

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STRUCTURE FINE DU SPECTRE RAMAN DE ROTATION DE L'OXYGENE

M. BERARD et P. LALLEMAND

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E.N.S., 75231 Paris Cedex 05, France

Reçu le 9 Mai 1979

Rotational Raman spectra of O_2 has been recorded at room temperature and 1 to 15 atmosphères with a spectral resolution of 0.2 cm^{-1} . At low densities, the intensities and positions of the satellites of the Rayleigh and $S(N)$ lines ($N = 1,3,5,7$) has been measured and found in good agreement with calculations of Altmann et al. except for the Rayleigh line. The pressure broadening of the spectral profile of the $S(1)$ triplet has been investigated. We show that, even at 15 atm. where the three lines strongly overlap, this triplet can be fitted by three lorentzian curves, the self broadening coefficient of which is found equal to $5.5 \times 10^{-2}\text{ cm}^{-1}/\text{amagat}$.

1. Introduction

L'existence d'un spin électronique $S = 1$ dans le niveau électronique fondamental $^3\Sigma_g^-$ de la molécule d'oxygène est à l'origine d'une structure fine des niveaux de rotation due à des interactions spin-spin et spin-rotation. Cette structure a été mise en évidence par Babcock et Herzberg [1] sur les spectres d'absorption dans le visible de l'oxygène atmosphérique. En ce qui concerne les spectres Raman, elle a été mise en évidence par Jammu et al. [2], qui ont observé deux satellites situés de part et d'autre des raies $O(3)$ et $S(1)$ du spectre de rotation pure, puis par Renschler et al. [3], qui ont observé en outre deux satellites de part et d'autre de la raie Rayleigh et de la raie $S(3)$. Rich et Lepard [4], Altmann et al. [5] puis Loëte et Berger [6] ont confirmé ces résultats et les ont complétés en observant quelques satellites sur le spectre de rotation-vibration.

La figure 1 montre une partie d'un spectre Raman de rotation pure de l'oxygène, s'étendant de la $O(3)$ à la $S(9)$, enregistré par nos soins avec une résolution de $0,2\text{ cm}^{-1}$. La pression de l'oxygène étant de 1 atm., l'élargissement dû aux collisions est suffisamment faible (de l'ordre de 0.1 cm^{-1}) pour qu'apparaissent nettement les satellites précédemment évoqués.

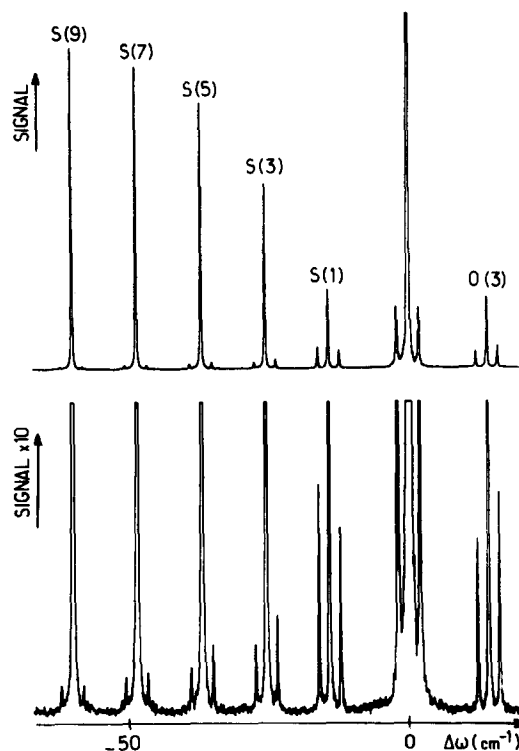


Fig. 1. Spectre Raman de rotation pure de O_2 (1 atm; 290 K). Sur la courbe du bas, le signal a été multiplié par 10 pour faire ressortir les satellites.

2. Position et intensité des raies

La position des niveaux est aujourd'hui bien connue, grâce en particulier aux mesures très précises effectuées sur le spectre microonde [7-9]. Une formule proposée par Welch et Mizushima [10] en rend parfaitement compte. Adoptant la terminologie adaptée à un couplage de type b de Hund [11], on les désigne par (J, N) où $N = 1, 3, 5, \dots$ est le nombre quantique de rotation (à cause de spin nucléaire $I = 0$, seuls les niveaux pour lesquels N est impair sont peuplés) et $J = N + S$ ($J = N - 1, N, N + 1$) est le moment cinétique total obtenue en ajoutant le spin électronique $S = 1$ à N .

Sur la figure 2a, on a représenté les premiers niveaux ($N = 1, 3, 5$) en notant les positions relatives des niveaux $(N - 1, N)$ et $(N + 1, N)$ par rapport au niveau (N, N) et en indiquant les transitions qui sont à l'origine de la branche S du spectre de rotation pure ($\Delta N = +2$; $\Delta J = 0, +1, +2$). Chaque transition $S(N)$ est en fait décomposée en 6 raies $(J, N) \rightarrow (J', N + 2)$ dont certaines sont suffisamment proches les unes des autres pour que, avec une résolution de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, seule apparaisse une structure triplet (dont nous noterons les raies $S_-(N)$, $S_0(N)$ et

$S_+(N)$ par ordre d'écart croissant à la raie Rayleigh).

La figure 2b montre cette structure pour $N = 1, 3$ et 5.

Le travail de Renschler et al. [3] et ceux qui l'ont suivi [4, 5] ont mis en évidence que les intensités mesurées des raies n'étaient pas en accord avec les résultats des calculs si l'on suppose que l'on est dans un cas de couplage de type b de Hund. Le désaccord est particulièrement flagrant pour la raie $S(1)$ (ou pour la raie $O(3)$) qui se prête aisément aux mesures: la théorie prévoit que les intensités des raies $S_-(1)$, $S_0(1)$ et $S_+(1)$ sont dans le rapport $1/6/2$ alors que l'on trouve expérimentalement $1,3/6/1,5$.

Des calculs plus sophistiqués, dans lesquels le couplage est supposé intermédiaire entre les cas a et b de Hund ont été effectués par Lepard [12], confirmés expérimentalement dans une publication ultérieure [4], puis par Altmann et al. [5] qui présentent simultanément des résultats expérimentaux en relatif accord. Mais il est clair que ces mesures pouvaient être améliorées en opérant à basse pression et avec une résolution spectrale suffisante pour résoudre nettement chaque triplet. Tel a été l'un des objectifs de ce travail.

Nous avons opéré à la température ambiante ($T =$

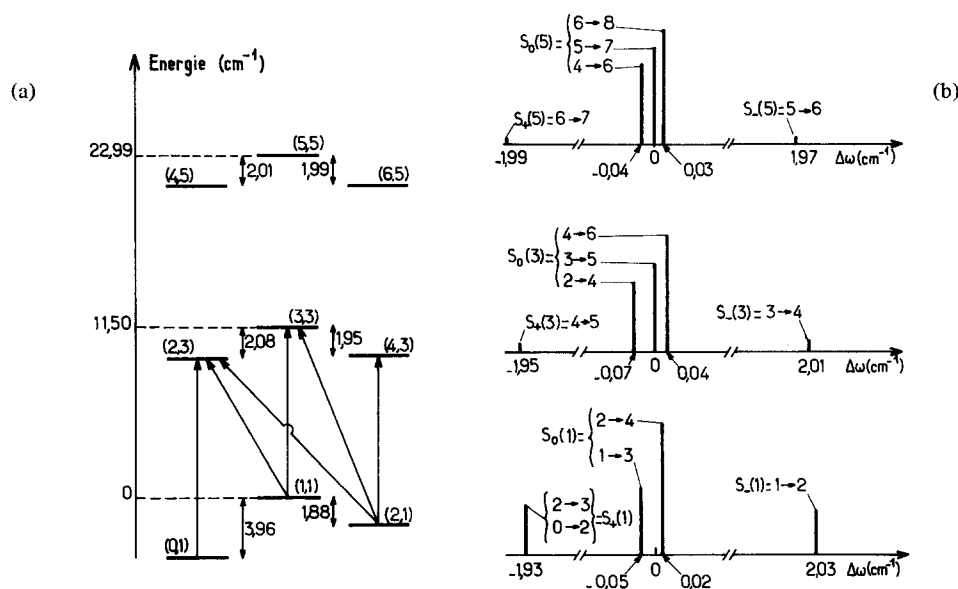


Fig. 2. a. Structure fine des premiers niveaux de rotation (J, N) de l'état fondamental de O_2 . Les flèches indiquent les transitions $(J, 1) \rightarrow (J', 3)$ qui constituent la "raie" $S(1)$. b. Positions des raies constituant les triplets $[S_-(N), S_0(N), S_+(N)]$ pour $N = 1, 3$ et 5. Les raies sont identifiées par $J \rightarrow J'$. L'origine des fréquences est prise au barycentre des raies $S_0(N)$. Les transitions $J = N + 1 \rightarrow J' = N + 1$, très peu intenses, ne sont pas représentées.

290 K), avec une cellule placée dans la cavité d'un laser à argon ionisé (Coherent Radiation Laboratories, modèle CR8) fonctionnant sur la raie $\lambda = 5145 \text{ \AA}$. Cette cellule a été décrite dans une précédente publication [13]. Nous nous sommes placés dans la géométrie VH de façon à ce que les ailes de la raie Rayleigh polarisée ne masquent pas la partie centrale des spectres. Nous avons utilisé un monochromateur Jarrell ASH 25-100. Notre résolution effective (largeur du laser + largeur Doppler + fonction d'appareil) était inférieure à $0,2 \text{ cm}^{-1}$. La détection était assurée par un photo multiplificateur Hamamatsu R 464 travaillant en comptage de photons avec un bruit d'obscurité de 6 coups/sec à comparer à un signal de 2400 coups/sec au sommet de la raie la plus intense ($S(7)$). La pureté de l'oxygène utilisé était de 99,99%.

Après avoir effectué une correction pour tenir compte d'un léger défaut périodique de la linéarité du balayage de notre monochromateur (dont l'amplitude est de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ sur une période de 130 cm^{-1}) nous constatons que, à la précision de nos mesures près ($\pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ pour les raies relativement intenses) les positions des raies sont celles que prévoit un calcul fondé sur les données spectroscopiques tirées du spectre micro-onde [10]. En particulier, nous avons vérifié que les satellites $S_{-}(1)$ et $S_{+}(1)$ ne sont pas disposés de façon tout à fait symétrique par rapport au pic central $S_0(1)$ ($+2,05 \text{ cm}^{-1}$ pour la $S_{-}(1)$ contre $-1,95 \text{ cm}^{-1}$ pour la $S_{+}(1)$ — cf figure 4).

En ce qui concerne les intensités des raies, nous avons vérifié que l'intensité $I(N)$ de chaque triplet $S(N) = S_{-}(N) + S_0(N) + S_{+}(N)$ est bien celle que donnerait un calcul qui ne tiendrait pas compte de la structure fine des niveaux, à savoir [14]

$$I(N) \approx \frac{(N+1)(N+2)}{2N+3} \exp[-hB_0 N(N+1)/k_B T].$$

Pour $1 \leq N \leq 19$, l'accord est meilleur que 3% pour chacun des spectres que nous avons enregistrés et passe à 1% si l'on effectue une moyenne sur 4 spectres.

Dans le tableau 1, nous reportons, pour chacun des triplets pour lesquels une mesure était possible ($1 \leq N \leq 7$), les intensités $I_{-}(N)$, $I_0(N)$ et $I_{+}(N)$ de chacune des trois raies qui le constituent. Les intensités sont données en % de $I(N)$ et comparées aux calculs de Altmann et al. [5] (qui sont en accord avec le spectre théorique calculé par Lepard [12]).

Tableau 1
Intensités relatives des raies constituant les 4 premiers triplets $S(N)$ en % de l'intensité totale du triplet

	Triplets											
	S ₋ (1)	S ₀ (1)	S ₊ (1)	S ₋ (3)	S ₀ (3)	S ₊ (3)	S ₋ (5)	S ₀ (5)	S ₊ (5)	S ₋ (7)	S ₀ (7)	S ₊ (7)
Intensités mesurées	14,8 ±0,5	67,9	17,3 ±0,5	3,4 ±0,2	93,9	2,7 ±0,2	1,9 ±0,2	96,7	1,4 ±0,2	0,9 ±0,2	98,4	0,7 ±0,2
calculées [5]	15,0	67,9	17,1	3,9	93,2	2,9	1,7	96,8	1,5	1,0	98,2	0,8

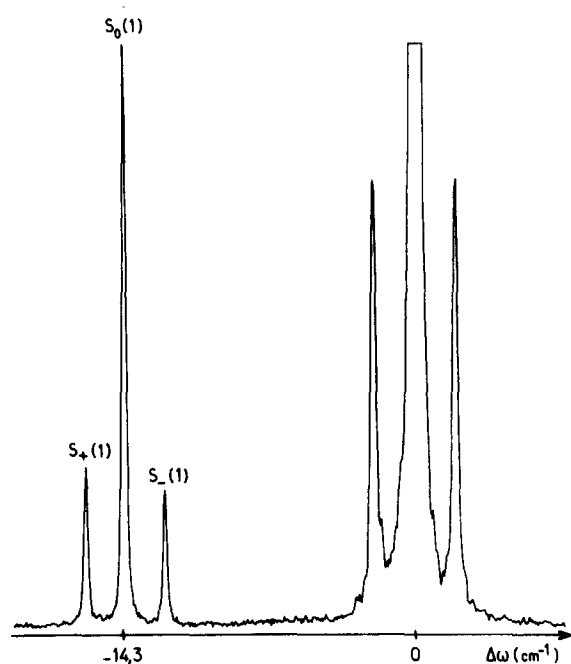


Fig. 3. Triplet Rayleigh et triplet S(1). Pression de l'oxygène = 1 atm. Résolution = $0,17 \text{ cm}^{-1}$.

Nous avons également mesuré les intensités des deux satellites de part et d'autre de la raie Rayleigh (à environ 2 cm^{-1} de celle-ci – cf figure 3). Ces intensités, rapportées à celle du triplet S(1) sont comprises entre 55% et 70%, l'incertitude élevée sur cette mesure étant due au fait que la procédure qui permet de soustraire les ailes de la raie Rayleigh est relativement arbitraire. Le travail théorique de Altmann et al. [5] montre que ces satellites sont constitués par un ensemble de transitions $(J, N) \rightarrow (J', N)$ dont les plus intenses sont situées à des distances comprises entre $1,88$ et $2,12 \text{ cm}^{-1}$ et dont la somme des intensités est égale à 83% de celle du triplet S(1). Il apparaît ici un désaccord entre ces calculs et nos mesures qui nous semble significatif.

3. Auto-élargissement et profil des raies

Il est bien connu [15,16] que, lorsque la densité du gaz diffusant augmente, dans la limite où l'on peut négliger les chocs à plus de 2 molécules ($P \lesssim 50 \text{ atm}$), la largeur des raies croît proportionnellement à la densité.

Lorsque cet auto-élargissement dû aux collisions est nettement supérieur à la largeur Doppler (ce qui est toujours le cas pour $P > 1 \text{ atm}$, sauf pour des molécules très légères [17]), la théorie prévoit que le profil des raies est lorentzien.

Des mesures du coefficient d'auto-élargissement des raies du spectra Raman de rotation pure de O_2 ont été publiées par Jammu et al. [2]. Elles montrent que ce coefficient décroît lorsque N augmente, passant de $0,06 \text{ cm}^{-1}/\text{amagat}$ pour $N = 1$ à $0,03 \text{ cm}^{-1}/\text{amagat}$ pour $N = 19$ (demi-largeurs à mi-hauteur). Il est clair cependant que la méthode de dépouillement du spectre adoptée par ces auteurs admettait comme axiome le caractère lorentzien des raies et ne permettait par des mesures très précises. Par ailleurs, la structure triplet, importante dans ce cas uniquement pour les raies O(3) et S(1), n'était prise en compte que sommairement.

Des théories plus sophistiquées [18,19] laissent prévoir que, dans certains cas, des raies cessent d'être lorentziennes lorsque l'élargissement est suffisant pour qu'elles se recouvrent sensiblement. Un tel effet serait difficile à mettre en évidence sur un spectre comportant un grand nombre de raies, à cause des difficultés de dépouillement que cela implique. Il a été observé, par exemple, sur la branche Q du spectre Raman de HD par Witkiewicz et May [20]. Dans le cas de l'oxygène, il existe un domaine de pression ($7 \text{ atm} \leq P \leq 15 \text{ atm}$) où les raies $S_-(1)$, $S_0(1)$ et $S_+(1)$, distantes de 2 cm^{-1} , se recouvrent fortement, tout en restant nettement séparées des autres raies du spectre (la raie Rayleigh et la raie S(3) se situent respectivement à $+14,3 \text{ cm}^{-1}$ et à $-11,5 \text{ cm}^{-1}$ de la raie S(1)). Aussi, quoiqu'aucun calcul n'ait été fait dans ce cas, il nous a semblé intéressant d'étudier avec précision l'évolution en fonction de la pression du profil spectral de ce triplet.

Nous avons donc enregistré 8 spectres pour des pressions variant entre 1 et 15 atm. Sans entrer dans les détails, la procédure que nous avons adoptée pour les dépouiller est la suivante:

a) Une fois déduit le bruit d'obscurité, nous avons soustrait les ailes des raies voisines (raies Rayleigh dépolarisée et S(3) essentiellement). Pour les raies $S(N)$, $N \geq 3$, nous avons vérifié qu'elles ont un profil lorentzien et nous avons mesuré leurs coefficients d'auto-élargissement (nos résultats sont en relatif accord avec ceux de Jammu et al. [2]). En ce qui concerne la raie Rayleigh dépolarisée, nous n'avons pas étudié en détail son profil (à cause de la lumière parasite et de la raie

Rayleigh polarisée que notre montage ne permettait pas d'éliminer totalement); nous avons admis qu'elle est lorentzienne et que sa largeur est la valeur moyenne de celles des raies $S(N)$. Cette correction, proportionnelle au carré de la pression, atteint 10% de la valeur au pic de la raie $S(1)$ à 15 atm.

b) Nous avons ensuite cherché à ajuster notre spectre expérimental sur un spectre théorique de la forme:

$$I(\omega) = (\gamma/\pi)$$

$$\times \left[\frac{I_-(1)}{\gamma^2 + (\omega - \omega_-)^2} + \frac{I_0(1)}{\gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2} + \frac{I_+(1)}{\gamma^2 + (\omega - \omega_+)^2} \right] + A$$

convolé par notre fonction d'appareil (de largeur $0,17 \text{ cm}^{-1}$); dans cette formule

- ω_- , ω_0 et ω_+ sont des fréquences centrales, à ajuster, de trois lorentziennes;
- $I_-(1)$, $I_0(1)$ et $I_+(1)$ sont les intensités intégrées de ces lorentziennes, à ajuster;
- γ est leur demi-largeur à mi-hauteur, à ajuster (nous avons admis a priori que ces largeurs sont égales);
- A représente un "fond continu" qui rend compte des ailes lointaines de la raie Rayleigh dépolarisée et du spectre induit par collision (à 15 atm, $A/I(\omega_0)$ reste inférieur à 4%).

Nous avons constaté que, dans le domaine de pression explorée (1–15 atm), l'accord est excellent (cf figure 4) à condition de prendre:

- des intensités $I_-(1)$, $I_0(1)$, $I_+(1)$ dans le rapport 14,8/67,9/17,3 (nous estimons la précision sur ces chiffres à $\pm 0,5$)
- des fréquences centrales telles que $\omega_- - \omega_0 = 2,05 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_0 - \omega_+ = 1,95 \text{ cm}^{-1}$ (à $0,05 \text{ cm}^{-1}$ près)
- une demi-largeur à mi-hauteur γ proportionnelle à la densité ρ avec:

$$\gamma/\rho = (0,055 \pm 0,001) \text{ cm}^{-1}/\text{amagat}.$$

L'écart entre cette valeur et celle mesurée par Jammu et al. [2] ($\gamma/\rho = 0,062 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$) nous semble s'expliquer aisément par la méthode utilisée par ces auteurs pour dépouiller leurs spectres.

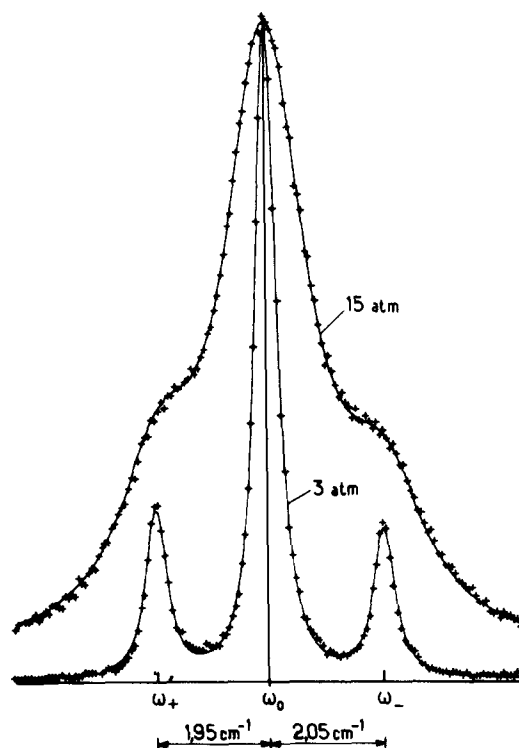


Fig. 4. Profil spectral du triplet $S(1)$ à 3 et à 15 atm. Les +++ sont les points expérimentaux. En trait plein, la courbe théorique (3 lorentziennes convolées par la fonction d'appareil + un fond continu).

4. Conclusion

Notre étude expérimentale confirme donc avec une bonne précision les calculs des intensités et des positions des raies du spectre Raman de rotation pure de O_2 antérieurement publiés [5,12], sauf en ce qui concerne les intensités des satellites de la raie centrale.

Elle montre par ailleurs que, dans un domaine de pression (7–15 atm) où les trois raies qui constituent le triplet $S(1)$ se recouvrent notablement tout en restant bien séparées des autres raies du spectre, le profil spectral de ce triplet reste bien décrit par trois lorentziennes dont le coefficient d'auto-élargissement est de $0,055 \text{ cm}^{-1}/\text{amagat}$.

References

- [1] H.D. Babcock and L. Herzberg, *Astrophys. J.* 108 (1948) 167.
- [2] K.S. Jammu, G.E. St Johns and H.L. Welsh, *Can. J. Phys.* 44 (1966) 797.
- [3] D.L. Renschler, J.L. Hunt, T.K. Mc Cubbin and S.R. Polo, *J. Molec. Spectr.* 31 (1969) 173.
- [4] N.H. Rich and D.W. Lepard, *J. Molec. Spectr.* 38 (1971) 549.
- [5] K. Altmann, G. Strey, J.G. Hochenbleicher and J. Brandmüller, *Z. Naturforsch.*, 27a (1972) 56.
- [6] M. Loëte and H. Berger, *J. Molec. Spectr.* 68 (1977) 317.
- [7] J.H. Burkhalter, R.S. Anderson, W.V. Smith and W. Gordy, *Phys. Rev.* 79 (1950) 651.
- [8] M. Mizushima and R.M. Hill, *Phys. Rev.* 93 (1954) 745.
- [9] H.J. Liebe, G.G. Gimmestad and J.D. Hopponen, *I.E.E.E. Trans. on Antennas and Propagation*, AP-25 (1977) 327.
- [10] W.M. Welch and M. Mizushima, *Phys. Rev. A* 5 (1972) 2692.
- [11] G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules* (D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey 2nd Edition 1950) pp. 218-24.
- [12] D.W. Lepard, *Can. J. Phys.* 48 (1970) 1664.
- [13] M. Berard and P. Lallemant, *Molec. Phys.* 34 (1977) 251.
- [14] Ref. [11] pp. 124-8.
- [15] J. Fiutak and J. van Kranendonk, *Can. J. Phys.* 40 (1962) 1085.
- [16] C.G. Gray and J. van Kranendonk, *Can. J. Phys.* 44 (1966) 2411.
- [17] J.R. Murray and A. Javan, *J. Molec. Spectr.* 29 (1969) 262.
- [18] R.G. Gordon, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 1649.
- [19] R. Shafer and R.G. Gordon, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5422.
- [20] T. Witkowicz and A.D. May, *Can. J. Phys.* 54 (1976) 575.