

SPECTROSCOPIE DES ONDES DE 1 A 5 mm ⁽¹⁾

Par WALTER GORDY,

Department of Physics, Duke University, Durham, North-Carolina (Etats-Unis).

Mon premier travail de spectroscopie a été fait dans la région infrarouge. Après une incursion, un véritable saut quantique, dans la région des ondes millimétriques il y a plusieurs années, je me suis spontanément efforcé de revenir vers les ondes infrarouges familières par une transition continue à travers la bande millimétrique [1]. Les sauts quantiques dans la direction opposée, des fréquences radio aux fréquences infrarouges, sont, dit-on, interdits par une des lois de la thermodynamique. Si vous voulez bien me permettre de fixer la limite extrême de la région infrarouge vers 1 mm (1000 μ dira un spectroscopiste des infrarouges), alors je peux prétendre avoir aujourd'hui achevé le cycle.

Cependant, je dois admettre que je ne suis pas le premier à franchir la barrière de l'onde millimétrique. Dès 1923, Nichols et Tear [2] supprimaient la dernière lacune dans le spectre électromagnétique en produisant et en détectant des ondes millimétriques de toutes fréquences. Ni que je fus seul à faire ce voyage. Pendant que s'effectuait la transition dont j'ai parlé plus haut, Loubser et Townes [3] détectèrent le rayonnement des harmoniques d'un magnétron à des fréquences étroitement localisées dans la région des ondes de 1 à 5 mm (ceci pourrait être présenté comme un exemple de saut quantique défiant la thermodynamique). De plus, j'ai été aidé par plusieurs très bons étudiants et assistants, tout d'abord A. G. Smith, J. W. Simmons et W. V. Smith dans la bande de 3 à 5 mm, puis par O. R. Gilliam, C. M. Johnson et R. Trambarulo dans la bande de 2 à 3 mm, et enfin par W. C. King et C. A. Burrus dans la région de 1 à 2 mm [6].

Bien que nous ne soyions pas les premiers à explorer la région des ondes millimétriques, nous l'avons étudiée avec des méthodes nouvelles, méthodes que, nous l'espérons, d'autres pourront aisément utiliser. Le développement de l'étude de la région millimétrique n'a pas suivi les premiers travaux des précurseurs Nichols et Tear, et, à ma connaissance, on n'a pas pu obtenir de bandes d'absorption étroites avec des harmoniques de magnétron, bien que ces méthodes aient été utilisées pour observer l'atténuation de certaines substances à des fréquences bien déterminées.

(¹) Cette recherche fut aidée par « The United States Air Force » sous contrat n° AF18(600)-497 contrôlé par le « Office of Scientific Research, Air Research and Development Command ».

Le klystron a beaucoup d'avantages sur les autres générateurs comme source primaire de rayonnement pour spectroscopie. Il donne une onde remarquablement pure (presque monochromatique), et peut être modulé en fréquence mécaniquement ou électriquement avec une vitesse de modulation presque quelconque. C'est vraiment ce générateur à klystron qui rend la haute résolution possible et facile en spectroscopie des ondes millimétriques. Pour cette raison, nous avons cherché toujours à utiliser le klystron comme source primaire de rayonnement et à employer avec lui des redresseurs à cristaux non linéaires pour fabriquer, par distorsion des ondes émises, des harmoniques à une puissance qui ne peut encore être obtenue directement par aucun klystron. Aussi à cause de la réponse du détecteur cristal, très rapide comparée à celle des détecteurs thermiques, nous avons employé des cristaux pour la détection aussi bien que pour la multiplication de fréquence. Nous avons utilisé, au début, des cristaux fabriqués commercialement (principalement les IN26 et IN53) et pu, avec ceux-ci, faire des mesures spectrales à des longueurs d'onde allant jusque 2,3 mm [6]. Afin de descendre jusqu'à 1 mm, nous avons été contraints d'abandonner les cristaux fabriqués commercialement, mais nous utilisons encore des cristaux de silicium pour la multiplication de fréquence et pour la détection.

Détailler ici nos méthodes prendrait trop de temps. La description des anciennes méthodes, dans lesquelles les cristaux commerciaux sont employés, est donnée dans l'Ouvrage de Gordy, Smith et Trambarulo [7]. Les méthodes plus récentes, destinées à la région des ondes de 1 à 2 mm (qui améliorent aussi très nettement la sensibilité dans la région de 2 à 5 mm), seront décrites en détail dans un article de W. C. King et W. Gordy qui sera publié dans la *Physical Review*. Les cristaux détecteurs et multiplicateurs sont montés sur l'intérieur de l'une des faces d'un petit guide d'onde millimétrique et la « moustache de chat » (faite d'un fil de tungstène de 2/1000^e de pouce affûté par polissage électrolytique) passe à travers un petit trou pratiqué dans la face opposée du guide d'onde, de sorte qu'elle le traverse de part en part (le long des lignes de champ électrique E maximum) et va toucher le cristal. La « moustache de chat » sert ainsi d'antenne pour le multiplicateur pour rayonner les harmoniques dans un guide d'onde plus petit, et comme sonde réceptrice afin de capter l'énergie

pour le détecteur. Les cristaux du multiplicateur et du détecteur sont réduits à la plus petite taille qu'un fractionnement pratique permette, de sorte que leur section est petite comparée aux dimensions du guide d'onde, et si possible petite devant la longueur d'onde détectée. Les petits diamètres de la sonde et du cristal permettent de les introduire dans le guide d'onde sans pratiquer des trous exagérément grands dans le petit guide d'onde millimétrique. Ce sont probablement ces détails qui deviennent grandement responsables de la largeur remarquable des bandes couvertes et donc de l'efficacité de notre système.

Afin d'ajuster convenablement la pression de la « moustache de chat » sur le cristal, nous utilisons un mécanisme différentiel à vis, usiné avec précision. Pour un meilleur résultat, la pointe de la « moustache de chat » doit être proprement affûtée. Après quelques réajustements du contact de la « moustache », on trouve que la pointe doit être réaffûtée, mais cette opération ne demande que 5 mn de travail facile.

Avec notre spectromètre à onde millimétrique, n'importe laquelle des méthodes d'amplification

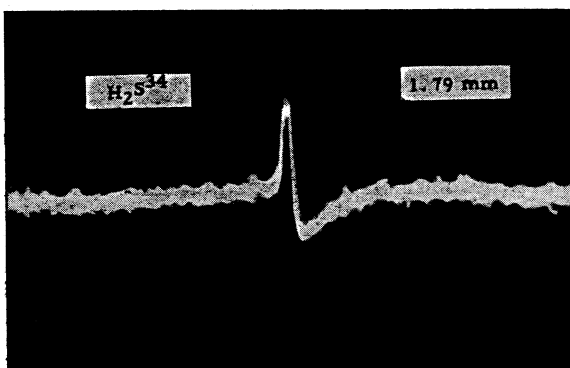


Fig 1. — Photographie de la raie de rotation $I_{0,1} \rightarrow I_{1,0}$ de H_2S^{34} de longueur d'onde 1,79 mm, avec S^{34} en concentration habituelle de 4,2 pour 100 (de C. A. BURRUS et W. GORDY, *Phys. Rev.*, à publier).

et d'analyse du signal communément utilisées [7] peut être employée. Cependant, dans les cellules utilisées habituellement pour la modulation Stark (électrode supportée par du Téflon dans un guide d'onde), les pertes sont trop considérables dans la bande de 1 à 3 mm. Des cellules Stark à plaques parallèles [5] ont été construites dans l'espoir qu'elles seront utilisables dans cette région. Fréquemment nous utilisons le type vidéo simple de détection et nous amplifions un signal d'audiofréquence. Une raie de rotation moléculaire à une longueur d'onde de 1 mm a été mesurée par cette méthode simple. La figure 1 montre une analyse à l'oscillographe cathodique d'une raie de H_2S^{34} à 167 910 Mc/s obtenue par cette méthode.

Une amélioration en sensibilité de dix fois ou plus, sur le spectromètre type vidéo, peut être obtenue en utilisant un enregistreur automatique avec un détecteur de phase (type « lock in ») et un amplificateur à bande étroite. Dans la bande de 1 à 5 mm, nous préférons généralement moduler la source [5] plutôt qu'utiliser la modulation Stark pour des raisons déjà mentionnées. Les figures 2 et 3 montrent

les spectres obtenus avec un enregistreur automatique utilisant une source modulée et un amplificateur « lock in ». La raie de la figure 2 à 1,03 mm est la plus haute fréquence millimétrique enregistrée (1).

Comme dans la région des ondes centimétriques, les raies spectrales dans la bande de 1 à 5 mm sont mesurées par des tops de marquage obtenus par multiplication de fréquence d'un signal de 5 Mc contrôlé par la station WWV du National Bureau of Standards (on prend les harmoniques correspondant à la région d'investigation). La plus haute fréquence

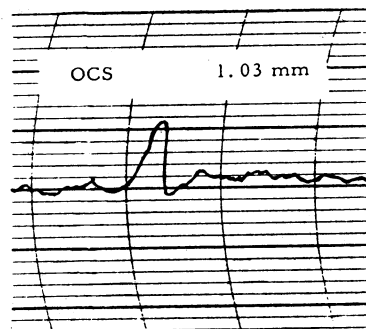


Fig 2. — Enregistrement de la 24^e raie de rotation de OCS de longueur d'onde 1,03 mm. C'est la fréquence spectrale la plus élevée enregistrée jusqu'ici par des méthodes électroniques d'ondes ultracourtes. Longueur de la cellule : 10 cm; volume de la cellule : 0,8 cm³.

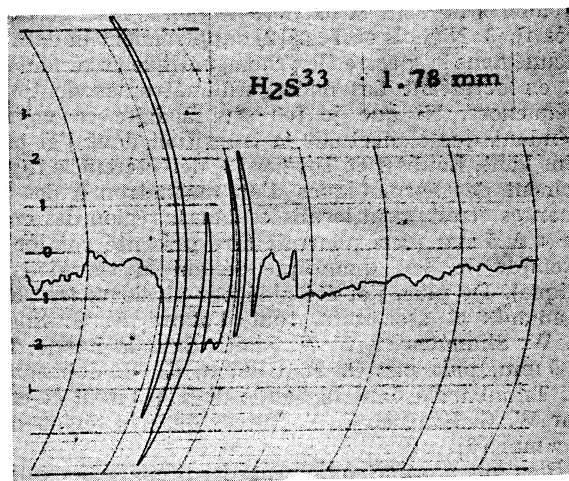


Fig 3. — Enregistrement de la transition $I_{0,1} \rightarrow I_{1,0}$ de H_2S^{32} , à 1,78 mm montrant le dédoublement dû au quadripole nucléaire de S^{32} . La quantité de S^{32} est 0,74 pour 100 (de C. A. BURRUS et W. GORDY, *Phys. Rev.*, 1953, 92, 274).

spectrale mesurée jusqu'ici est 60 000 fois celle du standard de fréquence. Le tableau I contient quelques-unes des raies spectrales de 1 à 5 mm mesurées dans notre laboratoire. Les limites d'erreurs ne sont nullement les plus basses qui peuvent être obtenues.

(1) Actuellement, la fréquence spectrale la plus élevée enregistrée correspond à la transition $J=3_1 \rightarrow 3_2$ de OCS, de longueur d'onde 0,77 mm (C. A. BURRUS et WALTER GORDY, *Phys. Rev.*, 1954, 93, 867).

Elles représentent plutôt les limites auxquelles on arrive sans effort. En stabilisant la fréquence du générateur à klystron par la méthode de Pound et en prenant des précautions spéciales dans la construction du récepteur, l'erreur sur les raies les plus intenses peut probablement être réduite de dix fois.

Non seulement nous pouvons maintenant approcher la région infrarouge par des techniques d'ondes millimétriques, mais nous pouvons donner à nos spectres, dans cette région, l'apparence de spectres de rotation. La figure 4 montre sept raies de rotation de OCS formées simultanément sur l'écran d'un oscillographe cathodique. Cette condensation extrême de l'échelle des ondes ultracourtes a été réalisée grâce à la possibilité de détecter avec notre nouveau système plusieurs harmoniques du klystron à la fois. La séparation des raies résulte entièrement de la distorsion centri-

millimétriques. Beaucoup de problèmes peuvent être résolus aussi bien ou mieux par la spectroscopie des ondes centimétriques que par la spectroscopie des ondes millimétriques.

Mais la région des ondes millimétriques de 1 à 10 nombres d'onde contient des transitions spectrales de nombreux atomes et molécules qui n'ont pas de transitions spectrales observables dans la bande

TABLEAU I.

Raies spectrales de 1 à 5 mm mesurées à Duke.

Fréquence mesurée (MC.)	Transition.	Molécule.
72 413,25 ± 0,20	$J = 0 \rightarrow 1, F = 1 \rightarrow 1$	$DC^{12}N^{14}$ (1)
72 414,62 ± 0,20	$F = 1 \rightarrow 2$	-
72 416,68 ± 0,20	$F = 1 \rightarrow 0$	-
88 630,11 ± 0,30	$J = 0 \rightarrow 1, F = 1 \rightarrow 1$	$HC^{12}N^{14}$ (1)
88 631,49 ± 0,30	$F = 1 \rightarrow 2$	-
88 633,56 ± 0,30	$F = 1 \rightarrow 0$	-
110 201,1 ± 0,4	$J = 0 \rightarrow 1$	$C^{13}O^{16}$ (2)
115 270,56 ± 0,25	$J = 0 \rightarrow 1$	$C^{12}O^{16}$ (2)
118 750,5 ± 1,0	$J = 0 \rightarrow 1, K = 1$	O_2^6 (3)
150 176,54 ± 0,40	$J = \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$, état $2\pi_{\frac{1}{2}}$	$N^{14}O^{16}$ (5)
150 644,37 ± 0,40	La plus élevée et la plus basse de dix composantes	-
168 913,47 ± 0,40		$J_{K-1, K} = 1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$
183 311,04 ± 0,40	$J_{K-1, K} = 2_{2,0} \rightarrow 3_{1,3}$	H_2O^{16} (4)
194 776,40 ± 0,30	$J = 0 \rightarrow 1, F = \frac{5}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	DI^{127} (5)
195 159,67 ± 0,40	$F = \frac{5}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$	-
195 323,02 ± 0,40	$F = \frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	-
216 710,02 ± 0,45	$J_{K-1, K} = 21_{1,1} \rightarrow 22_{2,0}$	H_2S^{32} (5)
218 903,27 ± 0,45	$J = 17 \rightarrow 18$	$O^{16}C^{12}S^{32}$ (4)
243 218,09 ± 0,50	$J = 19 \rightarrow 20$	-
267 529,56 ± 0,55	$J = 21 \rightarrow 22$	-
291 839,22 ± 0,60	$J = 23 \rightarrow 24$	-

(1) J. W. SIMMONS, W. E. ANDERSON et W. GORDY, *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 77; Errata, *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 1055.

(2) O. R. GILLIAM, C. M. JOHNSON et W. GORDY, *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 140.

(3) R. M. HILL, Ph. D., Thèse, Duke University, 1953.

(4) W. C. KING et W. GORDY, *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 407.

(5) C. A. BURRNS et W. GORDY, *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 224.

fuge des molécules et l'on peut obtenir une évaluation extrêmement précise des constantes de distorsion par la mesure de ces séparations. Une autre conséquence de cette séparation des raies de rotation est la résolution du spectromètre pour les harmoniques d'ordre élevé obtenue sans utilisation de filtres pour éliminer les harmoniques inférieurs.

Je conclurai en résumant quelques-uns des avantages pour les spectroscopistes de la région des ondes

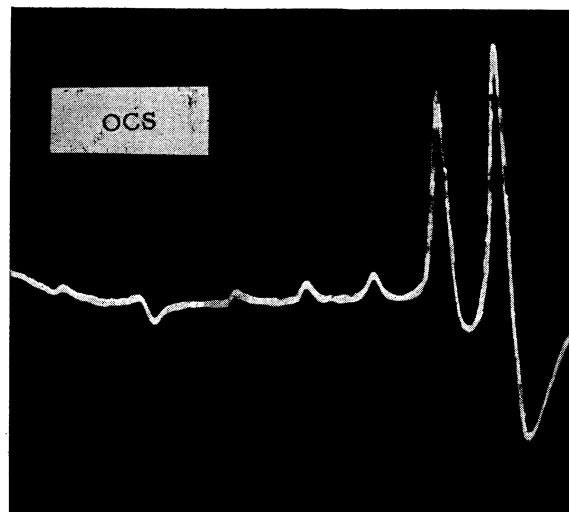


Fig. 4. — Analyse simultanée des 8^e, 10^e, 12^e, 14^e, 16^e, 18^e et 20^e raies de rotation de OCS avec les harmoniques du klystron au 4^e ou 10^e. La bande des longueurs d'onde couvre de 3,08 à 1,23 mm (de W. C. KING et W. GORDY, *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 407).

centimétrique. De plus, l'intensité des raies, en général, augmente rapidement avec la fréquence. Par exemple, l'intensité des raies de rotation des spectres d'absorption des molécules linéaires et symétriques croît approximativement comme le cube de la fréquence, et elles sont ainsi mille fois plus intenses à $\lambda = 1$ mm qu'à $\lambda = 1$ cm. Cette augmentation en intensité présente une grande importance pour la recherche d'isotopes rares ou radioactifs, ainsi que pour les applications pratiques de la spectroscopie, en particulier pour les analyses chimiques. Les raies spectrales ne sont pas seulement plus intenses dans la région millimétrique que dans la région centimétrique, elles se montrent également plus nombreuses, de sorte que moins d'équipement et moins de temps sont nécessaires pour détecter des raies d'une substance donnée. C'est dans la région des ondes millimétriques que les qualités d'intensité et d'abondance des transitions spectrales caractéristiques de la région optique et les qualités de haute précision et de haute résolution de la région hertzienne se trouvent réunies. Il y a d'autres avantages de la spectroscopie des ondes millimétriques que je n'énumérerai pas. Bien que la haute précision et la souplesse des méthodes électroniques se trouvent maintenant applicables à la région entière, la bande de 1 à 5 mm est essentiellement inexplorée. Les mesures spectrales que je montre ici sont les quelques premières des milliers à faire dans cette région pendant les dix prochaines années.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] GORDY W. — *Rev. Mod. Physics*, 1948, **20**, 668; *Ann. New-York Acad. Sc.*, 1952, **55**, 774.
- [2] NICHOLS E. F. et TEAR J. D. — *Annual Report Smithsonian, Inst.*, 1923, p. 175-185.
- [3] LOUBSER J. H. N. et TOWNES C. H. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 178.
- [4] SMITH A. G., GORDY W., SIMMONS J. W. et SMITH W. V. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 260.
- [5] GILLIAM O. R., JOHNSON C. M. et GORDY W. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 140.
- JOHNSON C. M., TRAMBARULO R. et GORDY W. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1178.
- [6] KING W. C. et GORDY W. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 319.
- BURRNS C. A. et GORDY W. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 224.
- [7] GORDY W., SMITH W. V. et TRAMBARULO R. — *Microwave Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New-York, 1953.

(Extrait du *Journal de Physique et le Radium*, Tome 15, juin 1954, p. 521-523.)