend au début : création de sous-structures, diffusion, éclatement de la structure. Si l'on regarde le rayonnement émis dans les TéraHertz en fonction du temps (ou du nombre de tours), comme ce qui est représenté sur la Figure II-7, on observe une succession de bouffées de CSR, apparaissant en même temps que les sous-structures du paquet, et disparaissant lorsque les sous-structures disparaissent.

Ces bouffées de CSR sont séparées dans le cas de la Figure II-7 par environ 1600 tours, soit environ 1,88 ms, ou 530 Hz. Ce type d'ordre de grandeur est à relier avec les observations expérimentales faites dans les mêmes conditions de α et courant. C'est ce travail de lien entre théorie et expérience que nous avons réalisé en collaboration avec Clément Evain, le groupe Physique Machine et l'équipe de Serge Bielawski au PhLAM, et qui a fait l'objet de la publication d'où est tirée la Figure II-7 [Evain2012].

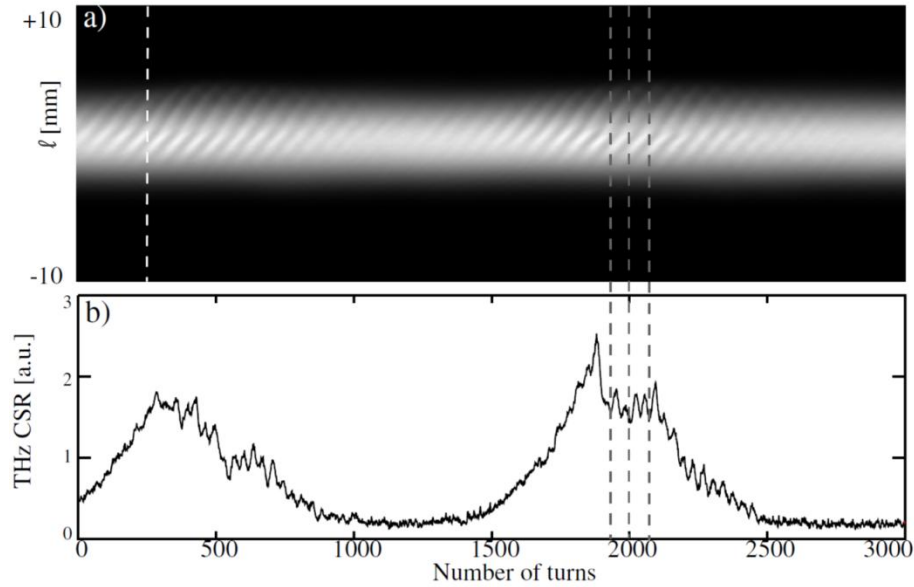


Figure II-7 (a) Evolution typique de la densité longitudinale du paquet d'électrons $\rho(l)$, et (b) puissance émise dans les THz, les lignes pointillées font le lien avec la sous-structure observée en (a). Paramètres utilisés : courant $I=0,5$ mA, 10^6 macro-particules, $\alpha=4,4 \cdot 10^{-5}$ (soit $\alpha_0/10$ si α_0 est la valeur nominale de α pour SOLEIL), $V_{RF} = 3$ MV, $f_{RF} = 352,2$ MHz, $E_0 = 2,75$ GeV, $\sigma_e = 10^{-3} \cdot E_0$. D'après [Evain2012]

Le phénomène de formation des sous-structures dans le paquet est également nommé *instabilité microbunching* et c'est ce terme qui sera employé par la suite.

c) Seuils d'apparition des instabilités

Dans l'équation de Vlasov-Fokker-Planck apparaît un terme dépendant du courant par paquet. De fait, les instabilités ne se propagent pas en dessous d'un certain courant seuil [Venturini2005].

Ce courant seuil dépend de la densité initiale de charge dans le paquet. En effet, plus la densité de charge est importante, plus le seuil apparaîtra à bas courant. Ainsi, si les paquets sont plus courts, et donc présentent une densité de charge plus importante, le seuil d'apparition des instabilités est à plus bas courant. En diminuant la valeur de α , on diminue également la valeur du courant seuil d'apparition des instabilités.

Expérimentalement, il sera possible de déterminer si l'on se trouve au-dessus ou en-dessous de ce seuil d'instabilité en raisonnant de la façon suivante : pour un α donné, si du rayonnement TéraHertz cohérent est détecté à des longueurs d'onde plus courtes que la taille du paquet, alors il doit exister des sous-structures émettrices de CSR, donc le seuil est dépassé. De plus, le *microbunching* étant par nature un phénomène instable, son apparition se doublera d'une augmentation du bruit de la source, à laquelle les interféromètres seront sensibles, spécifiquement à haute résolution.

On comprend donc l'intérêt de trouver un mode de production du CSR qui soit suffisamment stable pour permettre une mesure interférométrique ; c'est cette recherche de conditions en termes de α , courant I (et accessoirement tension V_{RF}), qui est présentée dans la suite de ce chapitre.

II.2. CSR à Soleil

II.2.1. Modification du schéma optique de l'anneau pour le mode low-alpha

Afin de produire du rayonnement cohérent en mode low-alpha, un réglage préalable du schéma optique de l'anneau est effectué.

Comme on l'a vu avec l'équation (II.1.6), le facteur de compression des moments α dépend au premier ordre de l'intégrale de la **dispersion horizontale** dans les dipôles. Qualitativement, la dispersion est générée par le fait que le champ au sein des aimants a pour conséquence de séparer la trajectoire de deux particules d'énergie différente. Une faible dispersion signifie donc qu'une particule avec une différence d'impulsion δ donnée par rapport à la particule de référence, aura une orbite peu différente de l'orbite idéale.

Les aimants de courbure (et dans une moindre mesure les autres éléments magnétiques) génèrent une dispersion horizontale, qu'il faut diminuer le plus possible si l'on souhaite diminuer la valeur de α . Ceci requiert un réglage différent de celui employé pour le fonctionnement normal de l'anneau. Notons que l'anneau de stockage est périodique, c'est-à-dire qu'il est constitué de 4 fois le même ensemble de sections droites et d'éléments magnétiques ; le réglage appliqué consiste, au sein d'une période, à inverser les polarités de l'un des quadrupôles et de l'un des sextupôles.

Parallèlement à ce réglage, il faut surveiller un paramètre-clé influençant la stabilité : il s'agit de l'**émittance**, que l'on peut définir comme suit. Tour après tour, la position transversale des électrons à un point donné de la trajectoire a la particularité de décrire une ellipse. L'aire de cette ellipse est appelée émittance et est invariante si le réglage de la machine est correctement effectué. Lorsque l'on cherche un réglage stable, il est nécessaire de minimiser les dimensions transverses du faisceau, et donc d'avoir une faible émittance. On peut définir deux fonctions décrivant les oscillations transverses des électrons autour de l'orbite fermée : β_x selon x et β_z selon z. La maîtrise de ces fonctions au sein des différents éléments magnétiques permet d'obtenir l'émittance désirée.

Enfin, il faut veiller à ce que *l'ouverture dynamique* soit suffisamment grande. L'ouverture dynamique est la plus grande région de l'espace transverse (x,z) dans laquelle la trajectoire des particules est bornée. Si une particule est injectée avec une certaine valeur de x et de z initiaux, au bout d'un certain nombre de tours, sa trajectoire peut éventuellement changer et n'être pas bornée, c'est-à-dire évoluer vers un point instable où la particule sera perdue. L'ouverture dynamique est le plus grand espace sur lequel on peut injecter initialement une particule, sans que sa trajectoire n'évolue de cette façon. On la détermine par simulation, toutefois elle peut varier en fonction du nombre de tours modélisés.

Les fonctions optiques et l'ouverture dynamique ont été calculées en 2009 [Attal2009] et sont représentées en Figure II-8 et en le long d'une demi-période de l'anneau, dans le cas où l'on se place à $\alpha_0/25$, si l'on appelle α_0 la valeur nominale de α à SOLEIL.

On considère que la dispersion verticale est nulle (en pratique elle est négligeable par rapport à la dispersion horizontale), c'est pourquoi elle n'est pas considérée ici.

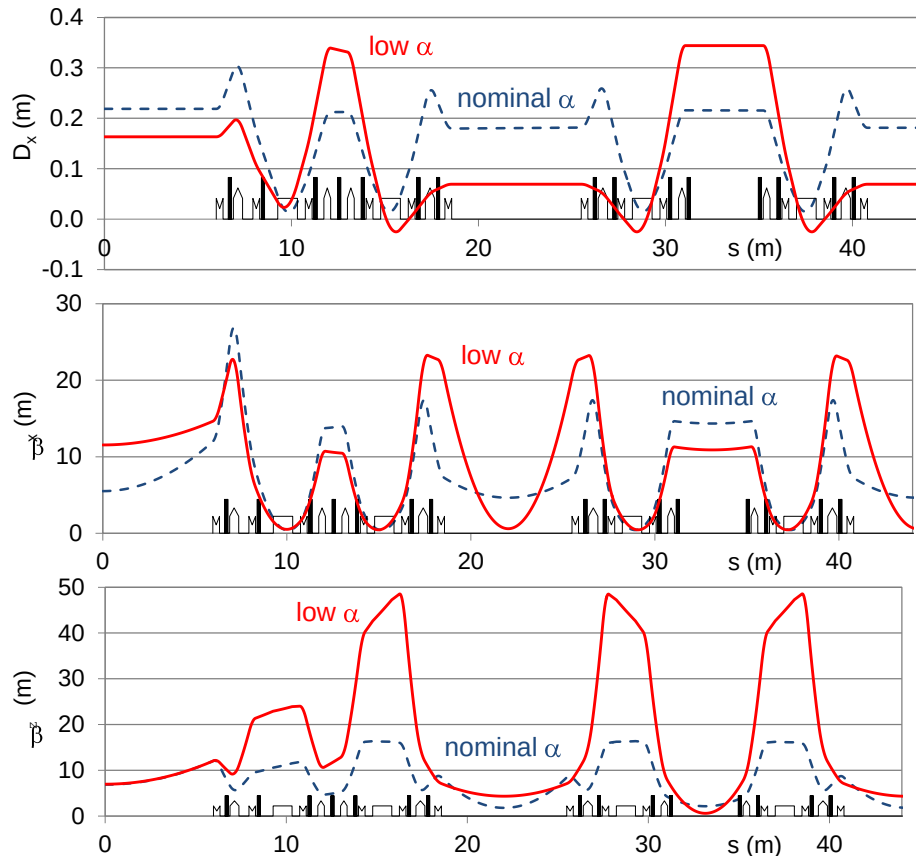


Figure II-8 Fonctions optiques pour le mode low-alpha (rouge) et pour le mode normal (bleu). Une demi période de l'anneau est représentée. D'après [Tordeux2012]

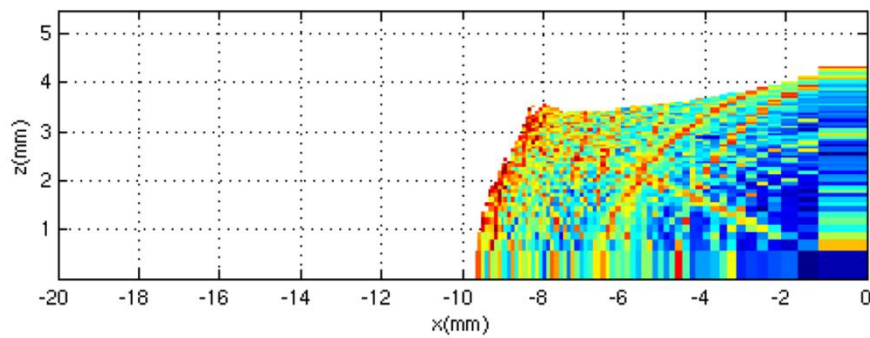


Figure II-9 Ouverture dynamique calculée au point d'injection pour le réglage low-alpha, en utilisant le code TRACY III [Tordeux2012].

La valeur nominale du facteur de compression des moments α sera notée ici α_0 et vaut à SOLEIL $\alpha_0=4,18\cdot 10^{-4}$. Ceci correspond, comme on l'a vu, à une longueur de paquet $\sigma_l = 5$ mm environ. Grâce au réglage "low-alpha" présenté ici, la valeur de α a pu être réduite jusqu'à $\alpha_0/100$ lors de nos expériences.

II.2.2. Adaptation à la ligne AILES

a) Mise en évidence de l'effet de la tension RF

La première expérience vise à mettre en évidence l'effet de la tension RF sur la stabilité du paquet d'électrons.

Pour cette expérience, α est à sa valeur nominale, on injecte 10,3 mA dans un paquet unique. La tension RF a été variée selon une rampe permettant de faire à chaque pas des mesures de profil spectral sur AILES. Chaque spectre a été enregistré à $0,5\text{ cm}^{-1}$ de résolution en 40 secondes (20 scans à une vitesse du miroir mobile de $5,06\text{ cm/s}$), sans iris.

Deux résultats sont présentés sur la Figure II-10. Tout d'abord sur la figure (a), on observe l'apparition d'une émission TéraHertz cohérente (entre 9 et 13 cm^{-1} approximativement), qui s'étend à une fréquence de plus en plus haute au fur et à mesure de l'augmentation de V_{RF} . La figure (b) montre quant à elle le seuil d'apparition des instabilités : les fluctuations importantes de la source se traduisent par l'apparition soudaine de bruit réparti sur tout le spectre.

Il convient de bien distinguer le spectre de l'émission incohérente, bien visible sur la figure (b), et le spectre de l'émission cohérente visible sur (a) et sur les basses fréquences et l'encadré de (b). En dessous d'une tension RF de $2,27\text{ MV}$, très peu de photons sont détectables dans la zone $8\text{--}13\text{ cm}^{-1}$, ce qui corrobore le fait que seule l'émission incohérente est observée. De fait, au fur et à mesure de l'augmentation de la tension RF, le profil spectral entre (environ) 15 et 600 cm^{-1} reste identique, alors qu'entre 8 et 15 cm^{-1} environ, de plus en plus de signal est détecté.

Ces figures corroborent donc la théorie sur plusieurs points. Tout d'abord, on retrouve le fait que plus la tension V_{RF} augmente, plus le paquet semble raccourcir, jusqu'à ce que la fréquence de l'émission cohérente dépasse la fréquence de coupure de la chambre à vide. De plus, cette diminution de la longueur de paquet s'accompagne d'une augmentation de la densité de charge, jusqu'à un point où l'instabilité CSR semble s'auto-amplifier, créant donc une fluctuation d'intensité importante qui est visible sur le spectre sous forme de bruit. Un seuil entre instabilité CSR "modérée" et instabilité CSR "forte" se dégage donc, à une valeur de V_{RF} de 2,45 MV dans ces conditions.

Outre ces observations, la mesure du seuil d'apparition des instabilités "fortes" est une donnée de grand intérêt pour le fonctionnement de l'anneau. En effet, la tension RF de fonctionnement nominale est 3 MV ; on voit que si un seul paquet a un courant de 10,3 mA, même au milieu d'autres paquets à plus faible courant (comme par exemple pour le mode hybride dont il a été question en partie I.1.2), le seuil est dépassé et il serait difficile voire impossible de faire des mesures spectroscopiques à haute résolution avec un rapport signal sur bruit correct.

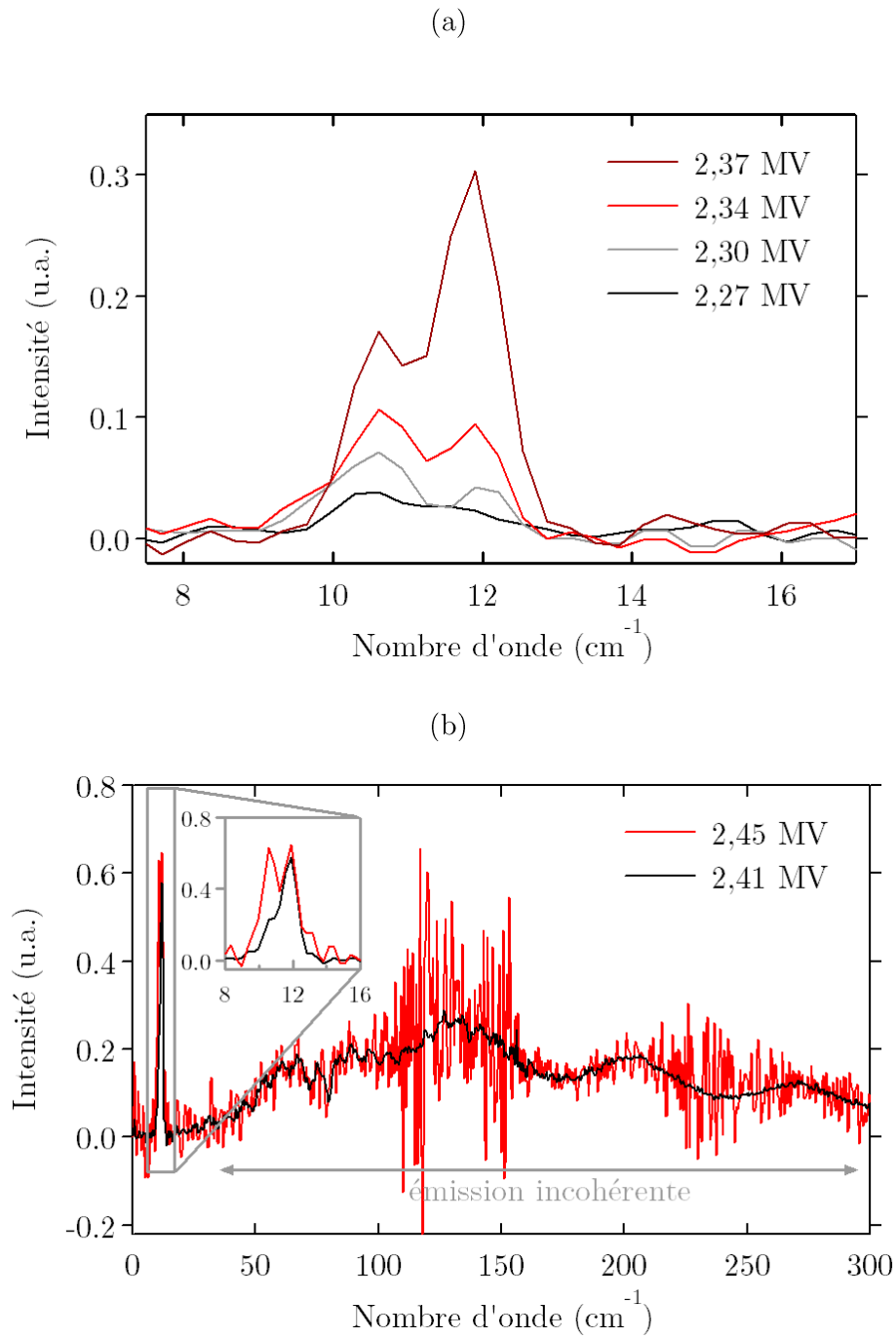


Figure II-10 Mesures en alpha nominal à 10,3 mA : (a) Apparition du CSR en variant la tension RF. (b) Mise en évidence du seuil d'apparition des instabilités en variant la tension RF : les bouffées de CSR instable se traduisent par du bruit réparti sur tout le spectre. Encadré : détail de l'émission cohérente.

b) Détermination des S/B et intensité optimaux en faisant varier α et I

De la même manière que les seuils d'apparition du CSR et des instabilités "fortes" ont été déterminés en fonction de la tension RF, nous avons cherché (en collaboration avec le groupe Physique Machine) à déterminer les conditions optimales de production du rayonnement cohérent afin de répondre aux impératifs suivants :

- Une largeur spectrale de CSR la plus grande possible,
- Un rapport signal sur bruit le plus grand possible dès les premières minutes de mesure,
- Une durée de vie du faisceau la plus grande possible.

Il s'agit donc de déterminer les valeurs des deux seuils cités ci-dessus, en faisant varier le α et le courant. Cette expérience a été réalisée, côté machine avec un paquet unique dans l'anneau, la tension RF étant fixée à 3 MV, côté AILES en enregistrant pour chaque condition des spectres de 40 secondes à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ de résolution, toujours sans iris.

La détermination des deux seuils en courant pour chaque valeur de α nous a permis de trouver une zone de quasi-stabilité dans laquelle le niveau de fluctuations de la source reste compatible avec une utilisation pour de la spectroscopie. Au-dessous du seuil d'apparition du CSR, le signal Téraherzt étant négligeable, le rapport signal sur bruit ne peut pas être supérieur à 1. Au-dessus du seuil d'instabilité "forte", le rapport signal sur bruit est toujours inférieur à 1 malgré la présence visible de photons Téraherzt, comme le montre par exemple la Figure II-11 (b). La condition d'obtenir un rapport signal sur bruit important dès les premières minutes de mesure implique donc nécessairement de se placer dans la zone de quasi-stabilité.

Une fois cette condition remplie, le choix d'une valeur optimale de α a été fait. Ce choix s'est basé tout d'abord sur le critère de la largeur spectrale de l'émission CSR : comme le montre la Figure II-12, l'émission est observée sur deux "lobes" de fréquence (environ de 8 à 14 cm^{-1} et de 14 à 21 cm^{-1}). Nous avons décidé de nous placer à une valeur de α proche de $\alpha_0/30$ pour faire en sorte que la source soit la

plus intense possible sur l'intervalle spectral le plus vaste possible. La valeur de $\alpha_0/25$ a été retenue car le profil de la radiation émise est proche de celle de $\alpha_0/30$, mais la zone de quasi-stabilité comprend une plus grande plage de courant, ce qui rend le réglage de la machine plus aisé.

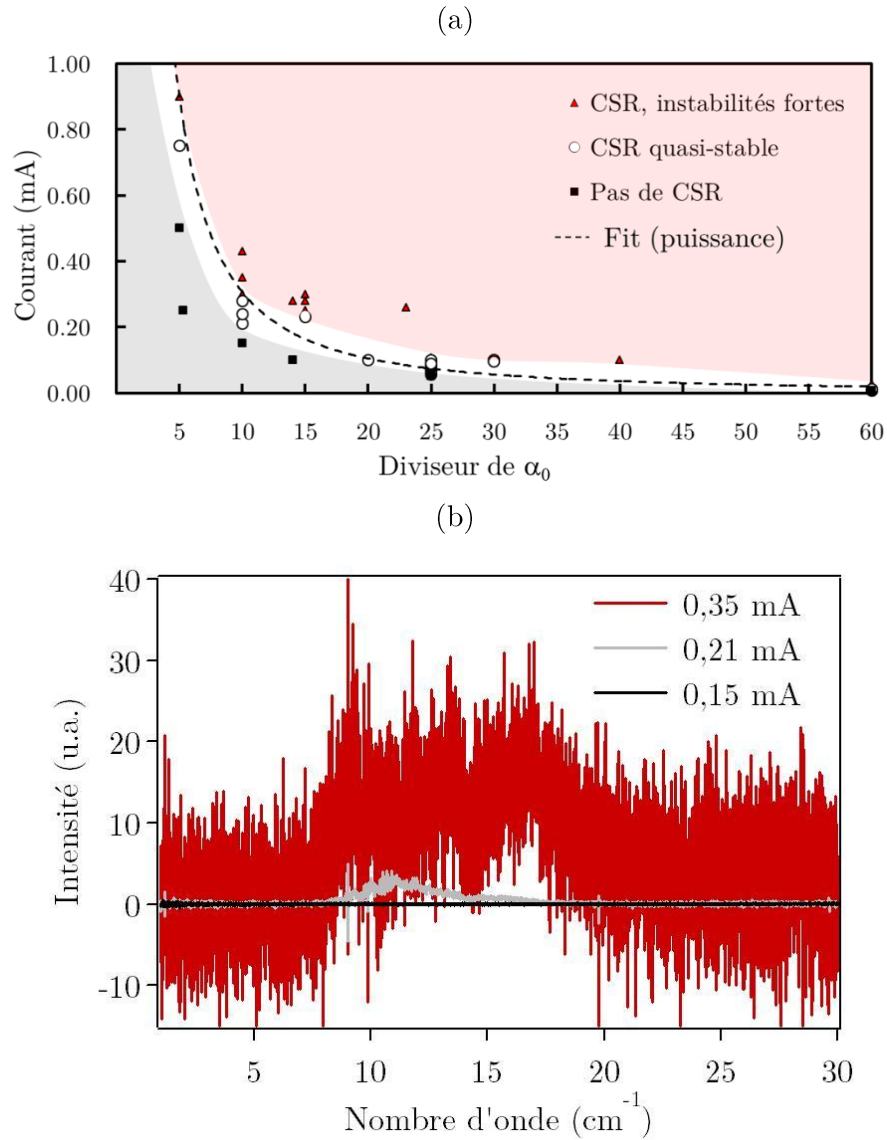


Figure II-11 (a) Détermination d'une zone de quasi-stabilité en fonction du courant et du facteur de compression des moments. La stabilité est évaluée sur des spectres basse résolution (40 secondes à $0,5 \text{ cm}^{-1}$). (b) Spectres en $\alpha_0/10$, représentatifs des S/B obtenus dans les trois domaines.

En effet, lors du passage d'un paquet unique dans l'anneau à un mode multi-paquet, les différents paquets peuvent ne pas être exactement au même courant ; si la plage de stabilité est assez grande, on s'assure que l'ensemble des paquets donnent lieu à une émission de CSR quasi-stable.

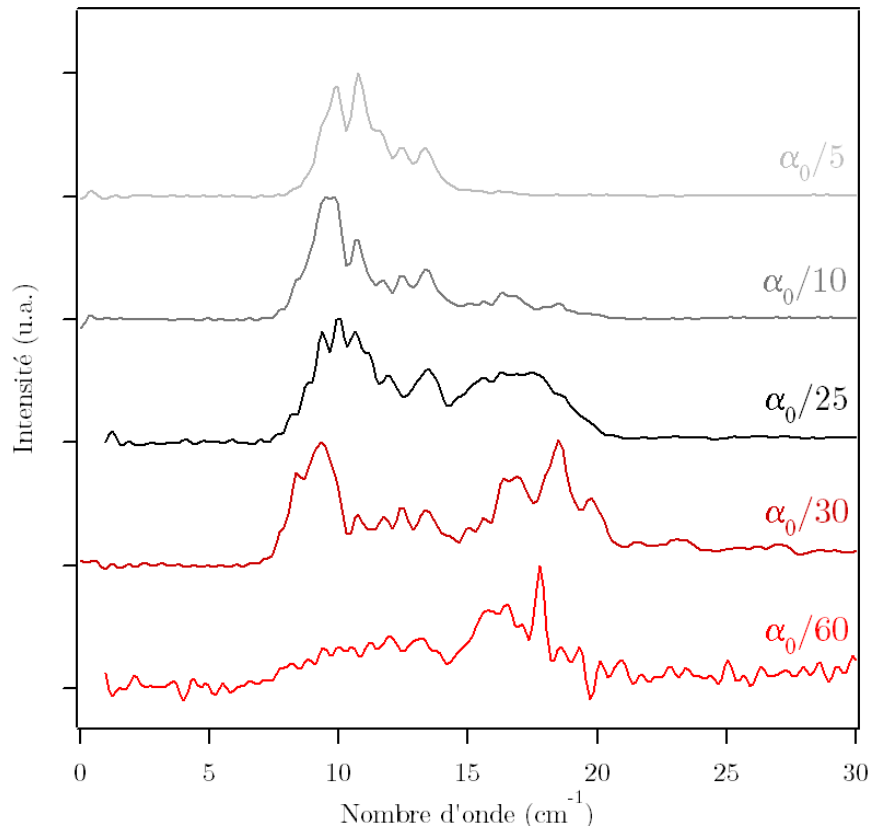


Figure II-12 Largeur spectrale du CSR quasi-stable en fonction du facteur de compression des moments.

L'étape suivante a été de définir, au sein de la zone de quasi-stabilité en $\alpha_0/25$, la valeur de courant à laquelle le S/B était le plus élevé. Cette valeur a été déterminée en calculant le S/B sur les spectres à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ de résolution, selon la formule (I.4.2) donnée précédemment. Il est à noter que ce calcul n'est applicable que dans les lobes d'émission du rayonnement cohérent ; le S/B déterminé est donc une valeur locale qui dépend de la fréquence. Les valeurs en fonction du courant sont présentées sur la Figure II-13, la valeur maximum se situant autour de $0,08 \text{ mA}$ par paquet.

Pour le passage à une opération multi-paquets, afin de ne pas risquer de dépasser le seuil d'instabilité, la valeur cible maximum retenue pour le remplissage des paquets est de 0,08 mA.

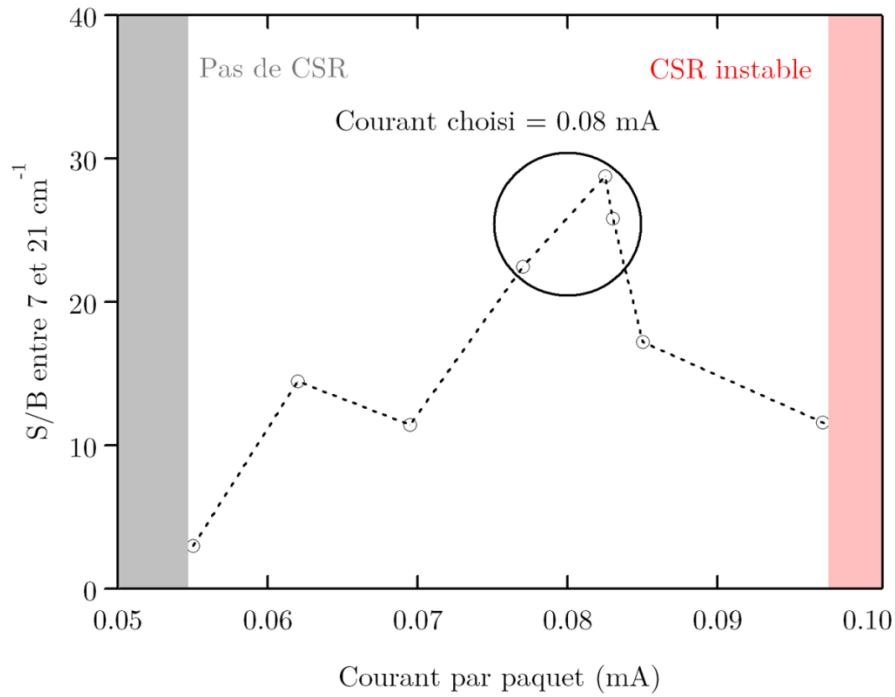


Figure II-13 Signal sur bruit calculé entre 7 et 21 cm^{-1} sur des spectres à 0,5 cm^{-1} de résolution, issus de l'émission d'un paquet en mode low-alpha ($\alpha_0/25$).

La démarche explicitée ici vise à mettre en avant le fait que les conditions optimales sont un compromis adapté à la spectroscopie à haute résolution. Sur la Figure II-11 (b) notamment, on peut voir que la largeur spectrale est importante au-dessus du seuil d'instabilité, toutefois ces conditions ne conviendraient pour une mesure spectroscopique que si la résolution était fortement détériorée.

Ainsi, la largeur spectrale correspondant au mode choisi ne peut être comparée avec la littérature [Byrd2002, Abo-Bakr2003, Karantzoulis2010] qu'en gardant à l'idée que la stabilité est entrée en ligne de compte pour le choix des paramètres de production du CSR. Ceci est une spécificité du CSR à SOLEIL.

II.3. Caractérisation du CSR comme source pour la spectroscopie Téraherzt

II.3.1. Profil spatial du faisceau

Le profil spatial du faisceau en mode low-alpha a été déterminé au point focal d'entrée de l'interféromètre, à l'aide d'un bolomètre équipé d'un filtre optique adapté.

La largeur à mi-hauteur est de 5 mm environ, et la distribution obtenue est comparée en Figure II-14 à celle prévue par les simulations SRW à 10 cm^{-1} . Les deux distributions (expérimentale et simulée à 10 cm^{-1}) sont représentées respectivement en (a) et (b). La précision dans les deux cas est assez limitée : un point par mm^2 a été mesuré et, sur la simulation présentée, la précision est de 0,3 mm en vertical et 2,2 mm en horizontal. On détermine donc sur la simulation une valeur de largeur à mi-hauteur sur la coordonnée verticale, qui vaut 4.5 mm environ. L'ordre de grandeur est donc similaire à celui mesuré.

Par ailleurs, on peut comparer cette largeur à mi-hauteur avec le diamètre optimal d de l'ouverture d'entrée de l'interféromètre à 10 cm^{-1} dans le cas où l'on souhaite mesurer à la résolution maximum de $0,00102\text{ cm}^{-1}$ (pouvoir de résolution $R_{\text{max}} = 1,76 \cdot 10^4$). Pour rappel ce diamètre est donné par l'équation (I.3.13), et ici $d = 8,9\text{ mm}$. Comme on a pu le montrer à 1000 cm^{-1} dans le cas de la source incohérente, la taille de la source est ici suffisamment faible pour pouvoir mesurer à notre résolution maximum sans avoir besoin de rajouter un iris.

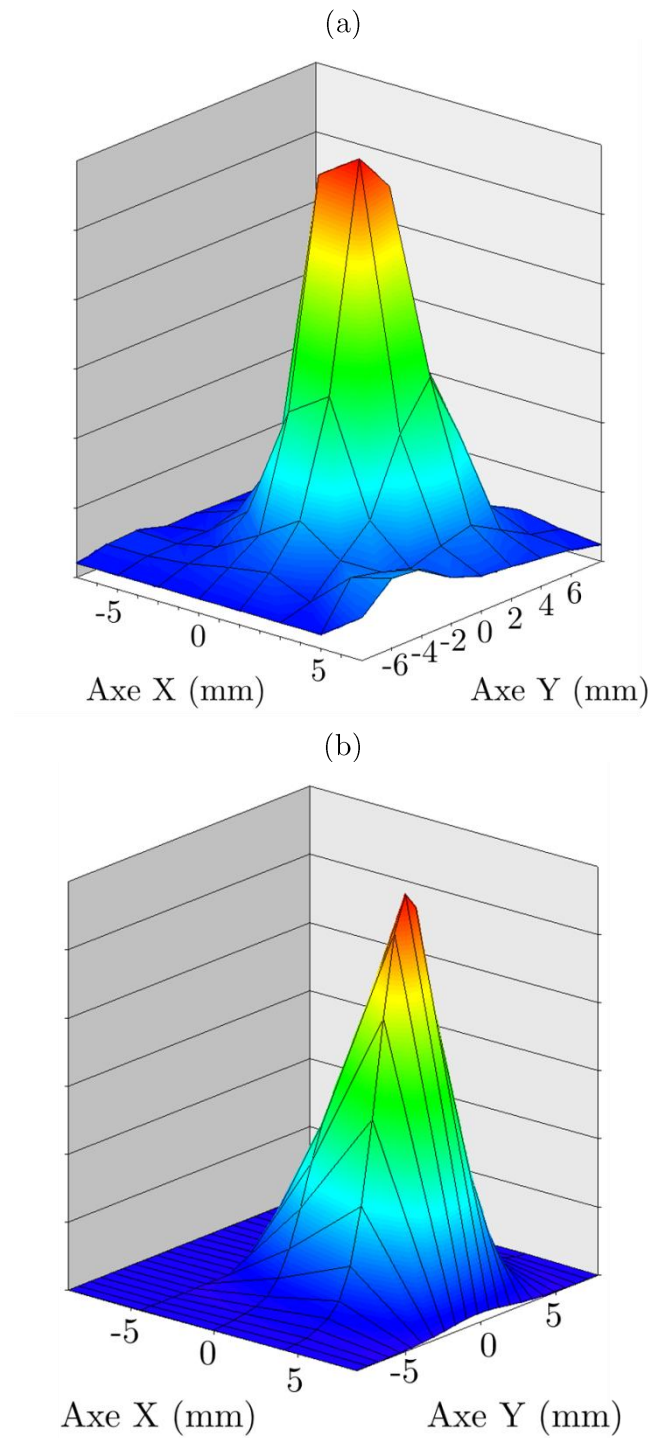


Figure II-14 Distribution spatiale du faisceau à la sortie de la boîte de focalisation,
 (a) en mode $\alpha_0/25$ avec 416 paquets, (b) selon la simulation SRW à 10 cm^{-1} .

II.3.2. Flux

On effectue, comme dans l'exemple de la Figure I-14, une comparaison de l'intensité détectée avec l'intensité des spectres obtenus avec le rayonnement incohérent. Le rapport observé entre les deux sources permet de calculer le flux du rayonnement cohérent à une longueur d'onde précise. La valeur obtenue par ce type de comparaison, pour un courant total de 30 mA environ, est de $1 \cdot 10^{18}$ photons/s/0,1% de bande passante, à 10 cm^{-1} ($0,3 \text{ THz}$), soit près de 10^4 fois le flux du rayonnement incohérent.

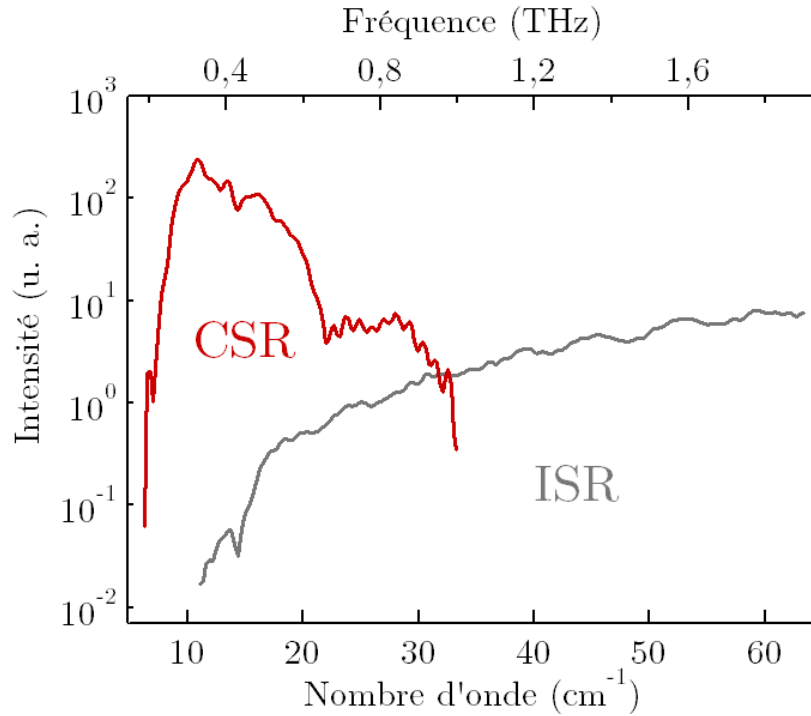


Figure II-15 Distribution spectrale du rayonnement cohérent (CSR) comparée à celle du rayonnement incohérent (ISR) enregistrée dans des conditions identiques sur la ligne (résolution : $0,5 \text{ cm}^{-1}$). 416 paquets ont été injectés dans l'anneau, pour le CSR avec $\alpha_0/25$ et 26,6 mA au total ; pour l'ISR, avec 400 mA au total.

II.3.3. Profil spectral détaillé

Lors de la détermination des paramètres optimaux de production du CSR, des mesures en fonction du courant à une valeur donnée de α

ont été réalisées. Pour $\alpha_0/25$, la Figure II-16 représente l'évolution de la distribution spectrale en fonction du courant par paquet.

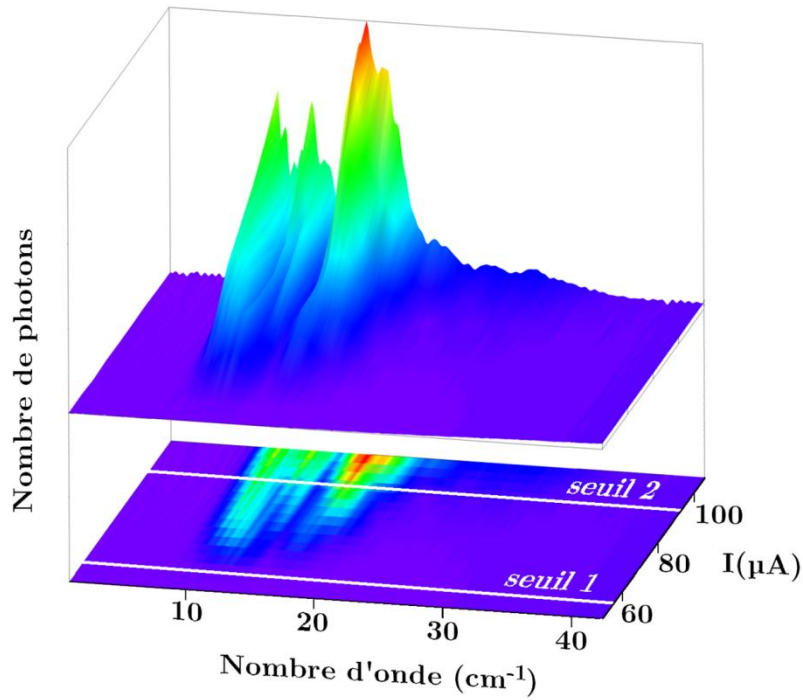


Figure II-16 Distribution spectrale pour $\alpha_0/25$, en fonction du courant par paquet, sur des spectres à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ de résolution. La projection montre les deux seuils, à 55 et 95 μA , qui délimitent la zone utilisable pour des mesures spectroscopiques.

Le premier seuil correspond à l'apparition d'un signal CSR détectable, en deux lobes centrés autour de $10,8$ et $15,9 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. En même temps qu'apparaissent sur les spectres des instabilités fortes (deuxième seuil), le flux sur le deuxième lobe devient plus important que sur le premier lobe.

L'explication de cette structure spectrale est donnée dans la suite, ainsi que le détail de sous-structures observables lorsque la résolution est augmentée.

II.3.3.1. Gamme spectrale et explication de la structure spectrale

a) Coupure à basse fréquence

La fréquence de coupure basse est observée vers 7 cm^{-1} . Cette fréquence de coupure est la résultante de plusieurs effets optiques.

Tout d'abord, les filtres optiques des bolomètres que nous avons utilisés ont chacun une fréquence de coupure basse, bien que la spécification pour de Infrared Laboratories soit $0\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.

D'autre part, cette perte de signal est liée à la séparatrice de l'interféromètre. Composée de Mylar et recouverte d'un dépôt de silicium, son efficacité de modulation (définie comme $4RT$ où R et T représentent le coefficient de réflexion et de transmission de la séparatrice) diminue sous 10 cm^{-1} [Homes2007].

La dernière cause a été évoquée en partie II.1.1 : la chambre à vide de l'anneau possède également une fréquence de coupure au-dessous de laquelle le signal infrarouge n'est pas transmis. Notre observation est proche de la fréquence de coupure calculée en utilisant l'approximation de plaques parallèles.

b) Coupure aux hautes fréquences

Comme représenté dans la Figure II-15, la fréquence de coupure haute intercepte la décroissance du rayonnement synchrotron incohérent vers 30 cm^{-1} . Pour expliquer cette fréquence de coupure il faut considérer la longueur de paquet obtenue en $\alpha_0/25$. La théorie prévoit un paquet d'environ $0,9\text{ mm RMS}$, ce qui correspond à une fréquence de coupure théorique de 11 cm^{-1} . Seule la présence du premier lobe observé peut donc être expliquée de cette façon.

Des études précédentes [Sannibale2004] suggèrent une modification du profil du paquet comme explication d'une émission de CSR à plus haute fréquence. La distribution de charge longitudinale étant modifiée (plus "pentue" à l'arrière du paquet), sa transformée de Fourier donnerait un signal à plus haute fréquence. Or, une autre observation est à prendre en compte ici, donnée notamment par la Figure II-17 (à rapprocher de la Figure II-16). Dès l'apparition du rayonnement cohérent, au niveau du premier seuil, on voit apparaître, comme sur l'exemple de la Figure II-17, du bruit sous forme d'artefacts localisés, non présents sur le spectre du rayonnement cohérent. Ce type d'artefact correspond à la signature d'une fluctuation périodique d'intensité du signal. Une telle fluctuation

apparaît si le signal est émis sous forme de "bouffées" d'intensité variable : typiquement, le cas des bouffées de CSR liées à l'instabilité microbunching. En particulier, une forte oscillation à la fréquence synchrotron est présente sur nos spectres. Ces observations tendent donc à montrer que du microbunching est présent dès l'apparition du rayonnement cohérent, la présence d'une sous-structure dans le paquet expliquant la production de signal à haute fréquence. De plus, lors du deuxième seuil, l'augmentation importante de l'amplitude des artefacts peut être reliée au passage à une instabilité auto-entretenu au sein du paquet.

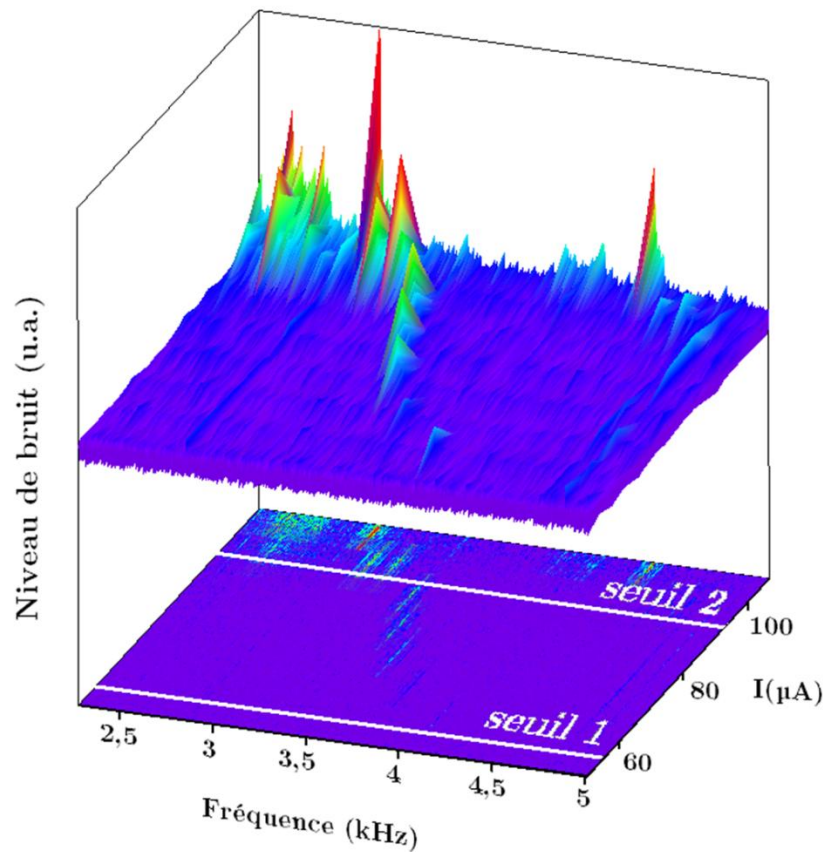


Figure II-17 Evolution des fréquences de fluctuation d'intensité du signal (ici le niveau de bruit est la valeur absolue du bruit sur le spectre) en fonction du courant par paquet. Le signal CSR à 1 THz environ fluctue à une fréquence de l'ordre du kHz, ce qui résulte en des artefacts localisés sur le spectre. Deux seuils peuvent être observés sur la projection 2D : la première détection du CSR (55 μA), puis le développement de fortes instabilités auto-entretenu dans le paquet (95 μA).

II.3.3.2. Structure fine : effet des interactions entre paquets

Lorsque les spectres sont à la résolution maximale ($0,00102 \text{ cm}^{-1}$), une structure fine peut être observée en mode multi-paquets, comme sur la Figure II-18. Cette structure est en fait similaire à un peigne de fréquences : elle est constituée de pics de signal espacés régulièrement, la largeur de chaque pic étant imposée par la fonction d'appareil (donc chaque pic est assimilable à un pic de Dirac).

Ce phénomène, observé notamment lors des tests en low-alpha à la Canadian Light Source [Billinghurst2011] ou sur un LINAC par SHIBATA *et al.* [Shibata1991], provient d'une interférence entre les rayonnements émis par plusieurs paquets successifs. SHIBATA *et al.* ont vérifié que l'observation de cette interférence pouvait se faire à condition que la différence de marche maximale de l'interféromètre soit supérieure à la distance entre les paquets, et qu'un accord de phase existe entre l'émission produite par deux paquets successifs. Nous vérifions plusieurs points confirmant cette théorie :

- l'écart entre deux pics successifs vaut $1,17 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à 0,851 m. Dans le cas de spectres obtenus avec 416 paquets, l'écart entre deux paquets vaut $354/416=0,851 \text{ m}$ précisément.
- cette structure n'apparaît pas en mode 8 paquets ou avec un paquet unique.
- l'intervalle entre pics est exactement reproductible d'un test à l'autre.
- la différence de marche maximale de l'interféromètre est très supérieure à l'écart entre paquets.

Dans le cas où l'on souhaite utiliser le CSR comme source de spectroscopie à haute résolution, cette structure fine nécessite d'utiliser une référence à aussi haute résolution que le spectre de l'échantillon mesuré, ce qui augmente le bruit et le temps de mesure par rapport aux cas où l'on utilise une référence à résolution moindre.

Ce point a constitué un inconvénient dans le cas de l'étude du propynal présentée au chapitre IV.

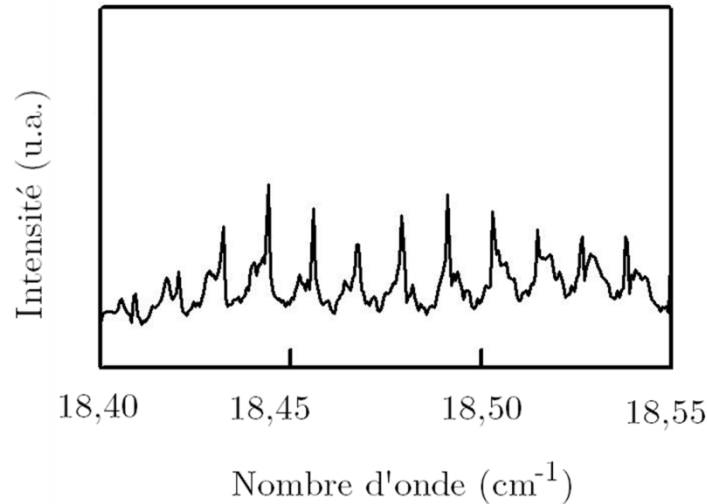


Figure II-18 Structure fine observée sur les spectres CSR, signature des interactions entre le rayonnement des différents paquets successifs. Ici avec 416 paquets, l'écart observé entre les "pics" est de $1,17 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

II.3.4. Profil temporel

Deux études du profil temporel ont été réalisées.

La première est faite sur la base des interférogrammes mesurés en mode low-alpha. On remarque tout d'abord que les interférogrammes sont dominés par une fluctuation de grande amplitude, à la fréquence synchrotron (environ 900 Hz dans ce cas). C'est cette fluctuation qui se traduit par un artefact important à la fréquence synchrotron dans les spectres obtenus après transformée de Fourier.

Une autre observation est faite à partir des interférogrammes, en moyennant plusieurs scans, et est présentée en Figure II-19 (a). Des figures d'interférence, similaires à des répliques de l'interférogramme principal, sont présentes à un intervalle régulier. Ces figures sont en fait séparées par un nombre de points équivalent à la distance entre paquets : 0,851 m dans le cas de 416 paquets. Il s'agit de la signature sur l'interférogramme des interférences entre paquets évoquées précédemment. La Figure II-19 (b) permet de constater que, en

prenant la transformée de Fourier de ces petits "interférogrammes secondaires", on retrouve le profil en deux lobes observé sur les spectres. Le lobe à basse fréquence est mieux reproduit lorsque "l'interférogramme secondaire" est proche du ZPD. Ces résultats doivent être prochainement comparés à des simulations des champs induits au sein de la chambre à vide, faits dans le cadre de l'ANR DYNACO.

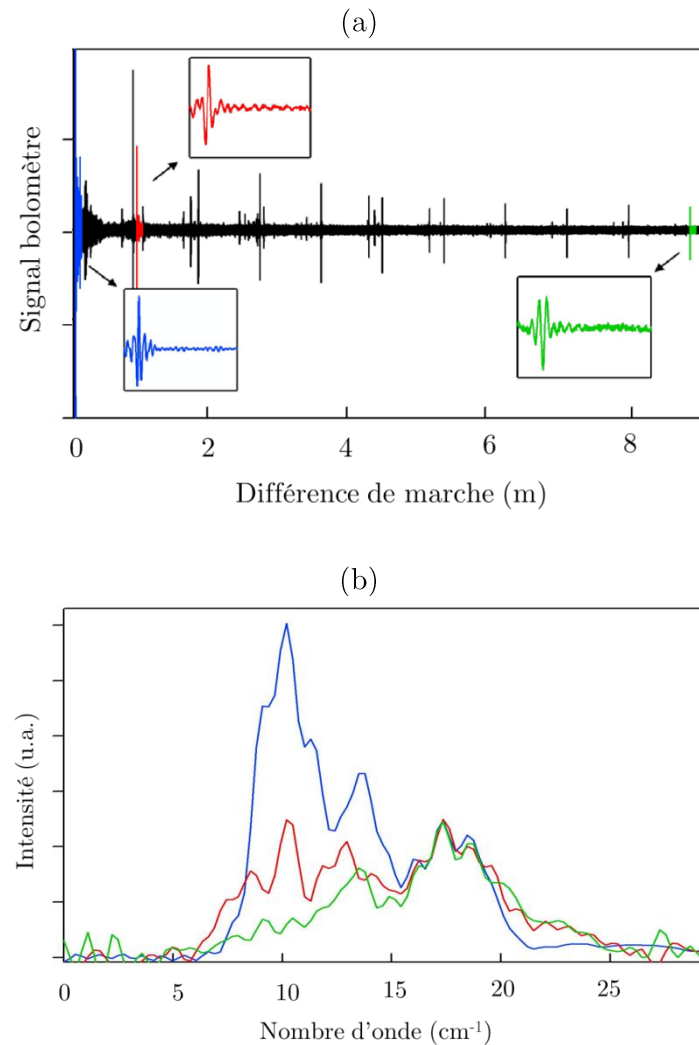


Figure II-19 (a) Observation d'interférogrammes secondaires sur l'interférogramme obtenu à résolution maximale en CSR. (b) Résultat d'une transformée de Fourier des interférogrammes secondaires ; les couleurs des trois spectres sont à associer aux couleurs des trois interférogrammes de la figure (a).

La deuxième étude du profil temporel que nous avons réalisée n'entre pas dans le cadre de l'étude de la source CSR dans la zone quasi-stable, mais elle permet de mieux comprendre la production de CSR en zone instable. Des mesures temporelles ont été effectuées en utilisant un bolomètre rapide supraconducteur de marque Scontel, dont le temps de réponse est environ de 1 ns. La modulation du faisceau par l'interféromètre n'a pas été utilisée (ce type de mesure est également une source d'information sur un fonctionnement éventuel de l'interféromètre en mode "step scan"). Un seul paquet était présent dans l'anneau et en mode nominal (α_0), mais à un courant de 12 mA, ce qui excède le seuil d'apparition des instabilités fortes. Dans ces conditions, des bouffées de CSR sont émises à chaque tour dès que le paquet devient instable et jusqu'à ce que sa structure initiale se reforme. La fréquence d'émission des bouffées de CSR est la fréquence synchrotron. La durée de vie de l'instabilité correspond à une fréquence que l'on retrouve également comme artefact dans les spectres.

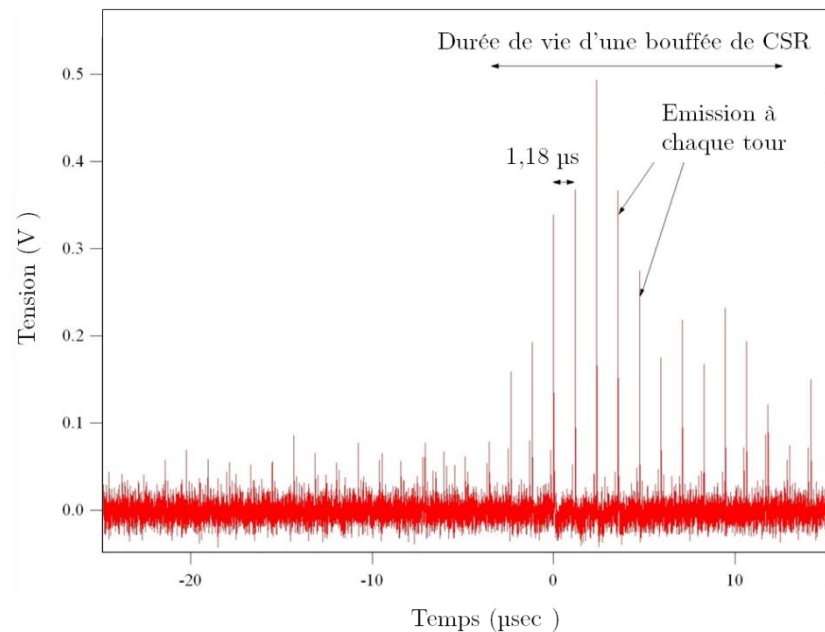


Figure II-20 Observation sur un bolomètre rapide de l'apparition et de la disparition d'une bouffée ("burst") de CSR. La durée de la bouffée est à relier aux fréquences des artefacts observés dans le spectre.

II.3.5. Rapport signal sur bruit

En opération low-alpha, le rapport signal sur bruit à résolution maximum est influencé par des bruits de type stochastique et non stochastique.

- Le premier type de bruit possible est lié à une fluctuation de l'intensité de la source. Il s'agit d'un bruit de source non stochastique. Sur l'interférogramme, une fluctuation périodique se traduit par la présence d'une oscillation de forte amplitude à une fréquence donnée. Sur le spectre, un artefact localisé est observé après transformée de Fourier. D'autre part, comme dans le cas du rayonnement incohérent, une fluctuation non périodique, soudaine, de l'intensité du signal (notamment liée au top-up) donne sur le spectre un bruit à une fréquence trop basse pour recouvrir la gamme spectrale d'intérêt ; on ne considère donc que les fluctuations périodiques.
- Le second type de bruit observé est du bruit "blanc", présent à toutes les fréquences. Il est stochastique et peut donc être réduit en effectuant des mesures longues. En divisant deux spectres successifs obtenus en opération low-alpha, l'écart à 1 devrait représenter uniquement le bruit blanc, et devrait être aléatoirement réparti à toutes les fréquences, si la source n'est pas perturbée par des fluctuations.

Un diagramme schématique de ces types de bruit est donné en Figure II-21. La division de deux spectres successifs permet d'évaluer le niveau de bruit ; il est représenté sur la Figure II-22.

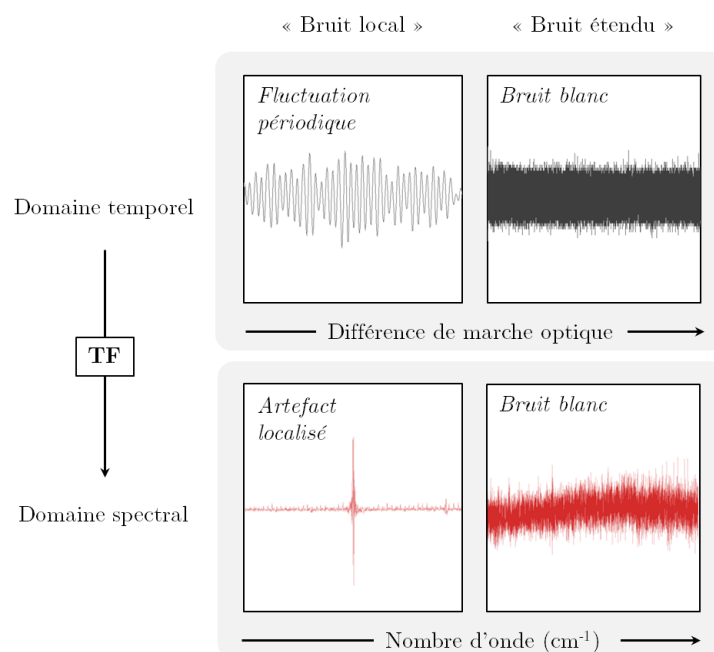


Figure II-21 Diagramme schématique des différents types de bruit observables en opération CSR sur les interférogrammes et sur les spectres après une transformée de Fourier (TF).

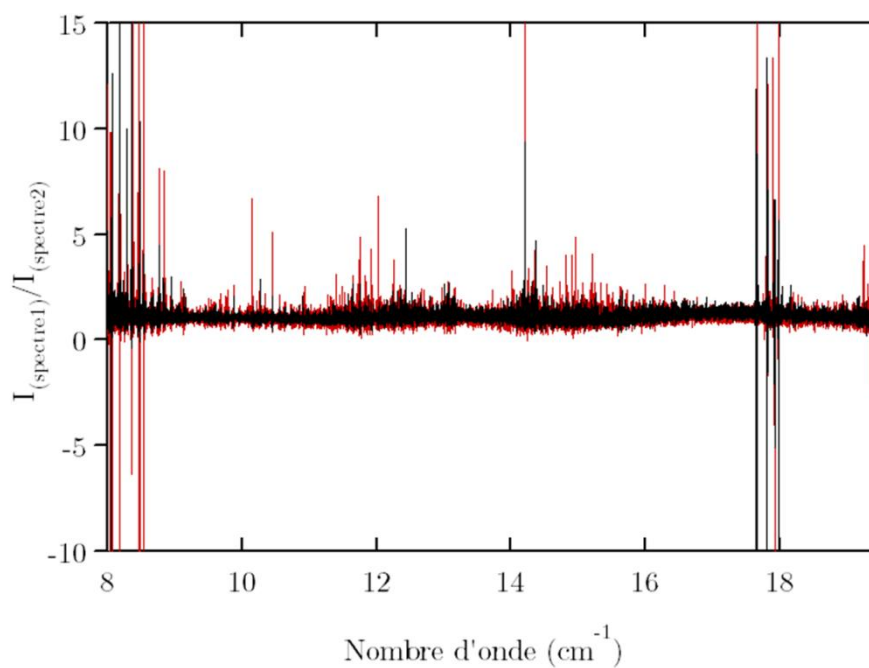


Figure II-22 Niveau de bruit sur des spectres obtenus à $0,00102 \text{ cm}^{-1}$ de résolution. Rouge : 2 scans (ici 12 min), noir : 4 scans (ici 24 min). En fonction du nombre d'onde, le bruit ne diminue pas uniformément avec le temps de mesure.

On observe que le niveau de bruit "blanc" ne semble pas diminuer avec le temps de mesure à certaines fréquences. Il est donc en réalité incorrect de l'appeler bruit "blanc" et nous préférons dans la suite "bruit étendu". Ce phénomène est lié à la présence d'artefacts, et est reproduit par les simulations de fluctuations, présentées au chapitre III.

Le calcul du S/B doit donc nécessairement être effectué de façon "locale" afin de pouvoir évaluer l'effet des artefacts en fonction du nombre d'onde. La courbe du S/B en fonction de la fréquence, donnée en Figure II-23, est à comparer avec la Figure II-15 donnant la distribution spectrale du CSR et de l'ISR respectivement.

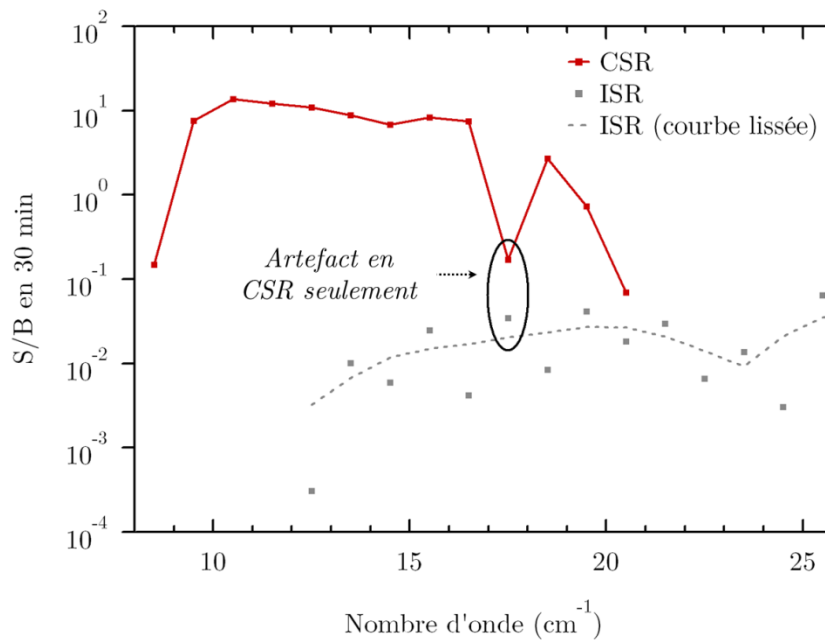


Figure II-23 Rapport signal sur bruit local (spectre de 30 min à 0,00102 cm⁻¹ de résolution, cellule 85 cm vide, bolomètre 4,2 K). Les valeurs sont calculées sur des intervalles de 1 cm⁻¹.

Ainsi, sur certaines gammes spectrales comme entre 17 et 18 cm⁻¹, la présence d'un artefact (non observé en ISR donc spécifique à ce mode de rayonnement) peut rendre impossible une mesure spectroscopique à haute résolution.

Grâce au travail de détermination de conditions optimales de production du CSR, la source semble donc pouvoir être exploitée pour des mesures spectroscopiques à haute résolution avec un rapport S/B acceptable. Dans la zone de quasi-stabilité déterminée, l'effet de l'instabilité microbunching apparaît toutefois sous forme d'artefacts sur nos spectres. Afin de rendre exploitable la totalité du domaine spectral sur lequel du rayonnement est émis, nous avons pensé mettre en place un dispositif de correction des fluctuations d'intensité de la source. Ce dispositif est présenté dans le chapitre suivant.

Références

- [Abo-Bakr2002] M. Abo-Bakr, J. Feikes, K. Holldack, G. Wüstefeld et H.-W. Hübers, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 254801 (2002)
- [Abo-Bakr2003] M. Abo-Bakr, J. Feikes, P. Kuske, W. P. Peatman, U. Schade, G. Wüstefeld et H.-W. Hübers, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 094801 (2003)
- [Attal2009] M. Attal, these de doctorat, Université d'Orsay (2009)
- [Billinghurst2011] B. E. Billinghurst et J. C. Bergstrom, *La Physique au Canada* **67**, 1, 17 (2011)
- [Byrd2002] J.M. Byrd, W. P. Leemans, A. Loftsdottir, B. Marcellis, Michael C. Martin, W. R. McKinney, F. Sannibale, T. Scarvie et C. Steier, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 22408 (2002)
- [Chao1993] A. W. Chao, Physics of collective beam instabilities in high energy accelerators, J. Wiley & sons (1993)
- [Evain2009] C. Evain, thèse de doctorat, Université de Lille (2009)
- [Evain2012] C. Evain, J. Barros *et al.*, *Europhys. Lett.* **98**, 40006 (2012)
- [Feikes2011] J. Feikes, M. von Hartrott, M. Ries, P. Schmid, G. Wüstefeld, A. Hoehl, R. Klein, R. Müller et G. Ulm, *Phys. Rev. ST AB* **14**, 030705 (2011)
- [Ferguson2006] B. Ferguson et X.-C. Zhang, *Nat. Mater.* **1**, 26 (2002)
- [Homes2007] C. C. Homes, G. L. Carr, R. P. S. M. Lobo, J. D. LaVeigne et D. B. Tanner, *Appl. Opt.* **46**, 32, 7884 (2007)
- [Karantzoulis2010] E. Karantzoulis, G. Penco, A. Perucchi et S. Lupi, *Infr. Phys. Technol.* **53**, 300 (2010)

- [**Martin2011**] I. P. S. Martin, G. Rehm, C. Thomas, and R. Bartolini, *Phys. Rev. ST AB* **14**, 040705 (2011)
- [**Muller2006**] A.-S. Müller, I. Birkel, E. Huttel, S. Casalbuoni, B. Gasharova, Y.-L. Mathis, D. A. Moss, P. Wesolowski et C. J. Hirschmugl, Proceedings of the 10th European Particle Accelerator Conference, Edinburgh, 2868 (2006)
- [**Murphy2004**] J.B. Murphy, *ICFA Beam Dynamics Newsletter* **35**, 20 (2004)
- [**Nakazato1989**] T. Nakazato, M. Oyamada, N. Niimura, S. Urasawa, O. Konno, A. Kagaya, R. Kato, T. Kamiyama, et Y. Torizuka, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1245 (1989)
- [**Nodvick1954**] J. S. Nodvick et D. S. Saxon, *Phys. Rev.* **96**, 180 (1954)
- [**Sannibale2004**] F. Sannibale, J. M. Byrd, Á. Loftsdóttir, M. Venturini, M. Abo-Bakr, J. Feikes, K. Holldack, P. Kuske, G. Wüstefeld, H.-W. Hübers et R. Warnock, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 094801 (2004)
- [**Schiff1946**] L. I. Schiff, *Rev. Sci. Instrum.* **17**, 6 (1946)
- [**Schwinger1945**] J. Schwinger, "On Radiation by Electrons in a Betatron", non publié (1945), transcription par M. A. Furman (1998).
- [**Shibata1991**] Y. Shibata, T. Takahashi, K. Ishi, F. Arai, H. Mishiro, T. Ohsaka, M. Ikezawa, Y. Kondo, S. Urasawa, T. Nakazato, R. Kato, S. Niwano et M. Oyamada, *Phys. Rev. A* **44**, 6 (1991)
- [**Stupakov2002**] G. Stupakov, S. Heifets, *Phys. Rev. ST AB* **5**, 054402 (2002)
- [**Tkatchenko2010**] A. Tkatchenko, Cours de Dynamique des particules chargées, Université Paris-Sud (2010)
- [**Tordeux2012**] M.-A. Tordeux, J. Barros *et al.*, Proceedings of the 3rd International Particle Accelerator Conference, New Orleans, 1608 (2012)
- [**Venturini2005**] M. Venturini, R. Warnock, R. Ruth et J. A. Ellison, *Phys. Rev. ST AB* **8**, 014202 (2005)
- [**Wang1998**] J. M. Wang *Phys. Rev. E* **58**, 1 (1998)
- [**Warnock1991**] R. Warnock, Proceedings of IEEE Particle Accelerators Conference, 1824 (1991)
- [**Williams1989**] G. P. Williams, C. J. Hirschmugl, E. M. Kneedler, P. Z. Takacs, M. Shleifer, Y. J. Chabal et F. M. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 261 (1989)

- [**Williams2007**] B. S. Williams, *Nature Photon.* **1**, 517 (2007)
[**Yarwood1984**] J. Yarwood, T. Shuttleworth, J. B. Hasted et T. Nanba, *Nature* **312**, 742 (1984)

III. Correction des artefacts sur les spectres à haute résolution

Sommaire

III.1. Explication mathématique.....	120
III.1.1. Définition des échelles de temps.....	120
III.1.2. Cas d'une source sans fluctuations.....	120
III.1.3. Cas d'une source fluctuante	122
III.1.4. Modélisation des opérations de correction	123
III.2. Montage expérimental pour la correction.....	127
III.2.1. Description.....	127
III.2.2. Choix d'une séparatrice.....	129
III.2.3. Adaptation des détecteurs.....	131
III.3. Résultats expérimentaux.....	132
III.3.1. Sur faisceau seul.....	132
III.3.2. Sur un spectre d'absorption	135
Références.....	139

Dans les conditions de production du CSR quasi-stable, l'instabilité microbunching est à l'origine d'une diminution importante du rapport signal sur bruit. Comme on l'a vu au chapitre précédent, l'instabilité crée une modulation de l'intensité de la source. Ces fluctuations sont équivalente à un bruit de source multiplicatif, qui peut, comme mentionné en partie I.3.1.6, mener à un désavantage de l'interférométrie par rapport à d'autres méthodes. Ce problème se pose particulièrement lorsque la fréquence de fluctuation de la source est comparable à la fréquence de modulation de l'interféromètre, car, après transformée de Fourier, les artefacts créés par ces fluctuations se retrouvent dans le domaine spectral d'intérêt. Dans ce cas, un bolomètre qui serait placé directement après la source, mais avant l'interféromètre, pourrait également détecter un signal modulé : la modulation proviendrait des fluctuations de la source elle-même.

Des techniques de double détection appliquées à l'interférométrie sont connues dans le cas d'autres types de sources [Travis1993, Foltynowicz2011] ou d'interféromètres [Genzel1978], où elles sont utilisées pour compenser les dérives lentes de l'intensité, ou pour l'acquisition de références [Goncharov2012]. Dans le cas d'un interféromètre de Michelson, ces méthodes sont basées sur un schéma mentionné par DAVIS *et al.* [Davis2001] pour corriger le bruit de source multiplicatif : il s'agit d'utiliser comme référence le signal renvoyé vers la source au niveau du Michelson. Notre interféromètre ne peut fonctionner selon ce principe car il faudrait posséder une séparatrice et des miroirs deux fois plus grands. Toutefois le logiciel OPUS de Bruker et l'électronique de l'interféromètre permettent une acquisition simultanée sur deux canaux de mesure.

C'est en se basant sur ces constats que nous avons développé un système de correction des artefacts du CSR. En même temps que la détection "normale", celle du bolomètre en sortie de l'interféromètre, un deuxième bolomètre, placé avant l'entrée de l'interféromètre, détecte la fluctuation liée au microbunching. Ce dispositif diffère donc de celui prévu par DAVIS *et al.*, car la modulation vue par le bolomètre en entrée est assurée par la source elle-même, et non par l'interféromètre. Nous allons ici montrer comment notre système de double détection simultanée permet d'analyser l'impact des fluctuations sur les spectres, en décorrélant l'information "utile" de la

source et les artefacts non désirés. De plus, via un post-traitement des données, nous montrerons comment ce dispositif permet d'extraire le signal recherché sur nos spectres.

En pratique, le faisceau est divisé en deux parties avant l'entrée dans l'interféromètre. La première partie est redirigée vers un premier bolomètre, la deuxième partie vers l'interféromètre où elle est modulée, avant d'être détectée par le deuxième bolomètre. Une représentation schématique de ce principe est donnée en Figure III-1.

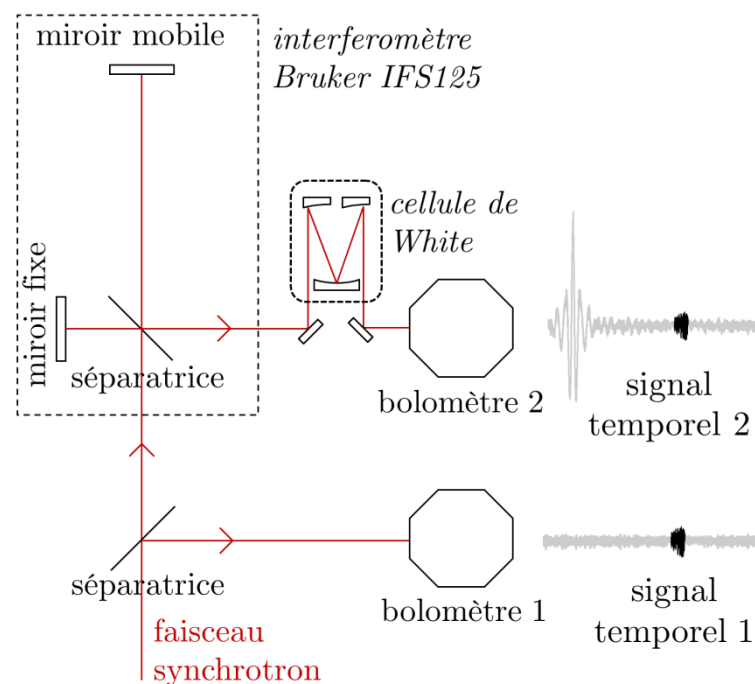


Figure III-1 Schéma de principe du dispositif de correction des fluctuations. La première séparatrice, que nous ajoutons, divise le faisceau incident en deux : une partie réfléchie qui sert de référence (détectée par le bolomètre 1), et une partie transmise (modulée par l'interféromètre, puis détectée par le bolomètre 2). L'interférogramme (signal temporel 2) inclut une perturbation représentée en noir, qui est également présente dans le signal de référence (signal temporel 1).

Le principe mathématique de la correction utilisant cette double détection est présenté dans la première partie de ce chapitre ; puis le montage expérimental utilisé est détaillé, notamment le choix d'une séparatrice pour diviser le faisceau en deux parties, et les adaptations

des deux détecteurs pour les rendre similaires. Des exemples de résultats de l'opération de correction sont ensuite donnés.

III.1. Explication mathématique

III.1.1. Définition des échelles de temps

Il convient, avant d'expliquer le système de correction, d'introduire les échelles adaptées pour les mesures de bruit et de signal.

L'interféromètre à balayage continu, présenté en partie I.3.1, est un moyen de transformer une fréquence rapide de l'ordre du THz, en une fréquence lente de l'ordre de quelques hertz à quelques kilohertz, qui peut donc être échantillonnée convenablement par nos détecteurs.

La fréquence lente est communément appelée fréquence de Fourier. Un bruit provenant de la source est préjudiciable à la mesure si sa fréquence est comparable aux fréquences de Fourier du spectre mesuré.

Dans le domaine temporel, on définit donc un "temps lent" noté τ tel que $\tau = v/c \cdot t$, où v est la vitesse du miroir mobile en cm/s. τ correspond à une variation échantillonnable par le détecteur, par opposition aux échelles de temps optiques (variable t).

Le bolomètre que nous rajoutons avant l'entrée de l'interféromètre est appelé par la suite bolomètre 1, alors que le bolomètre en sortie de l'interféromètre est le bolomètre 2. Cette convention est celle de la Figure III-1.

III.1.2. Cas d'une source sans fluctuations

L'objectif est ici de s'affranchir des bruits multiplicatifs introduits par la présence de la séparatrice divisant le faisceau avant l'entrée de l'interféromètre.

Dans le cas où l'intensité de la source ne fluctue pas, son profil en fonction du temps, noté $E(t)$, est identique à chaque émission par le paquet d'électrons. Avant son passage dans l'interféromètre, le flux est constant et noté A :

$$I_{1, \text{ sans fluctuation}} = \int_{-\infty}^{+\infty} |E(t)|^2 dt = A \quad (\text{ III.1.1 })$$

Le signal produit par le détecteur 1 est donc nul, car le détecteur est sensible seulement aux variations du signal mais pas à sa partie continue.

Après passage par l'interféromètre, le signal détecté par le bolomètre 2 est la somme de deux parties, l'une issue du miroir fixe, l'autre du miroir mobile avec une différence de marche variable en fonction du temps. Ainsi, le signal vaut $\frac{1}{2}[E(t) + E(t - vt/c)]$. L'intensité détectée au cours d'un enregistrement entre $t(\text{début})$ et $t(\text{fin})$ s'écrit donc :

$$I_{2, \text{ sans fluctuation}}(t) = \frac{1}{4} \int_{t(\text{début})}^{t(\text{fin})} \left| E(t) + E\left(t - \frac{v}{c}t\right) \right|^2 dt \quad (\text{ III.1.2 })$$

En faisant l'approximation que v/c est très petit devant 1 (on considère que l'effet Doppler lié au déplacement du miroir mobile est faible), alors on peut écrire :

$$\begin{aligned} I_{2, \text{ sans fluctuation}}(t) &\approx I_{2, \text{ sans fluctuation}}(\tau) \\ &= \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} |E(t) + E(t - \tau)|^2 dt \\ &= \underbrace{\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} |E(t)|^2 dt + \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} |E(t - \tau)|^2 dt}_{\text{constantes}} \quad (\text{ III.1.3 }) \\ &\quad + \underbrace{\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |E(t)E(t - \tau)| dt}_{S(\tau)} \end{aligned}$$

Le terme $S(\tau)$ comprend une partie constante que nous noterons B , et une partie variable $s(\tau)$. Le signal produit est uniquement la partie variable, $s(\tau)$, et l'on peut écrire $i_{2, \text{ sans fluctuation}}(\tau) = s(\tau)$.

III.1.3. Cas d'une source fluctuante

On se place dans le cas où l'intensité de la source fluctue avec une fréquence du même ordre de grandeur que la fréquence de modulation de l'interféromètre.

Dans le cas d'un bruit multiplicatif, le profil de la source peut s'écrire :

$$\varepsilon(t, \tau) = E(t) \sqrt{1 + \beta(\tau)} \quad (\text{III.1.4})$$

Le premier bolomètre détecte alors le signal suivant :

$$I_1(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varepsilon(t, \tau)|^2 dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |E(t)|^2 [1 + \beta(\tau)] dt \quad (\text{III.1.5})$$

La partie variable de ce signal est alors directement proportionnelle au terme de fluctuation :

$$i_1(\tau) = \beta(\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} |E(t)|^2 dt = A \times \beta(\tau) \quad (\text{III.1.6})$$

On écrit de même l'expression de la puissance reçue par le deuxième bolomètre, après modulation par l'interféromètre :

$$\begin{aligned} I_2(\tau) &= \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \varepsilon(t, \tau) + \varepsilon\left(t - \tau, \tau - \frac{v}{c} \tau\right) \right|^2 dt \\ &= \frac{1}{4} \left[\begin{aligned} &[1 + \beta(\tau)] * A \\ &+ [1 + \beta(\tau - \frac{v}{c} \tau)] * \int_{-\infty}^{+\infty} |E(t - \tau)|^2 dt \\ &+ 2 \int_{-\infty}^{+\infty} |E(t)| |E(t - \tau)| \sqrt{1 + \beta(\tau)} \sqrt{1 + \beta(\tau - \frac{v}{c} \tau)} dt \end{aligned} \right] \quad (\text{III.1.7}) \end{aligned}$$

Cette expression peut être simplifiée en considérant que $(v/c)\tau$ est très petit devant τ et peut être négligé.

Le signal devient donc :

$$I_2(\tau) = \frac{1}{4}[1 + \beta(\tau)] 2A + 2S(\tau) \quad (\text{III.1.8})$$

En utilisant le fait que $S(\tau) = B + s(\tau)$, la partie variable, transmise par le détecteur, s'écrit :

$$i_2(\tau) = \frac{1}{2} s(\tau) + (A + B)\beta(\tau) + \beta(\tau)s(\tau) \quad (\text{III.1.9})$$

Cette expression justifie la démarche adoptée pour la correction. Parmi les trois termes qui la composent, on retrouve : l'expression du profil non perturbé $i_{2, \text{ sans fluctuation }}(\tau)$; un deuxième terme qui est directement proportionnel au signal du bolomètre d'entrée $i_1(\tau)$, et enfin un terme multiplicatif, que l'on peut corriger par une opération de division.

Afin de retrouver le signal non perturbé, nous avons testé différents modes de correction par modélisation numérique sur des spectres simulés. Ce travail est présenté dans la suite.

III.1.4. Modélisation des opérations de correction

III.1.4.1. Approximations pour la modélisation

Pour la modélisation, le signal est considéré comme gaussien, et la fluctuation est périodique. On pose donc pour le spectre l'expression suivante :

$$E(\sigma) = \exp\left(\frac{-(\sigma - \sigma_0)^2}{X}\right) \quad (\text{III.1.10})$$

Et pour la fluctuation :

$$\beta(\tau) = A_n \cos(2\pi f_n t) \quad (\text{III.1.11})$$

Les paramètres numériques choisis ne correspondent pas à la réalité physique, car la prise en compte d'ordres de grandeur très différents (du Hz au THz) est problématique pour les calculs. Nous choisissons

ici des conditions telles que la fluctuation apparaît sur le spectre à une fréquence proche des fréquences de Fourier du signal, ce qui est le cas le plus gênant sur un spectre réel.

Une représentation du signal détecté par les deux bolomètres, avant et après l'interféromètre, est donnée en Figure III-2.

Deux modes de correction sont ensuite étudiés pour retrouver le profil non perturbé de $i_2(\tau)$: le cas où l'on soustrait à $i_2(\tau)$ le signal $i_1(\tau)$ du bolomètre d'entrée, et le cas où l'on divise $i_2(\tau)$ par $I_1(\tau)$.

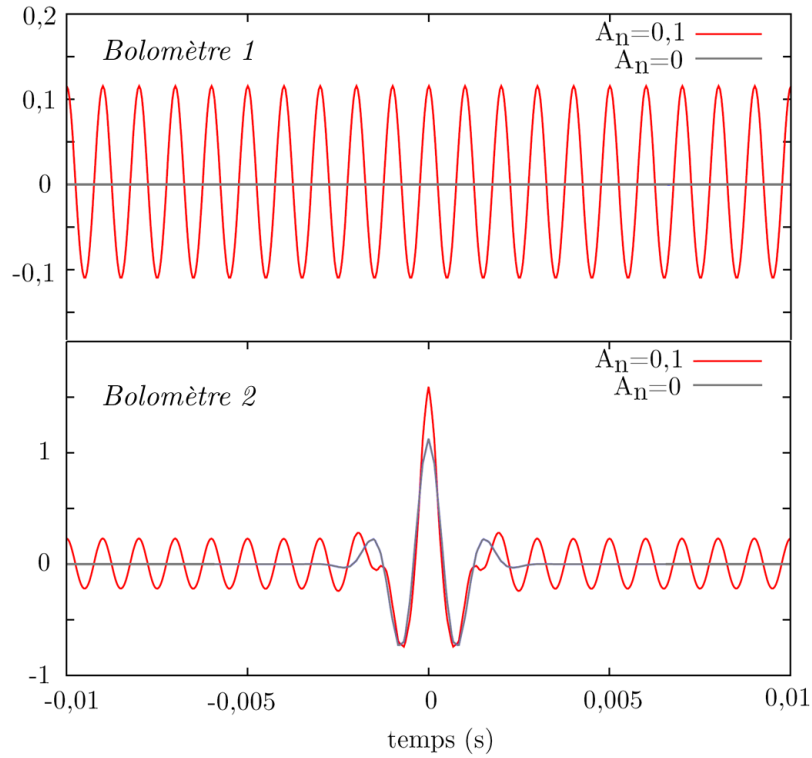


Figure III-2 Simulation du signal transmis par les deux bolomètres en fonction du temps, dans le cas où une fluctuation est présente ($A_n=0,1$) ou sans fluctuation ($A_n=0$).

III.1.4.2. Correction par soustraction

Le calcul d'un interférogramme corrigé a été fait en tenant compte du facteur de normalisation $(A+B)/2A$, qui est ici connu. Le profil de l'interférogramme initial est presque retrouvé grâce à cette opération,

comme le montre la Figure III-3 (a). Sur le spectre obtenu après transformée de Fourier, donné par la Figure III-3 (b), l'effet du bruit se traduit par la présence d'artefacts localisés et de deux lobes latéraux qui s'additionnent au signal. Les artefacts sont l'effet du terme proportionnel à $\beta(\tau)$, alors que les lobes sont l'effet du terme en $\beta(\tau)s(\tau)$; la simulation confirme que la correction par soustraction est efficace pour supprimer les artefacts localisés.

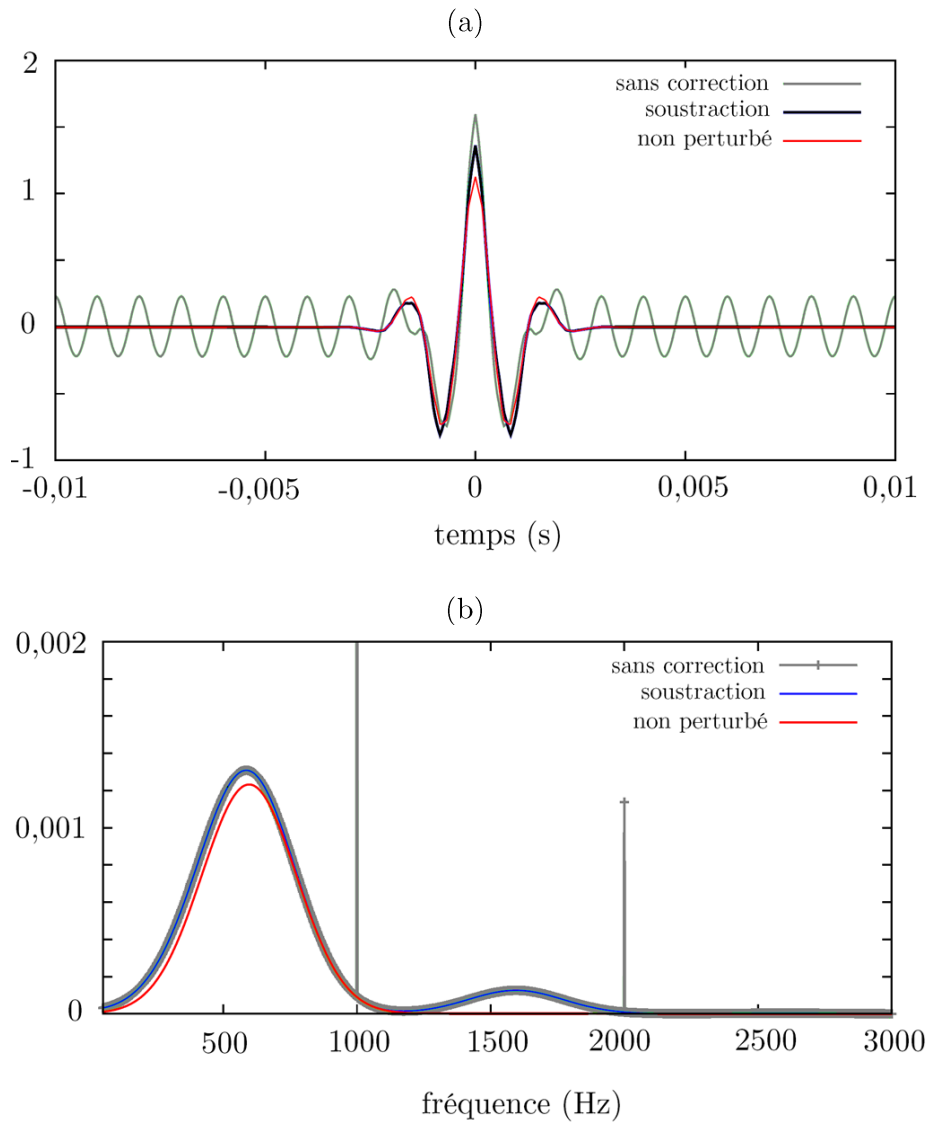


Figure III-3 Effet de la correction d'une perturbation d'amplitude $A_n=0,1$, par soustraction de $i_1(\tau)$ à $i_2(\tau)$, (a) sur un interférogramme et (b) sur le spectre issu de sa transformée de Fourier. Les artefacts sur le spectre sont corrigés mais deux lobes latéraux restent visibles.

III.1.4.3. Correction par division

La simulation d'une correction par division ne peut se faire qu'à partir de $I_1(\tau)$, le signal total du bolomètre 1 (partie constante incluse). En effet, la partie variable produite par le bolomètre 1 dépend de $\beta(\tau)$ qui peut s'annuler à certaines fréquences. La simulation est effectuée avec les mêmes paramètres que précédemment pour $i_2(\tau)$. Le résultat, montrant l'effet de la correction sur le spectre, est représenté en Figure III-4.

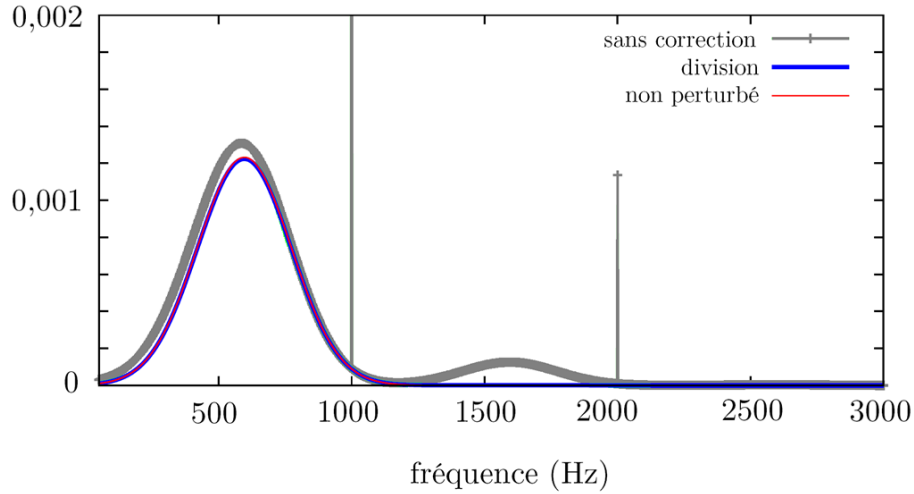


Figure III-4 Effet sur un spectre simulé de la correction par division de $i_2(\tau)$ par $I_1(\tau)$. La perturbation utilisée a une amplitude de $An=0,1$. Le profil initial de la source est rétabli : les artefacts et les lobes latéraux sont supprimés.

III.1.4.4. Bilan

La simulation présentée ici présente le cas d'une perturbation d'amplitude plus faible que l'amplitude du signal au ZPD, mais dont la fréquence est comparable aux fréquences modulées par l'interféromètre. Ce cas est celui qui est rencontré en pratique lors des expériences utilisant le rayonnement cohérent dans les Téraherz.

La perturbation sur le signal du bolomètre 2 peut être corrigée totalement en divisant par le signal du bolomètre 1, mais cette technique nécessite de connaître la totalité du signal $I_1(\tau)$. En pratique, comme nous allons le voir dans la partie suivante, cette

détermination n'est pas aisée expérimentalement, et la procédure de correction la plus simple est la soustraction de la partie variable $i_1(\tau)$. Pour cette procédure, il a été établi que les artefacts sont corrigés entièrement, mais qu'autour de la structure principale localisée, des lobes latéraux subsistent. Dans notre simulation, la ligne de base reste déviée d'environ 5% autour du maximum de la gaussienne. Cet ordre de grandeur sera retrouvé par la suite comme bruit résiduel sur les spectres corrigés. Il est à comparer avec l'amplitude de l'artefact qui représente plus de 10 fois l'amplitude du signal à la fréquence perturbée. La correction par soustraction n'induit donc qu'une faible distorsion du signal, et permet une augmentation importante du S/B local dans la région de l'artefact.

Le montage pratique de correction permet de confirmer ce qu'indique la simulation. L'ensemble sera décrit dans la suite, avant de donner les résultats de correction d'artefacts sur les spectres CSR.

III.2. Montage expérimental pour la correction

III.2.1. Description

A partir du schéma de principe de la Figure III-1, un aménagement de la boîte de focalisation a été effectué afin de dévier le faisceau avant l'entrée dans l'interféromètre. Le schéma présenté en Figure III-5 est donc à comparer avec la Figure I-6 de la boîte de focalisation.

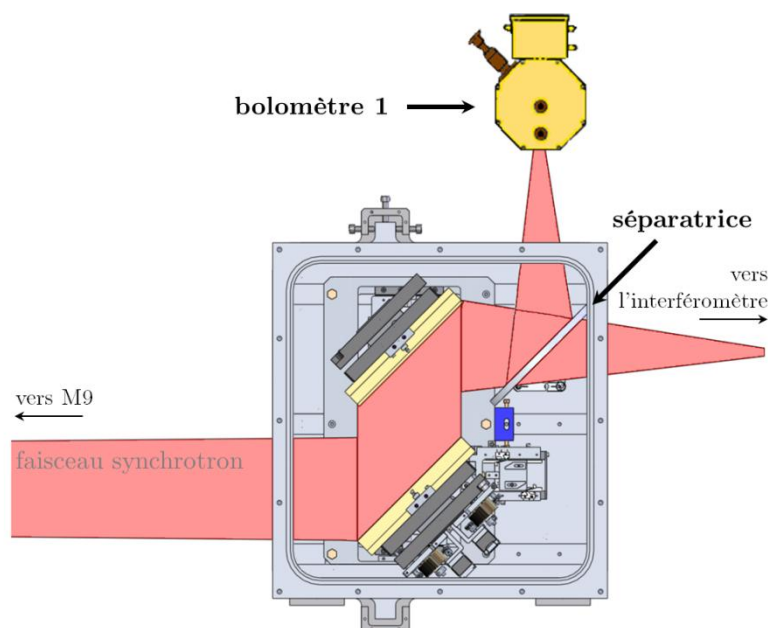


Figure III-5 Boîte de focalisation modifiée pour le dispositif de correction. Le trajet du faisceau est représenté en rouge.

Nous avons rajouté une séparatrice circulaire de 175 mm de diamètre, faisant un angle de 45° avec le faisceau incident, afin d'en réfléchir une partie vers le bolomètre 1. Le faisceau est extrait par une ouverture de 100 mm de diamètre pratiquée dans le côté du caisson. Si l'on souhaite laisser le bolomètre à l'air, par exemple pour insérer un *chopper* (hacheur de faisceau), une bride portant une fenêtre de polypropylène de $50\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur peut être adaptée sur le caisson. Cette fenêtre résiste au vide secondaire de la ligne, et sa transparence permet des alignements dans le visible. Toutefois, pour une correction efficace des fluctuations de la source, nous avons remarqué que les mesures doivent être faites sous vide, afin d'assurer la similarité entre les trajets optiques du bolomètre 1 et du bolomètre 2. Le bolomètre 1 est donc relié au caisson via une bride et un adaptateur, non représentés sur la figure. Si l'on souhaite déterminer la partie constante du signal, l'installation d'un *chopper* devient alors plus complexe : cela nécessite qu'il fonctionne sous vide (ceci est faisable), mais surtout que l'on puisse l'insérer sur le trajet du faisceau. Au niveau de l'adaptateur entre le caisson et le bolomètre 1, très peu de place est disponible : il faudrait donc modifier intégralement l'adaptateur et posséder un *chopper* assez fin et petit. L'autre solution

serait qu'il soit positionné dans la boîte de focalisation elle-même ; or, le diamètre du faisceau y atteint 10 cm. Il faudrait donc cette fois un *chopper* très grand, dont la stabilité serait très difficile à assurer. Ces adaptations sont toutes envisageables mais n'ont pas été réalisées au cours de cette thèse par manque de temps de faisceau alloué.

La séparatrice choisie est un film de Mylar de 6 μm d'épaisseur, montée sur un support d'aluminium. Le support est équipé de réglages micrométriques de la hauteur, de l'angle par rapport à l'axe du faisceau, et de l'inclinaison par rapport à la verticale (*tilt*). Il est fixé sur le fond du caisson, afin d'éviter de créer des vibrations.

III.2.2. Choix d'une séparatrice

Le choix d'une séparatrice comme moyen de diviser le faisceau s'inspire du modèle de double détection de DAVIS *et al.* [Davis2001] mentionné précédemment. De plus, ce choix fait suite à un comparatif de deux dispositifs possibles, fait en utilisant le rayonnement synchrotron incohérent. Le deuxième dispositif est un miroir plan rectangulaire positionné à la place de la séparatrice, mais baissé de telle sorte que seule la moitié inférieure du faisceau soit réfléchi.

La démarche utilisée a été de d'abord repérer un artefact provenant d'une fluctuation de la source, puis de placer chaque dispositif l'un après l'autre dans la boîte de focalisation, et de vérifier la similitude entre les signaux observés. Cette démarche a été répétée sur plusieurs artefacts dont la fréquence était comparable aux fréquences de Fourier du signal dans l'infrarouge lointain. Dans le cas où aucun artefact n'était présent dans une gamme de fréquences donnée, un haut-parleur était disposé sur le caisson du miroir M9 et une vibration sonore à la fréquence souhaitée était générée.

Le résultat sur l'un des artefacts (ici de fréquence variable d'une mesure à l'autre, autour de 78 Hz) est donné en Figure III-6. Les détecteurs utilisés étaient dans ce cas des MCT similaires. De façon générale, le miroir accentuait la fluctuation vue par le détecteur 1 par rapport à celle du détecteur 2. La séparatrice a été choisie car la fluctuation était correctement reproduite.

Notons que la présence de ce type d'artefact dans le mode d'émission incohérente du rayonnement synchrotron, peut s'expliquer par une vibration de l'une des optiques de la ligne, ou d'éléments mécaniques dans l'anneau, ce qui créerait une fluctuation d'intensité du faisceau. Ici la fréquence de la fluctuation observée laisse à penser que la vibration provient d'une pompe à vide. Les 4 tests suivants ont permis de vérifier que la fluctuation ne provenait pas d'un élément de notre montage : une mesure avec différents détecteurs (bolomètres ou MCT), une mesure sans photons incidents (vanne fermée), une mesure sans dispositif dans la boîte de focalisation, et enfin une mesure en redirigeant l'intégralité du faisceau vers le détecteur 1.

Cette expérience a également permis de vérifier sur un signal stable que la séparatrice n'ajoutait pas elle-même d'artefacts, et n'amplifiait pas ceux qui étaient déjà présents. Ceci s'est vérifié lors de l'utilisation du dispositif avec le CSR comme source.

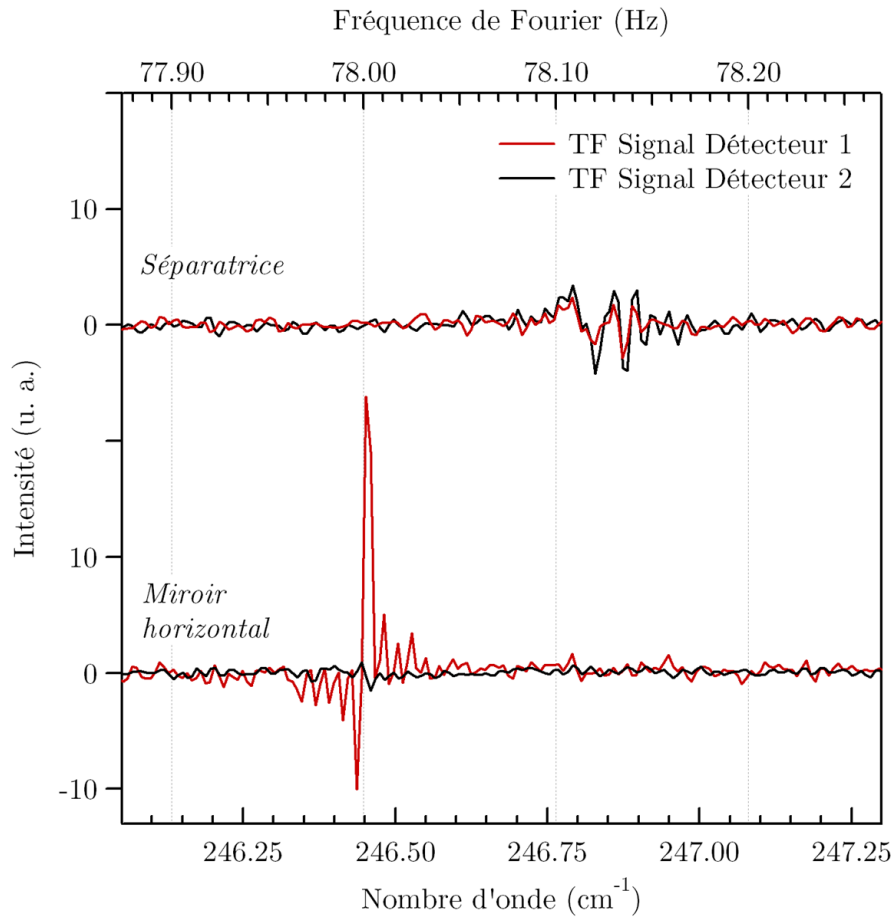


Figure III-6 Test de similarité des réponses entre les détecteurs 1 (entrée de l'interféromètre) et 2 (sortie), en fonction du type de dispositif dans la boîte de focalisation : une séparatrice de 6 μm de Mylar (haut) ou un miroir coupant le faisceau horizontalement (bas). La séparatrice permet de reproduire la forme de la fluctuation alors que le miroir amplifie la fluctuation vue par le détecteur 1.

III.2.3. Adaptation des détecteurs

La bonne marche de la procédure de correction nécessite que les fluctuations détectées soient similaires sur le bolomètre 1 et le bolomètre 2. Il est donc nécessaire de diminuer le plus possible les différences entre les deux signaux vus par les bolomètres 1 et 2. A partir de deux bolomètres de chez Infrared Laboratories, les adaptations suivantes ont été faites :

- Les deux bolomètres ont été équipés de filtres optiques similaires transmettant entre 0 et 200 cm^{-1} . Ceci vise à éviter

la présence de signal et d'artefacts à haute fréquence qui, étant mal échantillonnés, créeraient du "faux" signal : ce principe a déjà été expliqué (voir I.3.1.5).

- L'angle solide du bolomètre 1 a été réduit pour être le même que celui du bolomètre 2. En effet, au niveau du miroir de collimation juste avant l'interféromètre, l'angle solide du faisceau est réduit de moitié. Une différence d'angle solide ferait que le détecteur 1 verrait davantage de photons que le détecteur 2, et notamment des photons parasites provenant de l'émission de corps noir du laboratoire lui-même. Afin d'éviter ce cas, nous avons placé un iris à l'intérieur du bolomètre 1 juste derrière le filtre optique ; cet iris froid n'émet pas lui-même de photons parasites.
- Les préamplificateurs des deux bolomètres ont été rendus équivalents. Les deux préamplificateurs sont à la base équipés de filtres passe-haut. Ce sont notamment ces filtres qui permettent de ne sélectionner que la partie variable du signal détecté. Les constantes de temps de ces filtres doivent être les mêmes afin que les deux détecteurs répondent de la même manière à une stimulation donnée.

A partir du dispositif ainsi obtenu, des tests de corrections ont été effectués sur des spectres de référence. Ces tests ont notamment permis de démontrer la possible application de la méthode de correction à des spectres obtenus à la résolution maximale de l'interféromètre. Cette démonstration de faisabilité est donnée dans la suite du chapitre.

III.3. Résultats expérimentaux

III.3.1. Sur faisceau seul

Comme mentionné précédemment, le mode de correction choisi est la correction partielle obtenue en soustrayant le signal 1 du signal 2. N'ayant pas accès à la partie constante du signal, il est nécessaire de déterminer par le calcul le facteur de proportionnalité entre $i_1(\tau)$ et $i_2(\tau)$. Un programme écrit pour cette application détermine le meilleur

facteur K tel que $i_1(\tau) = K i_2(\tau)$, via une régression par la méthode des moindres carrés. Il est également possible de déterminer le meilleur facteur K , cm^{-1} par cm^{-1} , ce qui permet aussi de vérifier la linéarité de la transmission de la séparatrice en fonction de la fréquence.

Un premier test de correction a été effectué sur des spectres faits à travers une cellule de White alignée à 85 cm de trajet optique. Ces conditions seront reprises pour une application à un spectre de rotation pure de N_2O , présenté dans la suite.

Les valeurs de S/B trouvées au bout de 30 minutes sont données en Figure III-7. Cette figure montre que, dans ces conditions expérimentales, le faisceau incohérent ne permet pas une mesure spectroscopique à haute résolution, le S/B tendant vers 0 ; de plus, la correction présente un intérêt notable, spécifiquement dans les zones où le mauvais S/B en incohérent est lié à la présence d'un artefact qui peut être corrigé.

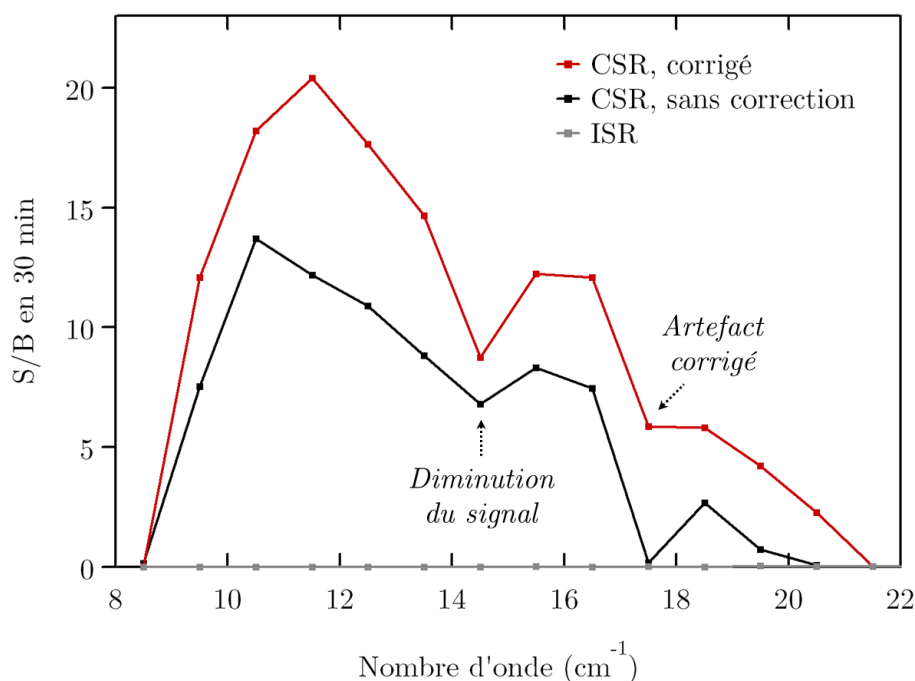


Figure III-7 Effet de la correction par soustraction sur le rapport signal sur bruit local (spectre de 30 min à 10^{-3} cm^{-1} de résolution, cellule 85 cm vide, bolomètre 4,2 K). Les valeurs sont calculées sur des intervalles de 1 cm^{-1} .

La Figure III-8 illustre les deux catégories de bruit évoquées en partie II.3.5, sur deux exemples dans des domaines spectraux différents, et montre l'efficacité de la correction sur chacun d'eux.

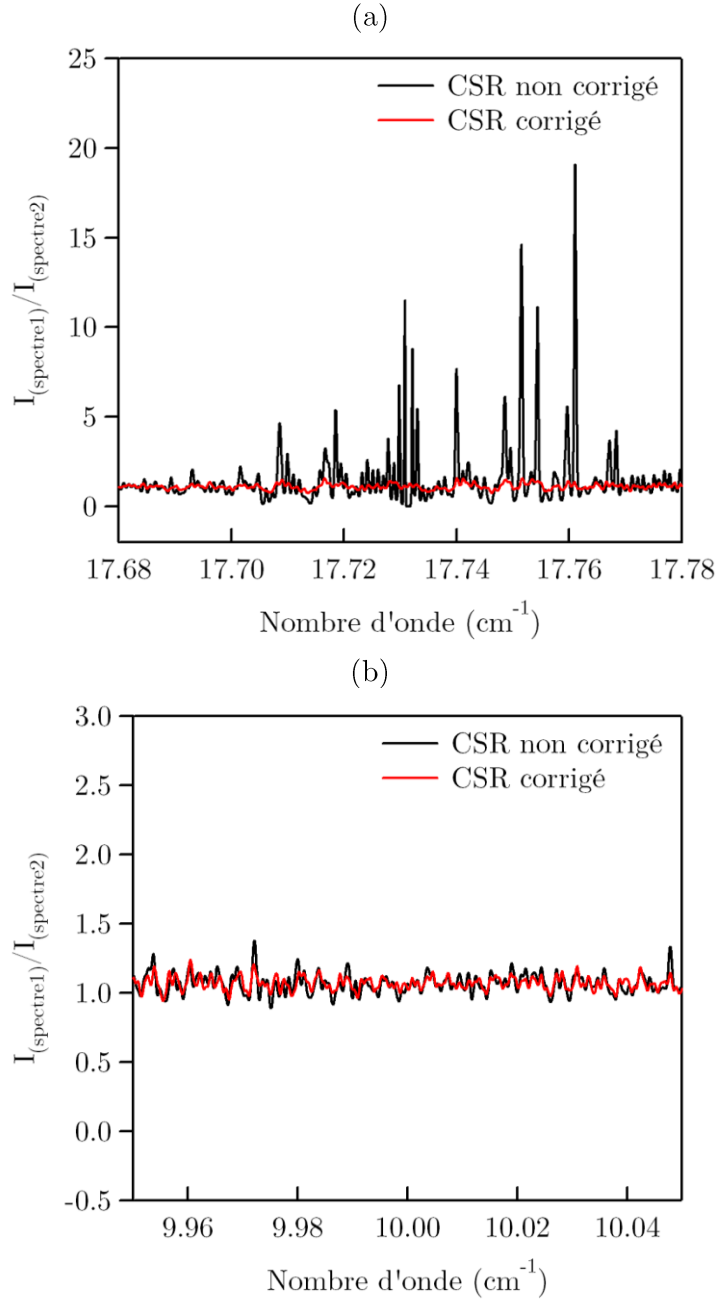


Figure III-8 Effet de la correction par soustraction sur le niveau de bruit local (division de deux spectres de 1h à 10^{-3} cm^{-1} de résolution, cellule 85 cm vide, bolomètre $4,2\text{ K}$). (a) Correction d'artefacts. (b) Correction de bruit "étendu".

Pour les zones où apparaissent les artefacts, cette technique permet de se ramener au même S/B que dans le reste du domaine spectral considéré (Figure III-8 (a)). Le bruit blanc (ou, plutôt, le bruit "étendu") est compensé en partie comme le montre la Figure III-8 (b).

Nous avons souhaité appliquer cette méthode à un spectre d'absorption afin de se placer dans les exactes conditions des mesures de spectroscopie moléculaire à résolution maximale. Ce test a été effectué sur la molécule de N₂O et est présenté dans la suite.

III.3.2. Sur un spectre d'absorption

III.3.2.1. Signal sur bruit sur les spectres d'absorption

Un spectre d'absorption est déterminé à partir de la mesure de deux spectres bruts : un spectre de référence d'intensité I_{ref} et un spectre effectué en présence de l'échantillon, d'intensité I_{ech} . La quantité calculée est $-\log(I_{\text{ech}}/I_{\text{ref}})$, et par conséquent le S/B sur ce type de spectre s'évalue à partir du bruit RMS mesuré en dehors des zones d'absorption, que nous noterons B_{abs} , et qui quantifie l'écart à 0 de la ligne de base.

$$(S / B)_{\text{abs}} = \frac{1}{1 - 10^{-B_{\text{abs}}}} \quad (\text{III.3.12})$$

Les conditions de mesure de la référence doivent être strictement les mêmes que celles utilisées pour la mesure de l'échantillon, pour assurer que la quantité $(S/B)_{\text{abs}}$ équivaut à $(S/B)_{\sigma}$ qui quantifie la reproductibilité des spectres.

Des conditions de mesure satisfaisantes sont celles qui permettent de faire en sorte que les raies d'absorption recherchées aient une intensité plus importante que $2 \cdot B_{\text{abs}}$. Pour un S/B donné, il faudra adapter le trajet optique et la pression de l'échantillon dans la cellule aux raies que l'on souhaite observer. L'intensité absorbée par seconde $I_{1 \rightarrow 2}$ à un nombre d'onde donné σ (transition entre deux niveaux énergétiques 1 et 2) dépend en effet des paramètres suivants : le trajet optique L_{opt} , la population du niveau initial N_1 , la densité spectrale d'énergie

incidente $I_{0,\sigma}$, et le coefficient d'Einstein d'absorption B_{12} pour cette transition [Herzberg1950].

$$I_{1\rightarrow 2} = hL_{opt} N_1 I_{0,\sigma} B_{12} \sigma \quad (\text{III.3.13})$$

On détermine donc un produit pression * trajet optique de manière à maximiser l'intensité observable de la transition recherchée, en tenant compte des deux limitations suivantes :

- l'intensité absorbée pour les raies que l'on souhaite observer ne doit pas s'approcher de l'intensité du signal total, sous peine de saturation de cette raie, ce qui rendrait son pointé imprécis (d'où l'importance d'avoir suffisamment de flux à la longueur d'onde étudiée)
- une augmentation de pression peut mener à un élargissement collisionnel des raies. Pour un trajet optique donné, si le S/B est mauvais, il ne sera donc pas toujours possible d'augmenter la pression sous peine d'élargir les raies et donc de détériorer la précision de leur pointé.

III.3.2.2. Mesure du spectre de rotation de N_2O

La molécule de N_2O possède des transitions de rotation pure très souvent étudiées [Fleming1974, Morino2003, Palik1956, Rohart2003] qui ont été utilisées comme référence pour caractériser la sensibilité de différentes techniques spectroscopiques, notamment dans le domaine des TéraHertz ou de l'infrarouge lointain [Aenchbacher2010, Harde1991, McKellar2010, Takahashi1998]. Présente communément dans l'atmosphère terrestre, la molécule de N_2O a, par ailleurs, été détectée dans le milieu interstellaire [Ziurys1994]. Ses transitions de rotation pure sont listées dans la base de données HITRAN [Rothman2009].

Compte tenu des différents paramètres, vus précédemment, influant sur la qualité du spectre, nous avons choisi délibérément des conditions défavorables pour la mesure du spectre de rotation pure de N_2O .

Dans une cellule de White alignée à 85 cm de trajet optique, 3,5 mbar de N_2O ont été introduits. Nous avons vérifié que nos raies n'étaient pas élargies en calculant à $T=300$ K leur largeur Doppler (autour de $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ pour tout notre domaine spectral) et l'élargissement collisionnel (d'environ $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ à la pression choisie) : ces deux facteurs sont négligeables devant la largeur de la fonction d'appareil.

Le trajet optique choisi est le plus petit disponible sur notre cellule, de plus, l'étude a été faite sur 45 minutes de référence à résolution maximum, puis 45 minutes de spectre de N_2O . Dans ces conditions la référence peut potentiellement ajouter du bruit au spectre de l'échantillon ; de plus, il serait impossible en utilisant le rayonnement incohérent de voir les raies rotationnelles de N_2O émerger du bruit dans les fréquences considérées.

Après la mesure du spectre, la correction de chacun des spectres (référence et N_2O) a été effectuée comme présenté précédemment, par soustraction du signal i_1 du bolomètre 1 au signal i_2 du bolomètre 2.

III.3.2.3. Résultats et discussion

Sur le spectre obtenu, les raies de $J=10 \rightarrow 11$ à $J=23 \rightarrow 24$ ont pu être détectées sans ambiguïté. La Figure III-9 (a) montre un cas typique de correction d'un artefact lié à une fluctuation. La partie (b) de la figure est un cas où l'attribution de la transition est incertaine : sans correction il est difficile de savoir si le signal en forme de raie, vers $17,63 \text{ cm}^{-1}$, provient de l'échantillon ou non. La raie vers $17,592 \text{ cm}^{-1}$ présentée sur la Figure III-9 (b) correspond à la transition $J=20 \rightarrow 21$, dont l'intensité est de $2,64 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule} \cdot \text{cm}^2)$ selon HITRAN [Rothman2009]. Si l'attribution n'avait pas été connue, une raie similaire de faible intensité aurait pu être confondue avec un artefact, et vice-versa. La correction, y compris en 45 minutes, permet donc de discriminer entre véritable signal et effet de la fluctuation d'intensité de la source.

La correction ayant été effectuée par soustraction, il est intéressant de constater que la ligne de base n'est pas totalement rétablie après le post-traitement des spectres. En effet, la correction des artefacts ne permet pas de corriger les "lobes latéraux" créés par l'instabilité : le

niveau de bruit résiduel, de l'ordre de quelques pourcents, corrobore le résultat de la simulation. Ce niveau de bruit résiduel permettrait toutefois une mesure autour de la fréquence de fluctuation, alors que si l'artefact n'est pas corrigé, les mesures seraient impossibles.

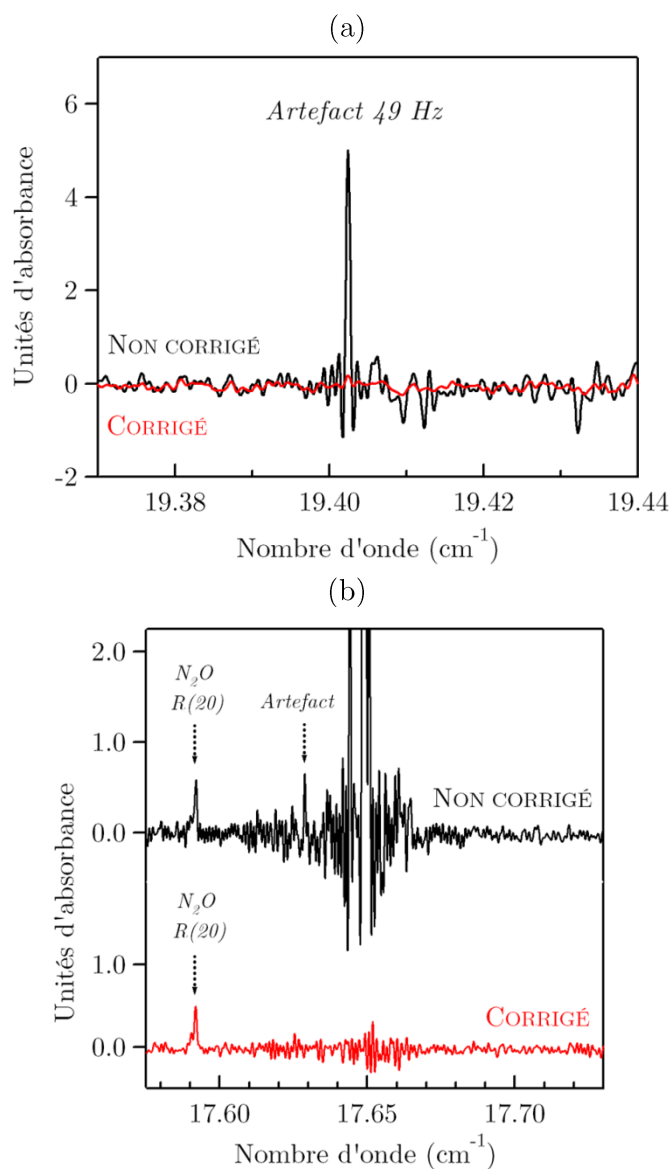


Figure III-9 Effet de la correction par soustraction sur un spectre de 45 minutes de N_2O . La référence et l'échantillon ont été mesurés en utilisant le CSR comme source.

(a) Correction d'un artefact localisé. (b) Cas où la correction permet de lever une ambiguïté entre signal et artefact.

Outre le gain important en S/B lié à la correction, ce test de faisabilité prouve que le CSR peut être utilisé comme source de spectroscopie à haute résolution dans les conditions que nous avons établies. Ceci justifie la démarche qui va être présentée au chapitre suivant : le spectre de rotation du propynal a été mesuré et exploité à partir de la source CSR, avec un S/B suffisant pour l'attribution des transitions.

Références

- [Aenchbacher2010] W. Aenchbacher, M. Naftaly et R. Dudley, *J. Opt. Soc. Am. B*, **27**, 9, 1717 (2010)
- [Davis2001] S. P. Davis, J. W. Brault et M. C. Abrams, *Fourier Transform Spectrometry*, Academic Press (1983)
- [Fleming1974] J. W. Fleming et J. Chamberlain, *Infrared Phys.* **14**, 277 (1974)
- [Foltynowicz2011] A. Foltynowicz, T. Ban, P. Masłowski, F. Adler et J. Ye, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 233002 (2011)
- [Genzel1978] L. Genzel et J. Kuhl, *Infr. Phys.* **18**, 113 (1978)
- [Goncharov2012] V. V. Goncharov et G. E. Hall, *Opt. Lett.* **37**, 12 (2012)
- [Harde1991] H. Harde et D. Grischkowsky, *J. Opt. Soc. Am. B* **8**, 1642 (1991)
- [Herzberg1950] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules*, Second Edition. D. Van Nostrand Company, Inc. (1950)
- [McKellar2010] A. R. W. McKellar, *J. Mol. Spectrosc.* **262**, 1 (2010)
- [Morino2003] I. Morino et K. M. T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **219**, 282 (2003)
- [Palik1956] E. D. Palik et K. Narahari Rao, *J. Chem. Phys.* **25**, 1174 (1956)
- [Rohart2003] F. Rohart, J.-M. Colmont, G. Wlodarczak et J.-P. Bouanich, *J. Mol. Spectrosc.* **222**, 159 (2003)
- [Rothman2009] L. S. Rothman *et al.*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **110**, 533 (2009)

- [Takahashi2008]** T. Takahashi, T. Matsuyama, K. Kobayashi, Y. Fujita, Y. Shibata, K. Ishi et Mikihiro Ikezawa Rev. Sci. Instrum. (1998)
- [Travis1993]** J. C. Travis, M. R. Winchester, M. L. Salit et B. J. Wythoff, *Spectroc. Acta*, **48B**, 5, 691 (1993)
- [Ziurys1994]** L. M. Ziurys, A. J. Apponi, J. M. Hollis et L. E. Snyder, *Astrophys. J. Lett.* **436**, 2, L181 (1994)

IV. Etude du spectre d'absorption TéraHertz du propynal

Sommaire

IV.1. Bases théoriques et état de l'art.....	142
IV.2. Expérience réalisée.....	145
IV.2.1. Synthèse chimique	146
IV.2.2. Spectre de rotation pure du propynal.....	150
IV.3. Discussion.....	173
Références.....	179

Le propynal ou 2-propyn-1-al est un aldéhyde de formule brute C_3H_2O , légèrement réactif mais suffisamment stable pour être isolé sous forme gazeuse à basse pression. Grâce à son spectre de rotation pure entre 15 et 40 GHz (0,5 à 1,3 cm^{-1} environ), cette molécule a été détectée dans le milieu interstellaire au sein de deux nuages moléculaires froids. La première détection a été faite dans TMC-1 (ou Taurus Molecular Cloud 1, le plus proche de la Terre) [Irvine1988], la deuxième dans Sgr-B2 N-LMH (c'est-à-dire dans le "Large Molecule Heimat" de la partie Nord du nuage Sagittarius-B2) [Turner1991]. Les mécanismes de formation du propynal et des autres aldéhydes détectés sont encore mal connus [Petrie1995], mais pourraient apporter des indices importants sur les toutes premières étapes de la chimie prébiotique [Hollis2004] et, à terme, sur la formation des acides aminés. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, il est important de savoir détecter d'autres molécules, ions ou radicaux, en même temps que le propynal. Ceci implique de connaître le plus précisément possible le spectre de rotation du propynal, sur tout le domaine spectral actuellement utilisable en radioastronomie.

IV.1. Bases théoriques et état de l'art

La molécule de propynal est une toupie asymétrique du groupe ponctuel de symétrie C_s . Elle est toutefois très proche d'une toupie symétrique prolate, puisque son paramètre d'inertie vaut $\kappa = -0,989$. Une géométrie optimisée a été proposée par Nonella *et al.* [Nonella1988] qui ont comparé leurs calculs de chimie quantique aux paramètres déterminés par Costain et Morton [Costain1959] à partir de substitutions isotopiques. Les paramètres trouvés de la molécule dans l'état fondamental sont résumés dans le Tableau IV-1 et le moment dipolaire calculé de la molécule est représenté en Figure I-14. Les axes (a,b,c) de la molécule sont, par convention, tels que le moment d'inertie selon l'axe a est le plus important.

Liaison	H1-C	C≡C	C-C	C=O	C-H2
Longueur expérimentale (Å)	1,055	1,209	1,445	1,215	1,106
Longueur calculée (Å)	1,072	1,221	1,476	1,210	1,105

Liaisons	H1CC	CCC	CCO	CCH2
Angle expérimental (°)	180*	181,6	123,8	113,9
Angle calculé (°)	179,2	182,4	123,7	114,2

Tableau IV-1 Caractéristiques de la molécule de propynal. D'après [Nonella1988] pour les calculs et [Costain1959] pour les valeurs expérimentales. *Angle fixé

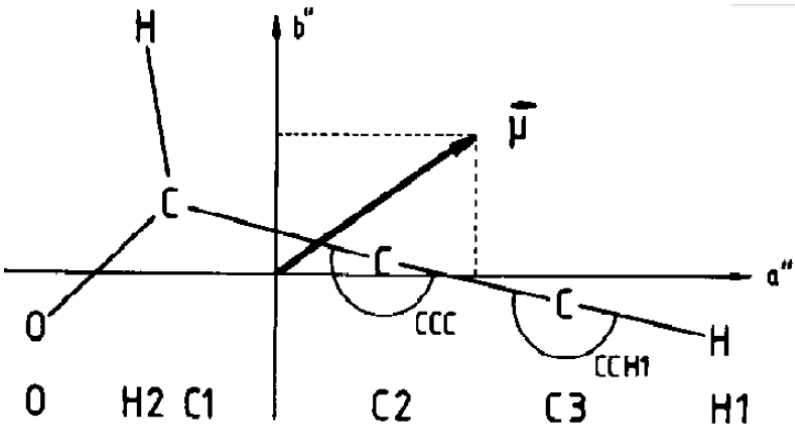


Figure IV-1 Géométrie de la molécule de propynal avec le système d'axes principal et une représentation du moment dipolaire vectoriel. La définition des angles correspond au calcul donné dans le Tableau IV-1. D'après [Nonella1988]

L'introduction de paramètres de distorsion centrifuge fait qu'une représentation doit être choisie, afin de définir K comme la projection de J sur un axe donné. Ici on choisit une représentation Ir car elle est la plus adaptée aux toupies symétriques prolates desquelles la molécule est proche. Dans cette représentation, on choisit trois axes x, y et z tels que z=a, x=b et y=c. Nous utilisons une réduction A de l'hamiltonien de rotation de Watson [Watson1977] qui est plus adaptée pour une toupie asymétrique [Perrin2010]. L'hamiltonien réduit peut s'écrire en fonction des projections de J :

$$\begin{aligned}
 H = & \overbrace{A\hat{J}_z^2 + \frac{1}{2}(B+C)(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) + \frac{1}{4}(B-C)(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)}^{\text{Rotateur rigide}} \\
 & \overbrace{-\Delta_J \hat{J}^4 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - \Delta_K \hat{J}_z^4 - \frac{1}{2} \delta_J \hat{J}^2 + \delta_K \hat{J}_z^2, \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2}_{\text{Termes quartiques de distorsion centrifuge}} + \quad (\text{IV.1.1}) \\
 & \overbrace{+H_J \hat{J}^6 + H_{JK} \hat{J}^4 \hat{J}_z^2 + H_{KJ} \hat{J}^2 \hat{J}_z^4 + H_K \hat{J}_z^6}_{\text{Termes sextiques de distorsion centrifuge}} \\
 & + \frac{1}{2} \left\{ \hat{J}^4 + \phi_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 + \phi_K \hat{J}_z^4, \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right\} \\
 & \dots
 \end{aligned}$$

Dans l'expression de l'hamiltonien, l'opérateur $J_{\pm}$ correspond à $J_b \pm iJ_c$ et $\{\hat{Y}, \hat{Z}\}_+$ représente l'anticommutation des opérateurs : $\hat{Y}\hat{Z} + \hat{Z}\hat{Y}$.

A partir des transitions observées entre niveaux d'énergie de rotation, on constitue donc une expression adaptée de l'hamiltonien en déterminant quelles constantes sont nécessaires.

Les premières raies de rotation du propynal ont été mesurées dans les micro-ondes par Howe et Goldstein en 1955 [Howe1955], puis la structure de la molécule a été déterminée par Costain et Morton [Costain1959] à partir de transitions rotationnelles entre 9 et 30 GHz dans l'état fondamental pour 15 isotopes du propynal. A ce stade, un premier jeu de constantes rotationnelles avait été proposé, qui a été complété et ajusté ultérieurement par Winnewisser [Winnewisser1973] grâce à l'analyse de 90 nouvelles transitions dans le domaine millimétrique. Plus récemment, McKellar *et al.* [McKellar2008] ont enregistré un spectre autour de 650 cm⁻¹, à 0,003 cm⁻¹ de résolution, et

ont analysé les bandes ν_7 , ν_8 , ν_9 et ν_{11} du propynal. Au cours de cette étude, les auteurs ont remarqué des inadéquations entre les niveaux d'énergie prévus par Winnewisser et les combinaisons de différences obtenues à partir des transitions infrarouges qu'ils ont observées. Un ajustement de leurs données a permis d'établir un nouveau jeu de constantes rotationnelles A, B et C et de constantes de distorsion centrifuge quartiques, restant toutes dans la marge d'erreur prévue par Winnewisser. La valeur de la constante δ_K est toutefois augmentée (34.7 ± 2.8 kHz contre 19.5 ± 1.6 kHz pour Winnewisser) et les constantes sextiques prennent des valeurs différentes, incluant une constante H_K qui n'était pas présente chez Winnewisser.

Plus récemment, Jaman *et al.* [Jaman2011] ont obtenu des nouvelles données millimétriques sur du propynal obtenu dans une décharge, où l'alcool propargylique était utilisé comme précurseur. 49 nouvelles raies ont été mesurées dans le domaine 36-180 GHz. Jaman *et al.* proposent une nouvelle détermination des constantes, basée sur une réduction S de l'hamiltonien, modifiant notablement les constantes de distorsion centrifuge quartiques et rajoutant la constante sextique h_1 . Au vu des différences entre les constantes de distorsion centrifuge des différentes études, notre mesure du spectre de rotation du propynal dans un domaine d'absorption très large bande semble d'autant plus justifiée, afin de pouvoir apporter des précisions sur ces constantes. De plus, une étude basée sur la détermination de nouvelles raies à haute résolution ($0,00102$ cm⁻¹) dans l'état fondamental est plus précise que des combinaisons de différences de spectres infrarouge, obtenus de surcroît à moins bonne résolution ($0,003$ cm⁻¹). Le domaine spectral du rayonnement synchrotron cohérent peut donc s'avérer de grande utilité puisqu'il permet l'exploration du domaine spectral où se trouve la majeure partie du spectre de rotation.

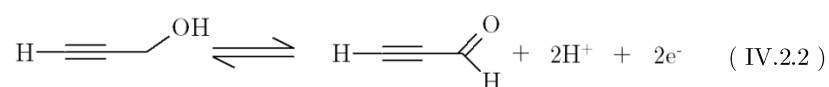
IV.2. Expérience réalisée

Avant de présenter l'étude spectroscopique elle-même, la synthèse effectuée pour préparer le propynal est détaillée ; puis les conditions expérimentales de mesure sont données et enfin les résultats de cette étude sont présentés.

IV.2.1. Synthèse chimique

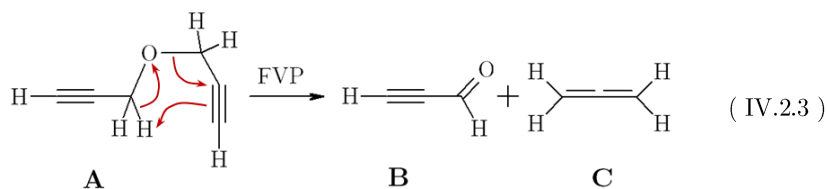
IV.2.1.1. Présentation de la réaction

Différentes voies de synthèse pour le propynal ont été proposées dans la littérature. La voie de synthèse la plus classique est l'oxydation du 2-propyn-1-ol (ou alcool propargylique) en 2-propyn-1-al en milieu acide, faisant donc intervenir le couple rédox suivant :



Des dérivés de chrome hexavalent, comme par exemple le réactif de Jones (CrO_3 dans H_2SO_4 aqueux) sont classiquement utilisés comme oxydants pour cette réaction [Sauer1956]. Toutefois, le rendement de cette synthèse est assez faible (35-41%) et sa mise en œuvre est rendue difficile par le faible point d'ébullition du propynal (60 °C) alors que la réaction est très exothermique.

McNab *et al.* [McNab1997] ont donné les détails expérimentaux d'une technique de synthèse basée sur la réaction rétro-ène de l'éther propargylique **A**. Cette réaction est une décomposition thermique d'un alcène en deux produits, un énophile **B** (comportant une insaturation, dans notre cas la liaison $\text{C}=\text{O}$ du propynal), et un ène **C** (alcène avec un hydrogène allylique, ici l'allène co-produit). Le mécanisme réactionnel est schématisé en (IV.2.3). Deux liaisons π sont effectivement formées à partir de deux liaisons σ : le $\text{C}=\text{O}$ du propynal et un $\text{C}=\text{C}$ de l'allène.



IV.2.1.2. Synthèse réalisée et purifications

a) Synthèse par pyrolyse éclair sous vide

Pour la synthèse, 7 g d'éther propargylique (98% de chez Sigma Aldrich) sont pesés et introduit dans un ballon refroidi à 0°C. Le ballon est relié via un adaptateur rodé à 90° à un tube en quartz maintenu à 750°C par un four tubulaire. Le tube en quartz a été rempli au préalable de billes de verre, de manière à assurer le plus de contact possible entre le produit et les surfaces chaudes. L'autre extrémité du tube est reliée à un ballon récepteur refroidi à l'azote liquide. L'intégralité du montage est initialement sous atmosphère d'azote, mais est ensuite connecté à une pompe à vide via une vanne de régulation et un piège refroidi à l'azote liquide. La pression est maintenue inférieure à 0,1 mbar pendant toute la synthèse. Le schéma du montage est donné en Figure I-8.

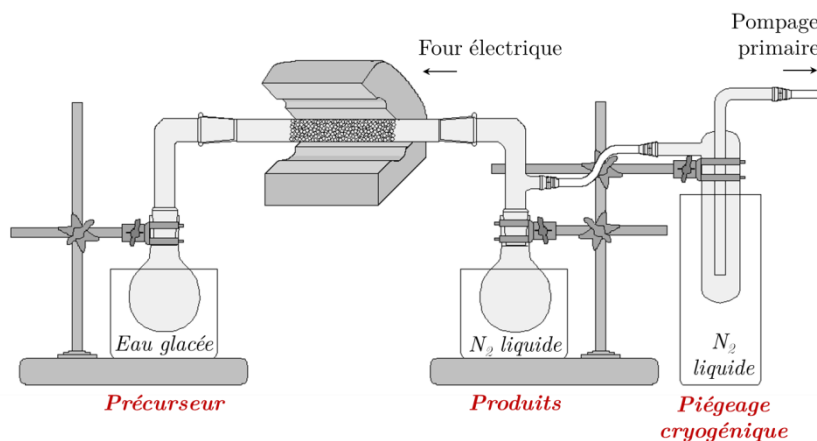


Figure IV-2 Montage de pyrolyse éclair sous vide utilisé pour la synthèse du propynal à partir de l'éther propargylique. La vanne permettant d'isoler le piège n'est pas représentée.

L'éther **A** a un point d'ébullition de 55-57°C. Au fur et à mesure de la fonte de la glace, l'éther sous forme gazeuse est entraîné vers le four et l'on observe la formation d'un produit jaune pâle dans le ballon de récupération et d'un dépôt brunâtre dans le piège. L'évaporation est complétée en chauffant le ballon d'éther à 45°C après la fonte totale de la glace, environ une heure après le début de la réaction.

b) *Purification*

A la fin de la pyrolyse, le four est arrêté et le piège est isolé puis réchauffé progressivement sous vide statique. Le point d'ébullition de l'allène est d'environ -34°C à pression atmosphérique ; au cours du réchauffement du piège, l'augmentation progressive de la tension de vapeur indique que l'allène s'évapore. Lorsque la température du piège atteint environ -40°C , la phase gazeuse est pompée, puis le résidu liquide est repiégé cryogéniquement dans le ballon de récupération.

Le ballon à -195°C est isolé et monté sur un banc de pompage équipé d'un spectromètre de masse (RIBER, 1-100 uma, énergie du faisceau d'électrons pour l'ionisation : 70 eV). Il est alors réchauffé progressivement de -195°C à -15°C , et comme pour le piège, une tension de vapeur non nulle indique que de l'allène s'évapore. La phase gazeuse au-dessus du produit est donc pompée, et un spectre de masse effectué à -15°C montre que l'allène semble avoir été éliminé en grande partie. Ce spectre de masse est donné en Figure IV-3 et comparé à ceux de l'allène pur et du propynal pur.

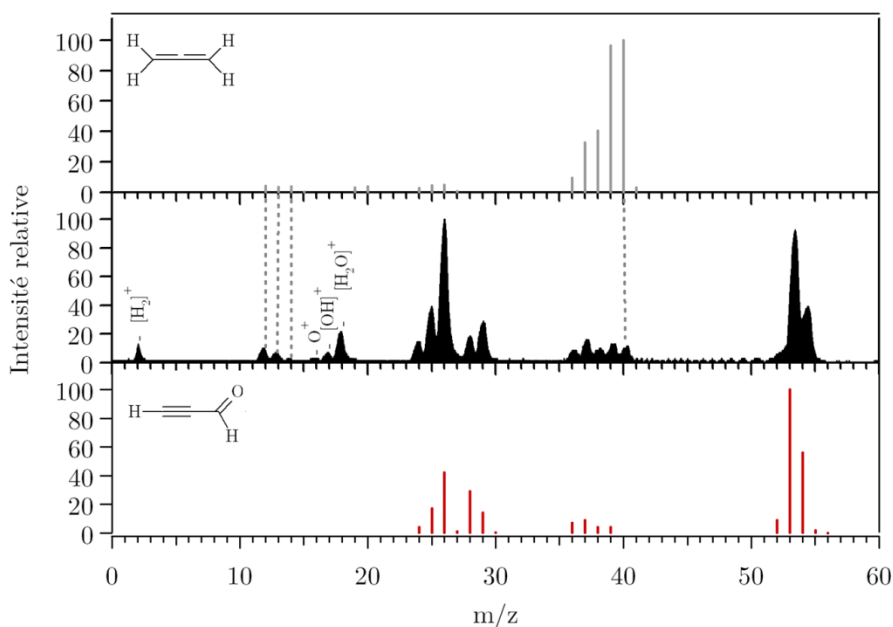


Figure IV-3 Spectre de masse effectué à -15°C sur le produit synthétisé, comparé avec les spectre de masse de l'allène et du propynal (données NIST). Les pointillés représentent les pics qui sont attribuables à un reste d'allène.

Une nouvelle purification est effectuée de la même façon pour éliminer les derniers résidus d'allène, cette fois en employant l'absorption infrarouge de la phase gazeuse comme technique d'analyse du produit. A l'issue de la purification le spectre infrarouge du produit, présenté en Figure IV-4 (c), est celui du propynal pur, comparable aux spectres de la littérature [King1961].

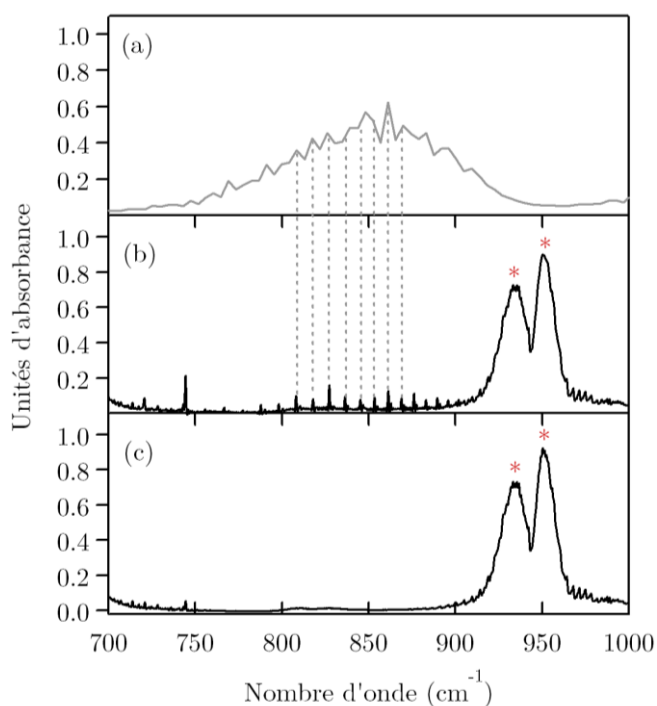


Figure IV-4 Effet de la purification du produit synthétisé sur les spectres infrarouge en absorbance : (a) spectre de l'allène (données NIST, résolution 4 cm^{-1}), (b) et (c) spectre avant et après purification respectivement (10 mbar dans 30 cm, résolution 1 cm^{-1}), les pointillés représentent les raies attribuables à l'allène, la bande autour de 950 cm^{-1} est une bande du propynal d'après [King1961].

Le produit purifié est stocké à -80°C sous atmosphère inerte, à l'abri de la lumière et en présence de cristaux d'hydroquinone. Ces précautions visent toutes à éviter la polymérisation du propynal : en effet, cette réaction a un mécanisme radicalaire qui peut notamment être initié par la photolyse du dioxygène de l'air. On évite donc la formation de radicaux en éliminant le dioxygène et en évitant la

lumière ; de plus l'hydroquinone est un antioxydant qui sert d'inhibiteur à la polymérisation.

La réaction est tout de même observée après quelque temps de stockage, elle se traduit par un dépôt brun, d'ailleurs déjà présent lors de la synthèse. La présence du polymère comme celle de l'hydroquinone n'est toutefois pas détectable lors de l'analyse spectroscopique de la phase gazeuse, car la tension de vapeur à température ambiante est dans les deux cas très faible (de l'ordre de 10^{-5} mbar à 25°C pour l'hydroquinone²).

IV.2.2. Spectre de rotation pure du propynal

IV.2.2.1. Conditions de mesure

Pour la mesure, 0,225 mbar de propynal sont introduits dans une cellule de White alignée à 8,85 m de trajet optique. L'interféromètre est équipé d'une séparatrice de Mylar de 6 μm et du système de double détection présenté précédemment ; toutefois, le couple de bolomètres utilisés n'est pas celui qui a été optimisé pour la correction, en raison d'un défaut dans l'électronique du bolomètre Slow 2 (survenu juste avant l'expérience présentée ici).

La source est l'émission synchrotron cohérente produite dans les conditions de stabilité étudiées précédemment en $\alpha_0/25$.

Un spectre est enregistré pendant 9h, ainsi qu'une référence sur la cellule vide à résolution maximale pendant 9h également, afin de s'affranchir des structures fines discutées en partie II.3.3.1. . Il est à noter que dans ces conditions de mesure, les détecteurs étaient proches de la saturation. Lors de la mesure, nous avons noté une augmentation du signal total qui peut s'expliquer de la façon suivante. Le courant dans tous les paquets d'électrons n'était pas égal au départ, mais a tendu vers la valeur cible au fur et à mesure des réajustements lors des top-ups. Ceci a eu pour effet de faire augmenter progressivement le signal jusqu'à un point où nos détecteurs sont arrivés à saturation. Nous avons donc choisi de désaligner légèrement la cellule pour l'enregistrement de nos

² Source : fiche toxicologique de l'hydroquinone, INRS F159 (2006)

références, afin d'éviter la saturation. L'effet de cette manipulation est discuté lors de l'analyse des résultats de l'ajustement des constantes.

Le rapport signal sur bruit du spectre brut du propynal, calculé en utilisant la relation (I.4.2), a donc été impacté par cette augmentation progressive du signal. L'évolution en fonction du temps du S/B est présentée en Figure IV-5 jusqu'à 4h30 de mesure (pour calculer ainsi le S/B en 9h il aurait fallu faire 18h de spectre).

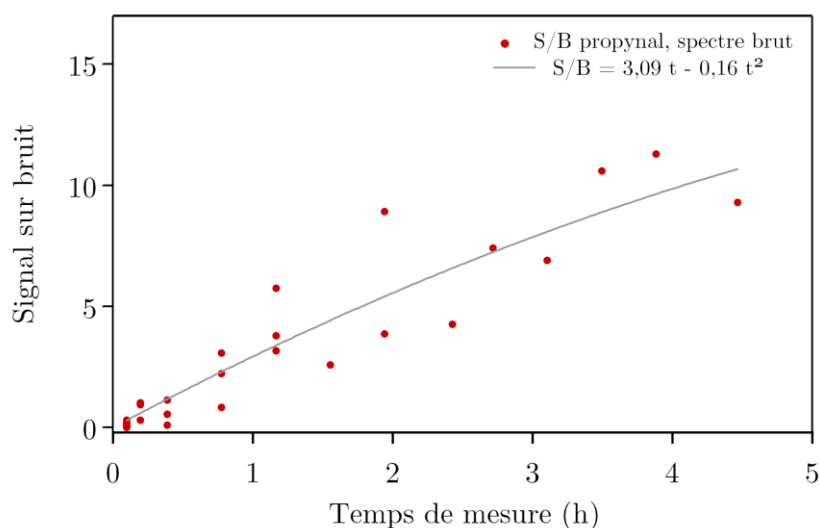


Figure IV-5 Evolution du S/B du spectre brut du propynal avec le temps de mesure.
Les valeurs sont à extrapoler pour obtenir le S/B du spectre final.

En tenant compte de la référence, on obtient le spectre en absorbance présenté en Figure IV-6. Le S/B obtenu sur ce spectre vaut 15 ; c'est cette valeur qui est utilisée par la suite, notamment pour estimer la précision sur le pointé des raies.

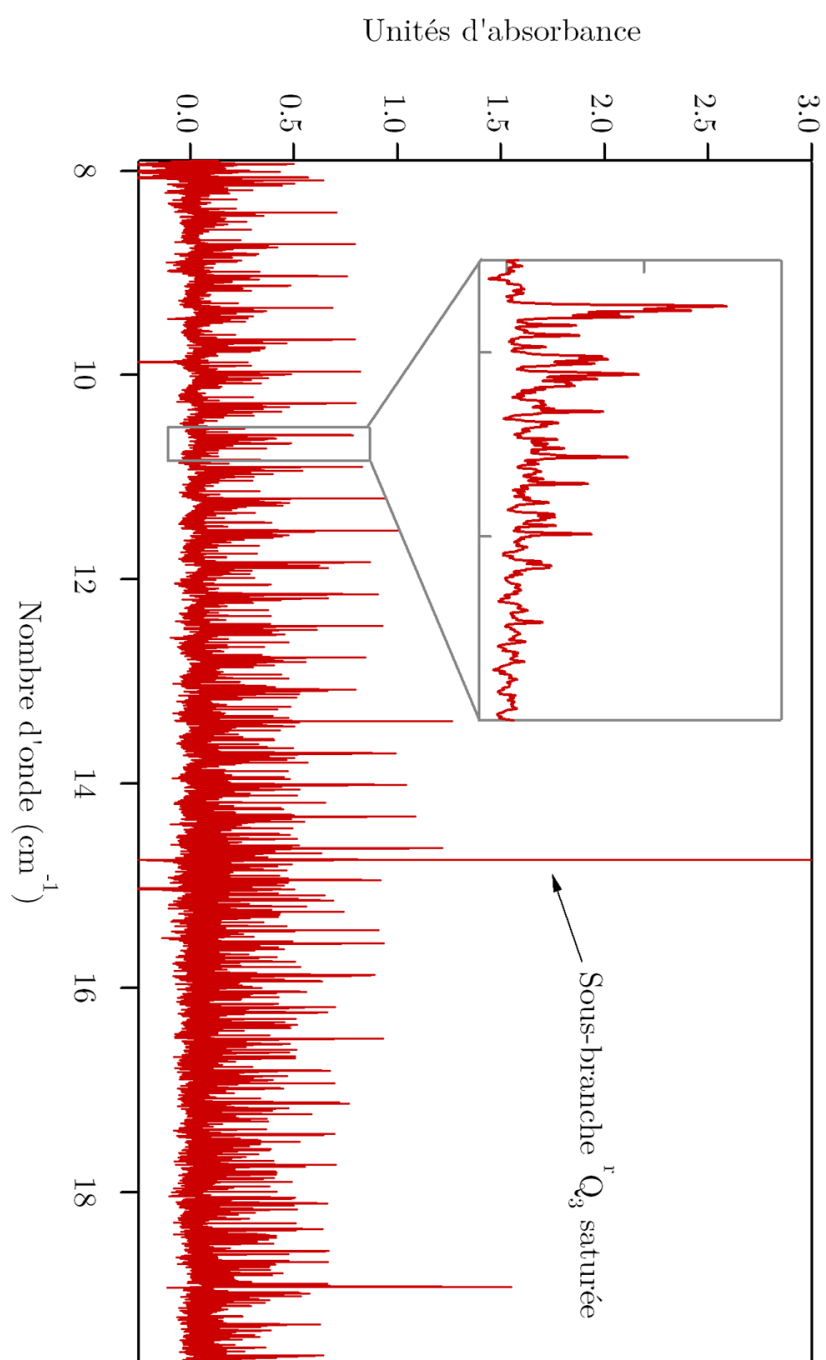


Figure IV-6 Vue globale du spectre en absorbance de 0,225 mbar de propynal dans 8,85 m de trajet optique. Spectre à $0,00102 \text{ cm}^{-1}$ de résolution observé au bout de 9h de mesure (et 9h de référence) utilisant le CSR comme source.

IV.2.2.2. Pointé des raies et précision

Le pointé des raies est effectué à l'aide de l'outil intégré dans le logiciel OPUS (logiciel d'acquisition des interféromètres Bruker). L'incertitude sur le pointé des raies est donnée par la formule empirique :

$$\text{Incertitude} = \frac{LMH}{2 * (S / B)_\sigma} \quad (\text{IV.2.4})$$

Dans le cas de raies isolées, la largeur à mi-hauteur (LMH) est déterminée par la fonction d'appareil et vaut ici environ $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. En utilisant la valeur de S/B obtenue précédemment, la précision atteinte est d'environ $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Nous avons préféré être prudents et avons supposé que notre précision était trois fois moins bonne, pour augmenter l'intervalle de confiance et ne pas risquer de surévaluer le poids de nos données par rapport aux données micro-ondes, beaucoup plus précises. Dans les tableaux de raies donnés ci-après, la précision sur la fréquence indiquée est de 10^{-4} cm^{-1} pour les raies isolées.

IV.2.2.3. Calibration

La calibration du spectre est effectuée en utilisant un spectre de CH_3Cl mesuré avant le propynal au cours de la même campagne de mesure. En effet, bien que le spectre mesuré comporte des raies d'eau, leur utilisation pour la calibration présente plusieurs inconvénients : d'une part, nous avons mesuré seulement 10 raies d'eau dans le domaine spectral considéré, ce qui risque de détériorer la statistique de la calibration, d'autant que, à notre connaissance, aucune étude à haute résolution où ces 10 raies seraient toutes incluses n'a été publiée. D'autre part, l'interféromètre étant resté longtemps ouvert au cours de la mise en place du dispositif de mesure, nous supposons donc que de l'eau y est présente sur le trajet optique mais en dehors de la cellule, ce qui rend le pointé des raies d'eau imprécis [Davis2001]. Un essai de calibration utilisant des raies d'eau a toutefois été effectué et les résidus de la simulation en découlant présentent un décalage constant par rapport aux ajustements des raies micro-ondes de Winnewisser et Jaman *et al.* Ceci indique la nécessité d'une calibration différente.

En utilisant les raies de CH_3Cl de la base de données HITRAN [Rothman2009], qui proviennent de mesures micro-ondes de Wlodarczak *et al.* [Wlodarczak1986], on observe en effet un décalage des raies d'une valeur constante, comme le montre la Figure IV-7.

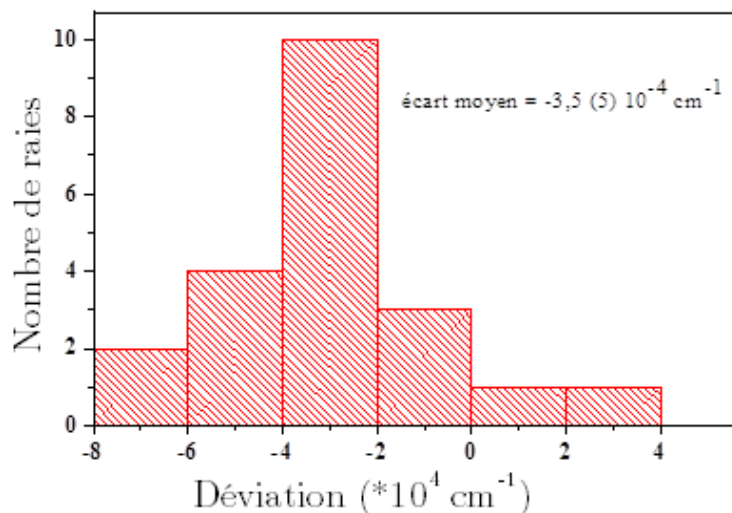


Figure IV-7 Décalage moyen des raies de CH_3Cl de notre mesure par rapport aux raies tabulées dans HITRAN [Rothman2009]. La valeur moyenne indiquée a été utilisée pour la calibration.

IV.2.2.4. Méthode d'ajustement

A partir des constantes de la littérature, un spectre simulé est produit sur PGopher³, permettant d'attribuer à chaque raie observée les nombres quantiques lui correspondant. Une liste de raies d'absorption classée par séries de transitions peut donc être établie. La liste finale comporte 141 raies micro-ondes observées par Costain, Winnewisser et Jaman *et al.*, à laquelle nous ajoutons 1198 raies : 941 transitions de type a ($\Delta K_a = 0$) et 257 transitions de type b ($\Delta K_a \neq 0$) listées respectivement dans le Tableau IV-2 et le Tableau IV-3. Les tableaux renseignent également sur les erreurs expérimentales associées, les fréquences calculées et les résidus du calcul.

³ "PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure", C.M. Western, Université de Bristol, U.K. Disponible à l'adresse : <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.

Transition						Transition						Transition							
J'	K'_{el}	K'_{cl}	J''	K''_{el}	K''_{cl}	ν (cm ⁻¹)	Calcul	Erreur	Résidu	J'	K'_{el}	K'_{cl}	J''	K''_{el}	K''_{cl}	ν (cm ⁻¹)	Calcul	Erreur	Résidu
26	3	24	25	3	23	8,0960	8,096856	-0,001	-0,0007346	28	9	19	27	9	18	8,7287	8,7287984	-0,0003	-0,0000704
26	4	22	25	4	21	8,0960	8,0961253	-0,001	-0,0001743	28	3	25	27	3	24	8,7334	8,7334871	-0,0001	-0,0000841
26	4	23	25	4	22	8,0960	8,0958158	-0,001	0,0001352	28	10	19	27	10	18	8,7334	8,7335852	-0,0001	-0,0001822
26	6	20	25	6	19	8,0960	8,0963763	-0,001	-0,0004253	28	10	18	27	10	17	8,7334	8,7335852	-0,0001	-0,0001822
26	6	21	25	6	20	8,0960	8,0963762	-0,001	-0,0004252	28	11	17	27	11	16	8,7391	8,7389974	-0,0003	0,0000896
26	7	19	25	7	18	8,0988	8,0987259	-0,0003	0,0000321	28	11	18	27	11	17	8,7391	8,7389974	-0,0003	0,0000896
26	7	20	25	7	19	8,0988	8,0987259	-0,0003	0,0000321	28	2	26	27	2	25	8,8069	8,8071746	-0,0003	-0,0000286
26	8	18	25	8	17	8,1017	8,1019162	-0,0003	-0,0002252	28	1	27	27	1	26	8,8114	8,8113632	-0,0003	-0,0000082
26	8	19	25	8	18	8,1017	8,1019162	-0,0003	-0,0002252	29	1	29	28	1	28	8,8242	8,8241987	-0,0001	0,0000293
26	3	23	25	3	22	8,1060	8,1062823	-0,0005	-0,0003323	29	0	29	28	0	28	8,8773	8,8772621	-0,0001	0,0000599
26	9	17	25	9	16	8,1060	8,1057988	-0,0005	0,0001512	29	2	28	28	2	27	8,9887	8,9886738	-0,0003	0,0000212
26	9	18	25	9	17	8,1060	8,1057988	-0,0005	0,0001512	29	3	27	28	3	26	9,0308	9,0311873	-0,001	-0,0003813
27	0	27	26	0	26	8,2777	8,2778711	-0,0001	-0,0001601	29	4	25	28	4	24	9,0308	9,031459	-0,001	-0,000653
27	2	26	26	2	25	8,3728	8,3728763	-0,0001	-0,0000333	29	4	26	28	4	25	9,0308	9,0307974	-0,001	0,0000086
27	3	25	26	3	24	8,4077	8,4082267	-0,0007	-0,0005517	29	6	23	28	6	22	9,0308	9,0302974	-0,001	0,0005086
27	4	23	26	4	22	8,4077	8,4078564	-0,0007	-0,0001814	29	6	24	28	6	23	9,0308	9,0302972	-0,001	0,0005088
27	4	24	26	4	23	8,4077	8,4074538	-0,0007	0,0002212	29	7	22	28	7	21	9,0325	9,0326566	-0,001	-0,0001616
27	6	21	26	6	20	8,4077	8,407693	-0,0007	-0,000018	29	7	23	28	7	22	9,0325	9,0326566	-0,001	-0,0001616
27	6	22	26	6	21	8,4077	8,4076929	-0,0007	-0,0000179	29	8	21	28	8	20	9,0360	9,0360442	-0,0004	-0,0000172
27	7	20	26	7	19	8,4100	8,4100547	-0,0005	-0,0000697	29	8	22	28	8	21	9,0360	9,0360442	-0,0004	-0,0000172
27	7	21	26	7	20	8,4100	8,4100547	-0,0005	-0,0000697	29	9	20	28	9	19	9,0401	9,0402552	-0,0004	-0,0001222
27	8	19	26	8	18	8,4132	8,4133165	-0,0004	-0,0001045	29	9	21	28	9	20	9,0401	9,0402552	-0,0004	-0,0001222
27	8	20	26	8	19	8,4132	8,4133165	-0,0004	-0,0001045	29	10	19	28	10	18	9,0450	9,0451824	-0,0004	-0,0001424
27	9	18	26	9	17	8,4172	8,4173126	-0,0005	-0,0001066	29	10	20	28	10	19	9,0450	9,0451824	-0,0004	-0,0001424
27	9	19	26	9	18	8,4172	8,4173126	-0,0005	-0,0001066	29	3	26	28	3	25	9,0475	9,0474811	-0,0004	-0,0000211
27	3	24	26	3	23	8,4196	8,4197598	-0,0005	-0,0001638	29	11	19	28	11	18	9,0508	9,0507641	-0,0004	-0,0000021
27	10	17	26	10	16	8,4219	8,421956	-0,0005	-0,000101	29	11	18	28	11	17	9,0508	9,0507641	-0,0004	-0,0000021
27	10	18	26	10	17	8,4219	8,421956	-0,0005	-0,000101	29	1	28	28	1	27	9,1217	9,1216514	-0,0001	0,0000656
27	12	16	26	12	15	8,4327	8,4330018	-0,0007	-0,0003018	29	2	27	28	2	26	9,1259	9,1257533	-0,0001	0,0001677
27	12	15	26	12	14	8,4327	8,4330018	-0,0007	-0,0003018	30	1	30	29	1	29	9,1259	9,1261837	-0,0001	-0,0002807
28	0	28	27	0	27	8,5777	8,577721	-0,0001	-0,000044	30	0	30	29	0	29	9,1764	9,1765374	-0,0001	-0,0000914
28	2	27	27	2	26	8,6807	8,680886	-0,0001	-0,000144	30	2	29	29	2	28	9,2962	9,2962373	-0,0001	-0,0000743
28	3	26	27	3	25	8,7192	8,7197303	-0,0005	-0,0005503	30	5	25	29	5	24	9,3413	9,3408367	-0,0007	0,0004543
28	4	24	27	4	23	8,7192	8,7196331	-0,0005	-0,0005531	30	5	26	29	5	25	9,3413	9,340818	-0,0007	0,0004543
28	4	25	27	4	24	8,7192	8,719146	-0,0005	0,0000541	30	6	24	29	6	23	9,3413	9,3415841	-0,0007	-0,0002933
28	6	22	27	6	21	8,7192	8,7190001	-0,0005	0,0001799	30	6	25	29	6	24	9,3413	9,3415841	-0,0007	-0,0002933
28	6	23	27	6	22	8,7192	8,719	-0,0005	0,00018	30	8	22	29	8	21	9,3474	9,3473698	-0,0004	-0,0000128
28	7	21	27	7	20	8,7212	8,7213651	-0,0005	-0,0001201	30	8	23	29	8	22	9,3474	9,3473698	-0,0004	-0,0000128
28	7	22	27	7	21	8,7212	8,7213651	-0,0005	-0,0001201	30	9	22	29	9	21	9,3516	9,3516819	-0,0004	-0,0000559
28	8	20	27	8	19	8,7247	8,7246928	-0,0003	0,0000032	30	10	20	29	10	19	9,3566	9,3567463	-0,0004	-0,0001173
28	8	21	27	8	20	8,7247	8,7246928	-0,0003	0,0000032	30	10	20	29	10	19	9,3566	9,3567463	-0,0004	-0,0001173
28	9	20	27	9	19	8,7287	8,7287984	-0,0003	-0,0000704	30	10	21	29	10	20	9,3566	9,3567463	-0,0004	-0,0001173

Tableau IV-2 Transitions rotationnelles de type a du propynal.

*ETUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION
TERAHERTZ DU PROPYNAL*

<i>Transition</i>						<i>Transition</i>					
<i>J'</i>	<i>K_a'</i>	<i>K_c'</i>	<i>J''</i>	<i>K_a''</i>	<i>K_c''</i>	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>J'</i>	<i>K_a'</i>	<i>K_c'</i>
<i>Mesure</i>						<i>Mesure</i>					
ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)
<i>Erreur spécifiée</i>						<i>Erreur spécifiée</i>					
<i>Résidu</i>						<i>Résidu</i>					
30	3	27	29	3	26	32	1	31	31	1	30
30	11	20	29	11	19	33	0	33	32	1	32
30	11	19	29	11	18	33	1	33	32	0	32
30	11	29	29	1	18	33	2	32	32	2	31
30	2	28	29	1	28	33	5	28	32	5	27
30	2	28	29	2	27	33	5	29	32	5	28
31	1	31	30	1	30	33	6	27	32	6	26
31	0	31	30	0	30	33	6	28	32	6	27
31	2	30	30	2	29	33	4	30	32	4	29
31	5	26	30	5	25	33	4	30	32	4	29
31	5	27	30	5	26	33	7	26	32	7	25
31	6	25	30	6	24	33	7	27	32	7	26
31	6	26	30	6	25	33	4	29	32	4	28
31	8	23	30	8	22	33	8	25	32	8	24
31	8	24	30	8	23	33	8	26	32	8	25
31	9	23	30	9	22	33	9	25	32	9	24
31	9	23	30	9	22	33	9	24	32	9	23
31	9	22	30	9	21	33	9	23	32	9	23
31	10	21	30	10	20	33	10	23	32	10	22
31	10	22	30	10	21	33	10	24	32	10	23
31	11	20	30	11	19	33	11	22	32	11	21
31	11	21	30	11	20	33	11	23	32	11	22
31	11	20	30	11	19	33	11	23	32	11	21
31	3	28	30	3	27	33	1	32	32	1	31
31	1	30	30	1	29	33	2	31	32	2	30
31	2	29	30	2	28	34	1	34	33	1	33
32	1	32	31	1	31	34	0	34	33	0	33
32	0	32	31	0	31	34	2	33	33	2	32
32	0	32	31	0	31	34	2	33	33	3	31
32	2	31	31	2	30	34	3	32	33	3	31
32	5	27	31	5	26	34	5	29	33	5	28
32	5	28	31	5	27	34	5	30	33	5	29
32	6	26	31	6	25	34	6	28	33	6	27
32	6	27	31	6	26	34	6	29	33	6	28
32	4	28	31	4	27	34	4	31	33	4	30
32	4	29	31	4	28	34	7	27	33	7	26
32	7	25	31	7	24	34	7	28	33	7	27
32	7	26	31	7	25	34	4	30	33	4	29
32	8	24	31	8	23	34	8	26	33	8	25
32	8	25	31	8	24	34	8	27	33	8	26
32	9	23	31	9	22	34	9	25	33	9	24
32	9	24	31	9	23	34	9	26	33	9	25
32	10	23	31	10	22	34	10	24	33	10	23
32	10	22	31	10	21	34	10	25	33	10	24
32	11	21	31	11	20	34	11	24	33	11	23
32	11	22	31	11	21	34	11	23	33	11	22

Transitions rotationnelles de type a du propynal (suite).

<i>Transition</i>										<i>Transition</i>									
J'	K'_l	K'_e	J''	K''_a	K''_c	Mesure ν (cm^{-1})	Calcul ν (cm^{-1})	Erreur spécifiée (cm^{-1})	Résidu (cm^{-1})	J'	K'_l	K'_e	J''	K''_a	K''_c	Mesure ν (cm^{-1})	Calcul ν (cm^{-1})	Erreur spécifiée (cm^{-1})	Résidu (cm^{-1})
34	3	31	33	3	30	10,6220	10,6220086	-0,0003	-0,0000266	36	11	25	35	11	24	11,2320	11,2320631	-0,0004	-0,0000581
34	1	33	33	1	32	10,6645	10,6647531	-0,0003	-0,0002421	36	11	26	35	11	25	11,2320	11,2320631	-0,0004	-0,0000581
34	2	32	33	2	31	10,7170	10,7169879	-0,0001	0,0000631	36	3	33	35	3	32	11,2541	11,2541868	-0,0003	-0,0001098
35	0	35	34	0	34	10,6701	10,6702650	-0,0001	-0,0001789	36	2	34	35	2	33	11,3518	11,3518811	-0,0001	-0,0001041
35	1	35	34	1	34	10,6337	10,6336922	-0,0005	0,0000218	37	1	37	36	1	36	11,2356	11,2356388	-0,0003	-0,0000168
35	2	34	34	2	33	10,8303	10,8305213	-0,0003	-0,0002163	37	2	36	36	2	35	11,4425	11,4425122	-0,0001	-0,0000482
35	3	33	34	3	32	10,8980	10,8983912	-0,0003	-0,0003842	37	3	35	36	3	34	11,5204	11,5199538	-0,0005	0,0004322
35	5	30	34	5	29	10,8980	10,8980463	-0,0003	-0,0000383	37	5	32	36	5	31	11,5204	11,5209888	-0,0005	-0,000602
35	5	31	34	5	30	10,8980	10,8979721	-0,0003	0,0000349	37	5	33	36	5	32	11,5204	11,5208663	-0,0005	-0,0004803
35	6	29	34	6	28	10,8980	10,8978511	-0,0003	0,0001559	37	6	31	36	6	30	11,5204	11,5202723	-0,0005	0,0001137
35	6	30	34	6	29	10,8980	10,8978488	-0,0003	0,0001572	37	6	32	36	6	31	11,5204	11,5202698	-0,0005	0,0001162
35	7	28	34	7	27	10,8998	10,8999673	-0,0004	-0,0001373	37	7	30	36	7	29	11,5221	11,5222205	-0,0005	-0,0001115
35	7	29	34	7	28	10,8998	10,8999673	-0,0004	-0,0001373	37	7	31	36	7	30	11,5221	11,5222205	-0,0005	-0,0001115
35	4	32	34	4	31	10,9013	10,9012765	-0,0004	-0,0000105	37	4	34	36	4	33	11,5248	11,5248605	-0,0005	-0,0000635
35	4	31	34	4	30	10,9035	10,9036967	-0,0004	-0,0001487	37	4	34	36	4	33	11,5258	11,5248605	-0,0005	0,0000325
35	8	27	34	8	26	10,9035	10,9035793	-0,0004	-0,0000313	37	8	29	36	8	28	11,5258	11,5258512	-0,0005	-0,0000582
35	8	28	34	8	27	10,9035	10,9035793	-0,0004	-0,0000313	37	8	30	36	8	29	11,5258	11,5258512	-0,0005	-0,0000582
35	9	26	34	9	25	10,9083	10,9083281	-0,0004	-0,0000671	37	4	33	36	4	32	11,5283	11,5283982	-0,0005	-0,0000992
35	9	27	34	9	26	10,9083	10,9083281	-0,0004	-0,0000671	37	9	28	36	9	27	11,5307	11,5307	-0,0005	-0,000042
35	10	26	34	10	25	10,9139	10,9140275	-0,0004	-0,0000865	37	9	29	36	9	28	11,5307	11,53074	-0,0005	-0,000042
35	10	25	34	10	24	10,9139	10,9140275	-0,0004	-0,0000865	37	10	27	36	10	26	11,5365	11,5366678	-0,0003	-0,0001958
35	11	24	34	11	23	10,9205	10,9205718	-0,0004	-0,0000818	37	10	28	36	10	27	11,5365	11,5366678	-0,0003	-0,0001958
35	11	25	34	11	24	10,9205	10,9205718	-0,0004	-0,0000818	37	11	26	36	11	25	11,5435	11,5435103	-0,0004	0,0000307
35	1	34	34	1	33	10,9715	10,9715561	-0,0001	-0,0000802	37	11	27	36	11	26	11,5435	11,5435103	-0,0004	0,0000307
35	2	33	34	2	32	11,0345	11,0345612	-0,0001	-0,0000802	37	12	26	36	12	25	11,5513	11,551191	-0,0003	0,0000111
36	0	36	35	0	35	10,9687	10,968703	-0,0001	0,000007	37	12	25	36	12	24	11,5513	11,551191	-0,0003	0,0000111
36	2	35	35	2	34	11,1365	11,136643	-0,0001	-0,000143	37	3	34	36	3	33	11,5707	11,5708144	-0,0003	-0,0000714
36	3	34	35	3	33	11,2092	11,2092375	-0,0003	-0,0000115	37	1	36	36	1	35	11,5831	11,5832124	-0,0001	-0,0001304
36	5	31	35	5	30	11,2092	11,2095124	-0,0003	-0,0002864	37	2	35	36	2	34	11,6688	11,6688224	-0,0005	-0,0000434
36	5	32	35	5	31	11,2092	11,2094171	-0,0003	-0,0001911	38	1	38	37	1	37	11,5365	11,5364025	-0,0003	0,0000695
36	6	30	35	6	29	11,2092	11,2090682	-0,0003	0,0001578	38	0	38	37	0	37	11,5657	11,5654534	-0,0003	0,0002116
36	6	31	35	6	30	11,2092	11,2090682	-0,0003	0,0001597	38	2	37	37	2	36	11,7481	11,7481266	-0,0001	-0,0000606
36	7	29	35	7	28	11,2111	11,2111062	-0,0004	-0,0000152	38	4	35	37	4	34	11,8369	11,8366551	-0,0003	0,0001959
36	7	30	35	7	29	11,2111	11,2111062	-0,0004	-0,0000152	38	4	36	37	4	35	11,8369	11,8366551	-0,0003	0,0001959
36	14	33	35	4	32	11,2130	11,2130663	-0,0004	-0,0000783	38	8	31	37	8	29	11,8369	11,8366381	-0,0003	-0,0000871
36	8	28	35	8	27	11,2148	11,2147313	-0,0004	0,0000507	38	10	29	37	10	28	11,8479	11,8479252	-0,0004	-0,0000172
36	8	29	35	8	28	11,2148	11,2147313	-0,0004	0,0000507	38	10	29	37	10	28	11,8479	11,8479252	-0,0004	-0,0000172
36	4	32	35	4	31	11,2160	11,2160009	-0,0004	-0,0000439	38	11	27	37	11	26	11,8549	11,8549122	-0,0004	-0,0000482
36	9	27	35	9	26	11,2194	11,2195527	-0,0004	-0,0001647	38	11	28	37	11	27	11,8549	11,8549122	-0,0004	-0,0000482
36	9	28	35	9	27	11,2194	11,2195527	-0,0004	-0,0001647	38	1	37	37	1	36	11,8879	11,8880468	-0,0001	-0,00001248
36	10	26	35	10	25	11,2254	11,2253683	-0,0004	0,0000127	38	3	35	37	3	34	11,8879	11,8878017	-0,0001	0,00001203
36	10	27	35	10	26	11,2254	11,2253683	-0,0004	0,0000127	38	2	36	37	2	35	11,9853	11,9853831	-0,0003	-0,0000801

Transitions rotationnelles de type a du propynal (suite).

Transition										Transition									
J'	K'_{el}	K'_{cl}	J''	K''_{el}	K''_{cl}	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifiée (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)	J'	K'_{el}	K'_{cl}	J''	K''_{el}	K''_{cl}	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifiée (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)
39	1	39	38	1	38	11,8369	11,8370322	-0.0003	-0.0001812	40	13	27	39	3	13	12,4657	12,4948383	-0.0005	0.0008547
39	0	39	38	0	38	11,8638	11,8637967	-0.007	-0.0000437	40	3	37	39	3	36	12,9228	12,9228312	-0.0001	0.0000138
39	2	38	38	2	37	12,0534	12,0534843	-0.0001	-0.0000629	40	2	38	39	2	37	12,6172	12,6172474	-0.0001	0.0000364
39	3	37	38	3	36	12,1410	12,1409531	-0.0005	0.0001559	41	1	41	40	1	40	12,4379	12,4379076	-0.0001	0.0000194
39	6	33	38	6	32	12,1428	12,1426401	-0.0005	0.0001603	41	0	41	40	0	40	12,4604	12,4604713	-0.0003	-0.0000633
39	6	34	38	6	33	12,1428	12,1426357	-0.0005	0.0001603	41	2	40	40	2	39	12,6634	12,6634248	-0.0001	-0.0000138
39	5	34	38	5	33	12,1441	12,1439705	-0.0005	0.0000865	41	3	39	40	3	38	12,7613	12,7613039	-0.0003	-0.0000199
39	5	35	38	5	34	12,1441	12,1437764	-0.0005	0.0000865	41	6	35	40	6	34	12,7649	12,7649517	-0.0003	-0.0000057
39	7	32	38	7	31	12,1441	12,1443726	-0.0005	-0.0003156	41	6	36	40	6	35	12,7649	12,7649439	-0.0003	0.0000021
39	7	33	38	7	32	12,1441	12,1443725	-0.0005	-0.0003155	41	5	36	40	5	35	12,7665	12,76650012	-0.0003	-0.0000492
39	4	36	38	4	35	12,1481	12,1484459	-0.0003	-0.0003589	41	5	37	40	5	36	12,7665	12,766699	-0.0003	-0.000167
39	8	31	38	8	30	12,1481	12,1479912	-0.0003	0.0000368	41	7	34	40	7	33	12,7665	12,7664177	-0.0003	0.0001143
39	8	32	38	8	31	12,1481	12,1479912	-0.0003	0.0000368	41	7	35	40	7	34	12,7665	12,7664176	-0.0003	0.0001144
39	4	35	38	4	34	12,1532	12,1535043	-0.0004	-0.0003103	41	8	33	40	8	32	12,7700	12,7699223	-0.0003	0.0000127
39	9	30	38	9	29	12,1532	12,1529987	-0.0004	0.0001953	41	8	34	40	8	33	12,7700	12,7699223	-0.0003	0.0000127
39	9	31	38	9	30	12,1532	12,1529987	-0.0004	0.0001953	41	4	38	40	4	37	12,7720	12,7719965	-0.0001	-0.0000055
39	10	29	38	10	28	12,1591	12,1591391	-0.0004	-0.0000511	41	9	32	40	9	31	12,7731	12,773096	-0.0001	-0.0000038
39	10	30	38	10	29	12,1591	12,1591391	-0.0004	-0.0000511	41	9	33	40	9	32	12,7731	12,773096	-0.0001	-0.0000038
39	11	29	38	11	28	12,1662	12,1662675	-0.0004	-0.0000735	41	4	37	40	4	36	12,7790	12,7790851	-0.0001	-0.00000621
39	11	28	38	11	27	12,1662	12,1662675	-0.0004	-0.0000735	41	10	31	40	10	30	12,7813	12,7814325	-0.0001	-0.00000905
39	3	36	38	3	35	12,2051	12,2051439	-0.0003	-0.0000319	41	10	32	40	10	31	12,7813	12,7814325	-0.0001	-0.00000905
39	2	37	38	2	36	12,3014	12,3015338	-0.0001	-0.0001198	41	11	31	40	11	30	12,7885	12,7888339	-0.0001	-0.0002959
40	1	40	39	1	39	12,1375	12,1375325	-0.0003	-0.0000365	41	11	30	40	11	29	12,7885	12,7888339	-0.0001	-0.0002959
40	0	40	39	0	39	12,1621	12,1621334	-0.0004	-0.0000424	41	1	40	40	1	39	12,7986	12,7985513	-0.0001	0.0000257
40	2	39	39	2	38	12,3585	12,358584	-0.0001	-0.000087	41	3	38	40	3	37	12,8408	12,840849	-0.0003	-0.0000078
40	3	38	39	3	37	12,4512	12,4512148	-0.0003	-0.0000188	41	2	39	40	2	38	12,9324	12,9324993	-0.0001	-0.0001233
40	6	34	39	6	33	12,4539	12,4538631	-0.0003	0.0000749	42	1	42	41	1	41	12,7382	12,7381619	-0.0001	-0.0000099
40	6	35	39	6	34	12,4539	12,4537972	-0.0003	0.0000808	42	0	42	41	0	41	12,7382	12,7381619	-0.0003	0.0000704
40	5	35	39	5	34	12,4532	12,4554783	-0.0003	-0.0002383	42	2	41	41	2	40	12,9679	12,9680065	-0.0001	-0.0001335
40	5	36	39	5	35	12,4532	12,4552364	-0.0003	0.0000036	42	3	40	41	3	39	13,0712	13,0712102	-0.0003	-0.0000152
40	7	33	39	7	32	12,4532	12,4554089	-0.0003	-0.0001689	42	6	36	41	6	35	13,0762	13,0760855	-0.0003	0.0000683
40	7	34	39	7	33	12,4532	12,4554088	-0.0003	-0.0001688	42	6	37	41	6	36	13,0762	13,0760754	-0.0003	0.0000786
40	4	37	39	4	36	12,4604	12,4602281	-0.0003	0.0001769	42	8	34	41	8	33	13,0809	13,0809384	-0.0003	0.0000046
40	9	31	39	9	31	12,4640	12,4640681	-0.0004	-0.0000411	42	8	35	41	8	34	13,0809	13,0809384	-0.0003	0.0000046
40	9	32	39	9	31	12,4640	12,4640681	-0.0004	-0.0000411	42	4	39	41	4	38	13,0837	13,0837455	-0.0001	-0.00000655
40	4	36	39	4	35	12,4662	12,4662306	-0.0004	0.0001476	42	9	33	41	9	32	13,0860	13,0860817	-0.0001	-0.0001137
40	10	30	39	10	29	12,4704	12,4703086	-0.0004	0.0001164	42	9	34	41	9	33	13,0860	13,0860817	-0.0001	-0.0001137
40	10	31	39	10	30	12,4704	12,4703086	-0.0004	0.0001164	42	4	38	41	4	37	13,0922	13,092078	-0.0003	0.0000095
40	11	29	39	11	28	12,4775	12,4775751	-0.0003	-0.0001091	42	10	32	41	10	31	13,0922	13,0925097	-0.0005	-0.0003367
40	11	29	39	11	28	12,4775	12,4775751	-0.0003	-0.0001091	42	10	33	41	10	32	13,0922	13,0925097	-0.0005	-0.0003367
40	1	39	39	1	38	12,4957	12,4957123	-0.0005	-0.0000193	42	1	41	41	1	40	13,1004	13,1007419	-0.0005	-0.0003469
40	13	28	39	13	27	12,4957	12,4948383	-0.0005	0.0008547	42	11	31	41	11	30	13,1004	13,1004426	-0.0005	0.0003524

Transitions rotationnelles de type a du propynal (suite).

Transition										Transition									
J'						M ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	E_{neur} spécifiée (cm ⁻¹)	R_{sidu} (cm ⁻¹)	J						M ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	E_{neur} spécifiée (cm ⁻¹)	R_{sidu} (cm ⁻¹)
	K'_{ℓ}	$K'_{\ell'}$	J''	K''_{ℓ}	$K''_{\ell'}$						K'_{ℓ}	$K'_{\ell'}$	J''	K''_{ℓ}	$K''_{\ell'}$				
42	11	32	41	11	31	13,1004	13,100426	-0,0005	0,0003524	44	4	40	43	4	39	13,7185	13,7185231	-0,0001	0,0000069
42	12	30	41	12	29	13,1086	13,1085709	-0,0003	0,0000191	44	11	34	43	11	33	13,7223	13,722305	-0,0001	0,0000021
42	12	31	41	12	30	13,1086	13,1085709	-0,0003	0,0000191	44	11	33	43	11	32	13,7223	13,722305	-0,0001	0,0000021
42	3	39	41	3	38	13,1590	13,1591772	-0,0001	-0,0001752	44	3	41	43	3	40	13,7966	13,7966578	-0,0001	-0,0000708
42	2	40	41	2	39	13,2472	13,2472633	-0,0001	-0,0000673	44	2	42	43	2	41	13,8752	13,8752903	-0,0001	-0,0000553
43	1	43	42	1	42	13,0383	13,0382966	-0,0001	0,0000314	45	1	45	44	1	44	13,6382	13,6382412	-0,0001	0,0000068
43	0	43	42	0	42	13,0572	13,0571698	-0,0001	0,0000482	45	0	45	44	0	44	13,6539	13,6539152	-0,0003	-0,0000362
43	2	42	42	2	41	13,2722	13,272329	-0,0001	-0,000085	45	2	44	44	2	43	13,8801	13,8801999	-0,0001	-0,0000829
43	3	41	42	3	40	13,3808	13,3809239	-0,0003	-0,0001739	45	3	43	44	3	42	13,9997	13,9997349	-0,0001	-0,0000419
43	6	37	42	6	36	13,3872	13,3872042	-0,0003	-0,0000482	45	1	44	44	1	43	14,0034	14,0036183	-0,0001	-0,0000233
43	6	38	42	6	37	13,3872	13,3871912	-0,0003	-0,0000352	45	6	39	44	6	38	14,0097	14,0093952	-0,0005	0,0003048
43	7	36	42	7	35	13,3884	13,3883505	-0,0003	0,0000335	45	6	40	44	6	39	14,0097	14,0093739	-0,0005	0,0003251
43	7	37	42	7	36	13,3884	13,3883502	-0,0003	0,0000338	45	7	38	44	7	37	14,0097	14,0101651	-0,0005	-0,0004651
43	5	38	42	5	37	13,3897	13,3900833	-0,0003	-0,0003823	45	7	39	44	7	38	14,0097	14,0101647	-0,0005	-0,0004647
43	5	39	42	5	38	13,3897	13,3897233	-0,0003	0,0000777	45	5	40	44	5	39	14,0132	14,0132467	-0,0005	-0,0000447
43	8	35	42	8	34	13,3918	13,3918472	-0,0003	-0,0000662	45	5	41	44	5	40	14,0132	14,0125608	-0,0005	0,0006412
43	8	36	42	8	35	13,3918	13,3918472	-0,0003	-0,0000662	45	8	37	44	8	36	14,0132	14,0135488	-0,0005	-0,0003468
43	4	40	42	4	39	13,3954	13,3954691	-0,0001	-0,0000801	45	8	38	44	8	37	14,0132	14,0135488	-0,0005	-0,0003468
43	9	34	42	9	33	13,3970	13,3970239	-0,0001	-0,0000609	45	4	42	44	4	41	14,0187	14,0188138	-0,0003	-0,0000888
43	9	35	42	9	34	13,3970	13,3970239	-0,0001	-0,0000609	45	9	36	44	9	35	14,0187	14,0187741	-0,0003	-0,0000491
43	1	42	42	1	41	13,4023	13,4023009	-0,0005	-0,0000039	45	9	37	44	9	36	14,0187	14,0187741	-0,0003	-0,0000491
43	11	32	42	11	31	13,4111	13,4112	-0,0005	-0,000011	45	10	35	44	10	34	14,0254	14,0254469	-0,0003	-0,0000609
43	11	33	42	11	32	13,4111	13,4112	-0,0005	-0,000011	45	10	36	44	10	35	14,0254	14,0254469	-0,0003	-0,0000609
43	12	32	42	12	31	13,4197	13,4198897	-0,0005	-0,0001587	45	4	41	44	4	40	14,0319	14,0319986	-0,0003	-0,0000806
43	12	31	42	12	30	13,4197	13,4198897	-0,0005	-0,0001587	45	11	34	44	11	33	14,0333	14,0333564	-0,0003	-0,0000664
43	3	40	42	3	39	13,4777	13,4777904	-0,0001	-0,0000684	45	11	35	44	11	34	14,0333	14,0333564	-0,0003	-0,0000664
43	2	41	42	2	40	13,5615	13,5615268	-0,0001	-0,0000478	45	12	33	44	12	32	14,0422	14,0423602	-0,0003	-0,0001652
44	1	44	43	1	43	13,3383	13,3383247	-0,0001	-0,0000257	45	12	34	44	12	33	14,0422	14,0423602	-0,0003	-0,0001652
44	0	44	43	0	43	13,3554	13,3555355	-0,0003	-0,0000955	45	14	31	44	14	30	14,0633	14,0633416	-0,0003	-0,0000416
44	2	43	43	2	42	13,5765	13,5763932	-0,0003	0,0000738	45	14	32	44	14	31	14,0633	14,0633416	-0,0003	-0,0000416
44	3	42	43	3	41	13,6904	13,6904352	-0,0001	-0,0000612	45	3	42	44	3	41	14,1156	14,1157436	-0,0001	-0,0001356
44	6	38	43	6	37	13,6983	13,6983075	-0,0005	0,0000235	45	2	43	44	2	42	14,1884	14,1884472	-0,0001	-0,0000992
44	6	39	43	6	38	13,6983	13,6982909	-0,0005	0,0000421	46	1	46	45	1	45	13,9380	13,9380528	-0,0001	-0,0000128
44	7	37	43	7	36	13,6983	13,6992729	-0,0005	-0,0000339	46	0	46	45	0	45	13,9522	13,9523023	-0,0001	-0,0000753
44	7	38	43	7	37	13,6983	13,6992726	-0,0005	-0,0000336	46	2	45	45	2	44	14,1837	14,183751	-0,0001	-0,0000778
44	5	39	43	5	38	13,7015	13,7015585	-0,0005	-0,0001815	46	1	45	45	1	44	14,3035	14,3033456	-0,0003	0,0000688
44	5	40	43	5	39	13,7015	13,7015954	-0,0005	-0,0003816	46	3	44	45	3	43	14,3089	14,3088142	-0,0003	0,0000352
44	1	43	43	1	42	13,7030	13,7032906	-0,0003	-0,0002966	46	6	40	45	6	39	14,3207	14,3204608	-0,0003	-0,0000261
44	8	36	43	8	35	13,7030	13,7027176	-0,0003	0,0002364	46	7	41	45	7	40	14,3207	14,3204399	-0,0003	-0,0000264
44	8	37	43	8	36	13,7030	13,7027176	-0,0003	0,0002364	46	6	39	45	6	38	14,3207	14,3204399	-0,0003	-0,0000264
44	10	34	43	10	33	13,7146	13,7145195	-0,0003	0,0000665	46	7	40	45	7	39	14,3207	14,3210258	-0,0003	-0,0000325
44	10	35	43	10	34	13,7146	13,7145195	-0,0003	0,0000665	46	4	43	45	4	42	14,3208	14,3204206	-0,0003	-0,0000306

Transitions rotationnelles de type a du propynal (suite).

Transition						Mesure				Calcul				Erreur spectréc (cm ⁻¹)				Résidu (cm ⁻¹)				Transition						Mesure				Calcul				Erreur spectréc (cm ⁻¹)				Résidu (cm ⁻¹)			
J'	K _d '	K _c '	J''	K _d ''	K _c ''	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	J'	K _d '	K _c '	J''	K _d ''	K _c ''	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	J'	K _d '	K _c '	J''	K _d ''	K _c ''	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	J'	K _d '	K _c '	J''	K _d ''	K _c ''	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)				
46	9	37	45	9	36	14.3298	14.32958	-0.0003	0.00022	48	8	40	47	8	39	14.9458	14.9457884	-0.0003	0.0000016	49	12	37	48	12	36	15.2867	15.2865887	-0.0003	0.0001013	48	6	43	47	6	42	14.9426	14.9421857	-0.0003	0.0000813				
46	9	38	45	9	37	14.3298	14.32958	-0.0003	0.00022	48	8	41	47	8	40	14.9458	14.9457884	-0.0003	0.0000016	49	12	38	48	11	37	15.2771	15.2770028	-0.0003	0.0000972	48	6	44	47	6	43	14.9426	14.9421857	-0.0003	0.0000813				
46	10	36	45	10	35	14.3364	14.3363292	-0.0003	0.0000708	48	5	44	47	5	43	14.9483	14.9481469	-0.0003	0.0000591	49	11	44	48	11	38	15.2771	15.2770028	-0.0003	0.0000972	48	6	45	47	6	44	14.9426	14.9421857	-0.0003	0.0000813				
46	11	35	45	11	36	14.3443	14.344353	-0.0003	0.0000553	48	5	43	47	5	42	14.9483	14.9481469	-0.0003	0.0001534	49	11	45	48	11	39	15.2867	15.2865887	-0.0003	0.0001013	48	6	46	47	6	45	14.9426	14.9421857	-0.0003	0.0000813				
46	11	36	45	11	35	14.3443	14.344353	-0.0005	-0.0000653	48	9	39	47	9	38	14.9510	14.9510486	-0.0003	-0.00001486	49	11	40	48	11	39	15.2867	15.2865887	-0.0003	0.0000655	48	9	40	47	9	39	14.9426	14.9421857	-0.0003	0.0000813				
46	14	32	45	14	35	14.3456	14.3456591	-0.0005	-0.0000653	48	4	45	47	4	40	14.9535	14.9535451	-0.0003	-0.00004849	49	14	36	48	14	37	15.2967	15.2965887	-0.0003	0.0000372	48	14	37	47	14	40	14.9426	14.9421857	-0.0003	0.0000813				
46	12	35	45	12	34	14.3534	14.3535095	-0.0003	-0.00011995	48	4	46	47	4	40	14.9579	14.9579301	-0.0003	-0.0000301	49	14	37	48	14	38	15.2771	15.2770028	-0.0003	0.0000972	48	14	38	47	14	41	14.9426	14.9421857	-0.0003	0.0000813				
46	12	34	45	12	33	14.3534	14.3535095	-0.0003	-0.00011995	48	10	39	47	10	37	14.9579	14.9579301	-0.0003	-0.0000301	49	14																						
46	3	43	45	3	42	14.4300	14.4350072	-0.0001	-0.0000072	48	11	37	47	11	36	14.9663	14.9661774	-0.0003	0.0001226	49	13	35	47	13	34	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0001569	48	13	36	47	13	35	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0001569				
46	2	44	45	2	43	14.5010	14.5010687	-0.0001	-0.0000087	48	11	38	47	11	37	14.9663	14.9661774	-0.0003	0.0001226	49	13	36	48	13	35	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0001569	48	13	37	47	13	36	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0001569				
47	1	44	46	1	43	14.5379	14.5377632	-0.0001	-0.00001368	48	14	44	47	14	43	14.9735	14.9735854	-0.0003	-0.00001266	49	16	42	48	16	41	15.0573	15.0573301	-0.0003	0.0000772	48	16	43	47	16	42	15.0573	15.0573301	-0.0003	0.0000772				
47	0	46	46	0	45	14.5607	14.5607011	-0.0001	-0.00000484	48	12	36	47	12	35	14.9757	14.975763	-0.0003	0.000007	49	14	38	48	14	37	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0000772	48	14	39	47	14	38	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0000772				
47	2	46	46	2	45	14.5870	14.5870484	-0.0001	-0.00000484	48	12	37	47	12	36	14.9757	14.975763	-0.0003	0.000007	49	14	39	48	14	38	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0000772	48	14	40	47	14	39	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0000772				
47	1	46	46	1	45	14.6027	14.6027383	-0.0001	-0.00000383	48	14	34	47	14	33	14.9979	14.9977701	-0.0005	0.0001299	49	16	40	48	16	39	15.0267	15.0265305	-0.0003	0.000162	48	16	41	47	16	40	15.0267	15.0265305	-0.0003	0.000162				
47	3	45	46	3	44	14.6176	14.6176644	-0.0003	-0.00000777	48	14	35	47	14	34	14.9979	14.9977701	-0.0005	0.0001299	49	16	41	48	16	40	15.0267	15.0265305	-0.0003	0.000162	48	16	42	47	16	41	15.0267	15.0265305	-0.0003	0.000162				
47	6	41	46	6	40	14.6316	14.6316223	-0.0003	-0.00001117	48	15	34	47	15	33	15.0103	15.0103363	-0.0003	-0.0000383	49	17	39	48	17	38	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	48	17	40	47	17	39	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	7	40	46	7	39	14.6316	14.6316561	-0.0003	-0.00002253	48	15	34	47	15	33	15.0103	15.0103363	-0.0003	-0.0000383	49	17	40	48	17	39	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	48	17	41	47	17	40	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	7	41	46	7	40	14.6316	14.6316561	-0.0003	-0.00002253	48	15	35	47	15	34	15.0103	15.0103363	-0.0003	-0.0000383	49	17	41	48	17	40	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	48	17	42	47	17	41	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	5	43	46	5	42	14.6332	14.635485	-0.0003	-0.000285	49	1	49	48	1	48	14.8368	14.8368937	-0.0001	-0.0000337	50	13	47	49	13	46	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0000772	49	13	48	47	13	47	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0000772				
47	5	39	46	5	38	14.6332	14.635485	-0.0003	-0.000285	49	1	49	48	1	48	14.8368	14.8368937	-0.0001	-0.0000337	50	13	48	49	13	47	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0000772	49	13	49	47	13	48	15.0007	15.0005333	-0.0003	0.0000772				
47	8	40	46	8	39	14.6352	14.6359001	-0.0003	0.0001099	49	2	48	48	2	47	15.0029	15.0028924	-0.0001	-0.00000422	50	14	47	49	14	46	15.0199	15.0199578	-0.0001	0.000054	49	14	48	47	14	47	15.0199	15.0199578	-0.0001	0.000054				
47	5	42	46	5	41	14.6364	14.6364884	-0.0003	-0.00001615	49	3	47	48	3	46	15.2347	15.234646	-0.0001	-0.000054	50	14	48	49	14	47	15.0199	15.0199578	-0.0001	0.000054	49	14	49	47	14	48	15.0199	15.0199578	-0.0001	0.000054				
47	9	39	46	9	38	14.6405	14.6403385	-0.0003	-0.00001615	49	3	47	48	3	46	15.2347	15.234646	-0.0001	-0.000054	50	14	49	49	14	48	15.0199	15.0199578	-0.0001	0.000054	49	14	50	47	14	49	15.0199	15.0199578	-0.0001	0.000054				
47	9	39	46	9	38	14.6405	14.6403385	-0.0003	-0.00001615	49	6	43	48	6	42	15.2536	15.2535305	-0.0003	-0.0000635	50	16	49	49	16	48	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	49	16	50	47	16	49	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	4	44	46	4	43	14.6419	14.6419738	-0.0003	-0.00001785	49	6	44	48	6	43	15.2536	15.2535305	-0.0003	-0.0000635	50	16	50	49	16	49	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	49	16	51	47	16	50	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	10	37	46	10	36	14.6471	14.6471563	-0.0003	-0.0000563	49	7	42	48	7	41	15.2536	15.2534179	-0.0003	-0.0001821	50	17	49	49	17	48	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	49	17	50	47	17	49	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	10	38	46	10	37	14.6471	14.6471563	-0.0003	-0.0000563	49	7	42	48	7	41	15.2536	15.2534179	-0.0003	-0.0001821	50	17	50	49	17	48	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	49	17	51	47	17	50	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	11	37	46	11	36	14.6550	14.65502938	-0.0005	-0.0002938	49	8	41	48	8	40	15.2655	15.265464	-0.0003	-0.0000361	50	18	49	49	18	48	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	49	18	50	47	18	49	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	11	37	46	11	36	14.6550	14.65502938	-0.0005	-0.0002938	49	8	41	48	8	40	15.2655	15.265464	-0.0003	-0.0000361	50	18	49	49	18	48	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	49	18	50	47	18	49	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	11	36	46	11	35	14.6550	14.65502938	-0.0005	-0.0002938	49	8	42	48	8	41	15.2655	15.265464	-0.0003	-0.0000361	50	18	50	49	18	49	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	49	18	51	47	18	50	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	4	43	46	4	42	14.6365	14.6365177	-0.0003	-0.000017	49	5	45	48	5	44	15.2684	15.2683905	-0.0003	-0.0000695	50	16	49	49	16	48	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423	49	16	50	47	16	49	15.0388	15.0388358	-0.0003	-0.0000423				
47	4	35	46	12	35	14.6647	14.6646398	-0.0003	0.0001002	49	34	44	48	34	43	15.2539	15.2539831	-0.0003	0.0000608	50																							

Transitions rotationnelles de type a du propynal (suite).

Transition										Transition									
J'	K'_l	K'_c	J''	K''_a	K''_c	Mesure ν (cm ⁻¹)	Calcul ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifiée (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)	J'	K'_l	K'_c	J''	K''_a	K''_c	Mesure ν (cm ⁻¹)	Calcul ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifiée (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)
49	4	45	48	4	44	15,288	15,287877	-0.0003	0.000123	51	7	45	50	7	44	15,8753	15,874828	-0.0003	0.0004572
49	13	36	48	13	35	15,2973	15,2973278	-0.0003	-0.0000278	51	8	43	50	8	42	15,8777	15,877633	-0.0003	0.0000367
49	13	37	48	13	36	15,2973	15,2973278	-0.0003	-0.0000278	51	8	44	50	8	43	15,8777	15,8776633	-0.0003	0.0000367
49	3	46	48	3	45	15,3933	15,393402	-0.0001	-0.000102	51	5	47	50	5	46	15,8814	15,8812635	-0.0003	0.0001365
49	2	47	48	2	46	15,4336	15,433594	-0.0001	0.0002406	51	5	46	50	5	45	15,8831	15,883304	-0.0003	-0.000222
50	1	50	49	1	49	15,1364	15,1363201	-0.0001	0.0000739	51	9	42	50	9	41	15,8831	15,882878	-0.0003	0.000222
50	0	50	49	0	49	15,146	15,1459321	-0.0001	0.0000679	51	9	43	50	9	42	15,8831	15,882878	-0.0003	0.000222
50	2	49	49	2	48	15,3954	15,3954454	-0.0001	-0.0000454	51	4	48	50	4	47	15,8875	15,8874825	-0.0003	0.0000175
50	1	49	49	1	48	15,4981	15,497959	-0.0001	0.000141	51	10	41	50	10	40	15,8901	15,8892907	-0.0003	0.0001733
50	3	48	49	3	47	15,5428	15,5427625	-0.0001	0.0000375	51	10	42	50	10	41	15,8901	15,8892907	-0.0003	0.0001733
50	6	44	49	6	43	15,5644	15,5645855	-0.0003	-0.0001895	51	11	41	50	11	40	15,8985	15,8984742	-0.0003	0.0000258
50	6	45	49	6	44	15,5644	15,5645233	-0.0003	-0.0001233	51	11	40	50	11	39	15,8985	15,8984742	-0.0003	0.0000258
50	7	43	49	7	42	15,5644	15,5641486	-0.0003	0.0002514	51	12	39	50	12	38	15,9085	15,9083474	-0.0003	0.0001526
50	7	44	49	7	43	15,5644	15,5641489	-0.0003	0.0002531	51	12	40	50	12	39	15,9085	15,9083474	-0.0003	0.0001526
50	8	42	49	8	41	15,5671	15,5670859	-0.0003	0.0000141	51	4	47	50	4	46	15,9173	15,9171807	-0.0003	0.0001193
50	8	43	49	8	42	15,5671	15,5670859	-0.0003	0.0000141	51	3	48	50	3	47	16,0324	16,0323292	-0.0001	0.0001098
50	5	46	49	5	45	15,5689	15,5688321	-0.0003	0.0000679	51	2	49	50	2	48	16,0531	16,05307	-0.0001	0.000038
50	5	45	49	5	44	15,5714	15,5715512	-0.0003	-0.0001512	52	1	52	51	1	51	15,7350	15,7349091	-0.0001	0.0000909
50	9	41	49	9	40	15,5722	15,5723193	-0.0003	-0.0001193	52	0	52	51	0	51	15,7428	15,7427509	-0.0001	0.0000491
50	9	42	49	9	41	15,5722	15,5723193	-0.0003	-0.0001193	52	2	51	51	2	50	16,0000	15,9998317	-0.0001	0.0001683
50	4	47	49	4	46	15,5763	15,5762283	-0.0003	0.0000717	52	1	51	51	1	50	16,0931	16,0929616	-0.0001	0.0001254
50	10	40	49	10	39	15,5794	15,5793134	-0.0003	0.0000866	52	3	50	51	3	49	16,1583	16,1582133	-0.0001	0.0000603
50	10	41	49	10	40	15,5794	15,5793134	-0.0003	0.0000866	52	6	47	51	6	46	16,1858	16,1864483	-0.0005	-0.0006903
50	11	39	49	11	38	15,5878	15,5877688	-0.0003	0.0000312	52	7	45	51	7	44	16,1858	16,1855063	-0.0005	0.0002527
50	11	40	49	11	39	15,5878	15,5877688	-0.0003	0.0000312	52	7	46	51	7	45	16,1858	16,1855063	-0.0005	0.0002525
50	12	38	49	12	37	15,5977	15,597505	-0.0003	0.000195	52	6	46	51	6	45	16,1867	16,1865501	-0.0005	0.0001339
50	12	39	49	12	38	15,5977	15,597505	-0.0003	0.000195	52	6	47	51	6	46	16,1867	16,1864483	-0.0005	0.0002347
50	4	46	49	4	45	15,6025	15,6024047	-0.0001	0.0000933	52	8	44	51	8	43	16,1882	16,1881954	-0.0003	-0.0000164
50	13	37	49	13	36	15,6084	15,6084059	-0.0003	-0.0000059	52	8	45	51	8	44	16,1882	16,1881953	-0.0003	-0.0000163
50	13	38	49	13	37	15,6084	15,6084059	-0.0003	-0.0000059	52	5	48	51	5	47	16,1932	16,1926825	-0.0005	0.0005455
50	14	36	49	14	35	15,6206	15,6203929	-0.0003	0.0002071	52	9	43	51	9	42	16,1932	16,1933843	-0.0005	-0.0001563
50	14	37	49	14	36	15,6206	15,6203929	-0.0003	0.0002071	52	9	44	51	9	43	16,1932	16,1933843	-0.0005	-0.0001563
50	3	47	49	3	46	15,7131	15,7129	-0.0001	0.0002	52	5	47	51	5	46	16,1950	16,1950953	-0.0003	-0.0001103
50	2	48	49	2	47	15,7455	15,7455407	-0.0001	-0.0000407	52	4	49	51	4	48	16,1987	16,1986395	-0.0005	0.0000175
51	1	51	50	1	50	15,4366	15,4355676	-0.0001	-0.0000561	52	10	43	51	10	41	16,2005	16,2004704	-0.0003	0.0000736
51	0	50	50	0	50	15,4444	15,4443439	-0.0001	-0.0000561	52	10	43	51	10	42	16,2005	16,2004704	-0.0003	0.0000736
51	2	50	50	2	49	15,6977	15,6977571	-0.0001	-0.0000571	52	11	41	51	11	40	16,2093	16,209118	-0.0003	0.00014
51	1	50	50	1	49	15,7936	15,7936124	-0.0003	-0.0000124	52	11	42	51	11	41	16,2093	16,209118	-0.0003	0.00014
51	3	49	50	3	48	15,8508	15,85062904	-0.0003	0.0001796	52	12	40	51	12	39	16,2191	16,2191248	-0.0003	-0.0000128
51	6	45	50	6	44	15,8753	15,8755783	-0.0003	-0.0002783	52	12	41	51	12	40	16,2191	16,2191248	-0.0003	-0.0000128
51	6	46	50	6	45	15,8753	15,8754964	-0.0003	-0.0001964	52	13	39	51	13	38	16,2302	16,2303614	-0.0003	-0.0001454
51	7	44	50	7	43	15,8753	15,8748449	-0.0003	0.0004551	52	13	40	51	13	39	16,2302	16,2303614	-0.0003	-0.0001454

Transitions rotationnelles de type a du propynal (suite).

*ETUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION
TERAHERTZ DU PROPYNAL*

162

<i>Transition</i>										<i>Transition</i>									
<i>J'</i>	<i>K_a'</i>	<i>K_c'</i>	<i>J''</i>	<i>K_a''</i>	<i>K_c''</i>	<i>ν</i> (cm ⁻¹)	<i>ν</i> (cm ⁻¹)	<i>Erreur spécifiée</i> (cm ⁻¹)	<i>Résidu</i> (cm ⁻¹)	<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>J''</i>	<i>K_a''</i>	<i>K_c''</i>	<i>ν</i> (cm ⁻¹)	<i>ν</i> (cm ⁻¹)	<i>Erreur spécifiée</i> (cm ⁻¹)	<i>Résidu</i> (cm ⁻¹)
52	4	48	51	4	47	16,2320	16,2322171	-0,0003	-0,0001751	54	6	49	53	6	48	16,8085	16,808292	-0,0005	0,00016
52	3	49	51	3	48	16,3516	16,3516271	-0,0005	0,0000159	54	8	46	53	8	45	16,8085	16,8091198	-0,0005	-0,0006678
52	2	50	51	2	49	16,3642	16,3639319	-0,0001	0,0002671	54	8	47	53	8	46	16,8085	16,8091197	-0,0005	-0,0006677
53	1	53	52	1	52	16,0340	16,0340768	-0,0001	-0,0000858	54	9	45	53	9	44	16,8143	16,8142355	-0,0003	0,0001045
53	0	53	52	0	52	16,0410	16,0411498	-0,0001	-0,0001628	54	9	46	53	9	45	16,8143	16,8142355	-0,0003	0,0001045
53	2	52	52	2	51	16,3018	16,3016734	-0,0003	0,0001146	54	5	50	53	5	49	16,8156	16,8154728	-0,0003	0,0001222
53	1	52	52	1	51	16,3901	16,3900488	-0,0001	0,0000552	54	5	49	53	5	48	16,8190	16,8188101	-0,0003	0,0001889
53	3	51	52	3	50	16,4654	16,4655357	-0,0003	-0,0000987	54	4	51	53	4	50	16,8206	16,8206237	-0,0005	-0,0000047
53	7	46	52	7	45	16,4962	16,4961319	-0,0003	0,0000461	54	10	44	53	10	43	16,8206	16,8213926	-0,0005	-0,0007736
53	7	47	52	7	46	16,4962	16,4961283	-0,0003	0,0000497	54	10	45	53	10	44	16,8206	16,8213926	-0,0005	-0,0007736
53	6	47	52	6	46	16,4975	16,497505	-0,0003	-0,000044	54	11	43	53	11	42	16,8303	16,8302159	-0,0005	0,0000371
53	6	48	52	6	47	16,4975	16,4973814	-0,0003	0,0000796	54	11	44	53	11	43	16,8303	16,8302159	-0,0005	0,0000371
53	8	45	52	8	44	16,4987	16,4986811	-0,0003	0,0000429	54	12	42	53	12	41	16,8406	16,84048	-0,0003	0,000077
53	8	46	52	8	45	16,4987	16,4986811	-0,0003	0,0000429	54	12	43	53	12	42	16,8406	16,84048	-0,0003	0,000077
53	5	49	52	5	48	16,5041	16,5040855	-0,0003	0,0000265	54	4	50	53	4	49	16,8630	16,8631133	-0,0003	-0,0000943
53	9	44	52	9	43	16,5041	16,5038371	-0,0003	0,0002759	54	14	41	53	14	40	16,8650	16,8648009	-0,0003	0,0001911
53	9	45	52	9	44	16,5041	16,5038371	-0,0003	0,0002759	54	14	40	53	14	39	16,8650	16,8648009	-0,0003	0,0001911
53	5	48	52	5	47	16,5070	16,5069292	-0,0003	0,0000558	54	2	52	53	2	51	16,9796	16,9795653	-0,0003	0,0000347
53	4	50	52	4	49	16,5097	16,5096898	-0,0003	-0,0000086	54	3	51	53	3	50	16,9897	16,9896429	-0,0001	0,0000131
53	10	43	52	10	42	16,5110	16,5109614	-0,0003	0,0000616	55	1	55	54	1	54	16,6322	16,6321697	-0,0001	0,0000553
53	10	44	52	10	43	16,5110	16,5109614	-0,0003	0,0000616	55	0	55	54	0	54	16,6379	16,6379091	-0,0001	-0,0000071
53	11	42	52	11	41	16,5198	16,5196989	-0,0003	0,0000751	55	2	54	54	2	53	16,9046	16,9046774	-0,0001	-0,0000604
53	11	43	52	11	42	16,5198	16,5196989	-0,0003	0,0000751	55	1	54	54	1	53	16,9836	16,9835581	-0,0001	0,0000249
53	12	42	52	12	41	16,5299	16,5298361	-0,0003	0,0000169	55	3	53	54	3	52	17,0794	17,0793485	-0,0001	0,0000155
53	12	41	52	12	40	16,5299	16,5298361	-0,0003	0,0000169	55	7	48	54	7	47	17,1174	17,1172733	-0,0003	0,0001327
53	13	41	52	13	40	16,5414	16,5412932	-0,0003	0,0001568	55	7	49	54	7	48	17,1174	17,1172676	-0,0003	0,0001384
53	13	40	52	13	39	16,5414	16,5412932	-0,0003	0,0001568	55	6	49	54	6	48	17,1193	17,1193642	-0,0003	-0,0000242
53	4	49	52	4	48	16,5474	16,5475247	-0,0001	-0,0000867	55	6	50	54	6	49	17,1193	17,1191806	-0,0003	0,0001594
53	14	40	52	14	39	16,5537	16,5537	-0,0005	-0,0001478	55	8	47	54	8	46	17,1193	17,1195104	-0,0003	-0,0001704
53	14	39	52	14	38	16,5537	16,5538068	-0,0005	-0,0001478	55	8	48	54	8	47	17,1193	17,1195103	-0,0003	-0,0001703
53	15	39	52	15	38	16,5669	16,5674818	-0,0005	-0,0005728	55	9	46	54	9	45	17,1247	17,1245785	-0,0003	0,0000745
53	15	38	52	15	37	16,5669	16,5674818	-0,0005	-0,0005728	55	9	47	54	9	46	17,1247	17,1245785	-0,0003	0,0000745
53	3	50	52	3	49	16,6708	16,6707498	-0,0001	0,0000312	55	5	51	54	5	50	17,1269	17,1268383	-0,0003	0,0000597
53	2	51	52	2	50	16,6722	16,6721117	-0,0001	0,0000352	55	4	52	54	4	51	17,1315	17,1314314	-0,0005	0,0000456
54	1	54	53	1	53	16,3331	16,333163	-0,0001	-0,0000582	55	5	50	54	5	49	17,1315	17,1307428	-0,0005	0,0000742
54	0	54	53	0	53	16,3335	16,3335369	-0,0001	-0,0000259	55	10	45	54	10	44	17,1315	17,131763	-0,0005	-0,0000286
54	2	53	53	2	52	16,6033	16,603287	-0,0001	0,0000311	55	10	46	54	10	45	17,1315	17,131763	-0,0005	-0,0000286
54	1	53	53	1	52	16,6870	16,6869149	-0,0001	0,0000311	55	11	44	54	11	43	17,1406	17,1406678	-0,0003	-0,0000188
54	3	52	53	3	51	16,7735	16,772824	-0,0001	-0,0000364	55	11	45	54	11	44	17,1406	17,1406678	-0,0003	-0,0000188
54	7	47	53	7	46	16,8068	16,8067211	-0,0005	0,0000134	55	12	44	54	12	43	17,1511	17,1510554	-0,0003	0,0000826
54	7	48	53	7	47	16,8068	16,8067166	-0,0005	0,0000134	55	12	43	54	12	42	17,1511	17,1510554	-0,0003	0,0000826
54	6	48	53	6	47	16,8085	16,808443	-0,0005	0,000009	55	4	51	54	4	50	17,1791	17,1789912	-0,0003	0,0001578

Transitions rotationnelles de type a du propynal (suite).

Transition										Transition									
J'	K'_{el}	K'_{cl}	J''	K''_{el}	K''_{cl}	Mesure ν (cm ⁻¹)	Calcul ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifiée (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)	J'	K'_{el}	K'_{cl}	J''	K''_{el}	K''_{cl}	Mesure ν (cm ⁻¹)	Calcul ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifiée (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)
55	2	53	54	2	52	17,2864	17,2863736	-0.0001	0.0000464	57	10	47	56	10	46	17,7525	17,7523168	-0.0003	0.0001462
55	3	52	54	3	51	17,3081	17,3082569	-0.0003	-0.0000609	57	10	48	56	10	47	17,7525	17,7523168	-0.0003	0.0001462
56	1	56	55	1	55	16,9310	16,9310988	-0.0003	-0.0000769	57	5	52	56	5	51	17,7548	17,7547854	-0.0003	-0.0000214
56	0	56	55	0	55	16,9363	16,9362629	-0.0003	0.0000331	57	11	46	56	11	45	17,7613	17,7613719	-0.0003	-0.0000919
56	2	55	55	2	54	17,2058	17,2058496	-0.0003	-0.0000116	57	11	47	56	11	46	17,7613	17,7613719	-0.0003	-0.0000919
56	1	55	55	1	54	17,2801	17,2801339	-0.0001	-0.0000209	57	12	45	56	12	44	17,7719	17,7719366	-0.0003	-0.000072
56	3	54	55	3	53	17,3859	17,3858301	-0.0001	0.0000519	57	12	46	56	12	45	17,7719	17,771996	-0.0003	-0.000072
56	7	49	55	7	48	17,4278	17,427879	-0.0003	0.0000511	57	13	44	56	13	43	17,7839	17,7840211	-0.0003	-0.0001371
56	7	50	55	7	49	17,4278	17,427807	-0.0003	0.0000583	57	13	45	56	13	44	17,7839	17,7840211	-0.0003	-0.0001371
56	6	50	55	6	49	17,4301	17,4302687	-0.0003	-0.0001367	57	4	53	56	4	52	17,8116	17,8116385	-0.0003	-0.0000005
56	6	51	55	6	50	17,4301	17,4300463	-0.0003	0.0000857	57	15	42	56	15	41	17,8116	17,8118533	-0.0003	-0.0002173
56	8	48	55	8	47	17,4301	17,4298522	-0.0003	0.0002798	57	15	43	56	15	42	17,8116	17,8118533	-0.0003	-0.0002173
56	8	49	55	8	48	17,4301	17,4298521	-0.0003	0.0002799	57	2	55	56	2	54	17,8979	17,8977685	-0.0001	0.0001555
56	9	47	55	9	46	17,4351	17,434865	-0.0003	0.000257	57	3	54	56	3	53	17,9446	17,9444632	-0.0003	0.0001088
56	9	48	55	9	47	17,4351	17,434865	-0.0003	0.000257	58	1	58	57	1	57	17,5287	17,5287309	-0.0001	0.0000151
56	5	52	55	5	51	17,4384	17,4381738	-0.0005	0.0001782	58	0	58	57	0	57	17,5327	17,5329027	-0.0003	-0.0002017
56	4	53	55	4	52	17,4422	17,4421029	-0.0003	0.0001421	58	2	57	57	2	56	17,8074	17,8073609	-0.0003	-0.0001519
56	5	51	55	5	50	17,4422	17,4427327	-0.0003	-0.0004877	58	1	57	57	1	56	17,8791	17,8728886	-0.0003	0.0001974
56	10	46	55	10	45	17,4422	17,4420714	-0.0003	0.0001736	58	3	56	57	3	55	17,9978	17,9979255	-0.0001	-0.0000825
56	10	47	55	10	46	17,4422	17,4420714	-0.0003	0.0001736	58	7	51	57	7	50	18,0488	18,0487013	-0.0003	0.0001347
56	11	45	55	11	44	17,4512	17,4510535	-0.0003	0.0001165	58	7	52	57	7	51	18,0488	18,0486902	-0.0003	0.0001458
56	11	46	55	11	45	17,4512	17,4510535	-0.0003	0.0001165	58	8	50	57	8	49	18,0505	18,0503857	-0.0003	0.0001223
56	12	44	55	12	44	17,4616	17,4615611	-0.0003	0.0000339	58	8	51	57	8	50	18,0505	18,0503855	-0.0003	0.0001225
56	4	52	55	4	51	17,4616	17,4615611	-0.0003	0.0000339	58	6	52	57	6	51	18,0518	18,052029	-0.0003	-0.000239
56	2	54	55	2	53	17,4925	17,492337	-0.0001	0.0000793	58	9	49	57	9	48	18,0518	18,0517063	-0.0003	0.0000837
56	3	53	55	3	52	17,4925	17,492337	-0.0001	0.0000793	58	9	50	57	9	49	18,0554	18,0552951	-0.0005	0.0000949
57	1	57	56	1	56	17,2267	17,226545	-0.0001	0.000112	58	5	54	57	5	53	18,0609	18,0605265	-0.0005	0.0000395
57	1	57	56	1	56	17,2267	17,226521	-0.0003	-0.0000991	58	5	54	57	5	53	18,0609	18,0607762	-0.0003	0.0001008
57	2	56	56	2	55	17,2346	17,2345651	-0.0003	-0.0000321	58	4	55	57	4	54	18,0628	18,0629975	-0.0003	-0.0002085
57	2	56	56	2	55	17,2346	17,2345651	-0.0003	-0.0000321	58	10	48	57	10	47	18,0628	18,0624982	-0.0003	0.0002908
57	1	56	56	1	55	17,5766	17,576544	-0.0001	0.0000016	58	10	49	57	10	48	18,0628	18,0624982	-0.0003	0.0002908
57	3	55	56	3	54	17,6919	17,6920234	-0.0001	-0.0001414	58	5	53	57	5	52	18,0669	18,066907	-0.0003	-0.0000069
57	7	50	56	7	49	17,7384	17,7382641	-0.0005	0.0001179	58	11	47	57	11	46	18,0716	18,0716218	-0.0003	0.0000082
57	7	51	56	7	50	17,7384	17,7382641	-0.0005	0.0001179	58	11	48	57	11	47	18,0716	18,0716218	-0.0003	0.0000082
57	6	52	56	6	51	17,7407	17,740885	-0.0005	-0.0000409	58	12	46	57	12	45	18,0825	18,0825388	-0.0003	0.00001012
57	6	52	56	6	51	17,7407	17,740885	-0.0005	-0.0000409	58	12	47	57	12	46	18,0825	18,0825388	-0.0003	0.00001012
57	8	49	56	8	48	17,7407	17,7401443	-0.0005	0.0005717	58	14	45	57	14	44	18,1081	18,1080248	-0.0003	0.0000772
57	8	50	56	8	49	17,7407	17,7401441	-0.0005	0.0005719	58	14	44	57	14	43	18,1081	18,1080248	-0.0003	0.0000772
57	9	48	56	9	47	17,7453	17,7450942	-0.0003	0.0002168	58	4	56	57	4	53	18,1287	18,1284134	-0.0005	0.0000796
57	9	49	56	9	48	17,7453	17,7450942	-0.0003	0.0002168	58	2	54	57	2	55	18,2025	18,2023728	-0.0001	0.0000728
57	5	53	56	5	52	17,7494	17,7494938	-0.0003	-0.0000668	58	3	55	57	3	54	18,2621	18,2619704	-0.0001	0.0001376
57	4	54	56	4	53	17,7525	17,7526283	-0.0003	-0.0001653	59	1	59	58	1	58	17,8273	17,8274367	-0.0003	-0.0001137

Transitions rotationnelles de type a du propynal (suite).

<i>Transition</i>										<i>Transition</i>									
<i>J'</i>	<i>K_a'</i>	<i>K_c'</i>	<i>J''</i>	<i>K_a''</i>	<i>K_c''</i>	<i>ν (cm⁻¹)</i>	<i>ν (cm⁻¹)</i>	<i>Erreur spécifiée (cm⁻¹)</i>	<i>Résidu (cm⁻¹)</i>	<i>J'</i>	<i>K_a'</i>	<i>K_c'</i>	<i>J''</i>	<i>K_a''</i>	<i>K_c''</i>	<i>ν (cm⁻¹)</i>	<i>ν (cm⁻¹)</i>	<i>Erreur spécifiée (cm⁻¹)</i>	<i>Résidu (cm⁻¹)</i>
59	0	59	58	0	58	17,8310	17,831826	-0.0001	-0.0002286	60	10	51	59	10	50	18,6829	18,682647	-0.0003	0.0002803
59	2	58	58	2	57	18,1081	18,108111	-0.0003	-0.0000091	60	5	55	59	5	54	18,6916	18,6913843	-0.0003	0.0002527
59	1	58	58	1	57	18,1691	18,1691614	-0.0005	-0.0000904	60	11	49	59	11	48	18,6916	18,6919119	-0.0003	-0.0002749
59	3	57	58	3	56	18,3035	18,3035357	-0.0001	-0.0000467	60	11	50	59	11	49	18,6916	18,6919119	-0.0003	-0.0002749
59	7	52	58	7	51	18,5591	18,559099	-0.0003	-0.000025	60	12	48	59	12	47	18,7030	18,7028636	-0.0003	0.0001614
59	7	53	58	7	52	18,5591	18,5590852	-0.0003	-0.0000112	60	12	49	59	12	48	18,7030	18,7028636	-0.0003	0.0001614
59	8	51	58	8	50	18,5606	18,5605758	-0.0003	-0.0000148	60	13	47	59	13	46	18,7153	18,7153256	-0.0003	-0.0000046
59	8	52	58	8	51	18,5606	18,5605754	-0.0003	-0.0000144	60	13	48	59	13	47	18,7153	18,7153256	-0.0003	-0.0000046
59	6	53	58	6	52	18,5628	18,5628855	-0.0003	-0.0000635	60	4	56	59	4	55	18,7629	18,762858	-0.0003	0.000025
59	6	54	58	6	53	18,5628	18,5624989	-0.0003	0.0002931	60	2	58	59	2	57	18,8094	18,8093829	-0.0003	-0.0000209
59	9	50	58	9	49	18,5654	18,5653766	-0.0003	0.0000424	60	3	57	59	3	56	18,8054	18,805604	-0.0005	-0.000205
59	9	51	58	9	50	18,5654	18,5653765	-0.0003	0.0000425	61	1	61	60	1	60	18,4242	18,4246357	-0.0003	-0.0003887
59	5	55	58	5	54	18,5721	18,572023	-0.0005	0.0000089	61	0	61	60	0	60	18,4274	18,4276488	-0.0003	-0.0002088
59	10	49	58	10	48	18,5721	18,5726145	-0.0005	-0.0005025	61	2	60	60	2	59	18,7085	18,7086285	-0.0003	-0.0001015
59	10	50	58	10	49	18,5721	18,5726145	-0.0005	-0.0005025	61	1	60	60	1	59	18,7616	18,7616068	-0.0005	-0.0000158
59	4	56	58	4	55	18,5729	18,5732005	-0.0005	-0.0002905	61	3	59	60	3	58	18,9137	18,913861	-0.0005	-0.000137
59	5	54	58	5	53	18,5791	18,5791043	-0.0001	-0.0000513	61	7	54	60	7	53	18,9798	18,9797734	-0.0003	18,9797734
59	11	48	58	11	47	18,5818	18,5818022	-0.0003	-0.0000352	61	7	55	60	7	54	18,9798	18,9797522	-0.0003	-0.0000002
59	11	49	58	11	48	18,5818	18,5818022	-0.0003	-0.0000352	61	8	53	60	8	52	18,9809	18,9807981	-0.0003	0.0000519
59	12	47	58	12	46	18,5927	18,5926484	-0.0003	0.0000386	61	8	54	60	8	53	18,9809	18,9807975	-0.0003	0.0000525
59	12	48	58	12	47	18,5927	18,5926484	-0.0003	0.0000386	61	6	55	60	6	54	18,9842	18,9845541	-0.0003	-0.0003241
59	13	47	58	13	46	18,4051	18,404679	-0.0005	0.0000911	61	6	56	60	6	55	18,9842	18,9840046	-0.0003	0.0002254
59	13	46	58	13	45	18,4051	18,404679	-0.0005	0.0000911	61	6	55	60	6	54	18,9855	18,9845541	-0.0003	0.0000669
59	4	55	58	4	54	18,4456	18,4454883	-0.0001	0.0000767	61	9	52	60	9	51	18,9855	18,9854177	-0.0003	0.0000433
59	2	57	58	2	56	18,5064	18,506244	-0.0001	0.000123	61	9	53	60	9	52	18,9855	18,9854177	-0.0003	0.0000433
59	3	56	58	3	55	18,5791	18,579029	-0.0003	0.00003	61	4	58	60	4	57	18,9930	18,9930682	-0.0003	-0.0001142
60	1	60	59	1	59	18,1260	18,1260706	-0.0003	-0.0000546	61	10	51	60	10	50	18,9930	18,9926477	-0.0003	0.0003063
60	0	60	59	0	59	18,1295	18,1294323	-0.0005	0.0001037	61	10	52	60	10	51	18,9930	18,9926477	-0.0003	0.0003063
60	2	59	59	2	58	18,4083	18,4084651	-0.0003	-0.0000571	61	5	57	60	5	56	18,9943	18,9943916	-0.0003	-0.0000546
60	1	59	59	1	58	18,4653	18,4653948	-0.0003	-0.0001048	61	11	50	60	11	49	19,0020	19,0019498	-0.0003	0.0000502
60	3	58	59	3	57	18,6089	18,608846	-0.0001	0.000026	61	11	51	60	11	50	19,0020	19,0019498	-0.0003	0.0000502
60	7	53	59	7	52	18,6635	18,6634566	-0.0003	0.0000434	61	5	56	60	5	55	19,0037	19,0037546	-0.0003	-0.0000436
60	7	54	59	7	53	18,6635	18,6634564	-0.0003	0.0000606	61	12	50	60	12	49	19,0130	19,0130034	-0.0003	0.0000106
60	8	52	59	8	51	18,6708	18,6707135	-0.0003	0.0001065	61	12	49	60	12	48	19,0130	19,0130034	-0.0003	0.0000106
60	8	53	59	8	52	18,6708	18,670713	-0.0003	0.000107	61	4	57	60	4	56	19,0805	19,080514	-0.0005	-0.000015
60	6	54	59	6	53	18,6735	18,6732727	-0.0003	-0.000026	61	2	58	60	2	58	19,1118	19,1117936	-0.0003	-0.0000416
60	6	55	59	6	54	18,6735	18,6732653	-0.0003	0.0002017	61	3	58	60	3	57	19,2117	19,211664	-0.0001	0.000066
60	9	51	59	9	50	18,6755	18,6754278	-0.0003	0.0000662	62	1	62	61	1	61	18,7227	18,723127	-0.0003	-0.00042
60	9	52	59	9	51	18,6755	18,6754277	-0.0003	0.0000663	62	0	62	61	0	61	18,7256	18,7258299	-0.0003	-0.0000229
60	4	57	59	4	56	18,6829	18,6832273	-0.0003	-0.0002823	62	2	61	61	2	60	19,0083	19,0086072	-0.0003	-0.0002882
60	5	56	59	5	55	18,6829	18,6832297	-0.0003	-0.0002847	62	1	61	61	1	60	19,0576	19,0578125	-0.0005	-0.0002065
60	10	50	59	10	49	18,6829	18,6826647	-0.0003	0.0002803	62	3	60	61	3	59	19,2184	19,2185777	-0.0001	-0.0001657

Transitions rotationnelles de type a du propynal (suite).

Transition										Transition									
J'	K'_{el}	K'_{cl}	J''	K''_{el}	K''_{cl}	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifiée (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)	J'	K'_{el}	K'_{cl}	J''	K''_{el}	K''_{cl}	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifiée (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)
62	7	55	61	7	54	19,2902	19,2900488	-0,0005	0,0001182	64	1	64	63	1	63	19,3196	19,319071	-0,0003	-0,0003021
62	7	56	61	7	55	19,2902	19,2900229	-0,0005	0,0001441	64	2	63	63	2	62	19,6077	19,6080325	-0,0003	-0,0002845
62	8	54	61	8	53	19,2909	19,2908286	-0,0005	0,0001014	64	3	62	63	3	61	19,8270	19,827115	-0,0005	-0,000107
62	8	55	61	8	54	19,2909	19,2908279	-0,0005	0,0001021	64	7	57	63	7	56	19,9107	19,9104735	-0,0005	0,0002615
62	6	56	61	6	55	19,2952	19,2953676	-0,0005	-0,0001406	64	7	58	63	7	57	19,9107	19,9104349	-0,0005	0,0003001
62	6	57	61	6	56	19,2952	19,2947157	-0,0005	0,0005113	64	8	56	63	8	55	19,9107	19,9107245	-0,0005	0,0000105
62	9	53	61	9	52	19,2952	19,2953454	-0,0005	-0,0001184	64	8	57	63	8	56	19,9107	19,9107254	-0,0005	0,0000116
62	9	54	61	9	53	19,2952	19,2953454	-0,0005	0,0000516	64	4	61	63	4	60	19,9215	19,9213789	-0,0005	0,0001291
62	4	59	61	4	58	19,3028	19,3027134	-0,0003	0,0000516	64	10	54	63	10	53	19,9223	19,9221832	-0,0005	0,0001508
62	10	52	61	10	51	19,3028	19,3025625	-0,0003	0,0002025	64	10	55	63	10	54	19,9223	19,9221832	-0,0005	0,0001508
62	10	53	61	10	52	19,3028	19,3025625	-0,0003	0,0002025	64	5	60	63	5	59	19,9275	19,9275556	-0,0005	-0,0000406
62	5	58	61	5	57	19,3055	19,3055035	-0,0003	-0,0000315	64	5	59	63	5	58	19,9416	19,9414899	-0,0005	-0,0000881
62	11	51	61	11	50	19,3118	19,3119149	-0,0003	-0,0000809	64	12	53	63	12	52	19,9429	19,9429583	-0,0005	-0,0000383
62	11	52	61	11	51	19,3118	19,3119149	-0,0003	-0,0000809	64	12	52	63	12	51	19,9429	19,9429583	-0,0005	-0,0000383
62	5	57	61	5	56	19,3163	19,3162232	-0,0003	0,0000308	64	2	62	63	2	61	20,0148	20,0147592	-0,0003	0,0000428
62	13	49	61	13	48	19,3356	19,335804	-0,0003	-0,00024	64	4	60	63	4	59	20,0352	20,0350511	-0,0005	0,0001179
62	13	50	61	13	49	19,3356	19,335804	-0,0003	-0,00024	64	3	61	63	3	60	20,1567	20,1564785	-0,0003	0,0001785
62	4	58	61	4	57	19,3986	19,3984436	-0,0003	0,0001354	65	0	65	64	0	64	19,6201	19,6201308	-0,0005	-0,0000348
62	2	60	61	2	59	19,4136	19,413844	-0,0003	0,0000866	65	1	65	64	1	64	19,6180	19,6181952	-0,0005	-0,0001542
62	3	59	61	3	58	19,5273	19,5271801	-0,0001	0,0001399	65	2	64	64	2	63	19,9073	19,9074903	-0,0005	-0,0001863
63	1	63	62	1	62	19,0210	19,0215512	-0,0003	-0,0005772	65	1	64	64	1	63	19,9463	19,9464976	-0,0005	-0,0002316
63	2	62	62	2	61	19,3082	19,3084066	-0,0003	-0,0001626	65	3	63	64	3	62	20,1309	20,1309363	-0,0003	-0,0000823
63	1	62	62	1	61	19,3539	19,3540239	-0,0005	-0,0000989	65	7	58	64	7	57	20,2206	20,2206217	-0,0005	0,0000173
63	3	61	62	3	60	19,5228	19,5229956	-0,0001	-0,0001736	65	7	59	64	7	58	20,2206	20,2205749	-0,0005	0,0000641
63	7	56	62	7	55	19,6004	19,6002824	-0,0003	0,0001556	65	8	57	64	8	56	20,2206	20,2205881	-0,0005	0,0000509
63	7	57	62	7	56	19,6004	19,6002507	-0,0003	0,0001873	65	8	58	64	8	57	20,2206	20,2205867	-0,0005	0,0000523
63	8	55	62	8	54	19,6004	19,6008044	-0,0003	-0,0003664	65	9	56	64	9	55	20,2247	20,2247457	-0,0005	0,0000003
63	8	56	62	8	55	19,6004	19,6008035	-0,0003	-0,0003655	65	9	57	64	9	56	20,2247	20,2247456	-0,0005	0,0000004
63	6	57	62	6	56	19,6054	19,6061684	-0,0003	-0,0007984	65	4	62	64	4	61	20,2303	20,2303807	-0,0005	-0,0001257
63	6	58	62	6	57	19,6054	19,6053975	-0,0003	-0,0000285	65	5	61	64	5	60	20,2386	20,238484	-0,0005	0,00007
63	9	54	62	9	53	19,6054	19,6052099	-0,0003	0,0001591	65	11	54	64	11	53	20,2414	20,2413622	-0,0005	-0,0000022
63	9	55	62	9	54	19,6054	19,6052099	-0,0003	0,0001591	65	11	55	64	11	54	20,2414	20,2413622	-0,0005	-0,0000022
63	4	60	62	4	59	19,6122	19,6121534	-0,0003	0,0000196	65	5	60	64	5	59	20,2546	20,2543062	-0,0005	0,0002728
63	10	53	62	10	52	19,6122	19,612408	-0,0003	-0,000235	65	2	61	64	2	62	20,3144	20,3143801	-0,0005	0,0000229
63	10	54	62	10	53	19,6122	19,612408	-0,0003	-0,000235	65	4	61	64	4	60	20,3539	20,3536819	-0,0005	0,0001731
63	5	59	62	5	58	19,6155	19,6165601	-0,0005	-0,0000501	65	3	62	64	3	61	20,4701	20,4702154	-0,0005	-0,0001294
63	11	52	62	11	51	19,6217	19,621806	-0,0005	-0,000135	66	2	65	65	2	64	20,2064	20,2067855	-0,0005	-0,0003365
63	11	53	62	11	52	19,6217	19,621806	-0,0005	-0,000135	66	1	65	65	1	64	20,2428	20,2427712	-0,0005	0,0000548
63	5	58	62	5	57	19,6287	19,6287987	-0,0003	0,0000963	66	3	64	65	3	63	20,4343	20,434406	-0,0005	-0,0001246
63	12	51	62	12	50	19,6332	19,6330519	-0,0003	0,0001491	66	7	59	65	7	58	20,5305	20,5307265	-0,0005	-0,0001905
63	12	52	62	12	51	19,6332	19,6330519	-0,0003	0,0001491	66	7	60	65	7	59	20,5305	20,5306699	-0,0005	-0,0001389
63	3	60	62	3	59	19,8422	19,8421262	-0,0005	0,0000248	66	8	58	65	8	57	20,5305	20,5303945	-0,0005	0,0001415

Transitions rotationnelles de type a du propynal (suite).

Ci-contre :
Transitions rotationnelles de type a du
propynal (suite et fin)

<i>Transition</i>						<i>Mesure</i> ν (cm ⁻¹)	<i>Calcul</i> ν (cm ⁻¹)	<i>Erreur</i> spécifiée (cm ⁻¹)	<i>Résidu</i> (cm ⁻¹)
<i>J'</i>	<i>Ka'</i>	<i>Kc'</i>	<i>J''</i>	<i>Ka''</i>	<i>Kc''</i>				
66	8	59	65	8	58	20,5305	20,5303926	-0.0005	0.0001434
66	4	63	65	4	62	20,5388	20,5391503	-0.0005	-0.0003513
66	6	60	65	6	59	20,5388	20,5385063	-0.0005	0.0002927
66	5	61	65	5	60	20,5673	20,5672572	-0.0005	0.0000888
67	1	66	66	1	65	20,5388	20,5390735	-0.0005	-0.0002745
67	4	64	66	4	63	20,8477	20,847679	-0.0005	-0.000028
67	6	62	66	6	61	20,8477	20,8478053	-0.0005	-0.0001543
67	5	63	66	5	62	20,8605	20,8601142	-0.0005	0.0004338
67	11	56	66	11	55	20,8605	20,8606097	-0.0005	-0.0000617
67	11	57	66	11	56	20,8605	20,8606097	-0.0005	-0.0000617
67	9	59	66	9	57	20,8440	20,8440173	-0.0005	0.0000018
67	9	58	66	9	58	20,8440	20,8440172	-0.0005	0.0000018
67	6	61	66	6	60	20,8492	20,8492689	-0.0005	-0.0000269
67	10	57	66	10	56	20,8509	20,8510772	-0.0005	-0.0001942
67	10	58	66	10	57	20,8509	20,8510772	-0.0005	-0.0001942
68	1	67	67	1	66	20,5121	20,5126573	-0.0005	-0.0005153
68	1	67	67	1	66	20,8352	20,8354054	-0.0005	-0.0002464

Ci-dessous :
Tableau IV-3 Transitions
rotationnelles de type b du propynal.

<i>Transition</i>						<i>Mesure</i> ν (cm ⁻¹)	<i>Calcul</i> ν (cm ⁻¹)	<i>Erreur</i> spécifiée (cm ⁻¹)	<i>Résidu</i> (cm ⁻¹)
<i>J'</i>	<i>Ka'</i>	<i>Kc'</i>	<i>J''</i>	<i>Ka''</i>	<i>Kc''</i>				
3	3	0	2	2	1	11,4852	11,4853901	-0.0003	-0.0004191
3	3	1	2	2	0	11,4852	11,4853479	-0.0003	-0.0003769
4	4	0	3	3	1	15,9904	15,9902719	-0.0003	-0.0001281
4	4	1	3	3	0	15,9904	15,9902718	-0.0003	0.0001282
5	4	1	4	3	2	16,3018	16,3017754	-0.0003	0.0000126
5	4	2	4	3	1	16,3018	16,3017747	-0.0003	0.0000133
5	5	0	4	4	1	20,4728	20,4727645	-0.0005	0.0000055
5	5	1	4	4	0	20,4728	20,4727645	-0.0005	0.0000055
6	4	2	5	3	3	16,6134	16,6133302	-0.0005	0.0000228
6	4	3	5	3	2	16,6134	16,6133273	-0.0005	0.0000257
8	2	6	7	1	7	8,9887	8,9888004	-0.0003	0.0006046
8	4	4	7	7	5	17,2862	17,2865514	-0.0003	-0.0003494
8	4	5	7	3	4	17,2862	17,2865299	-0.0003	-0.0003279
9	2	7	8	1	8	9,3474	9,3480514	-0.0004	-0.0006944
9	3	7	8	2	6	13,3464	13,3463254	-0.0001	0.0000366
9	3	8	8	2	7	13,354	13,3552459	-0.0003	0.0001941
9	6	3	10	5	6	19,9463	19,9467189	-0.0005	0.0005471
9	6	4	10	5	5	19,9463	19,9457189	-0.0005	-0.0005471
10	3	8	9	2	7	13,6539	13,6544933	-0.0005	-0.0005163
10	4	6	9	3	7	17,8593	17,8598371	-0.0005	-0.0005181
10	4	7	9	3	6	17,8593	17,8597426	-0.0005	-0.0004236
11	4	7	10	3	8	18,1714	18,1714686	-0.0005	-0.0000336
11	4	8	10	3	7	18,1714	18,1712332	-0.0005	-0.0000818
12	3	9	12	2	10	10,5241	10,5242645	-0.0001	-0.0002115
12	3	10	11	2	9	14,2668	14,2667739	-0.0003	-0.000061
12	4	8	11	3	9	18,4829	18,4830729	-0.0003	-0.0001599
12	4	9	11	3	8	18,4829	18,4827657	-0.0003	-0.0001473
13	2	11	12	1	12	10,8608	10,866178	-0.001	0.000667
13	5	8	14	4	11	14,5631	14,5639041	-0.0005	-0.0008041
13	5	9	14	4	10	14,5631	14,5638952	-0.0005	-0.0007952
13	3	11	12	2	10	14,5702	14,570204	-0.0003	-0.000004
13	3	12	2	3	10	18,7946	18,7946353	-0.0005	-0.0000553
13	4	10	12	3	9	18,7946	18,7941231	-0.0005	0.0004569
14	3	11	13	2	12	14,9297	14,9297156	-0.0005	-0.0000156
14	3	13	15	2	14	10,5837	10,5838458	-0.0004	-0.00001298
15	4	12	14	3	11	19,4163	19,4163137	-0.0005	-0.0000427
15	4	11	14	3	12	19,4175	19,4175814	-0.0005	-0.0001044
16	3	14	16	2	15	10,5920	10,592493	-0.001	-0.0005373
16	3	15	17	2	14	15,5671	15,5674504	-0.0003	-0.0003504
17	3	15	17	2	16	10,6027	10,6026962	-0.0004	-0.0000362
17	5	12	18	4	15	13,3209	13,3211482	-0.0005	-0.0002862
17	5	13	18	4	14	13,3209	13,3210834	-0.0005	-0.0002214

Transition						Transition													
J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''	Mesure ν (cm ⁻¹)	Calcul ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifiée (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''	Mesure ν (cm ⁻¹)	Calcul ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifiée (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)
17	4	13	16	3	14	20.0404	20.0402193	-0.0005	0.0001707	29	4	25	29	3	26	14.6535	14.6535705	-0.001	-0.0000705
18	4	15	19	3	16	8.8242	8.824378	-0.0001	-0.00015	29	7	22	30	6	25	17.8593	17.8595266	-0.0005	-0.0002074
18	3	16	17	2	15	16.0466	16.046804	-0.0001	-0.0000354	29	7	23	30	6	24	17.8593	17.8595266	-0.0005	-0.0002066
18	4	14	17	3	15	20.3515	20.3514069	-0.0005	0.0001161	29	3	27	28	2	26	18.8664	18.8661834	-0.0003	0.0002056
19	6	13	20	5	16	16.8441	16.8447008	-0.0003	-0.0006038	30	3	27	30	2	28	9.7464	9.7464951	-0.0004	-0.0001201
19	6	14	20	5	15	16.8441	16.8446986	-0.0003	-0.0006026	30	1	30	29	0	29	9.7715	9.7719806	-0.0007	-0.0005276
20	3	17	20	2	18	10.3572	10.3571413	-0.0001	0.0001067	30	4	26	30	3	27	14.6352	14.6351498	-0.0003	0.0000502
20	2	19	19	1	18	11.5462	11.54619	-0.0003	-0.0000358	30	3	28	29	2	27	19.0831	19.083036	-0.0005	0.0000104
20	3	17	19	2	18	16.8650	16.8656676	-0.0003	-0.0006756	30	3	27	29	2	28	20.3602	20.3599317	-0.0005	0.0002303
21	2	20	20	1	19	11.7537	11.7535588	-0.0005	-0.0000038	31	4	27	31	3	28	14.6142	14.6140886	-0.0003	0.0001114
21	4	17	21	3	18	14.7324	14.7322734	-0.0003	0.0000866	31	5	26	31	4	27	18.9137	18.9136688	-0.0005	0.0000552
22	3	19	22	2	20	10.2753	10.2747716	-0.0005	0.0004854	32	3	29	32	2	30	9.5703	9.5703601	-0.0005	-0.0000351
22	3	19	21	2	20	17.5304	17.530439	-0.0005	-0.00003	32	1	32	31	0	31	10.2776	10.277518	-0.0003	0.0000101
23	4	19	23	3	20	14.7211	14.7213295	-0.0003	-0.0002295	32	3	30	32	2	31	11.0607	11.0608346	-0.0001	-0.0001716
23	3	20	22	2	21	17.8679	17.8678407	-0.0003	0.0000713	32	4	28	32	3	29	14.5901	14.5901342	-0.0003	-0.0000342
24	3	22	24	2	23	10.7319	10.7320095	-0.0003	-0.0000945	32	5	27	32	4	28	18.9101	18.9100938	-0.0005	0.0000552
24	6	18	25	5	21	15.2948	15.2947055	-0.0003	0.0000945	32	3	30	31	2	29	19.4896	19.490178	-0.0003	0.000404
24	3	22	23	2	21	15.2948	15.2946946	-0.0003	0.0001054	33	3	31	33	2	32	11.1195	11.1196547	-0.0001	-0.0001257
25	3	22	25	2	23	17.6768	17.6767402	-0.0001	0.0000348	33	4	29	33	3	30	14.5631	14.5630257	-0.0005	0.0000743
25	3	23	25	2	24	10.1140	10.1137018	-0.0003	0.0002772	33	5	29	33	4	30	18.9137	18.9132858	-0.0005	0.0004382
25	5	21	26	4	22	10.7610	10.7608921	-0.0003	0.0001059	34	1	34	33	0	33	10.7932	10.793568	-0.0007	-0.0003338
25	5	20	26	4	22	10.8285	10.8289202	-0.0005	-0.0003892	34	3	32	34	2	33	11.1829	11.1829306	-0.0003	-0.0000006
25	4	21	25	3	22	14.7056	14.705507	-0.0003	0.000073	34	4	30	34	3	31	14.5324	14.5324956	-0.0001	-0.0000956
25	3	22	24	2	23	18.5546	18.5544949	-0.0005	0.0000971	34	5	29	34	4	30	18.9009	18.9010047	-0.0005	-0.0000577
26	3	24	26	2	25	10.7932	10.792918	-0.0007	0.000305	34	5	30	34	4	31	18.9101	18.9103228	-0.0005	-0.0001738
26	3	24	25	2	23	18.1728	18.1730179	-0.0005	-0.0002069	35	4	31	35	3	32	14.4884	14.488273	-0.0001	0.000127
26	7	19	27	6	22	18.7864	18.7863312	-0.0005	0.0000238	35	5	30	35	4	31	18.8954	18.8953542	-0.0005	0.0000448
26	7	20	27	6	21	18.7864	18.786331	-0.0005	0.000024	36	1	36	35	5	35	11.3200	11.3199581	-0.0003	0.0000749
27	1	27	26	0	26	9.0325	9.032407	-0.001	0.000088	36	6	30	37	5	33	11.5657	11.564847	-0.0003	0.000818
27	3	25	27	2	26	10.8285	10.828654	-0.0005	0.0002656	36	4	32	36	3	33	14.4602	14.4600872	-0.0003	0.0001128
27	2	25	26	1	26	17.836	17.835033	-0.0003	0.0000387	36	5	31	36	4	32	18.8888	18.8888657	-0.0005	-0.0000807
27	3	24	26	2	25	19.2597	19.2596439	-0.0003	0.0000651	36	3	34	35	2	33	20.2349	20.2348971	-0.0005	0.0000509
28	1	28	27	0	27	9.2767	9.2765812	-0.0001	0.0000158	37	2	36	37	1	37	10.2912	10.2915381	-0.0004	-0.00003841
28	3	25	28	2	26	9.9072	9.9072521	-0.0001	-0.0000401	37	2	36	36	1	35	14.6167	14.6167458	-0.0003	-0.0000458
28	3	26	28	2	27	10.8688	10.8671008	-0.001	-0.0006548	37	5	32	37	4	33	18.8831	18.8814555	-0.0005	-0.0001195
28	2	27	27	1	26	13.0922	13.0919035	-0.0005	0.0002695	37	5	33	37	4	34	18.8996	18.8993749	-0.0005	0.00011921
28	2	26	27	1	27	18.1714	18.1709567	-0.0005	0.0004183	37	3	35	36	2	34	20.4033	20.4029699	-0.0005	0.0000581
28	3	26	27	2	25	18.423	18.6421707	-0.0003	-0.0000923	38	3	36	38	4	37	11.4892	11.4832392	-0.0003	-0.0000682
28	3	25	27	2	26	19.6201	19.6202517	-0.0005	-0.0001497	38	1	38	37	0	37	11.8561	11.8562032	-0.0005	-0.0000822
29	1	29	28	0	28	9.5230	9.523059	-0.0003	0.000144	38	5	33	38	4	34	18.8730	18.8730326	-0.0005	0.0000074
29	3	26	29	2	27	9.8290	9.828979	-0.0003	-0.0000029	38	5	34	38	4	35	18.8554	18.8550394	-0.0005	0.0000536

Transitions rotationnelles de type b du propynal (suite).

*ETUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION
TERAHERTZ DU PROPYNAL*

168

Transition						Transition													
J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''								
Mesure						Mesure													
ν (cm ⁻¹)						ν (cm ⁻¹)													
Erreur						Erreur													
spécific						spécific													
Résidu						Résidu													
(cm ⁻¹)						(cm ⁻¹)													
39	3	37	39	2	38	11.5707	11.5707081	-0.0003	0.0000349	49	1	49	48	0	48	14.9426	14.9423883	-0.0003	0.0002117
39	4	35	39	3	36	14.3192	14.3191262	-0.0003	0.0000738	50	1	50	49	0	49	15.2313	15.2311895	-0.0001	0.0001105
39	2	38	38	1	37	14.9470	14.9470974	-0.0003	-0.0000974	50	2	49	49	1	48	16.9113	16.9111813	-0.0003	0.0001397
39	5	35	39	4	36	18.8902	18.8903699	-0.0005	-0.0001889	50	5	45	50	4	46	18.6481	18.6482079	-0.0005	-0.0000939
40	3	38	40	2	39	11.6632	11.6633389	-0.001	-0.0001349	50	5	46	50	4	47	18.8240	18.8240394	-0.0003	-0.0000884
40	4	36	40	3	37	14.2624	14.2625256	-0.0003	-0.0001256	51	4	47	51	3	48	13.2837	13.2835113	-0.0003	0.0001867
40	2	39	39	1	38	15.1138	15.1134684	-0.0001	0.0003316	51	2	50	50	1	49	17.1111	17.1109794	-0.0003	0.0001236
40	5	35	40	4	36	18.8527	18.8527476	-0.0003	-0.0000666	51	5	46	51	4	47	18.6141	18.6143312	-0.0001	-0.0002382
40	5	36	40	4	37	18.8853	18.8853782	-0.0005	-0.0000842	51	5	47	51	4	48	18.8181	18.8178204	-0.0003	0.0002596
41	1	41	40	0	40	12.6772	12.6772919	-0.0003	-0.0001139	52	3	49	52	2	50	8.1017	8.1021082	-0.0003	-0.0004172
41	4	37	41	3	38	14.2008	14.2007617	-0.0001	0.0000383	52	4	49	52	3	50	15.0657	15.0657394	-0.0005	-0.0000394
41	4	38	41	3	39	14.7888	14.7887569	-0.0005	0.0000431	52	1	52	51	0	51	15.8118	15.8114803	-0.0003	0.0003517
41	2	40	40	1	39	15.2814	15.281181	-0.0005	0.000219	52	5	47	52	4	48	18.5776	18.5772054	-0.0003	0.0003466
41	5	36	41	4	37	18.8407	18.8406637	-0.0003	-0.0000067	52	5	48	52	4	49	18.8120	18.8118633	-0.0003	0.0001187
41	5	37	41	4	38	18.8800	18.8800807	-0.0005	-0.0000357	53	1	53	52	0	52	16.1030	16.1028061	-0.0001	0.0002079
42	1	41	42	0	42	9.2419	9.2424002	-0.0005	-0.0003372	53	5	49	53	4	50	18.8064	18.80626	-0.0005	0.000113
42	3	40	42	2	41	11.8638	11.8644218	-0.007	-0.0006688	54	2	52	54	1	53	9.0450	9.0440852	-0.0004	0.0005548
42	1	42	41	0	41	12.9520	12.9549826	-0.0001	0.0000304	54	4	51	54	3	52	15.1582	15.1579348	-0.0003	0.0002652
42	4	39	42	3	40	14.8013	14.8012922	-0.0003	-0.0000078	54	5	50	54	4	51	18.8014	18.801109	-0.0005	0.0003
42	5	38	42	4	39	18.8744	18.8744987	-0.0005	-0.0000697	55	2	53	55	1	54	9.3474	9.3468607	-0.0004	0.0004963
43	1	43	42	0	42	13.2344	13.2344665	-0.0003	-0.0000605	55	2	54	54	1	53	17.9551	17.9549112	-0.0005	0.0002288
43	4	39	43	3	40	14.0611	14.0610922	-0.0003	0.0000078	55	5	50	55	4	51	18.4443	18.4440624	-0.0003	0.0002326
43	4	40	43	3	41	14.8160	14.8158374	-0.0003	0.0001626	56	2	54	56	1	55	9.6587	9.6591605	-0.0004	-0.0004985
43	2	42	42	1	41	15.6220	15.622233	-0.0003	-0.0002233	56	1	56	55	0	55	16.9806	16.9806418	-0.0005	-0.0000568
43	5	38	43	4	39	18.8120	18.8119923	-0.0003	-0.0000103	56	2	55	55	1	54	18.1767	18.1771627	-0.0005	-0.0004957
43	5	39	43	4	40	18.8686	18.8686589	-0.0003	-0.0000339	57	2	55	57	1	56	9.9799	9.9803746	-0.0005	-0.0005126
44	1	44	43	0	43	13.5159	13.5156214	-0.0003	0.0002566	57	2	56	57	1	57	15.2618	15.2618686	-0.0003	-0.0000586
44	4	41	44	3	42	14.8324	14.8325631	-0.0003	-0.0001631	57	1	57	56	0	56	17.2744	17.274331	-0.0001	0.000046
44	2	43	43	1	42	15.7956	15.7963156	-0.0003	-0.0001756	57	2	56	56	1	55	18.4036	18.4038378	-0.0005	-0.0002188
44	5	39	44	4	40	18.7946	18.7951277	-0.0005	-0.0005477	58	3	56	58	2	57	14.2624	14.26216	-0.0003	0.00024
45	1	44	45	0	45	10.2857	10.2849515	-0.0004	0.0007365	58	1	58	57	0	57	17.5683	17.5684668	-0.0003	-0.0001788
45	1	45	44	0	44	13.7982	13.798271	-0.0001	-0.0001461	58	2	57	57	1	56	18.6348	18.6348443	-0.0003	-0.0000393
45	5	40	45	4	41	18.7767	18.776378	-0.0005	0.0003612	58	5	54	58	4	55	18.7876	18.7875271	-0.0005	0.0005529
45	5	41	45	4	42	18.8565	18.8565405	-0.0003	0.0001835	59	1	59	58	0	58	17.8631	17.8630008	-0.0003	0.0000762
46	5	42	46	4	43	18.8502	18.8499433	-0.0003	0.0002187	59	5	55	59	4	56	18.7864	18.7860596	-0.0005	0.0002554
47	4	43	47	3	44	13.7146	13.7149775	-0.0003	-0.0003915	59	2	58	58	1	57	18.8701	18.8700688	-0.0005	0.0000658
47	4	44	47	3	45	14.8976	14.8975577	-0.0003	0.0000423	60	3	57	60	2	58	8.4327	8.4320858	-0.0007	0.0006142
47	5	42	47	4	43	18.7330	18.7325441	-0.0005	0.0004719	60	1	60	59	0	59	18.1576	18.1578888	-0.0005	-0.0003198
48	1	48	47	0	47	14.6550	14.6546022	-0.0005	0.0003978	60	5	56	60	4	57	18.7864	18.786062	-0.0005	0.00023
48	4	45	48	3	46	14.9249	14.9247451	-0.0005	0.0001549	61	3	59	61	2	60	14.8633	14.8631958	-0.0005	0.0001042
48	5	43	48	4	44	18.7071	18.7071053	-0.0003	0.0000377	61	1	61	60	0	60	18.4531	18.4530902	-0.0005	0.0000068
48	5	44	48	4	45	18.8370	18.8368313	-0.0003	0.0000647	61	5	57	61	4	58	18.7876	18.7873854	-0.0005	0.0002046

Transitions rotationnelles de type b du propynal (suite).

Transition										Transition									
J'	Ka'	Kc'	J''	Ka''	Kc''	Mesure ν (cm ⁻¹)	Calcul ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifique (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)	J'	Ka'	Kc'	J''	Ka''	Kc''	Mesure ν (cm ⁻¹)	Calcul ν (cm ⁻¹)	Erreur spécifique (cm ⁻¹)	Résidu (cm ⁻¹)
62	3	60	62	2	61	15,0738	15,0731663	-0,0003	0,0006337	32	0	32	31	1	31	9,2266	9,2265946	-0,0001	0,0000144
63	3	61	63	2	62	15,2880	15,2877554	-0,0003	0,0002446	33	0	33	32	1	32	9,5703	9,5701015	-0,0005	0,0002235
63	5	59	63	4	60	18,7946	18,7945821	-0,0005	-0,0000021	33	0	33	32	1	33	9,5703	9,5701015	-0,0005	0,0002235
63	5	62	62	1	61	19,8501	19,8501986	-0,0005	-0,0000666	34	0	34	33	1	33	9,9106	9,9107056	-0,0001	-0,0000966
64	2	61	64	3	62	15,8831	15,8827801	-0,0003	0,0003199	35	0	35	34	1	34	10,2488	10,248471	-0,0005	0,000374
64	4	61	64	3	62	15,8831	15,8827801	-0,0003	0,0003199	35	0	35	34	1	34	10,2488	10,248471	-0,0005	0,000374
64	5	60	64	4	61	18,8014	18,8007588	-0,0005	0,0006502	36	0	36	35	1	35	10,5837	10,5834818	-0,0004	0,0002942
64	1	64	63	0	63	19,3402	19,3402239	-0,0005	-0,0000239	37	0	37	36	1	36	10,9157	10,9158382	-0,0005	-0,0001042
65	5	61	65	4	62	18,8094	18,808621	-0,0003	0,0004999	39	1	38	38	2	37	9,2087	9,2085998	-0,0003	0,0000592
70	5	65	70	4	66	17,1111	17,1116476	-0,0003	-0,0005446	40	1	39	39	2	38	9,7406	9,7408278	-0,0001	-0,0002588
74	4	71	74	3	72	17,1174	17,116746	-0,0003	-0,000686	41	0	41	40	1	40	12,2213	12,221087	-0,0003	0,000217
74	5	70	74	4	71	18,9943	18,995037	-0,0003	-0,000686	43	0	43	42	1	42	12,869	12,8610028	-0,0001	-0,0001518
77	3	75	77	2	76	18,7003	18,7005035	-0,0003	-0,0002075	44	1	43	43	2	42	12,869	12,8610028	-0,0001	-0,0001518
										44	0	44	43	1	43	11,4832	11,4835282	-0,0003	-0,0001572
										44	0	44	43	1	43	13,1783	13,1782387	-0,0003	0,0000983
										45	0	45	44	1	44	13,4938	13,4938273	-0,0003	-0,0000653
										46	0	46	45	1	45	13,8081	13,8078885	-0,0003	0,0001705
										47	0	47	46	1	46	14,1204	14,1205368	-0,0003	-0,0000918
										48	0	48	47	1	47	14,4315	14,4318511	-0,0003	-0,0003511
										49	1	48	48	2	47	13,5765	13,5771565	-0,0003	-0,0006895
										50	0	50	49	1	49	15,0507	15,0510626	-0,0003	-0,0003626
										51	0	51	50	1	50	15,3592	15,3590864	-0,0001	0,0001136
										52	0	52	51	1	51	15,6663	15,6661797	-0,0003	0,0001203
										55	2	53	54	3	52	11,7481	11,7482957	-0,0001	-0,0002297
										58	2	56	57	3	55	13,2837	13,2836687	-0,0003	0,0000283
										61	2	59	60	3	58	14,8013	14,8007841	-0,0003	0,0005159
										62	1	61	61	2	60	18,4669	18,4668151	-0,0003	0,0000429
										62	0	62	61	1	61	18,7003	18,7003885	-0,0003	-0,0000865
										63	2	61	62	3	60	15,7936	15,7962974	-0,0003	-0,0006974
										63	1	62	62	2	61	18,8120	18,8122318	-0,0003	-0,0002498
										63	0	63	62	1	62	19,0020	19,0012344	-0,0003	0,0007656
										65	1	64	64	2	63	19,4924	19,4925404	-0,0005	-0,0001184
										66	1	65	65	2	64	19,8270	19,8278213	-0,0005	-0,0008133
										67	0	67	66	1	66	20,2011	20,201655	-0,0005	-0,000654
										68	1	67	67	2	66	20,4892	20,4895912	-0,0005	-0,0003862
										69	2	67	68	3	66	18,6735	18,6728779	-0,0003	0,0005891
										71	2	69	70	3	68	19,5873	19,5870717	-0,0003	0,0002583
										72	2	70	71	3	69	20,0352	20,034856	-0,0005	0,000313

Transitions rotationnelles de type b
du propynal (suite et fin).

Ci-contre : $\Delta K_a = +1$
Ci-dessous : $\Delta K_a = -1$

Les constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge sont déterminées à l'aide du programme SPFIT [Pickett1991], utilisant la méthode des moindres carrés. Un ajustement satisfaisant présente les caractéristiques suivantes :

- *la convergence* est certaine : SPFIT utilise pour itérer le calcul l'algorithme de Levenberg-Marquardt [Marquardt1963], et donne un critère de convergence, qui doit après un nombre fini d'itérations rester égal à 0 pour considérer que l'ajustement a convergé. Lorsque les constantes finales sont trouvées, une seule itération est suffisante pour que la convergence soit atteinte.
- *l'erreur RMS globale* est inférieure ou égale à 1. SPFIT définit l'erreur RMS globale par :

$$\text{Erreur RMS globale} = \sqrt{\frac{\sum_{\text{nb lignes}} \left[\frac{\text{obs-calc}}{\text{erreur exp}} \right]^2}{\text{nb lignes}}} \quad (\text{IV.2.5})$$

SPFIT présente également la particularité de distinguer l'erreur RMS sur les raies micro-ondes et l'erreur RMS sur les raies infrarouge calculées comme suit :

$$\text{Erreur RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{\text{nb lignes}} (\text{obs-calc})^2}{\text{nb lignes}}} \quad (\text{IV.2.6})$$

Ceci permet de détecter une inadéquation du calcul (par exemple, si l'erreur RMS globale est de 1 mais que l'erreur RMS sur les raies micro-onde dépasse beaucoup la précision souhaitée).

- *les transitions* indiquées sont toutes prises en compte et le résidu que le calcul leur associe est inférieur ou égal à l'erreur expérimentale indiquée. *Les résidus* doivent être les plus petits possibles et répartis autour de 0 de façon aléatoire. Dans notre cas, une représentation graphique des résidus en fonction des

valeurs de J et K_a ou K_c nous a aidé à visualiser les dérives éventuelles de nos résultats avec les grandes valeurs de K_a et K_c .

- *les constantes choisies* sont toutes déterminées : le critère choisi est d'avoir une erreur associée inférieure à $1/10$ de la valeur de la constante. D'autre part les constantes ne doivent pas être trop corrélées (SPFIT donne également une matrice de corrélation entre les différentes constantes), sinon elles ne pourraient pas être considérées comme déterminées de façon indépendante. Enfin, les constantes ajoutées doivent améliorer l'erreur RMS globale.

Les transitions ont été rajoutées petit à petit par J croissant, et les constantes ont été réévaluées au fur et à mesure, en partant des constantes de Winnemissier. Comme des transitions de type b ont pu être déterminées, nous n'avons pas eu besoin de restreindre les variations de A pour déterminer D_K ; de même, la matrice de corrélation confirme que toutes les constantes ont pu varier indépendamment les unes des autres. Au fur et à mesure de l'ajout de nouvelles transitions, nous avons veillé à ce que l'erreur RMS reste proche de l'unité et à ce que l'erreur associée aux raies micro-ondes n'augmente pas. Aux grandes valeurs de J , il a été nécessaire de rajouter la constante sextique H_J pour mieux modéliser toutes les transitions. L'erreur RMS globale est au final de 0,73317.

Les constantes obtenues et les erreurs associées sont données dans le Tableau IV-4. Les erreurs sont données avec un intervalle de confiance correspondant à une probabilité de 67%. De plus, les résidus du calcul sont représentés en fonction d'un K_a apparent ($((K_a')*100+J')$) en Figure IV-8 afin de vérifier que, lorsque les valeurs de J et de K_a évoluent, les résidus restent répartis autour de 0 de façon homogène.

Enfin, une représentation d'une portion du spectre en Figure IV-9 illustre la similarité entre la simulation et le spectre expérimental.

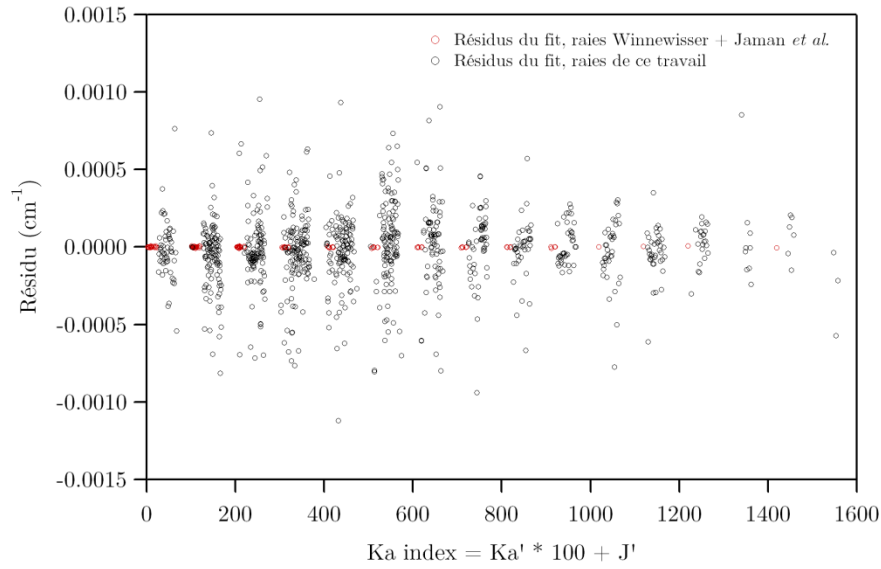


Figure IV-8 Evolution avec J et Ka des résidus du spectre simulé du propynal.

<i>Constante</i>	<i>Valeur, ce travail (MHz)</i>	<i>Valeur, Winnewisser (MHz)</i>	<i>Valeur, McKellar et al. (MHz)</i>
Rotation			
A	^a 68035,308 (025)	68035,299 (043)	68035,263 (039)
B	^b 4826,28805 (097)	4826,3014 (073)	4826,293 (006)
C	4499,52695 (095)	4499,5107 (069)	4497,15 (006)
Distorsion centrifuge			
<i>Quartiques</i>			
Δ_J	^a 1,91792 (111) $\cdot 10^{-3}$	1,917 (012) $\cdot 10^{-3}$	1,913 (004) $\cdot 10^{-3}$
Δ_{JK}	^a -0,1481185 (186)	-0,148102 (047)	-0,148044 (039)
Δ_K	^a 9,0033 (057)	8,991240 (9730)	8,993 (009)
δ_J	^a 0,337419 (151) $\cdot 10^{-3}$	3,458 (014) $\cdot 10^{-4}$	3,454 (012) $\cdot 10^{-4}$
δ_K	^b 0,03396 (026)	0,019500 (1590)	0,0347 (028)
<i>Sextiques</i>			
H_{JK}	-0,8348 (082) $\cdot 10^{-6}$	-7,41 (059) $\cdot 10^{-7}$	-7,11 (048) $\cdot 10^{-7}$
H_{KJ}	^b -8,245 (107) $\cdot 10^{-6}$	-8,310 (130) $\cdot 10^{-6}$	-8,24 (012) $\cdot 10^{-6}$
H_K	3,190 (147) $\cdot 10^{-3}$	--	2,36 (006) $\cdot 10^{-3}$
H_J	7,549 (214) $\cdot 10^{-9}$	--	--

Tableau IV-4 Constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge du propynal dans l'état fondamental, comparées aux constantes de la littérature. Les constantes en rouge sont améliorées par notre modèle : pour l'indice (a) par rapport à Winnewisser [Winnewisser1973] et pour l'indice (b) par rapport à McKellar *et al.* [McKellar2008]

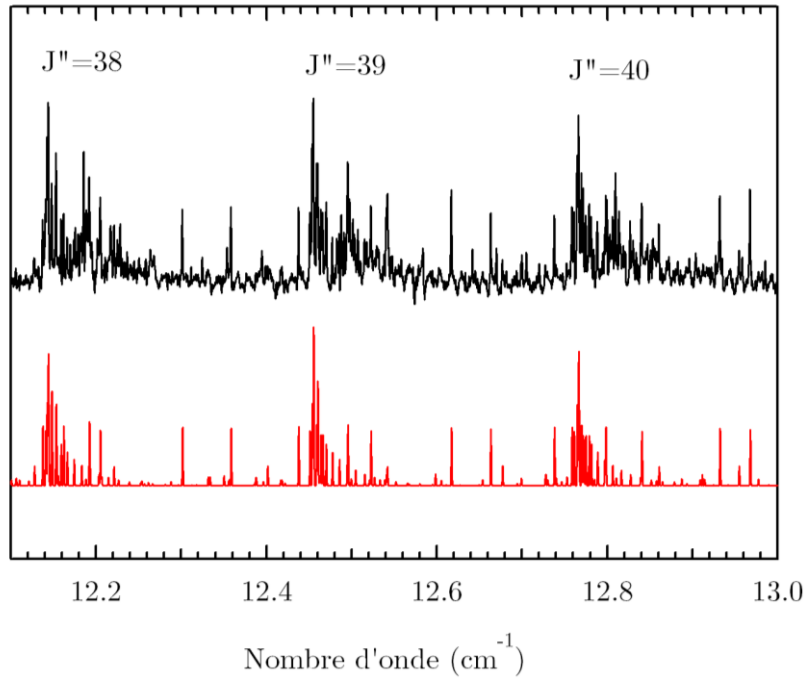


Figure IV-9 Portion du spectre simulé (bas) et du spectre observé (haut) représentant les raies ${}^{\circ}\text{R}_{\text{K}}(\text{J}'')$ pour $\text{J}''=38$ à 40 (simulation effectuée avec un profil gaussien et une LMH de $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

IV.3. Discussion

Sur la technique expérimentale Comme cela a été mentionné, la cellule a été désalignée pour la mesure de la référence, afin d'éviter la saturation de notre détecteur. Ce désalignement a eu pour effet de décaler légèrement le système de franges fines présenté au chapitre II. Les franges n'étant plus compensées, elles sont visibles sur la ligne de base de notre spectre en absorbance (voir l'encadré de la Figure IV-6). Un choix plus judicieux aurait été de se placer dès le départ loin de la saturation du bolomètre, en atténuant le signal. Toutefois la cellule de White la plus utilisée sur la ligne AILES (voir [Cuisset2012], [KwabiaTchana2010] ou [Pirali2012]) est une cellule de 150 m de trajet optique qui coupe plus de 80% du signal à basse fréquence ; le problème de saturation dans les mêmes conditions ne se présenterait donc plus.

Sur les raies incluses dans l'ajustement Les raies observées avec un S/B suffisant ne sont pas toutes présentes dans notre calcul pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, certaines raies ne sont pas reproduites par la simulation et sont vraisemblablement attribuables à des transitions dans un état vibrationnel excité (le plus peuplé étant $v_9=1$ puisque le centre de bande se trouve autour de 200 cm^{-1} [McKellar2008]). Ces raies sont nettement moins nombreuses dans le domaine spectral étudié et ne sont en majorité pas très intenses. Pour pouvoir s'assurer de leurs positions, il serait utile de répéter la mesure sur un plus grand domaine spectral dans une cellule refroidie (une cellule de ce type est actuellement en construction sur la ligne AILES mais n'était pas encore disponible au moment des tests du CSR). Inversement, chauffer la cellule permettrait de dépeupler l'état fondamental et d'observer mieux les bandes chaudes ; un spectre devrait aussi être enregistré dans une gamme spectrale étendue vers les hautes fréquences. Pour ce type de mesures, l'utilisation combinée du rayonnement synchrotron incohérent et du CSR permettrait de garder les mêmes conditions expérimentales.

D'autre part, les raies de type b au dessus de $K_a=7$ n'étaient également pas bien modélisées ou d'intensité trop faible. Nous avons inclus suffisamment de raies de type b pour pouvoir décorréler nos constantes et avons fait le choix de ne pas inclure dans l'ajustement d'autres raies dont l'attribution n'était pas certaine. Nous avons également laissé de côté des raies correspondant notamment aux grandes valeurs de K_a , qui apparaissaient sur le spectre dans des "groupes" de raies non résolues, et dont l'intensité prédite était assez faible. L'inclusion de ces raies, si l'attribution avait été non ambiguë, aurait toutefois pu permettre de modéliser des perturbations aux grandes valeurs de K_a entre l'état fondamental et des états vibrationnels excités [McNaughton2011].

L'exemple d'une portion du spectre autour de $J = 39 \rightarrow 40$ est donné en Figure IV-10 pour illustrer les choix effectués sur les attributions de raies.

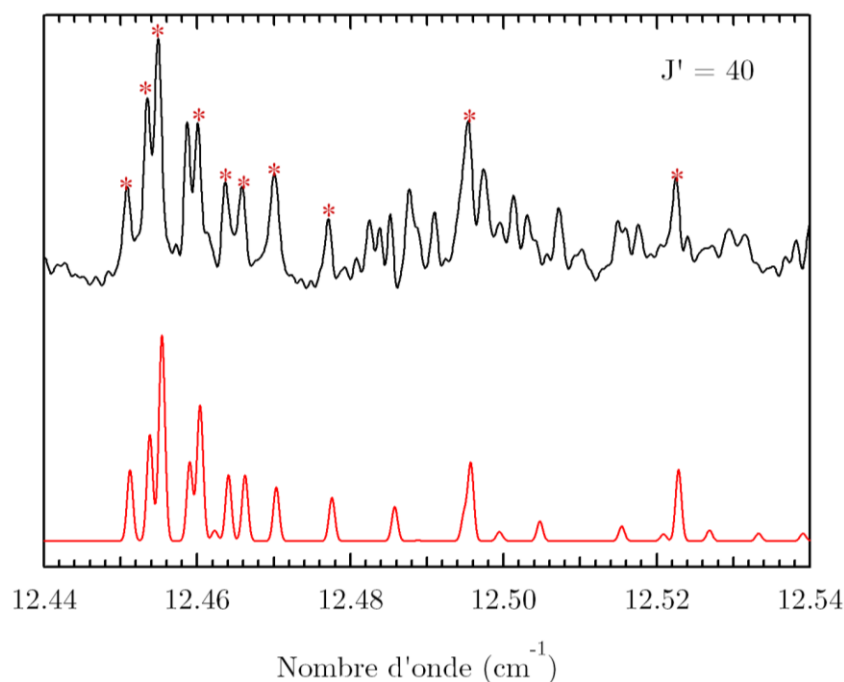


Figure IV-10 Portion du spectre observé (haut) et simulé (bas) du propynal, montrant des transitions de la branche ${}^{\circ}R_k(39)$ de l'état fondamental. Les raies marquées d'une étoile sont incluses dans l'ajustement. La simulation est effectuée avec un profil gaussien et une LMH de $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Une dernière remarque peut être faite sur la précision associée à nos raies. L'erreur RMS globale de notre ajustement vaut 0,73317, ce qui montre que les erreurs associées à nos raies n'ont pas été évaluées de façon optimale. Il serait donc possible d'arriver à une erreur RMS de 1 en supposant l'erreur expérimentale plus petite. Toutefois, nous avons considéré que la précision était suffisamment réaliste car un ajustement fait avec nos constantes sur les raies micro-onde, ou nos raies prises séparément, donne une erreur RMS globale de 0,79382 et 0,72299, respectivement. Ainsi, bien que les raies micro-onde soient déterminées avec une précision très supérieure, les raies mesurées au cours de notre travail ont également un poids notable dans l'ajustement.

Sur les constantes La comparaison de nos constantes avec celles de la littérature, et leur marge d'erreur, est présentée dans le Tableau IV-4. Celui-ci montre que notre étude améliore globalement la précision des constantes de Winniewisser. Nos constantes recourent globalement celles trouvées par McKellar *et al.*, mais en améliorant

leur précision, et nous avons ajouté une constante de distorsion centrifuge d'ordre supérieur (H_J) ; la comparaison avec le travail de Jaman *et al.* ne peut pas être faite directement sur les constantes étant donné que cette dernière étude a utilisé une réduction S de l'hamiltonien de Watson (cette réduction de l'hamiltonien, bien qu'utilisable aussi *a priori* puisque la molécule est proche d'une toupie symétrique prolata, donne un ajustement moins adapté de nos raies).

Une autre façon de comparer notre jeu de constantes à ceux de la littérature, est d'utiliser les constantes de la littérature pour faire une prédiction de nos transitions et de regarder l'erreur RMS obtenue dans le cas où toutes les transitions que nous avons prédites sont incluses, ou bien de regarder les résidus du calcul. Les valeurs d'erreur RMS obtenues en incluant toutes nos raies sont résumées dans le Tableau IV-5. L'évolution des résidus avec J et K_a , représentée en Figure IV-11, montre bien l'inadéquation des constantes de la littérature aux grandes valeurs de J , ce qui justifie l'ajout de la constante sextique H_J . Or, les raies micro-ondes sont suffisamment bien reproduites par les simulations lorsqu'elles sont effectuées avec l'un de ces quatre jeux de constantes. On prouve donc ici l'utilité des mesures faites en CSR pour la modélisation des transitions dans l'état fondamental du propynal.

<i>Article source</i>	<i>Erreur RMS, raies micro-onde (MHz)</i>	<i>Erreur RMS, raies infrarouge (cm^{-1})</i>	<i>Erreur RMS globale</i>
Winnewisser	1,989623	0,00186	9,05385
Winnewisser corrigé par Jaman <i>et al.</i>	1,896053	0,00179	8,67512
McKellar <i>et al.</i>	39,312299	0,01007	127,55691
Jaman <i>et al.</i>	0,079256	0,00248	7,84778
Ce travail	0,097618	0,00020	0,73317

Tableau IV-5 Erreurs RMS obtenues avec une simulation de notre liste de raies (incluant notre travail, celui de Winnewisser et celui de Jaman *et al.*) en utilisant les constantes de la littérature. Les valeurs excédant l'erreur attendue (erreur RMS globale de 1 et RMS sur chaque groupe de raies correspondant à la précision indiquée) montrent une mauvaise adéquation de ces jeux de constantes.

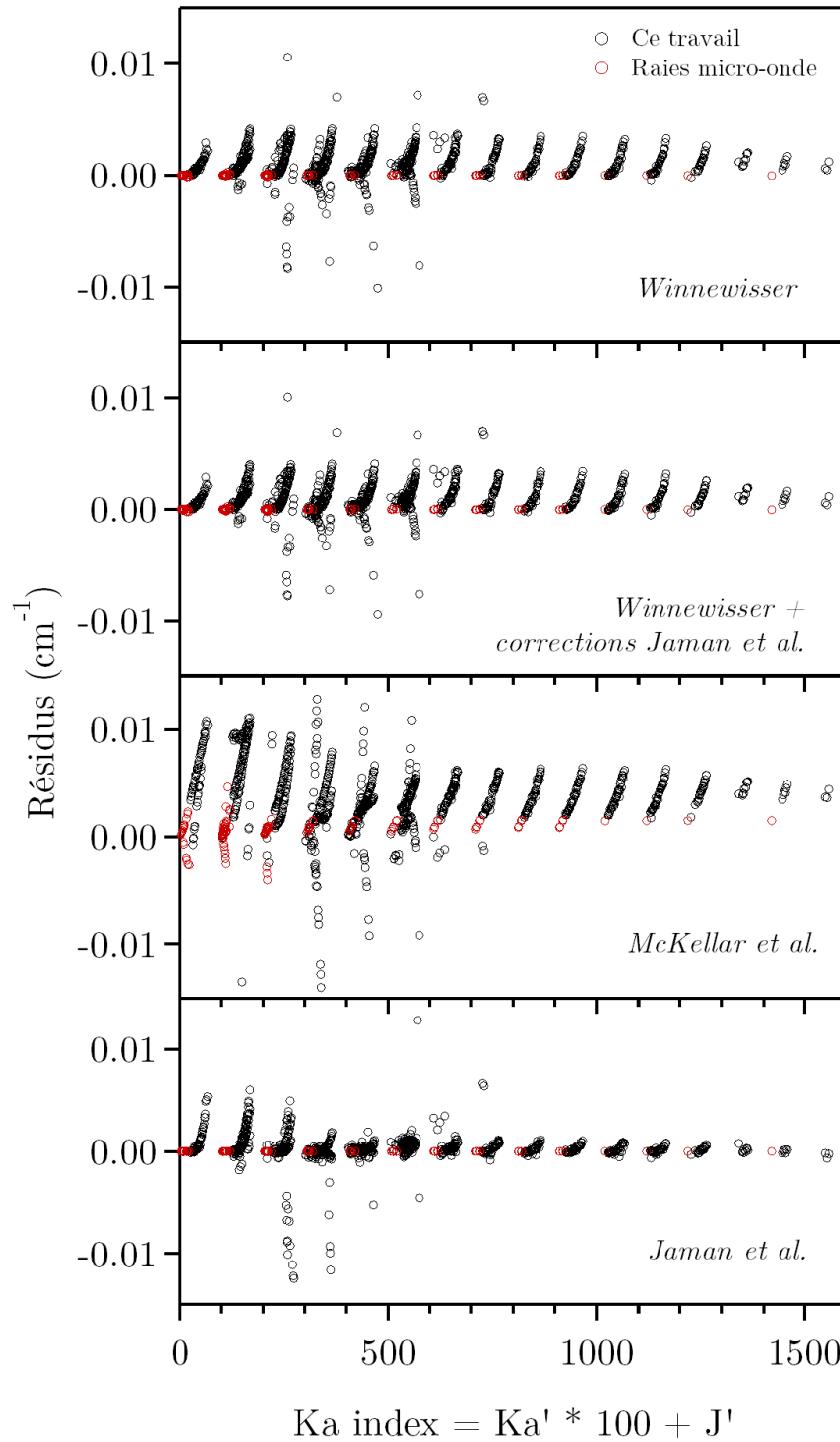


Figure IV-11 Evolution des résidus du fit du propynal utilisant les constantes de la littérature, en fonction de J et Ka. Si les raies micro-onde sont relativement bien modélisées, les constantes de ces fits sont inadaptées pour les grandes valeurs de J.

Cette analyse du spectre de rotation du propynal confirme qu'il est possible d'utiliser le CSR pour l'étude de spectres d'absorption moléculaires en phase gazeuse à haute résolution. Dans le domaine couvert par la source, de 250 à 700 GHz, près de 1200 raies rotationnelles du propynal ont été attribuées ; nos résultats ont permis de proposer un jeu de constantes rotationnelles et de distorsion centrifuge, conduisant à une meilleure simulation des transitions de l'état fondamental, et ce, dans tout le domaine spectral. Ainsi, malgré une résolution limitée (≈ 30 MHz) par rapport à celle des techniques sub-millimétriques modernes, l'observation sur un large domaine spectral par spectroscopie à transformée de Fourier s'avère ici déterminante.

Il est à noter également que l'étude de molécules réactives avec une durée de vie de l'ordre de l'heure peut être envisagée. En effet, contrairement aux techniques submillimétriques requérant un balayage très lent et segmenté de l'intervalle spectral, la mesure interférométrique permet de balayer toutes les fréquences rapidement. En utilisant le dispositif de correction des fluctuations d'intensité de la source pour augmenter le S/B, un spectre d'une heure pourrait être de suffisamment bonne qualité pour attribuer des transitions. Notamment, la mesure de radicaux produits par décharge, qui est d'un grand intérêt pour l'astrophysique, peut ainsi être envisagée, en utilisant les dispositifs construits sur AILES au cours de la thèse de Marie-Aline Martin-Drumel [Martin-Drumel2012].

La mesure précise des intensités est enfin une autre application possible. Dans le cas de nos mesures sur le propynal, celles-ci ne pouvaient être effectuées avec une seule pression, mais la mesure des intensités, difficile avec les méthodes à balayage avec modulation de fréquence, se trouve grandement facilitée par l'usage de l'interférométrie.

Références

- [Costain1959] C. Costain et J.R. Morton, *J. Chem. Phys.* **31**, 389 (1959)
- [Cuisset2012] A. Cuisset, O. Pirali, D. A. Sadovskii, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 094101 (2012)
- [Davis2001] S. P. Davis, J. W. Brault et M. C. Abrams, Fourier Transform Spectrometry, Academic Press (1983)
- [Hollis2004] J.M. Hollis, P.R. Jewell, F.J. Lovas, A. Remijan et H. Møllendal, *Astro. J.* **610**, L21 (2004)
- [Howe1955] J.A. Howe et J.H. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **23**, 1223 (1955)
- [Irvine1988] W.M. Irvine, R.D. Brown et D.M. Cragg, *Astrophys. J.* **335**, L89 (1988)
- [Jaman2011] A. I. Jaman, R. Bhattacharya, D. Mandal et A. K. Das, *J. Atom. Mol. Opt. Phys.*, ID 439019 (2011)
- [King1961] G. W. King et D. Moule, *Spectroc. Acta* **17**, 286 (1961)
- [KwabiaTchana2010] Kwabia Tchana, F., Flaud, J. M., Lafferty, W. J., Manceron, L. et Roy, P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **111**, 9, 1277 (2010)
- [Marquardt1963] D. Marquardt, *SIAM J. Appl. Math.* **11**, 431–441 (1963)
- [Martin-Drumel2012] M. A. Martin-Drumel, thèse de doctorat, Université Paris-Sud
- [McKellar2008] A.R.W. McKellar, J.K.G. Watson, L.K. Chu, et Y.P. Lee, *J. Mol. Spectrosc.* **252**, 230 (2008)
- [McNab1997] H. McNab, G. Morel et E. Stevenson, *J. Chem. Research (S)* **6**, 207 (1997)
- [McNaughton2011] D. McNaughton et E. Robertson, communication privée
- [Nonella1988] M. Nonella, T.K. Ha, H. Lischka, J.R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 445 (1988) et références incluses
- [Pirali2012] O. Pirali, V. Boudon, J. Oomens et M. Vervloet, *J. Chem. Phys.* **136**, 024310 (2012);
- [Pickett1991] H.M.Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 371-377 (1991)
- [Sauer1956] J. C. Sauer, *Org. Synth.* **36**, 66 (1956)
- [Turner1991] B.E. Turner, *Astro. J. Supp. Ser.* **76**, 617 (1991)

[Watson1977] J. K. G. Watson, Vibrational Spectra and Structure, (ed : J. Durig), **6**, 1, Elsevier (1977)

[Winnewisser1973] G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 16 (1973)

[Wlodarczak1986] G. Wlodarczak, D. Boucher, R. Bocquet, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **116**, 251 (1986)

Conclusion générale et perspectives

L'exploitation du rayonnement synchrotron cohérent, explorée depuis plus d'une vingtaine d'années, s'est heurtée à un double écueil : la difficulté d'étendre la gamme spectrale produite, et la difficulté de maîtriser une instabilité inhérente à sa production à cause de l'importance des phénomènes liés au "microbunching".

Au cours de ce travail, nous nous sommes efforcés d'étudier, mesurer et modéliser la production du CSR, et surtout de quantifier les conditions d'apparition des instabilités fortes. Ces efforts ont été possibles grâce à une interaction étroite avec les physiciens du groupe machine. Nous avons dans un premier temps étudié les conditions de production du CSR à SOLEIL et quantifié les évolutions des instabilités, en fonction des différents paramètres de l'anneau de stockage (tension RF, facteur de compression des moments, courant par paquet d'électrons). Nous avons ainsi défini des conditions de fonctionnement du synchrotron qui maintiennent les instabilités de la source à son niveau le plus bas possible. En parallèle, nous avons travaillé sur la mise au point d'un dispositif de compensation des fluctuations d'intensité et quantifié ses performances. Dans un second temps, nous avons appliqué ces conditions et ce dispositif à des mesures extrêmement exigeantes en termes de stabilité : les mesures d'absorption à haute résolution en phase gazeuse. Au cours de ces campagnes de mesure, des spectres d'absorption de rotation pure du propynal et de rotation-torsion d'une espèce isotopique du méthanol CHD₂OH ont été mesurés. Pour cette deuxième étude, l'analyse détaillée des spectres, en cours actuellement, n'est pas incluse dans ce document. Concernant le propynal, nos mesures dans le domaine 250-700 GHz ont conduit à proposer un jeu de constantes spectroscopiques améliorées, pour la prédiction du spectre de rotation de cette molécule.

La démonstration de faisabilité d'une étude dans ce domaine spectral présente un intérêt certain pour la comparaison avec les mesures radioastronomiques. A ce stade, il est possible de dire que l'utilisation du CSR combinée à l'interférométrie, malgré une résolution de l'ordre d'une vingtaine de MHz, complète ou prépare de façon utile des mesures à très haute résolution acquises avec des chaînes multiplicatrices de fréquence ou des méthodes hétérodynes sur des domaines étroits.

Le développement futur de cette méthode dépendra beaucoup, bien sûr, de l'intérêt qu'y trouvera la communauté des spectroscopistes concernés. Actuellement, le nombre restreint de journées consacrées chaque année à SOLEIL à ce type de mesures, et la difficulté relative de mise en œuvre instrumentale du système de correction rendent une utilisation routinière compliquée. Il est toutefois intéressant d'évoquer des pistes de développements instrumentaux qui amélioreraient la méthode. Afin de s'assurer de l'exacte similarité entre les deux canaux, la recherche pour la séparatrice d'un matériau diélectrique rigide, fin et d'efficacité constante sur tout le domaine spectral est une piste intéressante. Pour l'instant la réalisation d'un tel film fin en diamant est techniquement très difficile et certainement d'un coût élevé. D'autre part, la difficulté que nous avons rencontrée pour modifier des détecteurs préexistants, pour les rendre aussi identiques que possible, a certainement constitué une limitation pour la qualité de nos résultats. Si de telles mesures doivent avoir lieu de façon régulière, il nous paraîtrait utile de mettre au point un montage à partir d'un Dewar spécialement modifié pour contenir plusieurs détecteurs identiques, développés simultanément chez le même fournisseur, et pilotés par des électroniques identiques. On peut alors aussi songer à inclure un troisième détecteur identique, et concevoir une cellule dont la fenêtre d'entrée serait orientée convenablement pour réfléchir sur ce dernier l'énergie incidente perdue par réflexion. Il serait alors envisageable d'acquérir, simultanément à la mesure, cette "référence", qui est indispensable pour le traitement des données, sans que le temps de mesure ne soit augmenté d'un temps égal à celui de la mesure utile elle-même. Compte-tenu du fait que ces mesures peuvent présenter un intérêt notable pour l'étude de molécules réactives, il serait possible de concevoir cette cellule spécialement dans cette perspective (par exemple, des fenêtres en diamant, un corps en verre ou téflon, des optiques protégées pour limiter la décomposition).

L'application de ces techniques aux mesures sur des solides est un autre axe de recherche, qui nécessitera des développements spécifiques. L'intérêt que manifesteront les différentes communautés concernées guidera certainement le choix des priorités dans les développements. De façon générale, l'exigence forte des mesures à haute résolution a permis de franchir une étape dans la compréhension et l'exploitation du rayonnement synchrotron cohérent.

