

Université
Toulouse III
Paul Sabatier

Université
Paris Sud

Université
Bordeaux II

Institut National
Polytechnique
Nancy

Diplôme d'études approfondies
Rayonnements et Imagerie en Médecine
Option 1 : Physique Radiologique et Médicale

Mémoire de recherche:

Etude temporelle de la raie de résonance
 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ du xénon dans un mélange Xe-Kr.
Mesure du coefficient d'élargissement dû à un
gaz étranger

présenté par **Stéphanie CORDE**

Soutenu à Toulouse, le Mercredi 24 Septembre 1997

Membres du Jury : J.P MORUCCI, Président
P. ALETTI
B. AUBERT
J. CASANOVAS
J. CHAUAUDRA
R. DAGNAC
J.C. ROSENWALD
M. TERRISSOL
D. VINCENSINI
P. MILLET Responsable de stage

Laboratoire d'accueil : Centre de Physique des plasmas et de leurs Applications de Toulouse,
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, Bât. 3R2, F-31062 TOULOUSE Cedex 4
CORDE Stéphanie

*«Etude temporelle de la raie de résonance $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ du xénon dans un mélange Xe-Kr.
Mesure du coefficient d'élargissement dû à un gaz étranger»*

Résumé : L'essentiel de ce travail concerne l'étude temporelle du mélange $\text{Xe}^*\text{-Kr}$ excité par absorption multiphotonique. L'excitation initiale porte sur l'état $\text{Xe}[^3P_1]$; la raie de résonance émise suite à la désexcitation de ce dernier est élargie par effet de pression. L'analyse temporelle de la luminescence filtrée à 145 nm dans le xénon pur et les mélanges Xe-Kr permet d'étudier l'emprisonnement de la raie de résonance dans ces conditions. Les constantes de temps sont déduites des histogrammes expérimentaux grâce à une méthode d'exploitation basée sur une loi statistique de Poisson, tenant compte des faibles taux de comptage. Les résultats expérimentaux obtenus pour diverses pressions partielles de xénon et de krypton ont été exploités, en vue de déterminer les constantes de collisions mises en jeu, et les coefficients d'élargissement. Grâce à une analyse et à traitement de l'ensemble des erreurs expérimentales introduites, l'incertitude sur ces résultats est précisée.

Abstract : The present work mainly deals with the temporal study of $\text{Xe}^*\text{-Kr}$ mixture excited by means of multiphoton absorption. The initial excitation concerns the $\text{Xe}[^3P_1]$ state; its desexcitation produces a resonance line, broadened by pressure effect. The temporel analysis of the luminescence filtered at 145 nm in pure xenon and Xe-Kr mixture allows the study of the resonance radiation trapping. The decay rates are deduced from experimental histograms by means of a fit method based upon the Poisson statistical law, which accounts for the weak counting rates. Experimental results obtained with many xenon and krypton partial pressures, have been fitted in order to specify collision constants and broadening coefficient involved. Thanks to experimental errors analysis and general traitement, the results accuracy is worked out.

Mots clés:

- ✧ Gaz rares, mélanges, xénon, krypton
- ✧ Elargissements
- ✧ Constante de collision, constante d'élargissement, cinétique, durée de vie
- ✧ Raies de résonance
- ✧ Fluctuation statistique, erreur systématique
- ✧ Excitation multiphotonique

Adresse personnelle : Mlle CORDE Stéphanie, 84 la Bourliette, 26270 LORIOLE

Je tenais à formuler ici l'expression de toute ma reconnaissance et toute ma gratitude à messieurs Yves Salaméro et Pierre Millet, professeurs à l'université Paul Sabatier et responsables de ce stage, pour avoir bien voulu m'accueillir dans leur équipe. Grâce à leur disponibilité, leur patience et les conseils qu'ils ont su me prodiguer tout au long de ce stage, ce travail a pu être réalisé dans les meilleures conditions qu'il soit. Je les remercie également pour toute la sympathie qu'ils m'ont témoigné; ce stage, en plus d'être très enrichissant, s'en est révélé ainsi des plus agréables.

Bien entendu, je remercie chaleureusement tout le reste de l'équipe « Etude des gaz rares et de leurs mélanges sous excitation multiphotonique » : Vassant Sewraj et Jean-Pierre Gardou, pour leur soutien, leur aide précieuse et leur bonne humeur quotidienne.

Bonne chance à eux tous pour la poursuite de leur carrière.

SOMMAIRE

Introduction.....	page 1
--------------------------	---------------

I- Les différentes causes d'élargissement d'une raie spectrale. Traitement quantique de l'élargissement de résonance.....	page 3
--	---------------

1.1- Interaction rayonnement-matière : cas particulier de l'étude de la radiation émise suite à la désexcitation d'une espèce gazeuse.....	page 3
1.2- Origines physiques des différents types d'élargissement d'un profil de raie.....	page 4
1.2.1- Elargissement naturel.....	page 4
1.2.2- Effet Doppler.....	page 5
1.2.3- Elargissement par effet de pression.....	page 5
1.2.3.a- Généralités.....	page 5
1.2.3.b- Effet Stark.....	page 6
1.2.3.c- Elargissement de Van Der Waals.....	page 7
1.2.3.d- Elargissement de résonance.....	page 8
1.2.4- Autoabsorption d'une raie de résonance.....	page 9
1.2.5- Domaines de prédominance et superposition des effets.....	page 9
1.3- Expression théorique de l'élargissement de résonance : Approche quantique...	page 11
1.3.1- De Michelson à Anderson : perfectionnement du traitement général de l'élargissement de raie.....	page 12
1.3.2- Des résultats théoriques différents.....	page 13
1.3.3- Expression de l'élargissement de résonance : éléments de démonstration par la mécanique quantique.....	page 15

II- Méthodes d'excitation, de détection et d'analyse de la raie de résonance $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ du xénon.....	page 21
--	----------------

2.1- La source d'excitation.....	page 23
2.1.1- L'excitation multiphotonique.....	page 24
2.1.2- Le laser à azote.....	page 24

2.1.3- Le laser à colorant.....	page 25
2.2- La cellule d'analyse.....	page 26
2.3- Etude de la luminescence d'un gaz.....	page 27
2.3.1- Détection par photoélectron unique.....	page 27
2.3.2- Analyse temporelle : Principe de l'analyseur multiéchelle résolu en temps SR430.....	page 28
2.3.3- Exploitation numérique des résultats par la méthode du maximum de vraisemblance appliquée à une loi de Poisson.....	page 29

III- Etude temporelle de la transition $\text{Xe}(^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0)$ dans un mélange Xe-Kr :

Emprisonnement de la raie de résonance.....	page 33
--	----------------

3.1- Phénomènes influençant la fréquence de disparition.....	page 33
3.1.1- Facteur de fuite.....	page 33
3.1.2- Collisions élastiques.....	page 34
3.1.3- Collisions inélastiques.....	page 36
3.2- Résultats expérimentaux.....	page 38
3.2.1- Résultats et coefficients d'élargissement de la transition.....	page 38
3.2.2- Détermination des constantes de réaction par la méthode des moindres carrés.....	page 40
3.2.2.a- Principe.....	page 40
3.2.2.b- Linéarisation du système.....	page 42
3.2.2.c- Itération et résultats.....	page 44
3.3- Analyse de la précision des résultats des études temporelles.....	page 44
3.3.1- Erreurs systématiques et erreurs statistiques.....	page 45
3.3.1.a- Incertitudes systématiques sur les fréquences de disparition et les pressions.....	page 46
3.3.1.b- Effet de la température, du nombre d'impulsions par canal et de la résolution temporelle sur les incertitudes statistiques.....	page 48
α. Erreurs aléatoires sur les pressions.....	page 48
β. Fluctuations liées au nombre d'impulsions.....	page 48
γ. Fluctuations statistiques sur la résolution temporelle du dispositif : tracé de la linéarité différentielle du multiéchelle.....	page 50

3.3.2- Incertitude systématique sur les constantes de réaction.....	page 52
3.3.2.a- Différentiation du système.....	page 53
3.3.2.b- Majoration des erreurs.....	page 54
3.3.3- Simulation des fluctuations statistiques par la méthode de Monte-Carlo.....	page 55
3.3.4- Poids statistiques.....	page 56
3.4- Synthèse des résultats et intérêt de la démarche.....	page 57
3.4.1- Amélioration des résultats intermédiaires.....	page 57
3.4.2- Discussion des résultats, coefficient d'élargissement dû au krypton et schéma cinétique.....	page 58
Conclusion.....	page 62
Bibliographie.....	page 65
Annexes.....	page 67

Introduction

Le groupe de recherche «Etude des gaz rares et de leur mélanges sous excitation multiphotonique» du Centre de physique des Plasmas et de leurs Applications de Toulouse concentre ses activités, depuis plus d'une décennie, sur l'émission dans l'ultraviolet lointain (UVL) des gaz rares excités sélectivement.

Cependant, les premiers travaux du laboratoire portaient sur les gaz rares purs et leurs mélanges excités au moyen d'une source radioactive d'américium 241, émettrice de particules alpha d'énergie 5,4 MeV. Ces études ont conduit à un certain nombre de résultats spectroscopiques et de cinétique réactionnelle. Dans ces conditions, l'interprétation des résultats était délicate, du fait de la non-sélectivité de ce processus d'excitation car il est très difficile d'appréhender la nature des espèces initialement excitées.

L'intérêt d'une excitation sélective a conduit à opter pour une technique d'excitation multiphotonique. Un laser pulsé, accordable en fréquence, a été finalement retenu. Ce dernier permet une étude plus fine de la cinétique des réactions de formation et disparition des espèces excitées, principalement des excimères, dans des gaz rares purs et leurs mélanges. Dernièrement, les travaux ont été réalisés essentiellement sur le xénon et le krypton. L'équipe a ainsi pu mettre en évidence que dans le mélange Kr^*-Xe , un transfert d'énergie était possible du gaz le plus léger vers le plus lourd. Des schémas cinétiques et réactionnels ont été proposés.

Les travaux actuels portent sur l'étude expérimentale et numérique de l'influence d'un gaz rare étranger sur l'emprisonnement de la première transition de résonance d'un gaz rare plus lourd. Plus précisément, les mélanges étudiés sont Xe^*-Kr , Xe^*-Ar , Kr^*-Ar et Kr^*-Ne . Cette notion d'emprisonnement des raies de résonance est primordiale puisque son apparition dans les écrans plasma ou certaines lampes à décharge peut provoquer la réduction de l'efficacité de ces émetteurs¹. A notre connaissance l'étude théorique de l'emprisonnement des raies de résonance dans les mélanges de gaz rares a été très peu étudiée jusqu'ici.

Dans nos conditions expérimentales, l'excitation initiale de ces mélanges est réalisée par absorption multiphotonique sur le premier état excité du gaz lourd. L'analyse du déclin temporel de la luminescence de cet état conduit à la détermination de la fréquence de disparition de certains états excités directement ou indirectement. L'exploitation de cette grandeur permet de déterminer la durée de vie apparente de l'état étudié, ainsi que les constantes de collisions inélastiques. En ce qui

¹ Les photons UVL subissent une centaine d'absorption-réémission avant d'atteindre un phosphore photoluminescent

concerne les mélanges binaires, tous les auteurs supposent que la durée de vie apparente de l'état excité demeure indépendante des pressions partielles des deux gaz. D'après les travaux d'Igarashi, cette durée de vie apparente semble toutefois dépendre des proportions du mélange. La bonne évaluation de cette grandeur est nécessaire à une détermination plus précise des constantes réactionnelles, améliorant ainsi l'analyse cinétique des processus collisionnels. L'équipe «Etude des gaz rares et de leur mélanges sous excitation multiphotonique» s'est donc proposée d'étudier ce phénomène.

Mon stage de recherche s'inscrit dans ce cadre, et je me suis particulièrement intéressée au mélange Xe^*-Kr . Ce travail consiste en l'étude de la durée de vie de l'état $\text{Xe}[^3\text{P}_1]$ sous l'effet du krypton. Cet état conduit à la transition résonante $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ du xénon située à 146.9 nm.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, les principaux types d'élargissement d'une raie spectrale seront rappelés. La cause prépondérante de l'élargissement de la raie considérée ayant été retenue, un approfondissement au niveau de la théorie quantique des élargissements par effet de pression s'est avéré nécessaire : la diversité des résultats théoriques avancés dans la littérature justifie en soi cette démarche.

Nous préciserons, au cours du second chapitre, les méthodes expérimentales permettant :

- i) d'exciter, le plus sélectivement possible, l'état résonant $\text{Xe}[^3\text{P}_1]$ dans le mélange Xe^*-Kr ;
- ii) d'assurer la détection et l'analyse du faible flux lumineux résultant de la désexcitation de cet état.

Enfin, dans le troisième chapitre, l'analyse des résultats expérimentaux obtenus sera exposée. Celle-ci permettra notamment d'en déduire la constante d'élargissement² due au gaz rare additionnel, ainsi que les diverses constantes collisionnelles : pour ce faire, nous présenterons un modèle permettant de décrire au mieux la variation de la fréquence de disparition en fonction des pressions des gaz introduits, et ce, quelque soit le domaine de pression considéré. Afin d'être en mesure de pouvoir évaluer la précision des résultats avancés, une méthode générale et soignée de traitement des incertitudes sera proposée.

² A un facteur multiplicatif près, cette grandeur représente une section efficace de collision

Chapitre I- Les différentes causes d'élargissements d'une raie spectrale.

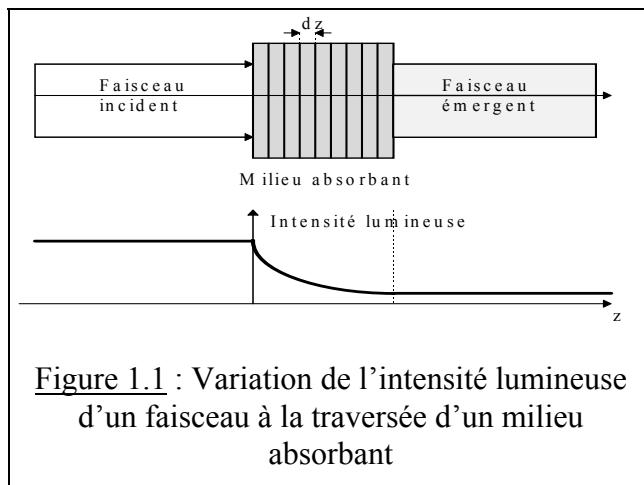
Traitement quantique de l'élargissement de résonance

1.1-Interaction rayonnement-matière : cas particulier de l'étude de la radiation émise suite à la désexcitation d'une espèce gazeuse

Considérons un faisceau de lumière : son intensité représente l'énergie transportée par unité de temps. Si la lumière traverse un milieu absorbant, son intensité se trouve diminuée par cette traversée. Cette atténuation dépend du milieu traversé, ainsi que de la fréquence du rayonnement : par exemple, si nous envisageons le cas des rayons X, ces propriétés constituent le fondement de la radiographie médicale. En comparant l'intensité I_0 du faisceau incident avec l'intensité $I(z)$ après traversée d'une épaisseur z de matière, il apparaît que l'absorption de l'énergie du faisceau par le milieu se fait suivant la loi exponentielle, caractéristique des phénomènes de hasard:

$$\frac{dI}{I} = -K dz, \text{ soit } I(z) = I_0 e^{-K(v)z}$$

où $K(v)$ est le coefficient d'absorption du milieu utilisé, pour une fréquence du rayonnement v donnée. Ceci est illustré sur la figure 1.1.



Le coefficient d'absorption $K(v)$ est une grandeur macroscopique; il correspond au produit de la section efficace totale d'interaction σ par la densité de matière dans le milieu absorbant. Pour trouver l'expression de $K(v)$ il est donc nécessaire de connaître les différents processus physiques susceptibles d'intervenir dans le milieu absorbant et de modifier les caractéristiques de la radiation

émise.

Dans le cas d'un gaz constitué d'atomes ou de molécules à l'état fondamental, excité ou ionisé, plusieurs phénomènes doivent être pris en compte pour étudier correctement la radiation émise suite à la désexcitation de ses éléments : l'élargissement naturel, l'effet Doppler et l'effet Stark, l'élargissement de pression ainsi que l'emprisonnement des raies de résonance. Nous allons à présent en rappeler les principales caractéristiques.

1.2- Origines physiques des différents types d'élargissement d'un profil de raie

L'étude d'une transition entre niveaux d'énergie d'un système atomique révèle que celle-ci n'est jamais rigoureusement monoénergétique mais possède une certaine largeur $\Delta\nu$ dans l'échelle des fréquences. L'analyse du profil des raies spectrales permet de déterminer la nature des perturbations auxquelles sont soumis les atomes rayonnants et de remonter aux grandeurs qui les créent.

Les causes d'élargissement des raies spectrales peuvent être classées en plusieurs catégories. Dans la mesure où nous supposons des déformations expérimentales négligeables et des mesures correctes, il s'agit de :

1.2.1- Elargissement naturel

Lié au temps durant lequel un atome isolé peut demeurer dans un état excité; cet élargissement est typiquement de l'ordre de 10^{-5} nm. Soit A_{ij} la probabilité de désexcitation radiative spontanée depuis le niveau i vers le niveau inférieur j ; le niveau d'énergie E_i possède alors une

durée de vie τ_i telle que $\frac{1}{\tau_i} = \sum_{j < i} A_{ij}$.

Dans la mesure où la durée de vie d'un niveau est finie, en vertu du principe d'incertitude de Heisenberg, ce niveau aura une largeur ΔE_i définie par $\Delta E_i = \frac{h}{2\pi} * \frac{1}{\tau_i}$, h étant la constante de Planck. Le niveau j possède également une certaine valeur ΔE_j , reliée de manière similaire à la durée de vie τ_j . Par conséquent les transitions du niveau i vers le niveau j se feront autour de la fréquence centrale $\nu_{ij} = (E_i - E_j)/h$, avec une certaine dispersion dépendant des largeurs ΔE_{ij} .

La largeur totale à mi-hauteur est définie par:

$$\Delta\nu_{\text{naturel}} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right].$$

Dans la plupart des décharges, ce type d'élargissement est négligeable. En l'absence de toute perturbation externe, le profil résultant est de type lorentzien.

1.2.2- Effet Doppler

Les atomes émetteurs d'un rayonnement électromagnétique ne sont généralement pas au repos; dans la majeure partie des cas, ils appartiennent à un gaz, excité par une décharge électrique. La vitesse d'agitation thermique de ces atomes engendre, pour un observateur supposé immobile, un élargissement Doppler proportionnel au produit de la racine carrée de la température par la constante des gaz parfaits, à la fréquence d'émission ν_0 et inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire:

$$\Delta\nu_{\text{doppler}} = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M} \log 2}$$

Si l'origine du mouvement des atomes émetteurs est purement thermique, leur distribution des vitesses est généralement maxwellienne. L'élargissement Doppler conduit alors à une distribution gaussienne. La principale application de cet élargissement consiste à mesurer l'ordre de grandeur de la température des atomes émetteurs.

1.2.3- Elargissement par effet de pression

A partir du moment où un atome se trouve en présence d'autres particules, il se produit des interactions entre les atomes émetteurs et les atomes environnants. Ces dernières introduisent un élargissement et un déplacement du profil de raie. En effet, lorsqu'une collision entre deux atomes met en jeu un atome excité, celui-ci perd généralement une partie de son énergie d'excitation au cours de la collision et par suite, la durée de vie dans l'état excité est modifiée. Selon la nature des particules mises en jeu, nous distinguerons l'effet Stark, l'interaction de Van Der Waals ou l'effet de résonance.

1.2.3.a- Généralités

Au cours d'une collision entre deux particules, nous pouvons considérer, de manière tout à fait fictive, qu'il se crée une «quasi-molécule» regroupant cible et projectile. Le potentiel d'interaction entre ses composants agit, pendant toute la durée de la collision, comme une perturbation variant dans le temps. D'une manière générale, chaque type de collision est caractérisé par la forme du potentiel d'interaction:

$$V_K(r) = h \frac{C_k}{r^k},$$

où h est la constante de Planck et C_K ($m^K.s^{-1}$) est une constante, caractéristique du type d'interaction ainsi que de la nature des particules impliquées. Cette perturbation provoque un élargissement et/ou un déplacement des niveaux énergétiques des particules. Dans le cas où un atome émet durant une telle collision optique, la phase et l'amplitude du rayonnement généré seront modifiés par rapport à ceux qui auraient caractérisé le rayonnement émis par l'atome isolé.

Si nous considérons à présent le cas où un grand nombre d'objets sont impliqués, les traitements théoriques des interactions entre particules varient considérablement selon les auteurs, et plusieurs types d'approximation sont d'usage. En réalité, il existe deux approches extrêmes possibles:

- la « théorie d'impact » suppose une durée de collision faible devant le temps séparant deux chocs. Ceci sous-entend que le train d'onde généré par l'émetteur aura été perturbé par le premier choc mais qu'il ne se « souviendra » plus de l'interaction au moment de la seconde collision. Lorsque l'approximation des impacts est vérifiée³, le profil de raie possède une forme lorentzienne.

- la théorie « statistique » ou « quasi-statique » suppose au contraire une durée de collision grande devant le temps séparant deux collisions⁴. Dans ce cas, l'émetteur est encore influencé par la précédente collision au moment du choc, créant ainsi une sorte d'effet cumulatif.

Nous détaillons à présent les principaux résultats correspondant aux différentes perturbations possibles.

1.2.3.b- Effet Stark : $K=4$

Un champ électrique perturbe les atomes, dans le sens où leurs niveaux d'énergie habituels sont remplacés par plusieurs niveaux d'énergie très proche. Plusieurs origines sont envisageables pour ce champ électrique : dans une décharge lumineuse, par exemple, existent des champs électriques produits par les électrodes; de même, au niveau de chaque atome existe un microchamp électrique d'origine coulombienne produit par les différents ions et électrons générés par la décharge. Il est important de souligner que l'effet d'un électron (très mobile) est différent de celui d'un ion (mouvements beaucoup plus lents, du fait sa masse). Les deux espèces devront donc être traitées dans le cadre de théories différentes (respectivement théorie quasi-statique et théorie d'impact) du fait de la différence de durée d'interaction entre l'espèce considérée et l'atome émetteur.

³ Cas des faibles densités

La théorie de l'effet Stark a été développée par Griem et al. Dans ce modèle la largeur totale à mi-hauteur du profil de raie, $\Delta\lambda$, et son déplacement d_{shift} , sont exprimés, dans la cas d'un plasma caractérisé par une densité électronique n_e et une température T_e , sous la forme:

$$\Delta\lambda_{\text{stark}} (m) = 2[1+1.75.10^{-4}.n_e^{1/4}.\alpha(1-0.068.n_e^{1/6}.T_e^{-1/2})].10^{-16}.n_e.w_e$$

$$d_{\text{shift}} (m) = [d_e/w_e \pm 2.01.10^{-4}.n_e^{1/4}.\alpha(1-0.068.n_e^{1/6}.T_e^{-1/2})].10^{-16}.n_e.w_e$$

où w_e = paramètre d'élargissement Stark lié aux électrons

α = paramètre caractérisant l'action des ions (calculé par Griem pour différents atomes).

Pour la plupart des plasmas de laboratoire, le second terme entre crochets apparaît seulement comme un terme correctif (cf. [Gr-1]).

1.2.3.c- Elargissement de Van Der Waals (K=6)

Ce type d'élargissement caractérise les collisions élastiques entre un émetteur et un perturbateur, interagissant avec un potentiel en $1/r^6$ (il s'agit en fait du potentiel d'interaction électrostatique entre moments dipolaires d'atomes neutres se comportant momentanément comme des dipôles électriques). L'interaction étant supposée se produire à une distance suffisamment grande pour qu'il ne se produise aucun recouvrement d'orbitale électronique, il n'y a pas de transfert d'énergie entre l'atome excité et le perturbateur.

Le modèle de Lorentz a servi de base aux autres théories : l'atome est traité comme un oscillateur classique perturbé par des impacts coupant le train d'onde initial en un ensemble de trains d'onde indépendants plus petits. Le profil de dispersion Lorentzien engendré permet d'interpréter l'élargissement de la raie, mais demeure inefficace quant au déplacement de cette dernière.

Lindholm et Foley complèteront cette théorie : selon eux, l'émission du train d'onde est nullement interrompue, mais puisque la distance interatomique varie au cours du temps, le glissement des fréquences correspondant au déplacement des niveaux d'énergie devient également fonction du temps. Il est possible de montrer alors que l'élargissement et le déplacement de la raie se mettent sous la forme⁵:

$$\begin{aligned} w(s^{-1}) &= 2.71 b_6^{2/5} u^{3/5} N \\ d(s^{-1}) &= -0.98 b_6^{2/5} u^{3/5} N \end{aligned}$$

avec N = densité d'atomes perturbateurs; $V(r) = C_6 / r^6 \Rightarrow \Delta v(t) = -b_6/r(t)^6$ ($b_6 = C_6^f - C_6^i$)

⁴ Ceci revient à supposer des densités importantes

⁵ Formules connues sous le nom de formules de Lindholm

$$u = \text{vitesse thermique} = \frac{2}{\pi} \sqrt{2\pi k_B T \frac{m+M}{mM}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{at}}}, \text{ où } \mu_{at} \text{ est la masse réduite du système}$$

perturbateur-émetteur.

Il apparaît ainsi clairement que le déplacement de la raie se fait vers le rouge ($d < 0$) et que l'élargissement, ainsi que le déplacement dépendent de la température. De plus le rapport w/d est constant et vaut 2,8. En pratique, des difficultés apparaissent pour déterminer les constantes C_6 .

1.2.3.d- Elargissement de résonance ($K=3$)

Ce type d'élargissement concerne les atomes neutres dont le niveau supérieur relatif à la raie spectrale permet une transition dipolaire vers le niveau fondamental, l'atome émetteur étant entouré d'atomes identiques dans l'état fondamental. Pour une raie non-résonante (i.e. transition entre un état excité et un autre état, distinct du fondamental) provenant d'un gaz constitué d'atomes de même nature ou non, l'interaction sera caractérisée par un potentiel de Van Der Waals ($K=6$) ou de Lennard-Jones ($K=6;12$).

Il est intéressant de souligner que si la densité d'un gaz pur⁶ augmente, les raies de résonance s'élargissent considérablement, dans une proportion beaucoup plus grande que si une quantité identique de gaz étranger était rajoutée. Ceci s'explique par le fait que lorsqu'il se produit une collision entre deux atomes neutres identiques, dont un est excité dans un état résonant, un transfert résonant de l'énergie d'excitation est possible. La section efficace de telles collisions est beaucoup plus grande que celles de collisions entre atomes de natures différentes.

L'effet d'une telle collision est donc le transfert de l'énergie d'excitation entre les atomes impliqués. Celle-ci peut être étudiée de manière optique en évaluant l'élargissement des raies de résonance, qui n'est rien d'autre qu'une conséquence physique de la perturbation subie par la matrice densité de chacun des atomes, par suite à ce transfert d'énergie.

Les principales caractéristiques d'un élargissement de résonance apparaissent comme:

- i) pas de déplacement de la raie sous l'effet de telles collisions
- ii) la largeur totale à mi-hauteur de la raie est indépendante de la température.

L'expression de cette largeur totale à mi-hauteur peut-être mise sous la forme:

$$\Delta\nu_{\text{tot}} = K \sqrt{\frac{g_0}{g_1} \frac{e^2 f_{01} N}{4\pi\epsilon_0 m\omega_0}} \quad (\text{s}^{-1})$$

où g_0 = facteur de dégénérescence du niveau inférieur = $2j_0+1=1$ pour le fondamental;

⁶ C'est à dire à un seul constituant

g_1 = facteur de dégénérescence du niveau supérieur = $2j_1+1=3$ si on considère que l'état excité est un état 3P_1 ;

e = charge de l'électron; m = masse de l'électron; N = nombre d'atomes par unité de volume;

f_{01} = force d'oscillateur d'absorption de la transition; ω_0 = fréquence angulaire de la radiation;

K = constante d'interaction de résonance, dont la valeur (théorique ou expérimentale) varie selon les auteurs. $K \approx 2$

Nous reviendrons ultérieurement sur l'établissement théorique de cette formule.

1.2.4- Autoabsorption d'une raie de résonance:

Le plasma possédant une certaine épaisseur géométrique, l'absorption des photons émis provoque des distorsions de spectre. Par exemple, si nous considérons le cas des raies de résonance, les photons émis par les atomes situés au centre de la décharge peuvent être réabsorbés par des atomes se trouvant sur les bords de celle-ci, près des parois de la cellule.

Le coefficient d'absorption $K(\nu)$ étant maximum pour la fréquence centrale ν_0 , le phénomène

d'autoabsorption sera maximal à cette fréquence. Au contraire celui-ci sera insignifiant sur les ailes de la raie d'émission. Ceci a pour effet de déformer le profil de la courbe représentant, en fonction de la fréquence, l'intensité lumineuse sortant effectivement de la lampe. Il en résulte un élargissement notable (courbe b de la figure 1.2), voire un renversement total de la raie, si la pression de vapeur est trop élevée (courbe c). Ce type de raie inversée se rencontre notamment dans les plasmas optiquement épais et fortement inhomogènes.

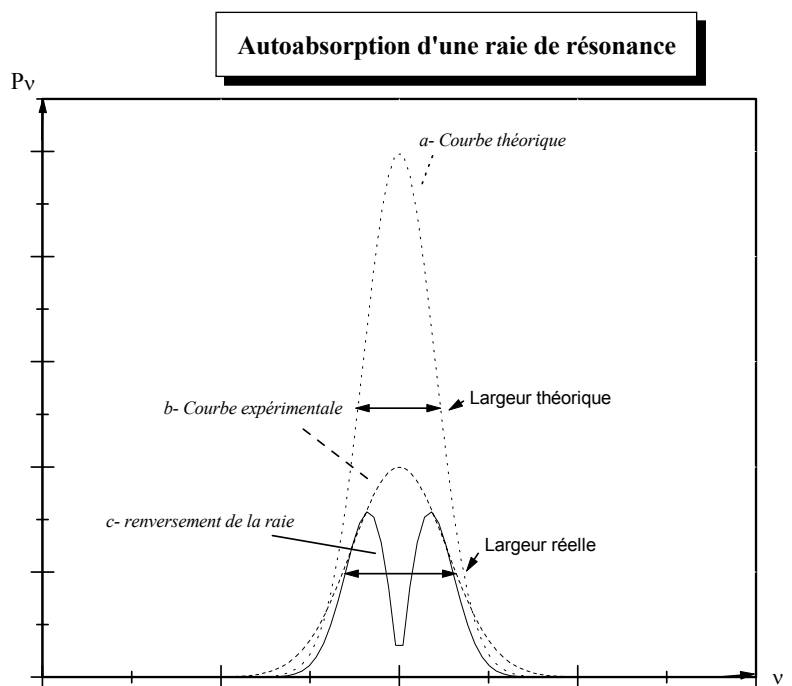


Figure 1.2

1.2.5- Domaines de prédominance et superposition des effets

Chaque type d'élargissement conduit à un profil bien particulier. Il est évident que le profil local en un point précis du milieu émetteur résulte de toutes les interactions subies par l'atome rayonnant. Le profil local global sera alors décrit, dans l'hypothèse où les différents processus d'interaction sont indépendants les uns des autres, par une convolution des divers profils élémentaires.

Si nous savons que la convolution de deux profils de Lorentz donne une lorentzienne, la combinaison des différents profils peut apparaître plus fastidieuse dans d'autres cas. Il est donc nécessaire de se soucier de l'importance relative de chaque cause d'élargissement, afin de pouvoir formuler les hypothèses simplificatrices adéquates.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'élargissement naturel ($\approx 10^{-5}$ nm) est négligeable, dans la plupart des cas, devant les autres causes d'élargissement.

L'effet Doppler, quant à lui, est prépondérant dans les plasmas peu denses (où les libres parcours moyens sont élevés) et de température élevée. Dans nos conditions expérimentales (pression de xénon comprise entre 0,2 et 20 Torr), ce type d'élargissement sera de même négligé.

Par contre, pour pouvoir négliger l'effet de pression, il faut que les atomes émetteurs se trouvent au sein d'un gaz basse pression, ce qui n'est pas notre cas (cf. Figure 1.3).

Nous retiendrons donc cet effet comme étant la principale cause d'élargissement des profils d'émission observés. Dans la mesure où la quantité d'ionisation multiphotonique dans le mélange gazeux est supposée minime, l'effet Stark ne sera pas pris en compte⁷. En ce qui concerne la combinaison de l'élargissement de type Van Der Waals et de type résonnant, plus la transition de résonance est faible (ce qui signifie que la force d'oscillateur est faible), plus il est nécessaire de prendre en considération les termes d'ordre supérieur dans l'expression du potentiel d'interaction. Dans ce cas précis, l'élargissement de Van Der Waals sera jugé important. La transition $\text{Xe} ({}^3\text{P}_1) \rightarrow \text{Xe} ({}^1\text{S}_0)$ correspondant à une grande force

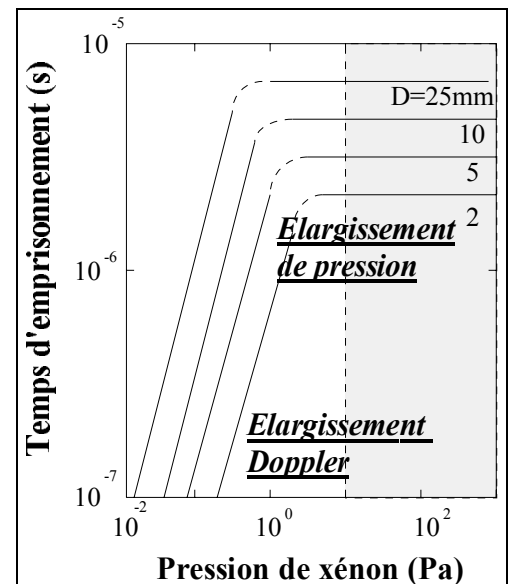


Figure 1.3 : Variation du temps d'emprisonnement en fonction de la pression. La partie grisée correspond à nos conditions expérimentales. L'élargissement de pression est dominant dès que la pression de xénon est supérieure à 1 Pa : la constante de temps de la radiation de devient alors indépendante de la pression partielle de l'espèce excitée

⁷ L'effet Stark dynamique dû au champ de rayonnement laser semble être négligeable. S'il existe, nous n'avons pas les moyens de le mettre en évidence car les fréquences du faisceau ne sont pas connues avec une précision suffisante

d'oscillateur ($f_{01} \approx 0.26$), l'élargissement de Van Der Waals provoqué par les atomes de xénon sur le xénon sera négligé (ce qui est préférable car dans le cas d'atomes de même nature, l'élargissement total n'est pas une simple somme d'élargissements, bien que chaque effet individuel corresponde à un profil de type lorentzien).

D'après Sobel'man [So-1], les valeurs typiques de la largeur totale à mi-hauteur pour un élargissement de résonance et pour un élargissement dû aux perturbations engendrées par l'introduction d'un gaz étranger sont respectivement de l'ordre de : $\gamma \propto 10^{-7} * N$ et $\gamma \propto 10^{-8} * N$, N étant la densité d'atomes perturbateurs (m^{-3}). Ceci illustre bien le fait que l'élargissement de Van Der Waals provoqué par le xénon soit très inférieur à l'élargissement de résonance.

Par contre, rajouter un gaz étranger dans le xénon introduira un élargissement supplémentaire, de proportion plus ou moins importante selon la pression partielle du gaz introduit. Malheureusement, ni la théorie statistique de Margenau; ni la théorie des impacts ne constitue une description valable pour l'élargissement suscité par un gaz étranger. La forme complexe du potentiel d'interaction à faible distance interatomique, la formation de quasi-molécules dans certains cas et la difficulté du calcul des constantes d'interaction de Van Der Waals sont les principales raisons de cet état de fait.

C'est pour cette raison précise que le coefficient d'élargissement de résonance ξ_{Xe} sera déterminé théoriquement, grâce à la formule:

$$\xi_{Xe} = \frac{\Delta v_{tot}}{2 N_{Xe}} = \frac{K}{2} \sqrt{\frac{g_0}{g_1}} \frac{e^2 f_{01}}{4\pi\epsilon_0 m\omega_0} \quad (m^3 s^{-1}) \quad (Eq. 1.2.a)$$

tandis qu'en revanche le coefficient d'élargissement dû à l'introduction du gaz étranger (ξ_{Kr}) sera, pour sa part, évalué expérimentalement. Dans ce cas précis; l'élargissement global sera bien égal à la somme des élargissements individuels dus à chaque composant du mélange.

1.3- Expression théorique de l'élargissement de résonance : Approche quantique

Comme nous l'avons vu précédemment, l'expression théorique de cet élargissement est primordiale puisque cet effet est le seul considéré comme prépondérant et dont nous puissions estimer la valeur. Tous les résultats obtenus en dépendront donc. Igarashi et al [Ig-1] ont choisi d'utiliser la formule suivante:

$$\gamma = \left(\frac{g_0}{g_1} \right)^{1/2} e^2 f_{01} n_0 \frac{1}{11.7 \pi^2 \epsilon_0 m_e \nu_0} (s^{-1})$$

où γ représente la demi largeur à mi-hauteur de la transition. Il m'a été demandé de vérifier la validité de cette formule, si possible en insistant sur les considérations physiques que son établissement suscite. Etant donnée l'importance de cette expression, il fallait en effet vérifier dans quelles conditions cette dernière a été établie et se demander pourquoi les constantes numériques diffèrent d'un auteur à l'autre. Je me suis d'abord souciee de répertorier les différentes expressions théoriques de l'élargissement de résonance, avant de me pencher sur sa démonstration.

1.3.1- De Michelson à Anderson : perfectionnement du traitement général de l'élargissement de raie.

Le tout premier traitement de l'élargissement des raies a été introduit par Michelson (1895) : son approche contient les éléments essentiels de la théorie moderne; il a reconnu le premier l'utilité de décrire la forme de raie grâce à sa transformée de Fourier.

Lorentz, en 1906, considère l'atome chargé comme un oscillateur classique. Les collisions avec les perturbants induisent des modifications de phase et de longueurs des différents trains d'ondes émis. La notion de probabilité de distribution dans le temps entre collisions est introduite : ce n'est plus le temps entre deux collisions qui influe sur la largeur de raie spectrale, mais la valeur moyenne de ce dernier, $\bar{\tau}$. Le profil de raie résultant est lorentzien, de la forme:

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\bar{\tau}}\right)^2} \quad (\text{Eq. 1.2.b})$$

La largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de ce profil est donc (cf. [Al-1]):

$$\Delta\nu_{\text{tot}} (s^{-1}) = \frac{1}{2\pi} \frac{2}{\bar{\tau}} = \frac{1}{\pi \bar{\tau}} \quad (\text{Eq. 1.2.c})$$

En 1933, Weisskopf ajoute que le champ de force d'un atome avoisinant l'atome rayonnant modifie la radiation émise : en réalité, l'interruption complète du train d'onde n'est pas nécessaire

pour causer l'élargissement de la raie. La collision ne termine pas le processus radiatif : les perturbants agissent à longue distance et les fréquences de la radiation émise changent graduellement à leur approche (*'glissement des fréquences'*). Pour Weisskopf, la collision proprement dite débute lorsque la phase de la radiation émise a changé d'une unité (1 rad) par rapport à celle de la radiation en l'absence de toute force perturbante.

En 1945, Lindholm envisage le cas des distances de collisions faibles, qui produisent un déplacement, en plus de l'élargissement de la raie.

La dernière théorie dite de « déphasage » a été développée par Kuhn à partir de 1934 et concerne l'élargissement engendré par des particules neutres, basé sur le principe de Franck-Condon. L'atome rayonnant émet à la fréquence $\omega_0 + \Delta\omega = \omega_0 + \frac{\Delta V}{\hbar}$, où ΔV est la différence énergétique totale entre les états initial et final. Ses résultats sont valables uniquement si la durée de collision est grande par rapport au temps séparant deux collisions (limite statique).

D'autres approches (mécaniques quantique et statistique) ont tenté d'améliorer ces théories, en vue d'expliquer les bandes satellites (Jablonski). Leurs résultats sont en profond désaccord avec les formules de Lorentz et de Weisskopf.

Néanmoins Foley prouve qu'une approximation d'adiabaticité des collisions, introduite dans la théorie quantique des élargissements, conduit à une expression du profil de raie sous forme d'intégrale de Fourier. Lindholm, puis Holstein (1950) montrent qu'une analyse de Fourier peut permettre d'obtenir la théorie statique de Kuhn.

La première description unifiée au sujet d'un profil élargi par effet de pression, est celle d'Anderson (1952), qui développe à nouveau la théorie de Lindholm et Foley d'une manière semi-classique. Son pendant quantique sera développé par Baranger en 1958, dans le cadre de la théorie d'impact.

1.3.2- Des résultats théoriques différents

Les résultats publiés diffèrent de façon appréciable les uns des autres. Afin d'être en mesure de les comparer, nous choisissons d'écrire la largeur totale à mi-hauteur, exprimée en s^{-1} , sous la forme:

$$\Delta\nu_{\text{tot}} = K \sqrt{\frac{g_0}{g_1} \frac{e^2 f_{01} N}{4\pi\epsilon_0 m\omega_0}}$$

Nous répertorions les valeurs théoriques et expérimentales de K suivantes:

Référence	K (théorie)	K (exp)
[Ig-1]	1.367	
[So-1]	1.37 ⁸	
[So-2]	2.01	
[Gr-1]	3	
[Ali-1]	3.06 ⁹ ; 2.74 ¹⁰	
[Tr-1]	1.53; 1.37 ¹¹	
[Ce-1], [Sk-1]	2.08	
[Om-1]		1.97±0.05 ¹²
[Om-2]	2.08	
[Fu-1]	2.31	
[Ma-2]	1.73	
[By-1]	1.81	
[Mo-1]		2.15±0.15
[We-1], [We-2]	1.73	
[Pe-1]		2.25±0.15
[Hi-1]	2	
[Sk-1]		2.3±0.2
[Sr-1]	de 1.81 à 2.72	

D'après Omont (cf. [Om-1]), ces divergences entre les résultats publiés seraient dus soit à des approximations non justifiées, soit à des erreurs de calcul. Selon lui, Ali et Griem ([Ali-1]) auraient commis des erreurs en calculant certaines moyennes angulaires; Weisskopf ([We-1], [We-2]), corrigé par Margenau ([Ma-2]), ne devrait obtenir qu'une valeur approchée très grossière, étant donnée l'hypothèse simplificatrice de non-dégénérescence des niveaux qu'il a formulé; Byron et Foley ([By-1]), en négligeant un commutateur, doivent probablement sous-estimer la valeur de K;

⁸ Cette valeur est en réalité 2.74: Sobel'man cite Ali; l'expression 40.8 p.464 correspond à une demi largeur à mi-hauteur, en rad.s^{-1} , et non pas à une FWHM (cf. [Al-1]). On remarque que dans la publication suivante, cette méprise a été corrigée (cf. [So-2]). [So-1] est une référence de [Ig-1], d'où la similitude de leurs résultats.

⁹ Sans inclure le quatrième terme de la perturbation

¹⁰ En incluant le quatrième terme de la perturbation

¹¹ Même remarque que pour [So-1]: Traving a cité les résultats d'Ali, mais a effectué une confusion entre la HWHM et la FWHM. En réalité, ces valeurs doivent être multipliées par deux.

seuls Fursow et Vlassow ([Fu-1]) devraient avancer des résultats peu différents de la réalité. Les résultats les plus récents étant ceux de Molino Garcia et al., il semble judicieux de supposer que la valeur réelle de K doit être comprise entre 2 et 2,2.

1.3.3- Expression de l'élargissement de résonance : éléments de démonstration par la mécanique quantique

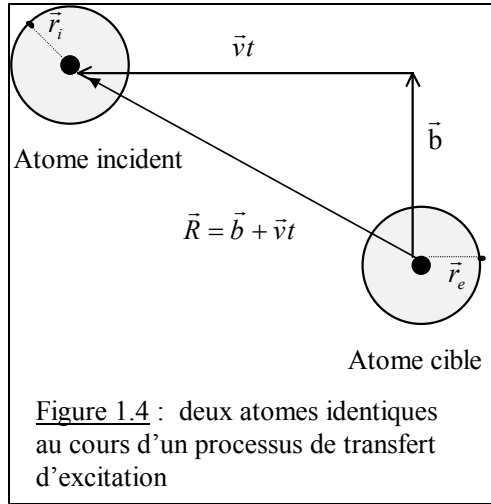
Devant la diversité des résultats publiés, nous nous sommes légitimement interrogés sur l'origine exacte de la formule de l'élargissement de résonance. Les démonstrations complètes sont rares et les lignes de calculs intermédiaires sont malheureusement rarement précisées (cf. [Gr-1], [Ali-1], [Tr-1], [Hi-1]). Quelques idées générales peuvent néanmoins en être tirées et nous allons les rappeler brièvement. Comme la plupart des auteurs, nous nous limiterons ici au cas où les collisions successives subies par un atome sont bien séparées dans le temps (approximation des impacts). Vérifions néanmoins rapidement la validité de cette approximation pour nos conditions expérimentales : sous 1 Torr, la densité d'un gaz est $N = 2,7 \cdot 10^{19} / 760 \approx 3,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La distance moyenne entre deux particules de gaz a donc pour valeur : $d_{\text{moy}} \approx N^{-1/3} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}$. La vitesse moyenne des atomes de xénon, estimée à partir de la formule $\bar{V} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ avec $m = 131.29 \text{ u.m.a.}$, vaut $\bar{V} \approx 240 \text{ m.s}^{-1}$. Le temps t entre deux collisions s'en déduit : $t = d_{\text{moy}} / \bar{V} \approx 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ s}$. La taille d'un atome étant de l'ordre de grandeur de l'angström, nous considérons que l'interaction se produit sur une distance totale de $10 \text{ \AA}$ environ. Ceci entraîne une durée de collision : $d = 10 \cdot 10^{-10} / 240 \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Il est clair que l'hypothèse de la théorie d'impact est vérifiée : comme attendu, la durée de collision est faible devant le temps entre deux chocs successifs¹³.

Depuis Fursow et Wlassow ([Fu-1]), il est acquis qu'un transfert de l'énergie de résonance se produit lors d'une telle collision, provoquant des changements d'amplitudes de la fonction d'onde émise. Le profil de dispersion résultant possède donc une constante de temps qui diffère de celle qui aurait été émise si aucune collision résonnante n'avait eu lieu. Ali et Griem ([Ali-1]) ont ensuite introduit un traitement semi-classique de la théorie d'impact.

Les procédés physiques impliqués peuvent être illustrés de la manière suivante : il faut imaginer un potentiel V , ainsi qu'une fréquence de transition optique, variant en fonction de la

¹³ [Om-1] suppose exacte sa solution, obtenue par intégration numérique. La correction des résultats de Watanabe ([Wa-1]) devraient fournir une meilleure résolution

distance entre les deux particules en collision. Il est donc clair que le potentiel et la fréquence varient en fonction du temps. Après une analyse de Fourier du processus, il faut moyenner le résultat sur les parcours classiques possibles, ainsi que sur toutes les vitesses des perturbants : toutes les configurations du gaz sont ainsi envisagées.



D'autre part, à une perturbation V donnée peut être associée un échange d'énergie d'excitation, se produisant à la fréquence V/h . L'intégrale de cette fréquence sur toutes les collisions et sur tous les déphasages est directement reliée à la probabilité d'échange de l'énergie d'excitation, c'est-à-dire au processus de relaxation conduisant à l'élargissement de la raie de résonance.

Considérons à présent l'interaction électrostatique se produisant entre des atomes identiques, dont l'un se trouve dans l'état fondamental et l'autre dans un état excité

(cf. Figure 1.4).

Dans le cas d'une transition de résonance, l'énergie potentielle d'interaction peut s'écrire sous la forme :

$$E_p(R(t)) \propto C \cdot R(t)^{-3} \quad (\text{Eq. 1.3.a})$$

où R est la distance interatomique. Les termes d'ordre supérieur de l'interaction dipôle-dipôle (proportionnels à $R(t)^{-6}$) seront volontairement négligés.

Le système complet, composé de l'atome excité et de l'atome perturbant, est décrit par une fonction d'onde $|\psi(t)\rangle$ obéissant à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = (H_0 + E_p) |\psi(t)\rangle \quad (\text{Eq. 1.3.b})$$

où H_0 est l'hamiltonien des deux atomes à distance infinie et E_p est l'hamiltonien d'interaction.

L'état électronique $|\psi(t)\rangle$ est en réalité une combinaison linéaire d'états distincts ψ_i caractérisant les deux atomes en fonction de l'état de polarisation de l'état P^{14} , avant ou après l'interaction :

$$\psi(t) = e^{\frac{iEt}{\hbar}} \sum_{i=1}^6 C_i(t) \Psi_i \quad (\text{Eq. 1.3.c})$$

La section efficace de la transition est alors donnée par (cf. [Wa-1]) :

¹³ D'après [Ca-1] et dans nos conditions expérimentales, l'hypothèse $d \ll t$ serait strictement équivalente à $N \ll 3 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$, ce qui était directement vérifié.

¹⁴ Il est ici supposé que l'atome excité se trouve dans un état P , comme c'est effectivement le cas dans notre expérience (l'état excité est le 3P_1 du xénon)

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} |C(\infty)|^2 b db \quad (\text{Eq. 1.3.d})$$

où b est le paramètre d'impact. Cette expression peut être mise sous la forme ([Ku-1])

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} P(b) b db \equiv \pi b_0^2 = \frac{1}{N \bar{V} \bar{\tau}} = \frac{\pi \Delta v_{\text{tot}}}{N \bar{V}} \quad (\text{Eq. 1.3.e})$$

où $P(b)$ représente une probabilité moyenne de destruction de l'observable (c'est-à-dire de transfert résonnant de l'énergie entre les deux atomes);

N , la densité volumique des perturbants; $\bar{\tau}$ est le temps moyen entre deux chocs successifs;

$\bar{V}$, la vitesse moyenne des particules (la distribution des vitesses dans un gaz étant maxwellienne);

b_0 , le paramètre d'impact correspondant à l'approche minimale du perturbant.

Justifions brièvement cette dernière équation. Considérons deux espèces A et B, la première étant excitée. Notons $\Gamma_{\text{coll}}(A)$ la probabilité de désexcitation par collision de l'espèce A. Par définition, $\Gamma_{\text{coll}}(A)$ représente l'inverse de la durée de vie de l'espèce A excitée, c'est-à-dire l'inverse du temps moyen entre deux chocs; cette quantité est de plus proportionnelle à la section efficace de collision entre les deux espèces, ainsi qu'à la densité de l'espèce perturbante et à la vitesse relative moyenne entre les particules. En définitive:

$$\Gamma_{\text{coll}}(A) = \frac{1}{\bar{\tau}} = N_B \sigma \bar{V}$$

La seconde partie de l'équation (1.3.e) a été explicitée dans le paragraphe 1.3.1 (cf. Eq. 1.2.c); la largeur totale à mi-hauteur du profil de raie lorentzien résultant des collisions entre l'atome excité et les perturbants s'exprime par : $\Delta v_{\text{tot}} (\text{s}^{-1}) = \frac{1}{\pi \bar{\tau}}$. Ces deux équations nous conduisent bien à la

double égalité de l'équation (1.3.e) : $\sigma = \frac{1}{N \bar{V} \bar{\tau}} = \frac{\pi \Delta v_{\text{tot}}}{N \bar{V}}$.

Effectuons à présent une comparaison avec les résultats de la mécanique quantique. Soit $U(t,0)$ un opérateur d'évolution temporel, faisant passer le système de l'instant $t = 0$ (correspondant à la distance minimale d'approche), à l'instant t . Dans la représentation d'interaction, cet opérateur obéit à l'équation ([Gr-1]) :

$$i\hbar \frac{dU}{dt} = E_p(R(t)) U \quad (\text{Eq. 1.3.f})$$

Comme $V(R(t))$ et $V(R(t'))$ ne commutent pas, ce système ne peut être résolu exactement. La valeur de $U(t,0)$ s'obtient par approximation :

$$U(t,0) \approx 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 V(t_1) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 V(t_1) \int_0^{t_1} dt_2 V(t_2) + \dots \quad (\text{Eq. 1.3.g})$$

où $V(R(t_1))$ a été remplacé par $V(t_1)$ pour simplifier les notations.

La quantité physiquement intéressante s'avère être¹⁵ $\{U(t,0).U^*(t,0)\}_{\text{moy}}$, qui symbolise une valeur moyenne statistique de $|U|^2$ sur toutes les configurations possibles des vitesses, des paramètres d'impacts et des angles d'interactions des atomes perturbants. Dans un certain sens, cette quantité peut être comparée aux coefficients $|C_i(t)|^2$ des équations 1.3.c et d. On montre qu'elle vérifie l'équation :

$$\frac{d}{dt} \{U(t,0).U^*(t,0)\}_{\text{moy}} = \Phi \{U(t,0).U^*(t,0)\}_{\text{moy}} \quad (\text{Eq. 1.3.h})$$

où Φ est un opérateur d'élargissement provoqué par l'ensemble des interactions possibles.

Physiquement, il caractérise l'effet des collisions de résonance sur l'ensemble des probabilités de transition entre deux niveaux d'énergie de l'atome cible. Si cet opérateur Φ est appliqué à la radiation théorique émise par un atome excité isolé, le résultat sera la radiation élargie par l'ensemble des collisions de résonance.

En mécanique quantique, les grandeurs physiquement accessibles sont en général des valeurs moyennes d'opérateurs : l'énergie, par exemple, n'est accessible qu'en calculant la valeur moyenne de l'hamiltonien sur les états du système. Il est donc aisément concevable que la valeur moyenne de cet opérateur Φ sur deux états identiques du système nous permette d'accéder aux grandeurs physiques caractérisant l'élargissement considéré : il s'agit de la largeur totale à mi-hauteur du profil de raie Δv_{tot} et de son décalage d_{shift} . Dans le cas général, cette valeur moyenne est le nombre complexe :

$$\langle \alpha | \Phi | \alpha \rangle = -\frac{1}{2} \Delta v_{\text{tot}} + i d_{\text{shift}} \quad (\text{Eq. 1.3.i})$$

Dans le cas particulier de l'élargissement de résonance, cette valeur moyenne est donc réelle.

L'expression de Φ s'obtient en différentiant celle de $U(t,0)$ donnée par l'équation 1.3.g :

$$\Phi = \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^{+\infty} dt_n V(t_n) \int_{-\infty}^{t_n} dt_{n-1} V(t_{n-1}) \dots \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 V(t_1) \right\}_{\text{moy}} \quad (\text{Eq. 1.3.j})$$

En ne conservant qu'une moyenne sur les angles d'interaction des perturbants, il vient (cf. Eq. 1.3.g) :

$$\Phi = 2\pi N \bar{V} \int \{U(-\infty, +\infty) - 1\}_{\text{ang. moy}} b db \quad (\text{Eq. 1.3.k})$$

¹⁵ car c'est précisément cette quantité qui apparaît dans l'expression du profil de raie

Par comparaison avec l'équation 1.3.e, il semble clair que l'expression $\{U(-\infty, +\infty) - 1\}_{ang. moy}$ représente, dans le langage quantique, une probabilité moyenne d'interaction des diverses particules avec l'atome excité. Le calcul de $\{\langle I|U(-\infty, +\infty) - 1|I \rangle\}_{ang. moy}$ conduit à :

$$\frac{1}{2} \Delta v_{tot} (\text{rad.s}^{-1}) = - \Re \langle 1|\Phi|1 \rangle = 2\pi N \bar{V} \int_0^\infty \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 f}{3m\omega_0 v b^2} \right) b db \quad (\text{Eq. 1.3.l})$$

Finalement,

(d'après Eq. 1.2.a)

$$\Delta v_{tot} = K \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{e^2 f_{01} N}{4\pi\epsilon_0 m\omega_0} = 2\xi_{Xe} N \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq.1.3.m})$$

dans le cas particulier où la transition de résonance se produit entre l'état 3P_1 et le fondamental. K est la constante dont nous avons rappelé les valeurs selon les différents auteurs au paragraphe précédent.

Cette formule est en parfait accord avec celle avancée par Igarashi et al. ([Ig-1]) : seule la constante K semble légèrement sous-estimée. Etant données les références citées par [Ig-1], i.e. [Tr-1] et [So-1], une légère erreur semble avoir été commise sur le coefficient K, dont la valeur peut être prise égale à **2,15** (cf. [Mo-1]), puisque les conditions dans lesquelles l'équipe de Molino a travaillé sont rigoureusement identiques aux nôtres.

Plus précisément, l'étude expérimentale qui a été effectuée au sein de notre opération depuis mon arrivée au laboratoire, consiste à étudier la raie de résonance 3P_1 - 1S_0 du xénon dans divers mélanges Xe^* -Kr. Comme cela a été précisé au paragraphe 1.2.5, cette raie située à 146.9 nm est principalement soumise à deux types d'élargissements : l'élargissement de résonance et celui de Van Der Waals, provoqué par l'introduction du gaz étranger. Si la première de ces quantités est connue au travers du coefficient d'élargissement

$$\xi_{Xe} \cong \frac{2,15}{2\sqrt{3}} \frac{e^2 f_{01}}{4\pi\epsilon_0 m\omega_0} \text{m}^3.\text{s}^{-1}$$

la seconde demeure méconnue théoriquement. ξ_{Kr} sera déduite des mesures expérimentales que nous avons menées sur les durées de vie de l'état $Xe[^3P_1]$, pour diverses pressions partielles de xénon et de krypton. Nous allons à présent étudier les moyens expérimentaux permettant ces mesures et assurant :

- i) l'excitation la plus sélective possible de l'état étudié
- ii) la détection de faibles flux lumineux

iii) l'analyse temporelle de la luminescence engendrée par la désexcitation de cet état.

Dans le cadre de l'étude temporelle de la transition résonnante $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ du xénon, nous verrons ensuite comment ces coefficients d'élargissement (dont nous venons de rappeler les justifications physiques théoriques) interviennent dans l'étude de l'autoabsorption de cette raie dans un mélange Xe-Kr.

Chapitre II- Méthodes d'excitation, de détection et d'analyse de la raie de résonance $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ du xénon

L'étude temporelle de la raie de résonance correspondant à la transition $\text{Xe}[^3P_1] \rightarrow \text{Xe}[^1S_0]$ dans un mélange de gaz rares nécessite l'acquisition expérimentale des durées de vie de l'état 3P_1 du xénon, dans différentes conditions de pression. Le dispositif expérimental permettant de mener à bien cette étude est schématisé dans son intégralité sur la figure ci-contre. Un rayonnement laser, focalisé dans la cellule d'analyse contenant le gaz à étudier (Xe, ou mélanges Xe-Kr), constitue la source d'excitation.

Par absorption de trois photons lasers, le xénon, initialement dans son état fondamental, peut être peuplé sur l'état 3P_1 . Sa désexcitation spontanée entraîne l'émission de photons de luminescence, qui, après avoir été détectés par un photomultiplicateur, sont comptabilisés par un analyseur multiéchelle résolu en temps.

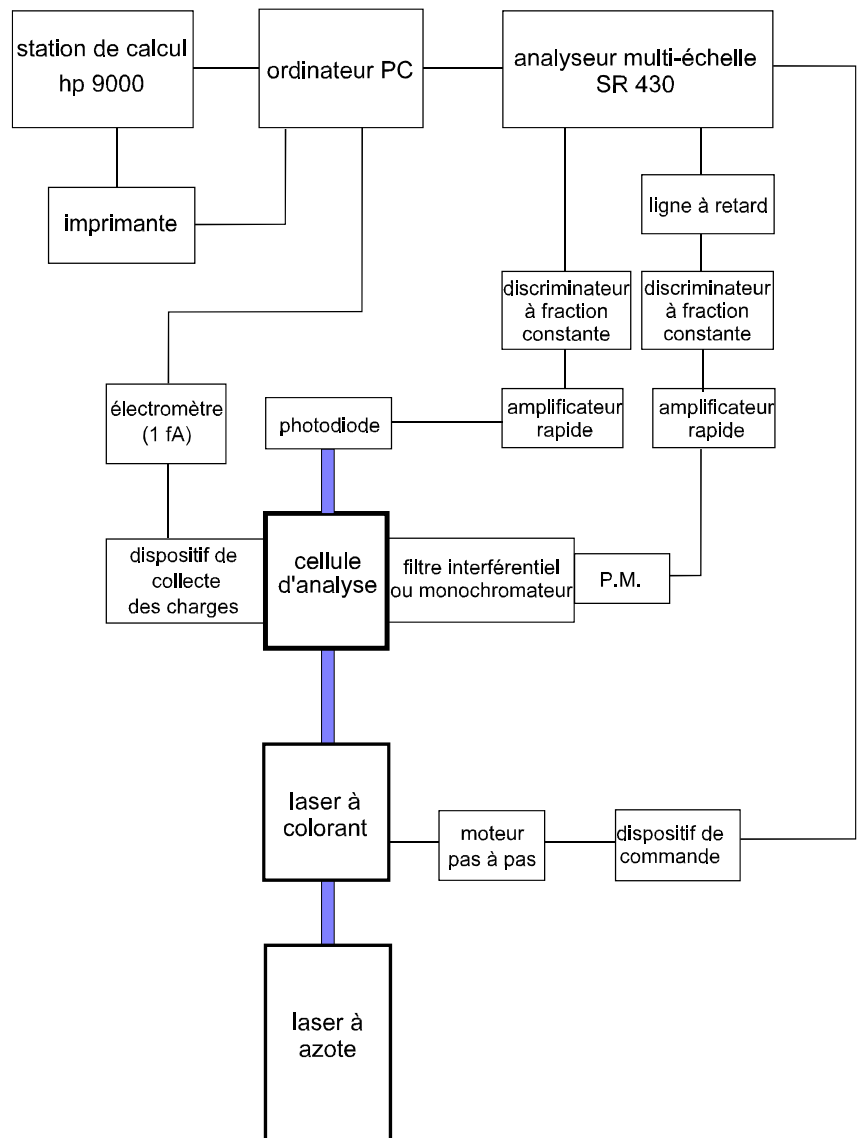
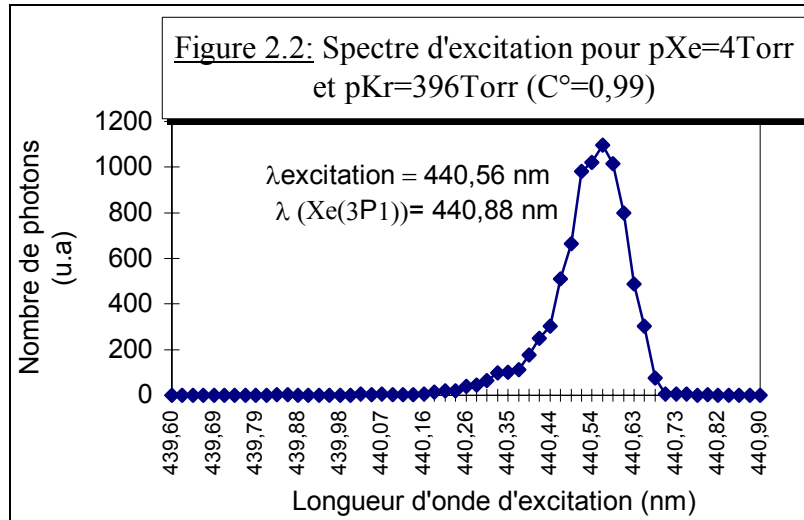


Figure 2. 1 : Schéma synoptique du dispositif expérimental

Pour une émission donnée, la variation de la longueur d'excitation permet de définir les conditions optimum d'excitation (cf. Figure 2.2 : la longueur d'onde d'excitation laser retenue sera celle correspondant au maximum de l'émission ultraviolette¹⁶).



Pour une longueur d'excitation donnée, l'enregistrement du spectre d'émission, réalisé au moyen du monochromateur, permet d'identifier les états excités (cf. Figure 2.3 et 2.4).

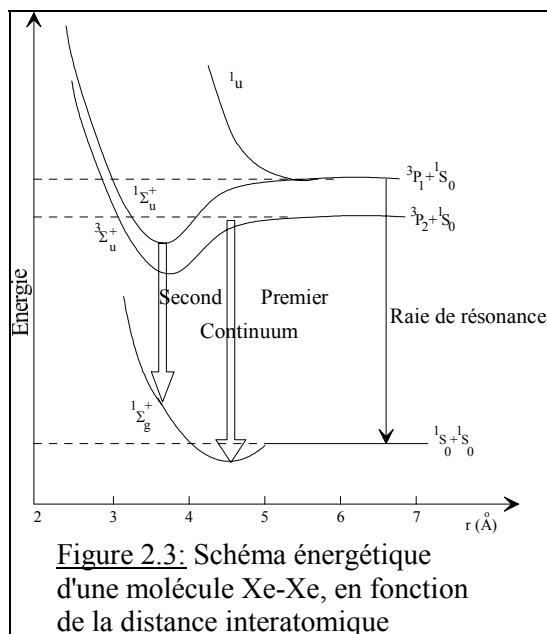


Figure 2.4 : Spectres d'émission du xénon sous excitation laser ([Sa-1])

¹⁶ sur la figure 2.2, il est clair que cette longueur d'onde laser correspondant au maximum de l'émission est décalée de 0,2 nm par rapport à la longueur d'onde laser permettant d'exciter l'état résonnant du xénon. Ce décalage à plusieurs origines. D'une part, le xénon n'est pas réellement monoatomique dans le mélange et la longueur d'onde d'excitation est décalée au niveau du premier continuum (cf. Figure 2.3). Mais le décalage est dû essentiellement à l'intervention de l'harmonique trois du faisceau laser. Nous avons antérieurement vérifié l'existence de cette harmonique. De plus sa génération n'est possible que dans la zone de dispersion négative du gaz qui jouxte la raie de résonance, c'est-à-dire du côté des courtes longueurs d'onde.

Enfin, l'évolution temporelle du rayonnement permet d'accéder, après exploitation, aux durées de vie radiatives et aux constantes de réaction.

Quoique peu probable, l'ionisation du xénon est également possible par absorption de 3+1 photons lasers, dans certaines conditions d'excitation. Ce phénomène doit être évité pour conserver la sélectivité de l'excitation. Un électromètre permet de mesurer le courant d'ionisation qui en découle, et de tracer des spectres d'ionisations, si cela s'avère nécessaire. Même si ce courant demeure négligeable dans un gaz tel que le xénon, l'effet inverse peut être observé sur un autre gaz, tel que le krypton. Il est donc important d'être en mesure de quantifier le phénomène, afin d'optimiser nos conditions expérimentales.

Nous détaillons à présent les caractéristiques des principaux composants du dispositif expérimental.

2.1- La source d'excitation

Il s'agit d'un faisceau laser, accordable en longueur d'onde, résultant du pompage optique d'un laser à colorant par un laser à azote pulsé. La figure 2.6 illustre le principe d'une telle source d'excitation. L'avantage essentiel lié à l'emploi du laser réside dans sa sélectivité (généralement un seul niveau est peuplé) par comparaison avec d'autres moyens d'excitation, tels que des particules alpha ou des électrons haute énergie. L'excitation répond aux caractéristiques suivantes : d'une part, le faible nombre d'états excités créés permet de négliger les collisions entre états excités; d'autre part, le fonctionnement laser en impulsions permet d'observer l'évolution du nombre d'états excités au cours du temps, après l'arrêt complet du processus d'excitation.

Dans le cadre de l'étude de l'emprisonnement des raies de résonance dans les mélanges de gaz rares, nous devons procéder à l'excitation sélective de l'état atomique résonnant 3P_1 du xénon. Compte tenu du domaine de fréquence du laser accordable et du niveau d'énergie élevé de cet état (≈ 8.43 eV pour Xe (3P_1)), ce dernier peut être atteint par absorption multiphotonique à trois photons¹⁷.

2.1.1- L'excitation multiphotonique.

Si ν est la fréquence du rayonnement incident d'excitation, le niveau excité, d'énergie E_1 , peut être atteint à partir du fondamental (E_0) par absorption de trois photons d'énergie $h\nu$ (cf. Figure 2.5)

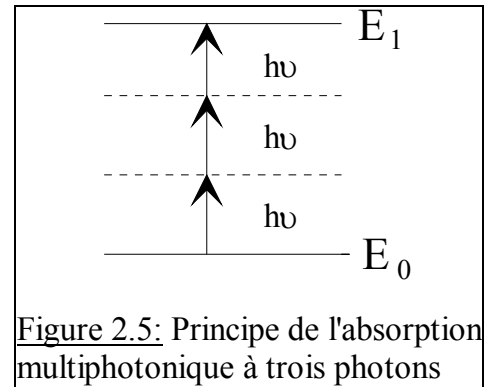
La relation suivante est donc vérifiée :

$$E_1 - E_0 = 3h\nu.$$

Dans son travail de thèse, Salaméro a montré que la section efficace effective du processus d'excitation multiphotonique à trois photons de l'état 3P_1 du xénon a pour valeur (cf. [Sa-1]) : $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-81} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-2}$

La probabilité de transition par atome et par unité de temps s'écrit alors $W_{0 \rightarrow 1} = \sigma \cdot F^3$, où F est le flux lumineux.

Salaméro a estimé cette quantité dans le cas où le faisceau laser est focalisé par une lentille dans la gaz. Au niveau de la tâche focale : $F \approx 3,1 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui conduit à la probabilité de transition par atome et par unité de temps suivante : $W_{0 \rightarrow 1} \approx 3,9 \text{ s}^{-1}$. Il est donc possible de produire suffisamment d'états excités $\text{Xe}(^3P_1)$, pour que le nombre de photons de luminescence détecté soit significatif.



2.1.2- Le laser à azote.

Nous disposons d'un tube super radiant de type SOPRA modèle LAO803 (cf. Figure 2.6). Celui-ci délivre des impulsions lumineuses de durée 8 ns et de longueur d'onde 337,1 nm, issues de la transition $C^3\Pi_u^{(v'=0)} \rightarrow B^3\Pi_g^{(v''=0)}$ de la molécule d'azote. Une décharge entre les deux électrodes parallèles du tube provoque l'inversion de population : cette dernière n'est significative que si la décharge est suffisamment rapide, du fait de la durée de vie élevée de l'état $B^3\Pi_g$.

L'amplification des photons de la transition par émission stimulée s'effectue en un seul passage. L'énergie moyenne d'une impulsion délivrée par un tel dispositif, dans les conditions habituelles de fonctionnement, est d'environ 2 mJ. La fréquence usuelle de répétition est de 50Hz.

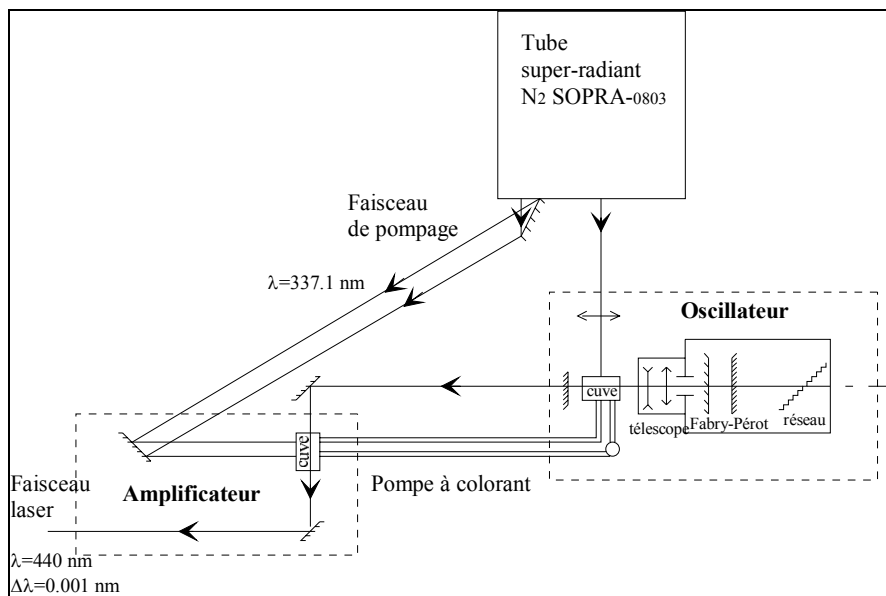
¹⁷ Atteindre ce niveau grâce à un seul photon nécessiterait un rayonnement synchrotron

2.1.3- Le laser à colorant

Conçu selon la configuration de Hansch, ce laser de la société SOPRA comporte un étage oscillateur, générant une onde monochromatique, ainsi qu'un étage amplificateur (cf. Figure 2.6). Cette configuration assure l'obtention d'impulsions plus puissantes et plus fines spectralement que celles délivrées par un laser à colorant classique, ne comportant qu'une simple cuve.

Le colorant est un matériau organique possédant la propriété d'émettre sur une gamme spectrale plus importante et à des longueurs d'ondes plus élevées que celles de la lumière absorbée. L'excitation de l'état 3P_1 du xénon par absorption multiphotonique à trois photons nécessitant une longueur d'onde voisine de 440 nm, le colorant utilisé est le Coumarin C440, dont le domaine d'émission est comprise entre 419 et 469 nm.

Partie la plus complexe des différents éléments du laser à colorant, l'étage oscillateur est délimité par la présence d'un hublot de sortie partiellement réfléchissant, ainsi que d'un réseau de diffraction, porté sur un bras sinus, assurant la sélection de la longueur d'onde. Ce système d'entraînement du réseau permet de réaliser une proportionnalité directe entre le déplacement mécanique du bras et la longueur d'onde des photons amplifiés. Après étalonnage du dispositif de pilotage numérique, le compteur affiche un multiple de la longueur d'onde utilisée, à une incertitude de 0,02 nm près. L'insertion d'un télescope et d'un interféromètre de Fabry-Pérot permet d'affiner la largeur spectrale du faisceau laser résultant.



Un tiers de l'énergie du faisceau issu du laser à azote est focalisé par l'intermédiaire d'une lentille sur la face interne de la cuve à colorant. Tout d'abord multidirectionnelle, l'émission du colorant s'effectue ensuite de manière privilégiée selon l'axe de pompage, devant impérativement correspondre à l'axe optique

Figure 2.6 : Schéma de principe de la source d'excitation

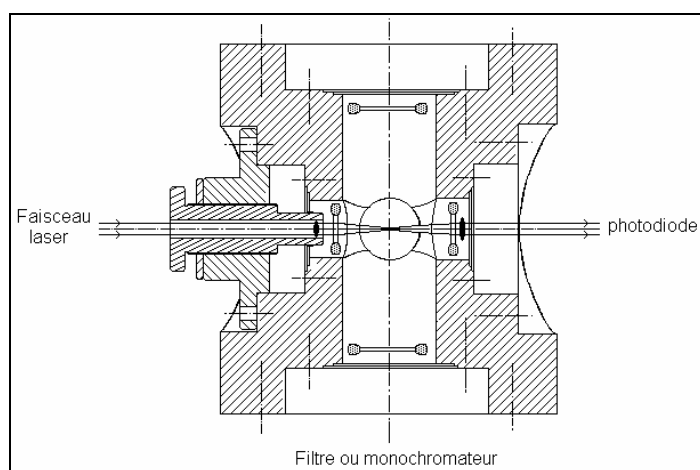
des différents éléments de l'étage oscillateur. L'amplification se produit tant que l'énergie de pompage demeure supérieure au seuil de superradiance.

De la même manière, l'étage amplificateur comprend une cuve à colorant, sur laquelle est focalisée les deux tiers du faisceau de pompage restant. L'axe du faisceau issu de l'étage amplificateur coïncide avec celui issu de l'étage oscillateur, selon lequel des impulsions laser de 5 ns à mi-hauteur seront émises. L'amplification du faisceau de l'étage oscillateur s'effectue par émission stimulée, suite à un seul passage dans la cuve à colorant de l'étage amplificateur. L'énergie des impulsions est mesurée grâce à un énergie-mètre. Selon la longueur d'onde, elle s'échelonne entre 10 et 60 microjoules.

L'intérêt du fonctionnement laser en impulsions est d'obtenir des puissances instantanées très importantes. Ce type d'excitation présente l'avantage d'être très sélectif et permet, comme c'est le cas ici, une étude temporelle du déclin de luminescence si l'impulsion laser est suffisamment brève.

2.2- La cellule d'analyse

Le faisceau laser, tel qu'il a été décrit précédemment, pénètre dans une enceinte cylindrique en acier inoxydable comportant cinq ouvertures (cf. Figure 2.7). Focalisé au centre de l'enceinte, le faisceau traverse tout d'abord un hublot en Tétrasil A, puis ressort par une deuxième ouverture en Fluorure de magnésium. En face de cette dernière se trouve une photodiode dont le rôle est d'envoyer un signal électrique dès qu'elle détecte l'impulsion laser.



Les photons de luminescence sont collectés dans une direction perpendiculaire à celle du faisceau laser, à l'aide d'un photomultiplicateur placé dans une enceinte sous vide.

Avant l'introduction du mélange gazeux, un vide primaire est établi dans la cellule d'analyse, au moyen d'une pompe à zéolithes refroidie par azote liquide. Une pompe ionique permet ensuite d'atteindre des pressions résiduelles à l'intérieur de la

cellule de $2 \cdot 10^{-7}$ Torr environ. Un manomètre électronique « Datametrics » à capacitance variable

fournit la pression à l'intérieur de l'enceinte, indépendamment de la nature du gaz. Il est primordial que les gaz introduits dans la cellule soient d'une très grande pureté, afin d'éviter des transferts d'énergie vers des impuretés. Nous utilisons des gaz types. En outre, une pompe à getters d'aluminium-zirconium assure une purification supplémentaire, par piégeage de tous les gaz, autres que les gaz rares.

2.3- Etude de la luminescence d'un gaz

Le couplage du photomultiplicateur Extremely Solar Blind 510G-09-13 (effectuant l'échantillonnage du signal) avec un filtre interférentiel centré sur 145 nm (assurant la sélection en longueur d'onde des photons de luminescence étudiés) garantit que seuls les photons de luminescence de la transition Xe ($^3P_1 \rightarrow ^1S_0$) sont détectés. Ces photons se situant dans l'ultraviolet lointain, un vide secondaire est nécessaire dans l'enceinte contenant le photomultiplicateur. Il est intéressant de souligner que le bruit de fond de ce PM est inférieur à un coup toutes les 100 secondes.

2.3.1- Détection par photoélectron unique (PEU).

Etant donné que l'intensité de la source lumineuse étudiée est très faible, chaque photoélectron est détecté séparément. Cette affirmation est basée sur le fait que dans ce cas, la probabilité de détection d'une impulsion à un photoélectron est très supérieure à la probabilité de détection à partir de deux photoélectrons ou plus (cf. [Sa-1], [Mar-1]). Cette méthode est connue sous le nom de détection par photoélectron unique. L'intérêt de ce type de détection est double :

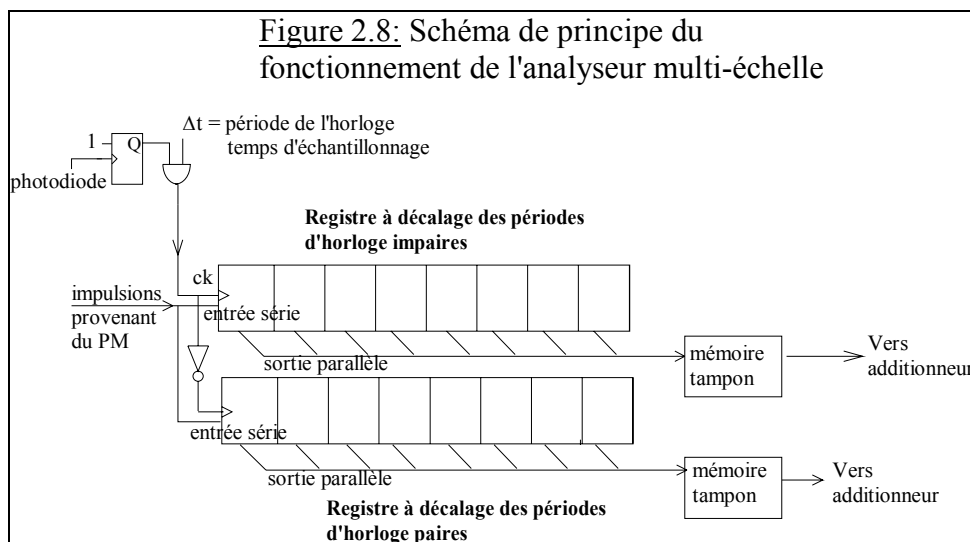
- la proportionnalité directe entre le nombre de photons reçus par le photomultiplicateur et le nombre d'impulsions qu'il délivre permet d'obtenir, en valeurs relatives, le nombre de photons à partir d'un simple comptage des impulsions anodiques. Si deux photoélectrons engendraient une impulsion, l'allure de l'histogramme résultant ne serait plus représentatif de la luminescence.

- l'impulsion lumineuse est échantillonnée. L'instant de détection d'une impulsion anodique est représentatif, à un retard constant près, de l'instant d'émission d'un photon : il suffit donc de classer les impulsions détectées en fonction du temps, pour obtenir un histogramme représentant l'évolution moyenne du nombre de photons émis. C'est ce qui est effectué dans l'analyseur multiéchelle résolu en temps.

2.3.2- Analyse temporelle : Principe de l'analyseur multiéchelle résolu en temps

SR430.

L'instant initial, définissant l'origine de l'impulsion lumineuse, est déclenché par le signal provenant de la photodiode, après amplification et mise en forme par un discriminateur à fraction constante. La photodiode initialise donc l'enregistrement par l'analyseur (cf. Figure 2.8). Le classement des photons s'effectue dans un canal dont le rang est proportionnel au temps, suivant l'intervalle de temps séparant l'arrivée du signal issu du photomultiplicateur, du début du cycle d'enregistrement défini par l'impulsion de la photodiode.



Dans le meilleur des cas, une impulsion peut être enregistrée chaque 5ns; 16384 canaux sont disponibles (soit une durée totale d'enregistrement de 81,9 μ s).

A la fin de chaque

enregistrement, les photons détectés sont accumulés dans la mémoire principale de l'analyseur. Un nouvel enregistrement peut commencer lors de l'arrivée de l'impulsion laser suivante. A la fin d'une manipulation d'une durée moyenne d'environ une heure, nous obtenons la variation du nombre moyen de photons émis en fonction du temps.

Le principe de l'analyseur est représenté sur la figure 2.8. Il repose sur l'emploi de registres à décalage en technologie ECL, recevant des impulsions d'horloge à une fréquence de 200 MHz. Deux registres de huit étages sont utilisés alternativement à chaque période. Le train d'impulsion de l'horloge est validé par le signal de la photodiode. Les impulsions du PM sont envoyées sur l'entrée série du premier étage. A la fin d'un cycle de 40 ns, le registre est lu, puis transféré dans une mémoire tampon dont l'adresse correspond au numéro du canal et enfin ré-initialisé. A la fin de chaque enregistrement, le contenu de la mémoire tampon est ajouté à celui de la mémoire principale. Chaque canal i est donc caractérisé par l'intervalle de temps $[t_i, t_i + \Delta t]$, dans lequel il intègre les impulsions du photomultiplicateur, avec $t_i = (i-1) \cdot R$, où R est appelée résolution de l'appareil.

L'évolution temporelle obéit généralement à une loi décrite par une somme d'exponentielles. Un P.C. et un calculateur H.P. reliés à l'analyseur Stanford permettent d'exploiter rapidement les enregistrements représentatifs du déclin de la luminescence. Etant donné que l'analyseur ne permet que la comptabilisation des photons de luminescence issus du mélange gazeux pour une longueur d'onde laser définie, il est nécessaire d'adapter ce système à l'enregistrement des spectres d'émission ou d'excitation. Pour ce faire, l'ordinateur est programmé pour modifier l'inclinaison du réseau du laser à colorant, tout en pilotant en parallèle l'analyseur. Ainsi, les spectres désirés sont tracés automatiquement.

L'intérêt d'un tel analyseur réside dans la possibilité de mesurer simultanément des constantes de temps aussi courtes que 20 ns et de plusieurs dizaines de nanosecondes au maximum. Un des points forts de ce dispositif est de pouvoir observer, sur un même enregistrement, des phénomènes rapides et lents.

2.3.3- Exploitation numérique des résultats par la méthode du maximum de vraisemblance appliquée à une loi de Poisson

L'estimation des fréquences de disparition, à partir de la variation du nombre de photons détectés par l'analyseur au cours du temps, s'effectue au moyen de la méthode du maximum de vraisemblance pour une distribution de Poisson (cf. [Mar-1]).

Il s'agit d'estimer les paramètres d'une fonction non-linéaire par rapport à ces derniers, ce qui n'a jamais été résolu dans le cas général.

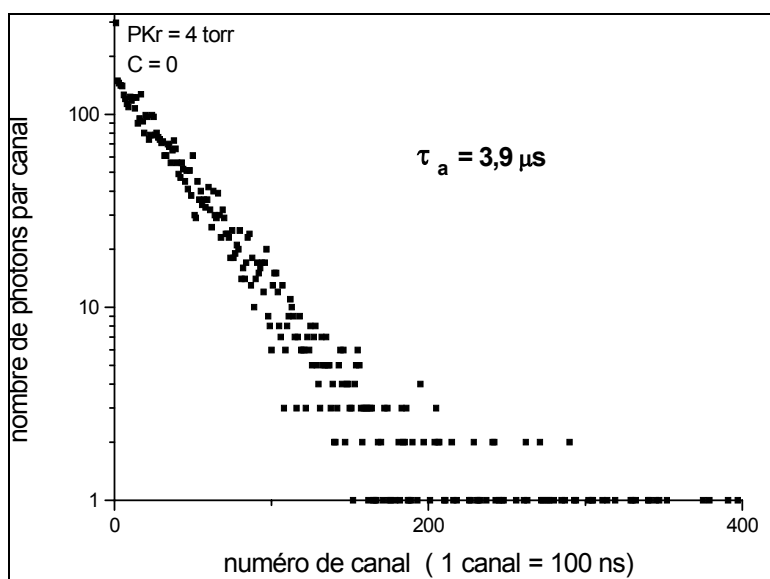


Figure 2.9 : Histogramme représentant l'évolution temporelle du déclin de luminescence détecté par l'analyseur, dans le cas d'un mélange $\text{Xe}^* - \text{Kr}$

La loi d'évolution du nombre d'états excités au cours du temps est de la forme :

$$n^*(t_u, a_0, a_1, \dots, a_{\max}, b_1, \dots, b_{\max}) = \sum_{p=1}^{\max} a_p e^{-b_p t_u} + a_0$$

avec t_u = temps correspondant au $u^{\text{ième}}$ canal; $\max$ = nombre maximal de termes exponentiels;
 a_p = amplitude à estimer (a_0 = nombre de coïncidences fortuites, ici négligeable);
 $b_p = \tau_p^{-1}$ = fréquence de disparition de l'état considéré.

Nous rappelons que chaque terme exponentiel représente un phénomène de disparition d'état excité différent : ainsi, si deux termes exponentiels apparaissent sur l'histogramme illustrant l'évolution au cours du temps de l'intensité de la luminescence (cf. par ex. Figure 2.9), cela peut inciter à penser que deux niveaux d'énergie sont mis en jeu dans les transitions radiatives. Par exemple, dans le cas d'un mélange $\text{Xe}^* - \text{Kr}$, l'apparition de deux termes exponentiels pourrait laisser supposer que la disparition de l'état $\text{Xe}(^3P_1)$, selon la constante de temps τ_1 , provoque la génération par collisions inélastiques d'un autre état excité, un état excité de la molécule Xe_2 par exemple, lui-même disparaissant alors avec la constante de temps τ_2 , et qui émettrait dans le même domaine de longueur d'onde.

L'analyse numérique de ces histogrammes expérimentaux permet de déterminer, pour un nombre de termes exponentiels donné, les paramètres associés qui décrivent au mieux leur évolution temporelle. Un calcul itératif permet d'évaluer numériquement ces constantes, pour un certain domaine de courbe exploitée.

La méthode des moindres carrés est basée sur la minimisation de

$$\Phi = \sum_{u=1}^n \varepsilon_u \left[n_u - \sum_{p=1}^{\max} a_p e^{-b_p t_u} - a_0 \right]^2$$

où n_u est le nombre d'impulsions enregistrées dans le $u^{\text{ième}}$ canal. En principe, la minimisation est obtenue par l'annulation des dérivées partielles premières :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a_p} = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b_p} = 0.$$

Ces équations, non linéaires dans notre cas, peuvent être résolues grâce à la méthode de Newton-Raphson, ou la méthode de Gauss, plus rapide, qui néglige certains termes du second ordre (cf. [Mar-1], [Ba-2]).

L'introduction d'un analyseur multiéchelle Stanford dans le dispositif permet d'enregistrer simultanément des impulsions lumineuses avec des composantes rapides (résolution 5 ns) et lentes (16384 canaux). En contrepartie, pour un phénomène lent, le contenu de chaque canal est faible. La méthode du maximum de vraisemblance appliquée à une distribution de Poisson a été adaptée à nos conditions expérimentales car la méthode des moindres carrés accuse une divergence des paramètres à faibles taux de comptage. Le programme a été développé par Marchal. La fonction de vraisemblance L s'écrit :

$$L = \prod_{u=1}^n \left[\frac{\left(\sum_{p=1}^{\max} a_p e^{-b_p t_u} \right)^{n_u}}{n_u !} \exp \left(- \sum_{p=1}^{\max} a_p e^{-b_p t_u} \right) \right]$$

et le système à résoudre devient :

$$\frac{\partial L}{\partial a_p} = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial b_p} = 0 .$$

Celui-ci s'écrit alors

$$\sum_{u=1}^n \left[\frac{n_u}{\sum_{p=1}^{\max} a_p e^{-b_p t_u}} - 1 \right] \frac{\partial \left[\sum_{p=1}^{\max} a_p e^{-b_p t_u} \right]}{\partial a_p} = 0$$

... etc.

La résolution s'effectue ensuite par la méthode de Newton-Raphson. Le domaine temporel retenu pour chaque constante est choisi de telle sorte que tout au long de celui-ci, un seul terme exponentiel doit être révélé par la linéarité du tracé¹⁸. Pour ce faire, la position du premier canal d'exploitation est changée systématiquement, de manière à pouvoir préciser le jeu de paramètres, relatifs aux différentes exponentielles, de telle sorte qu'il en soit indépendant. Ceci permet en outre de définir le nombre de terme exponentiels nécessaires à l'exploitation correcte des histogrammes.

En définitive, une série de points expérimentaux est ainsi obtenue, faisant correspondre à un couple de pressions partielles p^* et p^0 , diverses constantes de temps : τ_1^{-1} , τ_2^{-1} , ..., selon le nombre

¹⁸ C'est cette même linéarité qui assure l'appréciation du nombre de termes exponentiels, en parallèle à un contrôle visuel

de phénomènes détectés. Nous allons préciser à présent la manière dont ces résultats expérimentaux sont exploités.

Chapitre III- Etude temporelle de la transition $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ du xénon dans un mélange Xe-Kr : Emprisonnement de la raie de résonance

3.1- Phénomènes influençant la fréquence de disparition

3.1.1- Facteur de fuite.

La mesure directe de la durée de vie radiative d'un état résonnant doit être effectuée dans un milieu suffisamment dilué pour que son épaisseur optique Kl soit très inférieure à l'unité (en appelant l la dimension moyenne de la cellule d'expérience et K le coefficient d'absorption du gaz). Dans le cas contraire où $Kl > 1$, une proportion importante des photons de résonance émis au centre de la cellule d'expérience sont réabsorbés par d'autres atomes avant d'être sortis de la cellule. Les atomes qui sont ainsi excités réémettent à leur tour, dans toutes les directions de l'espace, des photons dont une fraction sort de la cellule, mais dont une partie est de nouveau réabsorbée.

La même opération peut se répéter plusieurs fois de suite; en conséquence, l'observateur recueille des photons dont une faible partie seulement ont été émis directement par les atomes soumis à la cause d'excitation extérieure. La majeure partie des photons recueillis, au contraire, ont été absorbés successivement par deux, trois ou quatre atomes, ou davantage encore; lorsque la cause d'excitation est supprimée brusquement, ces derniers photons sont retardés par leurs séjours successifs sur plusieurs atomes et parviennent à l'observateur avec un retard notable. Au total, la décroissance de la luminescence est beaucoup plus lente : la constante de temps τ_a mesurée expérimentalement peut être beaucoup plus longue que la durée de vie naturelle de l'état excité, τ_n .

Le facteur de fuite g s'exprime alors par $g = \frac{\tau_n}{\tau_a}$, où τ_a est la durée de vie apparente de

l'état excité, mesurée à basse pression. Concrètement, le facteur de fuite représente le nombre moyen d'absorption-réémissions subies par un photon avant qu'il ne s'échappe de l'enceinte.

Dans nos conditions expérimentales, l'ordre de grandeur de τ_n étant la nanoseconde et celui de τ_a la microseconde, un photon de résonance subi en moyenne mille absorption-réémissions avant de sortir de l'enceinte. La valeur de g est accessible soit par simulation (cf. [Ga-1]), soit en appliquant des formules théoriques correspondant à des géométries simples. Par exemple pour un

cylindre infini, Holstein donne $g = \frac{1.115}{\sqrt{\pi k_{np}(v_0)R}}$, où R est le rayon du cylindre dans lequel des

états excités sont créés, et $k_{np}(v_0)$ le coefficient d'absorption naturel et de pression au centre de la raie.

La constante de temps τ_a est aussi connue, dans ce cas précis, sous le nom de '*temps d'emprisonnement de la radiation de résonance*'.

Lorsque la pression varie, il existe deux contributions principales à la variation de la fréquence de disparition d'un état résonnant : la première relève des collisions élastiques subies par l'atome excité, principalement à basse pression (contribution dite '*radiative*'); la seconde est due aux collisions inélastiques, apparaissant à haute pression, la perte d'énergie engendrée contribuant éventuellement à la formation de molécules dans le mélange gazeux (contribution dite '*collisionnelle*').

3.1.2- Collisions élastiques.

Par définition, ces collisions se produisent entre un atome excité et un second atome, sans perte d'énergie. S'il s'agit d'une collision résonnante, il peut se produire le transfert de l'énergie de résonance d'un atome à l'autre. D'une manière générale, le passage d'un atome quelconque à proximité d'un atome excité provoque une légère modification des niveaux énergétiques de ce dernier. Ceci explique le fait qu'une collision élastique puisse modifier la durée de vie de l'état excité, même si concrètement elle ne suscite qu'une modification, au moment de la collision, de la phase de train d'onde émis.

Dans ce cas particulier de la contribution radiative, la constante de temps τ est appelée *durée de vie apparente*, notée τ_a . On montre que, pour un mélange donnée et une géométrie cylindrique, la durée de vie apparente d'un état résonnant s'exprime par (cf. [Ig-1]):

$$\tau_a (s) = \frac{\lambda_0}{7,9} \left(\frac{\tau_n D g_i}{g_0} \right)^{1/2} \left(\frac{1 - C^o}{(1 - C^o) \xi^* + C^o \xi^o} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.1.a})$$

avec τ_n : durée de vie naturelle de l'état 1; C^o : concentration de l'espèce étrangère;

g_i : facteur de dégénérescence du niveau i; λ_0 : longueur d'onde associée à la transition $1 \rightarrow 0$;

ξ^* : coefficient d'élargissement dû à l'espèce excité (il s'agit donc du coefficient d'élargissement de résonance, dont l'expression a été l'objet du chapitre I de ce mémoire)

ξ^o : coefficient d'élargissement dû à l'espèce étrangère (coefficient d'élargissement de Van Der Waals)

D : diamètre du tube de décharge dans le cas d'une géométrie cylindrique.

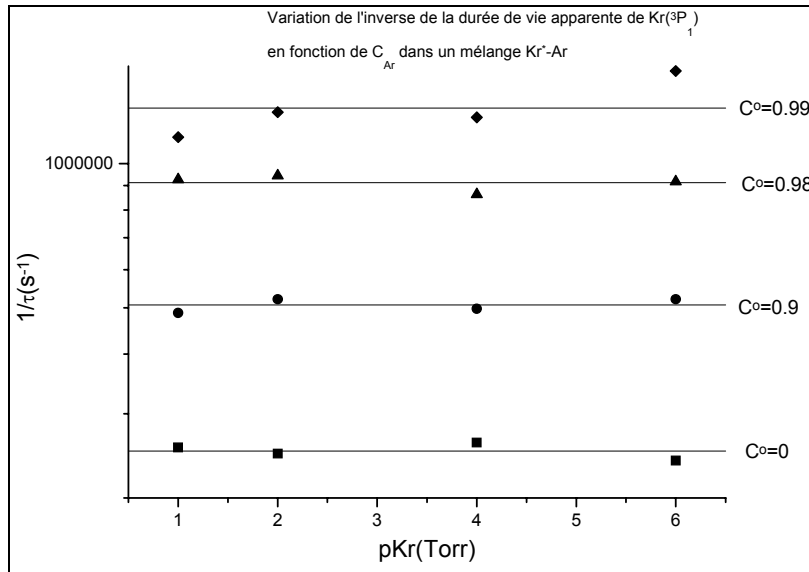
Il est important de souligner que dans un mélange la fréquence de disparition¹⁹ de l'état excité n'est pas constante, mais varie avec la concentration en gaz étranger, définie telle que :

$$C^0 = \frac{p^0}{p_{\text{totale}}} = \frac{p^0}{p^0 + p^*} \quad (\text{Eq. 3.1.b})$$

où p^0 représente la pression partielle du gaz de l'espèce non excitée du mélange (i.e. pression partielle du gaz étranger) et p^* symbolise la pression partielle du gaz de l'espèce excitée (ici, le xénon).

Au laboratoire nous avons procédé à une étude systématique de la durée de vie apparente de l'état Kr [3P_1] en présence de gaz rares plus légers tels que l'argon ou le néon. A titre d'exemple, j'ai reporté sur la figure 3.1 la variation de la durée de vie apparente en fonction de la pression de krypton pour différentes concentrations C^0 dans le mélange Kr-Ar.

Figure 3.1 : Etude de l'inverse de la durée de vie apparente de l'état 3P_1 du Kr, en fonction de la concentration en espèce étrangère (Ar). Résultats obtenus au laboratoire



Comme on peut le constater sur la figure, la fréquence de disparition est, à concentration en gaz étranger constante, indépendante de la pression partielle de krypton (caractéristique d'un élargissement de pression). Celle-ci n'est donc fonction que de la concentration d'argon, conformément aux prévisions théoriques.

Toutefois, dans nos conditions expérimentales, la géométrie de la cellule est plus complexe.

L'expression de τ_a^{-1} peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{\tau_a} = A \sqrt{\xi^* + \xi^0 \frac{p^0}{p^*}}$$

¹⁹ il s'agit de $\frac{1}{\tau_a}$

où le terme A tient compte entre autres des conditions géométriques. Du fait de la complexité de la géométrie de notre cellule, aucune expression analytique simple de A n'existe.

Finalement l'équation (3.1.a) peut s'écrire :

$$\frac{1}{\tau_a} = \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2 \frac{p^o}{p^*}} \quad (\text{Eq.3.1.c})$$

où $\alpha_1 = A^2 \cdot \xi^*$; $\alpha_2 = A^2 \cdot \xi^o$; et $\frac{p^o}{p^*} = \frac{C^o}{1 - C^o}$;

Cette expression de la fréquence de disparition ne prend en compte que la contribution dite 'radiative'.

D'après l'équation (3.1.c), τ_a ne dépend que du rapport des pressions partielles (ou de la concentration en espèce étrangère C^o) et non de la pression totale. Les résultats de manipulations effectuées sur la transition $\text{Kr}(^3P_1 - ^1S_0)$ dans les mélanges $\text{Kr}^* - \text{Ar}$ et $\text{Kr}^* - \text{Ne}$ confirment ces résultats. En outre, il apparaît clairement sur la figure 3.1 que la durée de vie apparente de l'état excité dépend de la concentration en espèce étrangère, mais que celle-ci est constante, à concentration C^o fixée.

3.1.3- Collisions inélastiques.

Les pertes d'énergie apparaissant au cours de telles collisions peuvent conduire à la formation de complexes moléculaires, excimères ou exciplexes. Dans le cas d'un atome excité, l'énergie d'excitation constitue l'apport nécessaire à la formation du complexe mais peut aussi intervenir dans des transferts d'énergie. Ces collisions influent donc directement sur la durée de vie de l'état, puisqu'elles sont en partie à l'origine de la disparition de ce dernier.

Dans le cas d'un mélange binaire à haute pression, l'inverse de la durée de vie de l'état excité, supposé non résonnant, s'écrit :

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2 p^* + k_3 p^o + k_4 p^* p^o + k_5 (p^*)^2 + k_6 (p^o)^2 \quad (\text{Eq.3.1.d})$$

où $k_1, \dots, k_6$ sont appelées constantes de collisions.

Cette dernière équation prend en compte le phénomène suivant : si la distance interatomique entre les particules en interaction devient inférieure à une certaine valeur, ce sont les chocs inélastiques sur l'atome excité A^* qui contribuent à la disparition de l'état, l'énergie libérée servant alors à créer des molécules diatomiques. Les termes linéaires en pression correspondent à des chocs inélastiques entre l'atome excité et un second atome; les termes quadratiques sont, pour leur part, associés à des chocs inélastiques ternaires (à trois corps). Dans tous les cas, l'énergie perdue par le

système au cours des chocs considérés contribue à la formation d'édifices moléculaires. Pour fixer les idées, explicitons chacun des termes de l'équation (3.1.d) :

- le terme en p^* illustre des collisions du type : $A^* + A^0 \rightarrow A^* + A^0$
- " p^0 " : $A^* + B^0 \rightarrow A^0 + B^*$
- " $p^* p^0$ " : $A^* + A^0 + B^0 \rightarrow A_2^*$ ou $(AB)^*$
- " $(p^*)^2$ " : $A^* + 2A^0 \rightarrow A_2^*$
- " $(p^0)^2$ " : $A^* + 2B^0 \rightarrow (AB)^*$

Dans le cas d'un état résonnant, la prise en compte de l'ensemble des phénomènes nécessite une modification des équations (3.1.c) et (3.1.d). Toujours dans la perspective d'interpréter nos résultats expérimentaux pour les mélanges Xe^{*}-Kr, dans le cas d'un état résonnant, nous proposons d'exprimer la fréquence de disparition sous une forme générale différente, valable quelle que soit le domaine de pression :

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2 \frac{p^0}{p^*} + k_2 p^* + k_3 p^0 + k_4 p^* p^0 + k_5 (p^*)^2 + k_6 (p^0)^2} \quad (\text{Eq.3.1.e})$$

Le terme en racine carrée étant constant si la pression partielle du gaz étranger est faible devant celle de l'espèce excitée, cette formulation ne contredit pas la précédente²⁰. Par contre, dans le domaine de pression que nous considérons, les termes collisionnels ne sont pas négligeables et expliquent qu'à concentration en espèce étrangère constante, la fréquence de disparition varie avec la pression du gaz excité (cf. Figure 3.2). L'ensemble des paramètres doit alors être déterminé simultanément. Dans les mélanges de gaz rares et pour les états résonnants, la plupart des auteurs s'intéressant aux mesures de constantes de réactions n'ont jusqu'ici pas pris en compte la variation de la durée de vie apparente avec la concentration en espèce étrangère. Leurs résultats ne sont donc valables que dans la mesure où le terme radiatif est négligeable. Ce n'est pas le cas pour le premier continuum des gaz rares.

En pratique, suivant les valeurs des constantes de collisions et le domaine de pression, certains termes de l'expression précédente sont négligeables. En particulier les termes linéaires sont faibles ou négatifs, d'après nos résultats expérimentaux. L'expression analytique qui traduit le mieux nos variations de τ^{-1} expérimentales, pour le cas particulier de l'étude de la transition Xe($^3P_1 - ^1S_0$) dans les mélanges Xe^{*}-Kr est :

²⁰ En effet, k_1 peut être pris égal à $\sqrt{\alpha_1}$ et le terme faisant intervenir la racine carrée du rapport des pressions partielles est facilement négligeable devant les puissances carrées des pressions

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2 \frac{p_{Kr}}{p_{Xe^*}} + k_T p_{Xe^*} p_{Kr} + k_{Xe} p_{Xe^*}^2 + k_{Kr} p_{Kr}^2} \quad (\text{Eq.3.1.f})$$

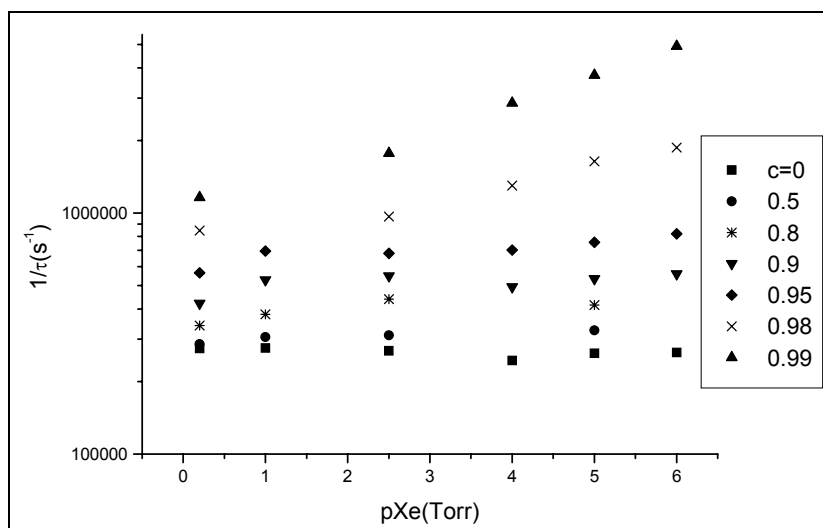
Nous verrons ultérieurement (cf. §3.4) dans quelle mesure l'évaluation des incertitudes sur chacune des constantes de réaction a permis de retrouver cette expression à partir de l'équation générale (1.3.e) et de justifier ainsi rigoureusement l'équation (3.1.f).

3.2- Résultats expérimentaux

Cinquante-trois manipulations ont été réalisées, faisant correspondre à un couple (p_{Xe^*}, p_{Kr}) , une valeur de $1/\tau$. Des mélanges à diverses concentrations sont étudiés : globalement, nous avons fait varier la pression de xénon entre 0,2 et 20 torr et celle de krypton entre 0 et 994 torr. Nous présentons à présent les résultats obtenus. L'impulsion peut être décrite par un ou deux termes exponentiels. Le principe d'exploitation numérique permettant l'évaluation des fréquences de disparition à partir des histogrammes sera traité au paragraphe 3.3.2.

3.2.1- Résultats et coefficients d'élargissement de la transition.

Figure 3.2 : Etude de la fréquence de disparition de l'état 3P_1 du Xe, en fonction de la concentration C en espèce étrangère (Kr)



Comme nous pouvons déjà le constater sur la figure 3.2, l'étude de l'emprisonnement de la raie de résonance $Xe(^3P_1 \rightarrow ^1S_0)$ dans les mélanges Xe^*-Kr a soulevé un problème. Le comportement en fonction de la pression de xénon diffère des résultats précédemment obtenus dans les mélanges de krypton.

En effet, celle-ci montre sans équivoque que pour des concentrations en krypton relativement élevées (à partir de $C^0 = 0,95$), la constante de temps de l'état excité du xénon dépend de la pression partielle de l'espèce excitée, i.e. du xénon.

Chacune des manipulations de cette dernière série ayant été effectuées deux fois, il ne peut s'agir d'une dérive de nos conditions expérimentales. Nous nous proposons donc de valider le modèle expliquant ce phénomène par la prise en considération de la contribution 'collisionnelle' à la constante de temps. Dans l'objectif de vérifier la validité de l'équation 3.1.f, nous chercherons à déterminer les constantes de collisions α_1 , α_2 , k_T , k_{Xe} , k_{Kr} de l'équation (1.3.f), concordant au mieux avec ces points expérimentaux.

Déterminons dans un premier temps les coefficients d'élargissement de la transition, ξ_{Xe} et ξ_{Kr} , dans le cadre de nos conditions expérimentales : le xénon contenu dans un mélange Xe-Kr est excité sélectivement sur l'état 3P_1 ($\lambda=146.9$ nm). Une application numérique directe des équations (1.2.a) et (1.3.m) fournit la valeur théorique du coefficient d'élargissement du xénon : en prenant $f_{01}=0.26$ (cf. [Mo-1] ou [Ig-1]) et $m=9,1.10^{-31}$ kg, nous obtenons :

$$\xi_{Xe} \approx \frac{2,15}{2\sqrt{3}} \frac{e^2 f_{01}}{4\pi \epsilon_0 m \omega_0} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \approx 3,18.10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Malgré l'équation (3.1.c), la connaissance de ξ_{Xe} ne nous permet pas de déterminer le coefficient α_1 : le terme A demeure en effet difficile à estimer dans nos conditions expérimentales. Pour α_2 , le coefficient d'élargissement de Van Der Waals dû au gaz étranger, ξ_{Kr} , ne peut être déterminé théoriquement, de par la difficulté d'évaluation des paramètres C_6 , employés dans la formule de l'élargissement correspondant. Dans un premier temps, nous avons donc choisi une méthode de

détermination graphique de ces valeurs (cf. Figure 3.3).

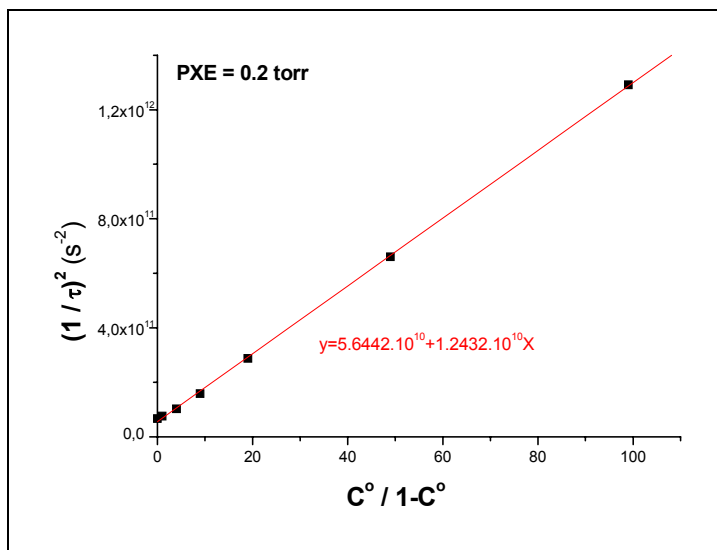


Figure 3.3 : Variation de τ^{-2} en fonction de $C^0/(1-C^0)$ à basse pression

Comme le montre la figure 3.3, la variation de $\frac{1}{\tau^2}$ en fonction de $\frac{C^o}{1-C^o}$ est linéaire : nous vérifions bien, conformément à l'équation (1.3.c), qu'à faible pression de xénon ($p_{Xe} = 0,2$ Torr) les termes collisionnels sont négligeables.

L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue a pour valeur,

$$\alpha_1 = A^2 \cdot \xi^* = A^2 \cdot \xi_{Xe} = 5,644 \cdot 10^{10} \Rightarrow A^2 \approx 1,775 \cdot 10^{25}$$

et la pente,

$$\alpha_2 = A^2 \cdot \xi^o = A^2 \cdot \xi_{Kr} = 1,243 \cdot 10^{10}.$$

Pour le cas particulier que nous avons considéré (pression partielle de xénon fixée à 0,2 Torr), il vient :

$$\xi_{Kr} \approx 7 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

Conformément à la théorie, le coefficient d'élargissement dû à l'introduction du gaz étranger est environ dix fois plus faible que celui de résonance.

Conformément aux équations (1.3.f) et (1.3.c), la connaissance de ces grandeurs est primordiale pour la détermination des constantes de collisions k_T, k_{Xe}, k_{Kr} . Il est néanmoins intéressant de souligner que les valeurs de α_1 et α_2 que nous venons d'obtenir peuvent être améliorées par une exploitation de l'ensemble des valeurs expérimentales par la méthode des moindres carrés. Ces valeurs graphiques seront alors employées comme valeurs initiales d'un processus itératif que nous préciserons ultérieurement, et fournissent en outre un ordre de grandeur raisonnable des résultats auxquels nous devons nous attendre. Exposons à présent les méthodes numériques permettant l'accès aux constantes de collisions recherchées à partir des fréquences de disparition résultant des histogrammes recueillis par l'analyseur multiéchelle.

3.2.2- Détermination des constantes de réaction par la méthode des moindres carrés

Afin de déterminer les constantes de collisions relatives à l'équation (3.1.f), nous avons choisi d'utiliser la méthode des moindres carrés. Revenons brièvement sur son principe.

3.2.2.a- Principe

Dans le cas de l'expression la plus générale de τ^{-1} , cette méthode préconise de minimiser l'écart:

$$D = \sum_{i=1}^N \left[y_i - \left(k_1 + k_2 p_i^* + k_3 p_i^o + k_4 p_i^* p_i^o + k_5 (p_i^*)^2 + k_6 (p_i^o)^2 + \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2 \frac{p_i^o}{p_i^*}} \right) \right]^2 \quad (\text{Eq.3.2.a})$$

où y_i représente la valeur de $\left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{exp}}$, correspondant au $i^{\text{ème}}$ point expérimental;

N est le nombre total d'expériences effectuées.

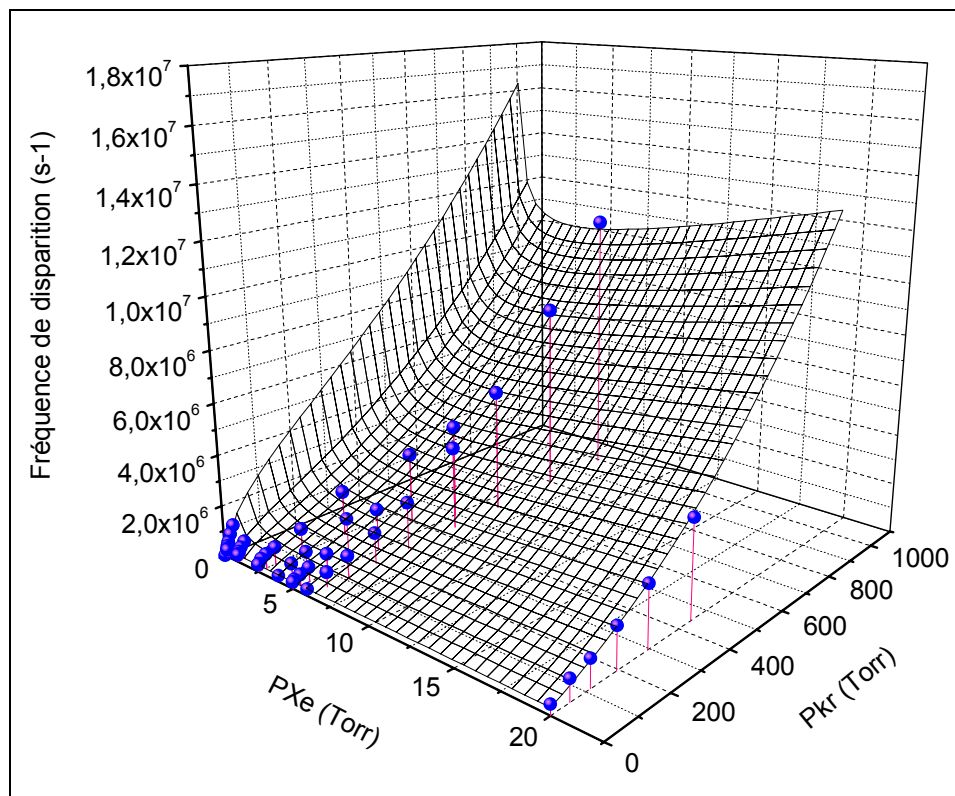
Même si cette expression de τ^{-1} peut être jugée redondante, elle nous permet de traiter simultanément deux cas : d'une part, l'emprisonnement d'une raie de résonance (prendre en compte la racine, mais pas k_1); d'autre part, l'étude d'une transition non résonnante (ne pas prendre en compte la racine, et laisser k_1).

En dérivant D par rapport à chacun de ses huit paramètres inconnus, nous obtenons un système de huit équations, à résoudre par la méthode de Gauss:

$$\frac{\partial D}{\partial k_1} = 0; \dots; \frac{\partial D}{\partial k_6} = 0; \frac{\partial D}{\partial \alpha_1} = 0; \frac{\partial D}{\partial \alpha_2} = 0$$

En réalité, si nous raisonnons dans un espace tridimensionnel (cf. Figure 3.4), cette minimisation revient à déterminer par la méthode des moindres carrés la « meilleure des surfaces » passant par l'ensemble des points (y , p_{Xe} , p_{Kr}).

Figure 3.4 : Visualisation tridimensionnelle du problème.



Les points correspondent à l'ensemble de nos données expérimentales pour le cas de l'étude de la raie de résonance $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ du xénon dans les mélanges Xe*-Kr. La surface représente l'évolution de τ^{-1} en fonction de p_{Xe^*} et de p_{Kr} , après optimisation des coefficients k_{Xe} , k_{Kr} , k_T , α_1 et α_2 par la méthode des moindres carrés.

3.2.2.b- Linéarisation du système

Toute la difficulté du problème réside dans la non-linéarité de D en fonction des paramètres α_1 et α_2 . Deux méthodes sont envisageables pour linéariser le système :

1- effectuer un développement limité de la racine carrée avant d'annuler toutes les dérivées premières de D (méthode de GAUSS)

2- annuler toutes les dérivées premières de D, puis linéariser le système en écrivant le développement limité de la racine carrée (méthode de NEWTON-RAPHSON).

Nous avons procédé aux calculs par les deux méthodes. Finalement nous avons opté pour la première méthode car les calculs montrent que la méthode de Newton-Raphson est plus longue que celle de Gauss, et impose en plus la connaissance du jeu de valeurs initiales ($k_{10}, \dots, k_{60}, \alpha_{10}, \alpha_{20}$), tandis que seules α_{10}, α_{20} sont nécessaires pour la méthode de Gauss. Les résultats obtenus avec les deux méthodes se sont avérés équivalents dans la mesure où le jeu de valeurs initiales ($k_{10}, \dots, k_{60}, \alpha_{10}, \alpha_{20}$) introduites dans la méthode de Newton-Raphson soit peu différent des valeurs finales ($k_1, \dots, k_6, \alpha_1, \alpha_2$), trouvées en fin d'itération. Nous exposerons ici seulement les principes du calcul selon la méthode de Gauss.

En posant $g_i = \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2 \frac{p_i^o}{p_i^*}}$ et $g_{i0} = \sqrt{\alpha_{10} + \alpha_{20} \frac{p_i^o}{p_i^*}}$, le terme non-linéaire dans

l'expression de D peut se simplifier:

$$g_i \approx g_{i0} + \left(\frac{\partial g_i}{\partial \alpha_1} \right)_0 (\alpha_1 - \alpha_{10}) + \left(\frac{\partial g_i}{\partial \alpha_2} \right)_0 (\alpha_2 - \alpha_{20})$$

Finalement, le système à résoudre, après annulation des dérivées premières de D, s'écrit:

$$[A].[X] = [B] \quad (\text{Eq. 3.2.b})$$

où $[X]$ représente le vecteur colonne d'inconnues $[k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, \alpha_1, \alpha_2]^t$

$[A]$, la matrice symétrique :

N	$\sum_i p_i^*$	$\sum_i p_i^o$	$\sum_i p_i^* p_i^o$	$\sum_i p_i^{*2}$	$\sum_i p_i^{o2}$	$\sum_i \frac{1}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{1}{2g_{oi}} \cdot \frac{p_i^o}{p_i^*}$
$\sum_i p_i^*$	$\sum_i p_i^{*2}$	$\sum_i p_i^* p_i^o$	$\sum_i p_i^{*2} p_i^o$	$\sum_i p_i^{*3}$	$\sum_i p_i^* p_i^{o2}$	$\sum_i \frac{p_i^*}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^o}{2g_{oi}}$
$\sum_i p_i^o$	$\sum_i p_i^* p_i^o$	$\sum_i p_i^{o2}$	$\sum_i p_i^* p_i^{o2}$	$\sum_i p_i^{*2} p_i^o$	$\sum_i p_i^{o3}$	$\sum_i \frac{p_i^o}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{1}{2g_{oi}} \frac{p_i^{o2}}{p_i^*}$
$\sum_i p_i^* p_i^o$	$\sum_i p_i^{*2} p_i^o$	$\sum_i p_i^* p_i^{o2}$	$\sum_i p_i^{*2} p_i^{o2}$	$\sum_i p_i^{*3} p_i^o$	$\sum_i p_i^* p_i^{o3}$	$\sum_i \frac{p_i^* p_i^o}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^{o2}}{2g_{oi}}$
$\sum_i p_i^{*2}$	$\sum_i p_i^{*3}$	$\sum_i p_i^{*2} p_i^o$	$\sum_i p_i^{*3} p_i^o$	$\sum_i p_i^{*4}$	$\sum_i p_i^{*2} p_i^{o2}$	$\sum_i \frac{p_i^{*2}}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^* p_i^o}{2g_{oi}}$
$\sum_i p_i^{o2}$	$\sum_i p_i^{*2} p_i^{o2}$	$\sum_i p_i^{o3}$	$\sum_i p_i^* p_i^{o3}$	$\sum_i p_i^{*2} p_i^{o2}$	$\sum_i p_i^{o4}$	$\sum_i \frac{p_i^{o2}}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^{o3}}{2g_{oi} p_i^*}$
$\sum_i \frac{1}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^*}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^o}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^* p_i^o}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^{*2}}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^{o2}}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{1}{4g_{oi}^2}$	$\sum_i \frac{p_i^o}{4g_{oi}^2 p_i^*}$
$\sum_i \frac{1}{2g_{oi}} \cdot \frac{p_i^o}{p_i^*}$	$\sum_i \frac{p_i^o}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^{o2}}{2g_{oi} p_i^*}$	$\sum_i \frac{p_i^{o2}}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^* p_i^o}{2g_{oi}}$	$\sum_i \frac{p_i^{o3}}{2g_{oi} p_i^*}$	$\sum_i \frac{p_i^o}{4g_{oi}^2 p_i^*}$	$\sum_i \frac{p_i^{o2}}{4g_{oi}^2 p_i^{*2}}$

et le vecteur colonne [B] =

$$\begin{pmatrix}
 \sum_i Y_i - \sum_i \frac{g_{oi}}{2} \\
 \sum_i Y_i p_i^* - \sum_i \frac{g_{oi}}{2} \cdot p_i^* \\
 \sum_i Y_i p_i^o - \sum_i \frac{g_{oi}}{2} \cdot p_i^o \\
 \sum_i Y_i p_i^* p_i^o - \sum_i \frac{g_{oi}}{2} \cdot p_i^* p_i^o \\
 \sum_i Y_i p_i^{*2} - \sum_i \frac{g_{oi}}{2} \cdot p_i^{*2} \\
 \sum_i Y_i p_i^{o2} - \sum_i \frac{g_{oi}}{2} \cdot p_i^{o2} \\
 \sum_i \frac{Y_i}{2g_{oi}} - \frac{N}{4} \\
 \sum_i \frac{Y_i}{2g_{oi}} \cdot \frac{p_i^o}{p_i^*} - \sum_i \frac{p_i^o}{p_i^*}
 \end{pmatrix}$$

3.2.2.c- Itération et résultats

La solution du système donné par l'équation (3.2.b) est obtenue numériquement par une programmation en Fortran de la méthode de résolution de Gauss. Comme nous pouvons le remarquer dans le système, la linéarisation par la méthode de Gauss nécessite seulement l'introduction dans le programme des valeurs initiales des paramètres α_1 et α_2 . Grâce à la connaissance de α_{10} et α_{20} (dont une première estimation a été donnée au paragraphe §3.2.1), le système linéaire est en mesure d'être résolu : nous obtenons ainsi un premier jeu de valeurs [$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, \alpha_1, \alpha_2$]. Prendre ensuite les nouvelles valeurs des paramètres α_1 et α_2 comme valeurs de départ permet d'améliorer les résultats. Ce processus est répété jusqu'à satisfaction du critère de convergence choisi : dans notre cas, l'itération s'achève si la variation relative des paramètres α_1 et α_2 entre deux résolutions successives est inférieure à 0.5%.

Dans le cas plus particulier du traitement de nos histogrammes en une seule exponentielle, la liste des valeurs expérimentales obtenues se présente sous la forme d'une série de triplets (y, p_{Xe}, p_{Kr}) et le but de l'exploitation numérique est de parvenir à déterminer finalement le jeu de coefficients [$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, \alpha_1, \alpha_2$] s'harmonisant au mieux avec les données expérimentales. Le nombre de coefficients utiles a pu être réduit en vertu de considérations physiques (probabilités de réaction) et de résultats antérieurs.

Finalement, l'exploitation de l'intégralité des manipulations effectuées sur des mélanges Xe^*-Kr nous a conduit aux constantes de collisions suivantes:

$$y = \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2 \frac{p_{Kr}}{p_{Xe^*}} + k_T p_{Xe^*} p_{Kr} + k_{Xe} p_{Xe^*}^2 + k_{Kr} p_{Kr}^2}$$

avec $k_T \approx 156,06 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{Xe} \approx 437,85 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{Kr} \approx 8,49 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
 $\alpha_1 \approx 7,79 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-2}$; $\alpha_2 \approx 1,46 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-2}$.

Pour respecter une démarche scientifique rigoureuse, il nous a semblé fondamental d'être en mesure de spécifier la précision de ces résultats et de vérifier ainsi que le choix des termes significatifs dans l'expression de y a été effectué correctement.

3.3-Analyse de la précision des résultats des études temporelles

L'intérêt porté aux constantes de réaction que nous avons déterminé impose l'évaluation la plus rigoureuse possible de leurs précisions. Il apparaît clairement que cette évaluation nécessite la connaissance des incertitudes expérimentales commises sur les pressions et les fréquences de disparition. L'originalité de la méthode que je propose à présent repose sur une analyse rigoureuse

et un traitement particulier de chaque type d'erreurs expérimentales susceptibles d'être rencontrées : je les discernerai sous les termes d'erreurs *systématiques* et *statistiques*. Les erreurs systématiques sont les plus gênantes car elles subissent un phénomène d'accumulation lorsque le nombre de manipulations augmente. Elles seront déterminées au moyen d'un calcul d'erreur classique. En revanche, les fluctuations statistiques se compensent en multipliant les expériences: une méthode de Monte-Carlo nous a semblé adapté à leur estimation.

Il est essentiel de bien distinguer au départ la nature de ces erreurs car l'introduction de fluctuations statistiques dans un calcul d'erreur classique conduira à une forte surévaluation de l'incertitude résultante.

3.3.1- Erreurs systématiques et erreurs statistiques.

Une erreur *systématique* peut être définie comme une erreur constante au cours d'une répétition de mesures; par exemple, la déviation du zéro de l'appareil de mesure, ou la dérive en température d'un capteur selon la saison, peuvent en être l'origine. Une fois précisée, cette incertitude sera identique pour chacune des mesures effectuée dans les mêmes conditions.

Par contre, une erreur *statistique* reflète la fluctuation aléatoire des données mesurées. Celle-ci peut être illustrée par la variation ΔT de la température d'un gaz à température ambiante au cours d'une expérience : ΔT peut être soit positive, soit négative, et sa valeur moyenne sur une journée est nulle. Globalement, les erreurs statistiques peuvent se compenser : si la température de la pièce s'est élevée de trois degrés au cours de la première expérience, et si au contraire elle a diminué de trois degrés au cours de la seconde, les effets ne seront pas cumulés. La valeur de l'incertitude statistique d'une grandeur expérimentale sera différente à chaque mesure de cette dernière, et ceci d'une manière totalement aléatoire.

Avant d'être en mesure de préciser le jeu de valeurs des constantes ($k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, \alpha_1, \alpha_2$) associé à celui de leurs incertitudes absolues ($\Delta k_1, \Delta k_2, \Delta k_3, \Delta k_4, \Delta k_5, \Delta k_6, \Delta \alpha_1, \Delta \alpha_2$), il faut nécessairement déterminer les origines expérimentales et la nature des erreurs introduites. La qualité du traitement qui suivra dépend fortement de la rigueur avec laquelle cette démarche sera accomplie.

3.3.1.a- Incertitudes systématiques sur les fréquences de disparition et les pressions.

Une lecture attentive des différents manuels d'instruction des éléments de l'appareillage expérimental suffit en général pour nous préciser les données recherchées. Dans notre cas, ce sont

essentiellement l'imprécision de l'analyseur multiéchelle résolu en temps et des manomètres qui sont à l'origine des erreurs systématiques commises, à la fois sur les constantes de temps et sur les pressions des gaz introduits.

❧ Comme nous l'avons vu au paragraphe §2.3.2, le principe de fonctionnement de l'analyseur est basé sur un registre à décalage commandé par un oscillateur à quartz, de fréquence 200 MHz. A ce niveau, deux causes d'erreur sont à envisager:

- une erreur sur la fréquence de l'oscillateur, trop faible pour pouvoir être mesurée ici. Nous prendrons donc la donnée du constructeur.
- une erreur provoquée par les largeurs d'intégrations qui diffèrent d'un canal à l'autre, probablement en raison de légères différences sur les niveaux de basculement à l'intérieur du registre. Cette dernière peut être considérée comme une erreur aléatoire et sera évaluée par la mesure de la linéarité différentielle.

Finalement, seule la variation de la fréquence des impulsions émises par le quartz de l'horloge interne de l'analyseur SR40 induit une erreur de type intrinsèque sur la détermination des constantes de temps. En nous référant au manuel d'utilisation fourni par le constructeur, il vient:

$$\frac{\Delta y_{\text{sys}}}{y} = \frac{\Delta \left(\frac{1}{\tau} \right)_{\text{exp}}^{\text{sys}}}{\left(\frac{1}{\tau} \right)_{\text{exp}}} = 2.10^{-5} \quad (\text{Eq. 3.3.a})$$

❧ Les erreurs systématiques sur les pressions possèdent deux origines distinctes : l'une représente directement une erreur de lecture sur les manomètres type Barocell Datamétries; l'autre par contre provient d'une dérive de leurs capteurs en fonction de la température moyenne de la salle d'expérimentation. Globalement, nous écrirons :

$$\Delta p_{\text{sys}} = \Delta p_{\text{lecture}} + \Delta p_{\text{Tpt}}$$

L'évaluation de $\Delta p_{\text{lecture}}$ dépend du calibre employé au moment de la lecture de la pression : il est en effet logique que l'utilisation du calibre le plus fort ($\times 1$) suscite une plus grande imprécision que celle engendrée par des calibres plus faibles. Ainsi,

$$\text{Calibre } \times 1 : \quad \Delta p_{\text{lecture}} = 5.10^{-4} \cdot p_{\text{lue}} + 10^{-4} \cdot \text{Cap}$$

$$\text{Autres calibres} : \quad \Delta p_{\text{lecture}} = 10^{-4} \cdot p_{\text{lue}} + 3.10^{-4} \cdot \text{Cap}$$

où Cap est la pression maximale pouvant être lue par le capteur utilisé (10 ou 1000 Torr).

Pour le second terme Δp_{Tpt} , deux contributions distinctes apparaissent : tout d'abord, la dérive en température du zéro du capteur; celle de la sensibilité de l'appareil ensuite. Le manuel d'instruction des manomètres Datamétrics nous fournit les valeurs suivantes:

$$\Delta p_{Tpt} = ZC. \Delta T_{anu}. Cap + SC. \Delta T_{anu}. p_{lue}$$

avec $ZC = \text{'Zéro Coefficient'} = \frac{5}{9} \cdot 20 \cdot 10^{-6} (^\circ C^{-1})$; $SC = \text{'Sensibilité Coefficient'} = \frac{5}{9} \cdot 75 \cdot 10^{-6} (^\circ C^{-1})$

$\Delta T_{anu} \approx 3 ^\circ C$: estimation de la variation annuelle de la température moyenne de la salle d'expérimentation (303 K en été; 297 K en hiver).

En résumé, l'incertitude systématique sur les pressions, engendrée par l'utilisation des manomètres Datamétrics, s'écrit:

$$\begin{array}{l} \text{Calibre } \times 1: \Delta p_{sys} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot p_{lue} + 10^{-4} \cdot Cap + ZC \cdot \Delta T_{anu} \cdot Cap + SC \cdot \Delta T_{anu} \cdot p_{lue} \\ \text{Autres: } \Delta p_{sys} = 10^{-4} \cdot p_{lue} + 3 \cdot 10^{-4} \cdot Cap + ZC \cdot \Delta T_{anu} \cdot Cap + SC \cdot \Delta T_{anu} \cdot p_{lue} \end{array} \quad (Eq.3.3.b)$$

Afin de fixer les idées, les valeurs effectivement prises par Δp_{sys} ont été consignées dans le tableau suivant. Pour ce faire, nous avons émis l'hypothèse que l'expérimentateur s'est systématiquement placé dans les meilleures conditions qu'il soit (meilleur capteur, meilleur calibre).

Tableau 3.1 : Incertitudes systématiques commises sur les pressions

P (Torr) Capteur	ΔP (Torr) 10	$\Delta P/P$	P (Torr)	ΔP (Torr) 3	$\Delta P/P$	P (Torr)	ΔP (Torr) 1	$\Delta P/P$	P (Torr)	ΔP (Torr) 0,3	$\Delta P/P$	P (Torr)	ΔP (Torr) 0,1	$\Delta P/P$
3,0	0,0032	0,11%	1,00	0,0042	0,42%	0,30	0,00337	1,12%	0,100	0,0031	3,12%	0,030	0,0030	10,12%
3,5	0,0035	0,10%	1,15	0,0044	0,38%	0,35	0,00343	0,98%	0,115	0,0031	2,73%	0,035	0,0030	8,69%
4,0	0,0038	0,10%	1,30	0,0046	0,35%	0,40	0,00348	0,87%	0,130	0,0032	2,43%	0,040	0,0030	7,62%
4,5	0,0041	0,09%	1,45	0,0047	0,33%	0,45	0,00354	0,79%	0,145	0,0032	2,19%	0,045	0,0031	6,79%
5,0	0,0045	0,09%	1,60	0,0049	0,31%	0,50	0,00360	0,72%	0,160	0,0032	1,99%	0,050	0,0031	6,12%
5,5	0,0048	0,09%	1,75	0,0051	0,29%	0,55	0,00365	0,66%	0,175	0,0032	1,83%	0,055	0,0031	5,57%
6,0	0,0051	0,08%	1,90	0,0052	0,28%	0,60	0,00371	0,62%	0,190	0,0032	1,70%	0,060	0,0031	5,12%
6,5	0,0054	0,08%	2,05	0,0054	0,26%	0,65	0,00376	0,58%	0,205	0,0032	1,58%	0,065	0,0031	4,73%
7,0	0,0057	0,08%	2,20	0,0056	0,25%	0,70	0,00382	0,55%	0,220	0,0033	1,48%	0,070	0,0031	4,40%
7,5	0,0060	0,08%	2,35	0,0057	0,24%	0,75	0,00388	0,52%	0,235	0,0033	1,39%	0,075	0,0031	4,12%
8,0	0,0063	0,08%	2,50	0,0059	0,24%	0,80	0,00393	0,49%	0,250	0,0033	1,32%	0,080	0,0031	3,87%
8,5	0,0066	0,08%	2,65	0,0061	0,23%	0,85	0,00399	0,47%	0,265	0,0033	1,25%	0,085	0,0031	3,65%
9,0	0,0070	0,08%	2,80	0,0063	0,22%	0,90	0,00405	0,45%	0,280	0,0033	1,19%	0,090	0,0031	3,45%
9,5	0,0073	0,08%	2,95	0,0064	0,22%	0,95	0,00410	0,43%	0,295	0,0033	1,13%	0,095	0,0031	3,27%
10,0	0,0076	0,08%	3,00	0,0065	0,22%	1,00	0,00416	0,42%	0,300	0,0033	1,12%	0,100	0,0031	3,12%

P (Torr) Capteur	ΔP (Torr) 1000	$\Delta P/P$	P (Torr)	ΔP (Torr) 300	$\Delta P/P$	P (Torr)	ΔP (Torr) 100	$\Delta P/P$	P (Torr)	ΔP (Torr) 30	$\Delta P/P$
300	0,3208	0,11%	100	0,4225	0,42%	30,00	0,3371	1,12%	10,00	0,3123	3,12%
350	0,3521	0,10%	115	0,4394	0,38%	35,00	0,3427	0,98%	11,50	0,3139	2,73%
400	0,3833	0,10%	130	0,4563	0,35%	40,00	0,3483	0,87%	13,00	0,3156	2,43%
450	0,4146	0,09%	145	0,4731	0,33%	45,00	0,3540	0,79%	14,50	0,3173	2,19%
500	0,4458	0,09%	160	0,4900	0,31%	50,00	0,3596	0,72%	16,00	0,3190	1,99%
550	0,4771	0,09%	175	0,5069	0,29%	55,00	0,3652	0,66%	17,50	0,3207	1,83%
600	0,5083	0,08%	190	0,5238	0,28%	60,00	0,3708	0,62%	19,00	0,3224	1,70%
650	0,5396	0,08%	205	0,5406	0,26%	65,00	0,3765	0,58%	20,50	0,3241	1,58%
700	0,5708	0,08%	220	0,5575	0,25%	70,00	0,3821	0,55%	22,00	0,3258	1,48%
750	0,6021	0,08%	235	0,5744	0,24%	75,00	0,3877	0,52%	23,50	0,3274	1,39%
800	0,6333	0,08%	250	0,5913	0,24%	80,00	0,3933	0,49%	25,00	0,3291	1,32%
850	0,6646	0,08%	265	0,6081	0,23%	85,00	0,3990	0,47%	26,50	0,3308	1,25%
900	0,6958	0,08%	280	0,6250	0,22%	90,00	0,4046	0,45%	28,00	0,3325	1,19%
950	0,7271	0,08%	295	0,6419	0,22%	95,00	0,4102	0,43%	29,50	0,3342	1,13%
1000	0,7583	0,08%	300	0,6475	0,22%	100,00	0,4158	0,42%	30,00	0,3348	1,12%

Malgré la précision affichée de 1% des capteurs employés, il est intéressant de constater qu'une pression comprise entre 10 et 30 Torr, évaluée au moyen du capteur 1000 Torr, est affectée d'une imprécision supérieure à 1%. Ceci justifie en soi l'utilité d'une pareille démarche.

3.3.1.b- Effet de la température, du nombre d'impulsions par canal et de la résolution temporelle sur les incertitudes statistiques

α . Erreurs aléatoires sur les pressions

Celles-ci possèdent deux origines physiques distinctes : la variation de pression du gaz et la dérive des capteurs en fonction de la température :

$$\Delta p_{\text{stat}} = \Delta p_{\text{gaz}} + \Delta p_{\text{capt}}$$

L'évolution de la température au cours d'une expérience peut engendrer une erreur statistique sur la pression du gaz. Dans le cas hypothétique où cette dernière s'étendrait sur une journée entière, il ne serait pas nécessaire de prendre en considération cette source d'erreur : en effet, la valeur moyenne de l'écart entre la température de la pièce et sa température moyenne est nulle sur une échelle de temps de vingt-quatre heures. Nos manipulations durant en moyenne une heure, les variations de la température de la pièce ont été estimées à ± 0.5 K. D'après la loi des gaz parfaits, l'incertitude statistique sur la pression du gaz s'écrit alors :

$$\Delta p_{\text{gaz}} = \frac{\Delta T_{\text{jour}}}{T} \cdot p_{\text{lue}} = \frac{0.5}{300} \cdot p_{\text{lue}}$$

De la même manière, les fluctuations aléatoires de la température de la salle au cours d'une expérimentation engendrent une dérive supplémentaire des capteurs. En reprenant la partie de l'équation (3.3.b) relative à la dérive en température des manomètres, nous obtenons

$$\Delta p_{\text{capt}} = ZC \cdot \Delta T_{\text{jour}} \cdot \text{Cap} + SC \cdot \Delta T_{\text{jour}} \cdot p_{\text{lue}}$$

la variation systématique de la température moyenne de la pièce ΔT_{anu} ayant bien évidemment été remplacée par la fluctuation aléatoire $\Delta T_{\text{jour}} = \pm 0.5$ K.

Finalement,

$$\Delta p_{\text{stat}} = \frac{\Delta T_{\text{jour}}}{T} \cdot p_{\text{lue}} + ZC \cdot \Delta T_{\text{jour}} \cdot \text{Cap} + SC \cdot \Delta T_{\text{jour}} \cdot p_{\text{lue}} \quad (\text{Eq. 3.3.c})$$

β . Fluctuations liées au nombre d'impulsions

Les fluctuations statistiques sur les constantes de temps proviennent en partie de l'incertitude liée à l'exploitation des histogrammes caractéristiques de la lumière émise. Cette incertitude, notée $(\Delta y)_{\text{exploitation}}$, est engendrée par la variation aléatoire du nombre de photons détectés dans chacun des canaux de l'analyseur. Depuis le travail de Marchal (cf. [Mar-1]), il apparaît en outre que cette variation obéit comme prévu à une loi statistique de Poisson²¹; ainsi, si nous enregistrons par exemple trente histogrammes dans des conditions expérimentales

²¹ le nombre de photons de luminescence détectés par l'analyseur est en effet très faible

rigoureusement identiques, trente valeurs de constantes de temps différentes résulteraient de l'exploitation. A défaut de pouvoir matériellement mener à bien cette expérience, nous pouvons accéder aux valeurs de ces constantes de temps, soit grâce à un programme de simulation par une méthode de Monte-Carlo, soit par une évaluation théorique. Nous avons opté pour la méthode de simulation de Monte-Carlo, visiblement plus simple à mettre en oeuvre. Le principe est simple : considérons la manipulation « type » qui a été réellement effectuée expérimentalement.

L'histogramme obtenu a été exploité, conformément à la méthode décrite au paragraphe 2.3.2; une fréquence de disparition $1/\tau_1$ ainsi qu'une valeur de l'amplitude a_1 de l'exponentielle²² en ont été déduites (NB : nous écrirons $N(t) = a_1 \exp^{-t/\tau_1} + a_2 \exp^{-t/\tau_2}$, N désignant le nombre de photons de luminescence détectés au temps t).

A partir de ces données, nous sommes en mesure de reconstruire trente histogrammes différents, en tout point semblables à ceux que nous aurions obtenus expérimentalement, en faisant varier le nombre de photons par canal. Pour ce faire, l'échantillonnage direct de la fonction $N(t)$ procure des nombres, évalués à partir de nombres au hasard, possédant la densité $N(t)$. Ces derniers représentent le nombre de photons détectés au temps t , et sont employés pour la reconstruction des histogrammes. Leur exploitation permet ensuite de déterminer l'écart-type sur les trente valeurs de $1/\tau_1$ résultantes et conduit ainsi à une estimation directe de $(\Delta y)_{\text{exploitation}}$ (cf. Tableau 3.2).

Tableau 3.2 : Fluctuations statistiques sur les valeurs de $1/\tau_1$.

pXe (Torr)	C°	Nombre de photons	a1	1/τ1 (ns-1)	Δ(1/τ1)/ (1/τ1)
0,2	0	8848	8,75	2,76E-04	1,8%
0,2	0,5	7562	8,1	2,89E-04	2,6%
0,2	0,8	7432	9,77	3,37E-04	2,2%
0,2	0,9	9516	15,24	4,18E-04	2,4%
1	0,5	16346	22,23	3,11E-04	2,4%
1	0,95	17261	56,88	7,26E-04	1,7%
1	0,9	14906	36,52	5,34E-04	1,9%
2,5	0,95	13600	43,58	6,81E-04	2,5%
2,5	0,99	33000	256	1,77E-03	2,9%
2,5	0,98	14235	25	9,60E-04	2,9%
4	0,9	16000	37,32	4,93E-04	1,75%
4	0,99	16000	167	2,86E-03	2,9%
4	0,98	12248	67,8	1,30E-03	2,5%
6	0,98	39576	289,5	1,90E-03	1,25%
6	0,994	19493	367,5	1,09E-02	2,25%
6	0,9	11234	28	5,58E-04	3,2%
20	0	14235	25	3,82E-04	3,15%
20	0,73	17363	56,61	8,10E-04	4,5%
20	0,936	31899	243	2,00E-01	3,15%

Aucun résultat général ne semble pouvoir être déduit de ce tableau en dehors du fait que l'incertitude sur la fréquence la plus lente de disparition est comprise entre 1,5% et 4,5%, les plus grandes incertitudes relevées correspondant aux pressions de xénon les plus importantes (20 Torr). En ce qui concerne la seconde constante de temps, à laquelle nous ne intéressons pas dans le cadre de ce mémoire, nous pouvons souligner le fait que celle-ci demeure

²² Toujours dans l'hypothèse où nous nous intéressons plus particulièrement à l'exploitation en une seule exponentielle; deux couples (a_1, y_1) et (a_2, y_2) dans le cas échéant.

systématiquement moins bien déterminée que la première. A défaut d'être en mesure de proposer une méthode générale d'évaluation des erreurs statistiques sur les constantes de temps, une simulation systématique de chaque expérimentation s'avère nécessaire.

γ. Fluctuations statistiques sur la résolution temporelle du dispositif : tracé de la linéarité différentielle du multiéchelle

En toute rigueur, nous devons relever une autre source d'incertitude sur les fréquences de disparition: il s'agit de la variation éventuelle de l'intervalle d'intégration de chaque canal de l'analyseur multiéchelle. L'intervalle Δt de chaque canal doit être identique et égal à la résolution R , ce qui signifiera que toutes les impulsions ont été enregistrées et qu'aucune n'a été comptabilisée dans deux canaux successifs. Nous la noterons $(\Delta y)_{\text{int}}$, en opposition à $(\Delta y)_{\text{exploitation}}$ dont nous avons exposé l'origine au paragraphe précédent.

L'analyseur multiéchelle comptabilise dans le canal de rang i les impulsions du photomultiplicateur détectées entre t_i et $t_i + \Delta t$. Après intégration, le rang i est fonction des paramètres t_i et Δt . Soit

$$i = \varphi(t_i, \Delta t)$$

L'appareil est conçu de telle sorte que la fonction φ soit linéaire en t_i . Il se trouve que l'intervalle d'intégration Δt peut varier légèrement d'un canal à l'autre en raison des différences de seuils de basculement dans les circuits logiques ECL (registres à décalage) constituant le dispositif.

Quatre étapes sont nécessaires avant d'accéder à $(\Delta y)_{\text{int}}$:

1^{ère} étape : Détermination de l'intervalle d'intégration de chaque canal : enregistrement de la linéarité différentielle.

Pour ce faire, une expérimentation particulière a été nécessaire. Déclenché par un générateur d'impulsions de fréquence 2 kHz, l'analyseur enregistre les signaux provenant du photomultiplicateur soumis à l'éclairage ambiant²³. La durée totale de l'expérimentation doit être suffisante pour que les résultats trouvés se démarquent des fluctuations statistiques sur le nombre d'impulsions (statistique de Poisson) : globalement, plus de deux jours d'enregistrement sont nécessaires pour obtenir 20000 photons par canal. Le nombre moyen d'impulsions par canal s'écrit :

$$\bar{n} = N_1 N_2 \Delta t T$$

où N_1 est le nombre d'impulsions de déclenchement par seconde;

²³ Bien évidemment, le photomultiplicateur est protégé avec précaution, sans quoi l'éclairage ambiant causerait des dommages irréparables

N_2 est le nombre de photons par seconde;

T est la durée totale de l'expérimentation.

Le type de résultat obtenu est représenté sur la figure 3.5.

2^{ème} étape : Exploitation numérique de l'histogramme obtenu

L'histogramme ne fait pas apparaître de variation continue de la largeur d'intégration en fonction du canal (cf. Figure 3.5). En revanche, nous observons des fluctuations statistiques, que nous avons évalué, après exploitation, à :

$$\frac{\sigma_{\bar{n}}}{\text{nombre de photons / canal}} \cong 4\%$$

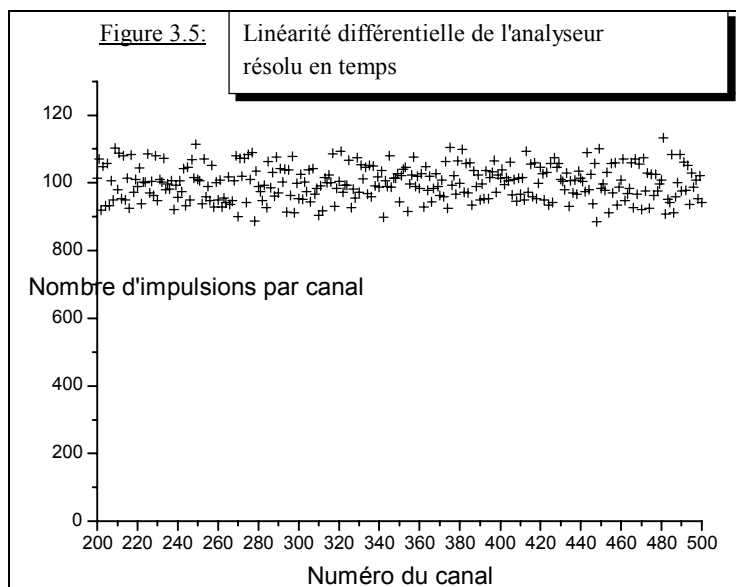
où $\sigma_{\bar{n}}$ est l'écart-type sur le nombre moyen de photons par canal.

Nous avons vérifié par ailleurs que le Δt moyen obtenu était très proche $R = 5\text{ ns}$, soit $\Delta t = 5,03\text{ ns}$.

Nous pouvons donc en conclure que les intervalles de chaque canaux sont contigus, sans chevauchement.

3^{ème} étape : Détermination de $\sigma_{\Delta t}$, écart-type sur la largeur d'intégration d'un canal.

L'écart-type observé provient à la fois des fluctuations statistiques sur le nombre d'impulsions et des fluctuations sur la largeur d'intégration, imputables notamment à la dispersion des seuils de



basculement dans les circuits logiques

Pour évaluer $\sigma_{\Delta t}$ une simulation par une méthode de Monte-Carlo a été nécessaire. Tout d'abord, nous avons fait fluctuer aléatoirement la largeur d'intégration d'un canal selon une densité de probabilité gaussienne, de valeur moyenne 5 ns et de divers écart-types (40 ps, 80 ps, 100 ps...).

Ensuite, les photons, dont le nombre total correspond aux conditions

expérimentales, ont été distribués de façon équiprobable sur un ensemble de 1024 canaux. Une simple comptabilisation de la répartition du nombre de photons par canal, permet de déterminer la valeur simulée de $\sigma_{\bar{n}}$. Inversement, la valeur expérimentale avancée précédemment, permet de déduire : $\sigma_{\Delta t} \approx 200\text{ ps}$. Nos résultats peuvent être jugés concluant dans la mesure où le rapport de

$\sigma_{\Delta t}$ à la largeur d'intégration moyenne est égale à celui de $\sigma_{\bar{n}}$ au nombre de photons par canal. De plus, dans le cas limite où $\sigma_{\Delta t}$ s'annule, nous retrouvons les résultats de la statistique de Poisson, c'est-à-dire, $\frac{\sigma_{\bar{n}}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}$.

❧ 4^{ème} étape : Conséquence sur l'évaluation des fréquences de disparition.

L'objectif est de déterminer $(\Delta y)_{\text{int}}$. Les fluctuations sur la largeur d'intégration d'un canal étant à présent fixées, nous allons, par une méthode similaire à celle décrite dans le paragraphe §3.3.1.b, reconstruire numériquement trente histogrammes et les exploiter. La seule différence provient de la largeur d'intégration d'un canal qui, au lieu d'être constante, fluctue selon la loi de probabilité gaussienne, définie précédemment. L'influence de cette variation sur l'écart-type des fréquences de disparition, que nous avons pu en déduire, s'avère négligeable. En effet :

$$\frac{(\Delta y)_{\text{int}}}{y} \cong 0.04 \%$$

Par comparaison aux résultats du tableau 3.2, il est clair que $(\Delta y)_{\text{int}}$ est négligeable devant $(\Delta y)_{\text{exploitation}}$. Compte tenu du faible nombre de photons enregistrés par manipulation, la seule cause de fluctuation sur les constantes de temps est attribuable, dans notre expérience, aux fluctuations poissonniennes du nombre d'impulsions. Pour une constante de temps type, nous retiendrons donc une ordre de grandeur de :

$$\boxed{\frac{\Delta y_{\text{stat}}^{\text{global}}}{y} = \frac{\Delta y_{\text{exploitation}}}{y} \cong 2,5 \%}$$

Développons à présent les méthodes de traitement des erreurs systématiques et statistiques, afin de quantifier leur influence sur la détermination des constantes de réaction.

3.3.2- Incidence des incertitudes systématiques sur les constantes de réaction.

Les erreurs systématiques seront traitées au moyen d'un calcul d'incertitude classique. Généralement, ce dernier peut conduire à une grave surestimation des incertitudes, dans le cas où un grand nombre de termes est pris en compte. Par conséquent, il sera vivement conseillé de l'employer avec précaution : l'utilisation des résultats de ce calcul d'incertitude pour des sources d'erreurs qui seraient à la fois statistiques et systématiques, conduirait inévitablement à des précisions largement surévaluées. Nous préconisons donc avant tout d'abuser de précaution et de rigueur dans la détermination de l'origine des erreurs systématiques.

3.3.2.a- Différentiation du système

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les constantes de collisions sont déterminées à partir de la résolution d'un système de huit équations, à huit inconnues (au maximum), du type (cf. Eq. 3.2.b) :

$$[A].[X] = [B]$$

La méthode générale d'évaluation des variations infinitésimales des inconnues en fonction de celles des données est développée dans [Du-1], ou encore [Mi-1]. Le principe est simple : les matrices $[A]$ et $[B]$ dépendant des grandeurs expérimentales y_i , p_i^* et p_i^o , les imprécisions inévitables sur ces dernières vont automatiquement entraîner des imprécisions sur la solution $[X]$ du système. En différenciant l'équation précédente par rapport aux données, il vient :

$$[dX] = [A]^{-1} \cdot ([dB] - [dA].[X])$$

où $[A]^{-1}$ est la matrice inverse de $[A]$ (évaluée numériquement).

Après différenciation des matrices $[A]$ et $[B]$, données par l'équation 3.2.b, nous avons:

$$[dX] = (dk_1, dk_2, \dots, d\alpha_1, d\alpha_2)^t = \sum_i [A]^{-1} * [\gamma] * \begin{bmatrix} \frac{dy_i}{y_i} \\ \frac{dp_i^*}{p_i^*} \\ \frac{dp_i^o}{p_i^o} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq.3.3.d})$$

avec $[\gamma]$, matrice $8*3$ donnée par:

$$[\gamma] = \begin{bmatrix} y_i & -p_i^* R_i^* + f_i & -p_i^o R_i^o + f_i \\ y_i p_i^* & -p_i^* (Q_i + p_i^* R_i^* + g_i - y_i - f_i) & -p_i^* (p_i^o R_i^o + f_i) \\ y_i p_i^o & -p_i^o (p_i^* R_i^* - f_i) & -p_i^o (Q_i + p_i^o R_i^o + g_i - y_i + f_i) \\ y_i p_i^* p_i^o & -p_i^* p_i^o (Q_i + p_i^* R_i^* + g_i - y_i - f_i) & -p_i^* p_i^o (Q_i + p_i^o R_i^o + g_i - y_i + f_i) \\ y_i p_i^{*2} & -p_i^{*2} (2Q_i + p_i^* R_i^* + 2g_i - 2y_i - f_i) & -p_i^{*2} (p_i^o R_i^o + f_i) \\ y_i p_i^{o2} & -p_i^{o2} (p_i^* R_i^* - f_i) & -p_i^{o2} (2Q_i + p_i^o R_i^o + 2g_i - 2y_i + f_i) \\ \frac{y_i}{2g_i} & -\frac{1}{2g_i} \left[\frac{f_i}{g_i} (Q_i - y_i) + p_i^* R_i^* \right] & \frac{1}{2g_i} \left[\frac{f_i}{g_i} (Q_i - y_i) - p_i^o R_i^o \right] \\ \frac{y_i}{2g_i} \frac{p_i^o}{p_i^*} & -\frac{1}{2g_i} \frac{p_i^o}{p_i^*} \left[\left(\frac{f_i}{g_i} - 1 \right) (Q_i - y_i) + p_i^* R_i^* - g_i \right] & \frac{1}{2g_i} \frac{p_i^o}{p_i^*} \left[\left(\frac{f_i}{g_i} - 1 \right) (Q_i - y_i) - p_i^o R_i^o - g_i \right] \end{bmatrix}$$

et $Q_i = k_1 + k_2 p_i^* + k_3 p_i^o + k_4 p_i^* p_i^o + k_5 p_i^{*2} + k_6 p_i^{o2}$; $f_i = \frac{\alpha_2}{2g_i} \frac{p_i^o}{p_i^*}$; i = numéro de la manipulation

$$R_i^* = k_2 + k_4 p_i^o + 2k_5 p_i^* = \frac{dQ_i}{dp_i^*} ; R_i^o = k_3 + k_4 p_i^* + 2k_6 p_i^o = \frac{dQ_i}{dp_i^o}$$

$g_i = g_{oi}$, dans l'hypothèse où le calcul a convergé au moment du calcul d'incertitude (le détail de ce calcul est donné en annexes)

Bien que fastidieuse, la différentiation du système ne constitue qu'une étape de ce calcul d'erreur. L'équation (3.3.d), sous sa forme différentielle, ne nous fournit bien évidemment pas encore l'incertitude recherchée : une majoration de l'erreur est préalablement nécessaire et peut, si elle n'est pas effectuée d'une manière rigoureuse, conduire à de très mauvais résultats .

3.3.2.b- Majoration des erreurs

Je tenais à insister sur le fait qu'il est nécessaire d'effectuer cette transition avec d'autant plus de précautions que les conséquences d'une mauvaise majoration sont susceptibles d'être désastreuses²⁴. Les quantités y_i , p_i^* et p_i^o étant positives, l'équation (3.3.d) devient finalement

$$[\Delta X] = (\Delta k_1, \Delta k_2, \dots, \Delta \alpha_1, \Delta \alpha_2)^t = \sum_i |[A]^{-1} * [\gamma]| * \begin{bmatrix} \frac{\Delta y_i}{y_i} \\ \frac{\Delta p_i^*}{p_i^*} \\ \frac{\Delta p_i^o}{p_i^o} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 3.3.e})$$

Afin de s'assurer de la validité de cette majoration, nous avons vérifié que les incertitudes obtenues correspondaient bien à la plus grande des erreurs possibles, pour un ensemble de combinaisons d'erreurs sur les point expérimentaux donné. Le résultat trouvé s'avère strictement équivalent à $[\Delta X]$ calculé par (Eq. 3.3.e). La majoration a donc été effectuée correctement.

Revenons à l'équation (3.3.e). La sommation sur les point expérimentaux s'effectuant à l'extérieur de la valeur absolue, il est important de souligner que chaque point expérimental supplémentaire contribue à une augmentation régulière de l'incertitude sur les paramètres à étudier.

²⁴ Je citerai par exemple [Ro-1]: la différentiation du système défini par l'équation 3.2.b est correcte, mais la majoration n'a pas été effectuée en fin de calcul. Les valeurs des incertitudes avancées tout au long de l'ouvrage ne sont donc pas convenables.

Ceci peut paraître contradictoire dans la mesure où la multiplication de nombre d'expériences est usuellement associée à l'augmentation de la précision des résultats fournis par la méthode des moindres carrés. C'est pour cette raison qu'il est fondamental de n'utiliser les résultats de ce calcul que pour le traitement des erreurs systématiques. Dans ce cas précis, il est concevable qu'une répétition du nombre de manipulations entraîne une augmentation systématique des incertitudes, étant donné qu'aucune des erreurs commises au cours d'une expérience ne peut se compenser avec la suivante. Un traitement différent devra par contre être envisagé pour les imprécisions à caractère aléatoire.

3.3.3- Simulation des fluctuations statistiques par la méthode de Monte-Carlo

Afin d'estimer les incertitudes des résultats provoquées par la fluctuation aléatoire des données mesurées, nous proposons de simuler le phénomène par une méthode de Monte-Carlo. L'hypothèse simplificatrice que nous avons formulé est la suivante : nous supposons systématiquement que la valeur mesurée (que ce soit pour la pression ou la fréquence de disparition) représente raisonnablement la valeur moyenne autour de laquelle peuvent fluctuer les autres mesures (cf. [Pr-1]). De plus, les fluctuations statistiques de $p_{\text{véritable}}$ autour de $p_{\text{moyen}} = p_{\text{plue}}$ seront supposées obéir à une loi de Gauss, d'écart-type²⁵ $\sigma = \frac{\Delta p_{\text{stat}}}{2.5}$. Plutôt que de travailler avec des écart-types, comme il est d'usage dans le domaine de la statistique, nous préférons raisonner sur une *incertitude statistique*, définie de façon arbitraire comme étant égale à 2,5 fois l'écart-type et représentant la valeur absolue de l'écart possible à la valeur moyenne. Celle-ci présente en effet l'avantage de fixer un intervalle maximal de fluctuation des valeurs statistiques étudiées; elle sera donc ainsi plus facilement comparable aux résultats des incertitudes systématiques obtenus.

L'échantillonnage de cette loi de Gauss a été réalisé par la méthode de rejet de Von Neumann : en notant R_1 et R_2 deux nombres au hasard, la grandeur

$$X = p_{\text{moyen}} - \Delta p_{\text{stat}} + 2 \cdot \Delta p_{\text{stat}} \cdot R_1$$

sera jugée comme représentative de p_{vrai} si

$$R_2 < \exp\left[-\frac{2.5^2}{2}(2 \cdot R_1 - 1)^2\right].$$

Un fichier prenant en compte les fluctuations statistiques des données ($y_{i,\text{vrai}}$, $p_{i,\text{vrai}}^*$, $p_{i,\text{vrai}}^0$) a été substitué au fichier de données initial contenant l'ensemble des triplets expérimentaux (y_i , p_i^* , p_i^0).

²⁵ Si en réalité, nous avons 100% de chances que $p_{\text{véritable}}$ soit comprise dans l'intervalle $p_{\text{moyen}} \pm \Delta p_{\text{stat}}$, la probabilité pour que celle-ci se trouve dans $p_{\text{moyen}} \pm 2.5\sigma$ n'est que de 99%. Nous n'avons pas jugé cette estimation contraignante.

En répétant cette opération trente fois, nous obtenons autant de fichiers de données différents, qui seront exploités ensuite par la méthode des moindres carrés, conformément à la méthode explicitée au paragraphe 3.2.2. Il en découlera donc trente jeux de valeurs pour les coefficients ($k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, \alpha_1, \alpha_2$), dont l'écart-type sera directement proportionnel aux incertitudes statistiques recherchées ($\Delta k_1^{\text{stat}}, \dots, \Delta k_6^{\text{stat}}, \Delta \alpha_1^{\text{stat}}, \Delta \alpha_2^{\text{stat}}$).

3.3.4- Poids statistiques.

En plus d'être nécessaire à l'évaluation des incertitudes statistiques sur les constantes de réaction (cf. §3.3.2), les fluctuations statistiques sur les constantes de temps, dont nous avons précisé la méthode d'évaluation au paragraphe §3.3.1.b, ont été utilisées comme '*poids statistiques*'. Sous ce terme, nous désignons des éléments de pondération ε_i reflétant l'importance qui doit être accordée à chaque point expérimental en fonction de l'imprécision dont il est entaché. Ainsi, pour chaque expérimentation i , nous définissons le poids statistique:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{\sigma_{\text{stat}}^2(y)} = \left(\frac{2.5}{\Delta y_i^{\text{stat}}} \right)^2 \quad (\text{Eq.3.3.f})$$

La prise en compte des poids statistiques a engendré de nombreuses modifications dans le programme d'exploitation. Notamment, les matrices [A] et [B] font intervenir ces termes pondérateurs et se réécrivent par conséquent de la manière suivante:

$$A_{1,1} = \sum_i \varepsilon_i ; A_{1,2} = \sum_i \varepsilon_i p_i^* ; A_{1,3} = \sum_i \varepsilon_i p_i^0 \dots \text{etc.}$$

$$B_1 = \sum_i \varepsilon_i y_i - \sum_i \varepsilon_i \frac{g_{oi}}{2} ; \dots \text{etc.}$$

Tout le calcul d'incertitudes et la différentiation de ce système doivent être repris et modifiés. Globalement, le poids statistique intervient toutes les fois qu'une sommation sur l'ensemble des points expérimentaux est effectuée. Les résultats de l'exploitation avancés au paragraphe §3.2.2.c s'en trouvent bien évidemment améliorés. La structure propre du programme fortran demeure néanmoins modulaire puisqu'une simple égalisation de l'ensemble des ε_i à la valeur unité suffit pour ne pas que ces derniers influencent les résultats. Nous présentons dans le paragraphe suivant les résultats finalement obtenus.

3.4- Synthèse des résultats et intérêt de la démarche

3.4.1- Amélioration des résultats intermédiaires

Après exploitation de la totalité des résultats expérimentaux par un programme en langage fortran capable de résoudre le système donné par l'équation 3.2.b et d'évaluer les incertitudes systématiques et statistiques de la solution proposée, il apparaît que la fréquence de disparition de l'état 3P_1 du xénon dans un mélange Xe-Kr obéit à la relation :

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2 \frac{p_{Kr}}{p_{Xe}}} + k_T p_{Xe} p_{Kr} + k_{Xe} p_{Xe}^2 + k_{Kr} p_{Kr}^2 \quad (\text{Eq. 3.3.f})$$

avec $k_T \approx 176,48 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{Xe} \approx 304,56 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_{Kr} \approx 8,08 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\alpha_1 \approx 7,19 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-2}; \alpha_2 \approx 1,52 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-2}.$$

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que la prise en compte des poids statistiques n'a pas été sans conséquence : si nous nous référons à la littérature, les ordres de grandeur des constantes de collisions sont les suivants²⁶ : $k_{Xe} \approx 150 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; et $k_{Kr} \approx 7-8 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Les valeurs de α_1 et α_2 s'avèrent, quant à elles, typiquement du même ordre de grandeur que celles déterminées à partir des graphiques expérimentaux, au paragraphe §3.2.1.

Une rapide comparaison avec les résultats avancés au paragraphe §3.2.2.d nous permet d'affirmer que l'introduction des poids statistiques a rapproché nos résultats des valeurs 'théoriques'.

Les incertitudes systématiques et statistiques obtenues sur ces résultats sont respectivement:

$$\Delta k_T^{\text{sys}} / k_T = 4,48 \%; \Delta k_T^{\text{stat}} / k_T = 4,36 \%$$

$$\Delta k_{Xe}^{\text{sys}} / k_{Xe} = 5,53 \%; \Delta k_{Xe}^{\text{stat}} / k_{Xe} = 9,76 \%$$

$$\Delta k_{Kr}^{\text{sys}} / k_{Kr} = 1,38 \%; \Delta k_{Kr}^{\text{stat}} / k_{Kr} = 1,89 \%$$

$$\Delta \alpha_1^{\text{sys}} / \alpha_1 = 0,63 \%; \Delta \alpha_1^{\text{stat}} / \alpha_1 = 1,53 \%$$

$$\Delta \alpha_2^{\text{sys}} / \alpha_2 = 2,02 \%; \Delta \alpha_2^{\text{stat}} / \alpha_2 = 1,62 \%$$

Les incertitudes obtenues sur k_{Xe} semblent mettre en doute la validité de certains points expérimentaux. Plus précisément, si nous considérons le domaine de prédominance du terme en p_{Xe}^2 , seules quelques expérimentations effectuées à haute pression seraient en cause. Même s'il est admis que les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés sont défavorables²⁷ à une détermination précise de cette constante de collision, nous avons cherché à en améliorer la valeur, en rentabilisant au maximum notre traitement numérique des erreurs.

Ceci s'est avéré très intéressant, dans la mesure où nous avons pu prévoir les conditions expérimentales permettant de déterminer au mieux k_{Xe} et d'en minimiser les incertitudes. En

²⁶ Voir par exemple [Sa-1], [Rou-1]

l'occurrence, la multiplication des points expérimentaux à haute pression n'est pas apparue nécessaire à l'augmentation de la précision des résultats. En terme d'incertitude globale, cette répartition est rigoureusement équivalente à une répartition régulière des points expérimentaux sur la totalité du domaine de pression étudié : concrètement, choisir quatre points entre 50 et 60 torr est similaire à les répartir tels que $p_{Xe}=10,30,40,60$ torr. La compensation se produit comme suit : les points à pressions élevées ont tendance à augmenter l'incertitude systématique et à diminuer en parallèle la statistique. Le phénomène inverse se produit pour la répartition régulière, dans des proportions identiques. Nous avons donc finalement décidé de compléter nos résultats expérimentaux par de nouvelles mesures dans le xénon pur. L'intérêt de notre méthode d'évaluation des erreurs est donc double : d'une part, nous sommes bien évidemment en mesure de quantifier rigoureusement la précision de nos résultats²⁸; d'autre part, elle nous permet de prévoir, avant manipulation, quelles sont les conditions expérimentales minimisant leurs incertitudes.

3.4.2- Discussion des résultats, coefficient d'élargissement dû au krypton et schéma cinétique

Sept expérimentations supplémentaires ont été réalisées, portant en définitive le nombre total de points expérimentaux à soixante. Elles ont toutes été réalisées dans le xénon pur ($p^0 = 0$), pour des pressions s'échelonnant entre 10 et 70 Torr (cf. Figure 3.6). Ce choix a été influencé par l'imprécision obtenue sur la constante de collision k_{Xe} : l'amélioration du résultat nécessitait en effet de se placer dans des conditions expérimentales telles que le terme $k_{Xe} p_{Xe}^2$ ne soit pas négligeable devant les autres membres de l'expression de la fréquence de disparition.

Finalement, l'exploitation numérique de l'ensemble de ces points expérimentaux révèle que les triplets (τ^{-1} , p_{Xe}^* , p_{Kr}) obéissent, dans leur ensemble à l'équation (3.3.f), le choix des constantes de collisions retenues ayant été guidé en majeure partie par l'ampleur des imprécisions sur certaines constantes (pour les termes linéaires notamment), ainsi que par des considérations physiques (prédominance des termes en fonction du domaine de pression étudié).

²⁷ En effet, à haute pression le terme en p_{Kr}^2 est dominant sur celui en p_{Xe}^2 , du simple fait des valeurs des pressions mises en jeu dans notre étude (cf. §3.2); à basse pression, il est tout simplement négligeable devant le terme non-linéaire

²⁸ avec les conséquences qui en découlent sur l'expression de la fréquence de disparition (cf. §3.4.2)

Pour fixer les idées, nous avons illustré cette démarche sur la Figure 3.6. Deux courbes s'y superposent, correspondant à deux formulations différentes de la fréquence de disparition de l'état 3P_1 du xénon en fonction de la pression de gaz pur : la première tient compte de la globalité des

termes possibles (termes constant, linéaire et carré); la seconde résulte de l'exploitation des mêmes points, en s'affranchissant du terme linéaire, dont l'imprécision dans le premier cas, s'élevait à plus de 150%. Une telle valeur s'explique par le fait que le terme en p_{Xe^*} ne peut être correctement

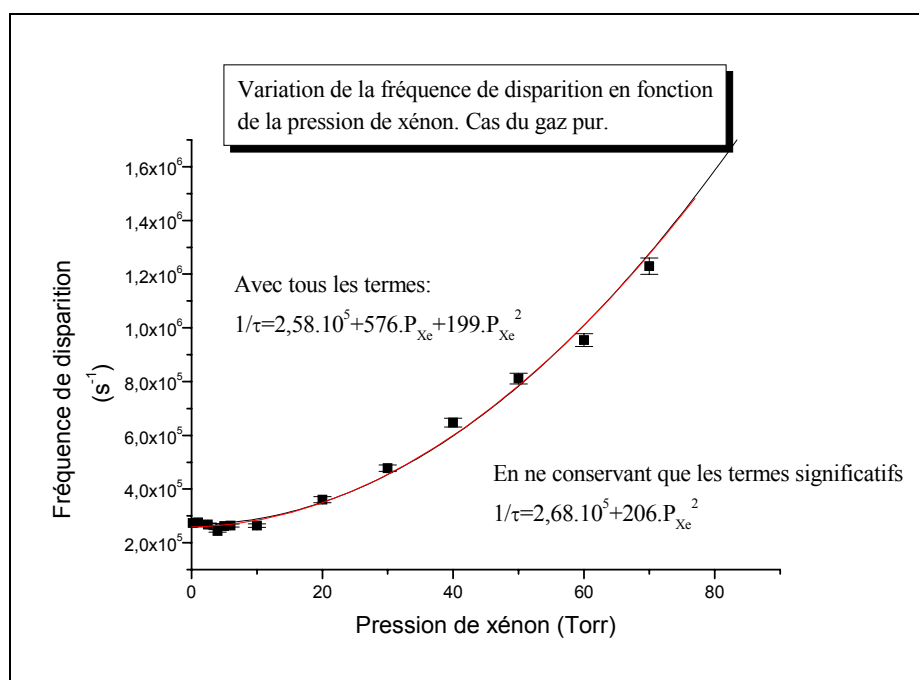


Figure 3.6 : Fréquence de disparition de l'état 3P_1 du xénon pour $C^0=0$. Recherche des termes significatifs

terme constant à basse pression, et devant le terme carré à plus haute pression. Nous en avons donc conclu que, dans nos conditions expérimentales, le terme linéaire n'est pas nécessaire à la description de la loi d'évolution de la fréquence de disparition de l'état 3P_1 du xénon en fonction de p_{Xe^*} . En d'autres termes, la constante de collision associée au terme linéaire peut être choisie nulle, puisque sa barre d'erreur recoupe cette valeur. La suppression du terme linéaire en p_{Kr} a été effectuée grâce à des considérations en tout point analogues.

Notre formulation de la fréquence de disparition de l'état 3P_1 du xénon dans un mélange Xe-Kr s'avère être en parfait accord avec les résultats de [Sa-1] et [Rou-1]: dans leurs travaux, réalisés dans des gammes de pression similaires aux nôtres, les termes linéaires n'apparaissent pas dans l'expression de la variation de la fréquence de disparition de l'état Xe($3P_1$) avec la pression du gaz pur. L'évaluation de l'incertitude sur ces coefficients justifie à présent cette absence.

Les valeurs des constantes de réaction retenues, ainsi que leur précision, sont rassemblées dans le tableau 3.3 :

Constante de collision	Terme correspondant	Valeur	Incertitude systématique (relative)	Incertitude statistique (relative)
k_T	$p_{Xe^*} \cdot p_{Kr}$	$187,5 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	3,6%	3,9%
k_{Xe}	$p_{Xe^*}^2$	$206,2 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	1,5%	1,6%
k_{Kr}	p_{Kr}^2	$7,96 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	1,3%	1,8%
α_1		$7,23 \cdot 10^{10} \cdot \text{s}^{-2}$	0,6%	1,25%
α_2		$1,02 \cdot 10^{10} \cdot \text{s}^{-2}$	2%	1,7%

Tableau 3.3 : Bilan des résultats

Si nous comparons ces valeurs à celle publiées dans la littérature, il apparaît que :

- il existe seulement deux résultats avec lesquels nous puissions comparer notre valeur de k_T : il s'agit de [Co-1] et [Mon-1]. Les premiers obtiennent une valeur pour k_T de $97 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est difficilement comparable avec la nôtre car leur expression de la fréquence de disparition comporte un coefficient de collision binaire en p_{Xe} (k_2) très élevé. ($10^4 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), mais pas de terme en p_{Xe}^2 . La valeur de Montagne vaut, quant à elle, $45 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Berejny et Marchal ont montré qu'une telle valeur devrait plutôt être attribuée à la disparition de l'état métastable $Xe(^3P_2)$.
- pour k_{Xe} , Salaméro et Rouzaud publient des valeurs comparables ($160 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), dans le cadre de l'étude du xénon pur.
- la seule valeur disponible pour k_{Kr} est celle par Cook ([Co-1]): sa valeur rejoint la nôtre ($7 \text{ Torr}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), nous rappelons néanmoins les réserves avancées précédemment
- nos résultats concernant le coefficient d'élargissement dû au krypton sont, à notre connaissance originaux.

De nos résultats, nous pouvons déduire tout d'abord la valeur du coefficient d'élargissement dû au gaz étranger du mélange, en l'occurrence le krypton. En se référant aux définitions introduites pour l'équation 3.1.c et au résultat obtenu au paragraphe §3.2.1 pour le coefficient d'élargissement de résonance ξ_{Xe} , nous obtenons :

$$\xi_{Kr} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \xi_{Xe} = \frac{1,02 \cdot 10^{10}}{7,23 \cdot 10^{10}} * 3,18 \cdot 10^{-15} \approx 4,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

La précision sur cette valeur peut être déterminée à partir de l'équation précédente. Nous obtenons :

$$\frac{\Delta \xi_{\text{Kr}}}{\xi_{\text{Kr}}} = \frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1} + \frac{\Delta \alpha_2}{\alpha_2}$$

Les incertitudes relatives sur le résultat annoncé pour ξ_{Kr} s'élèvent donc à 2,6% (systématique) et 3% (statistique).

D'autre part, ces résultats nous permettent de proposer, en conclusion, un schéma cinétique, illustrant la totalité des processus de disparition de l'état 3P_1 du xénon, au sein des mélanges Xe* - Kr.

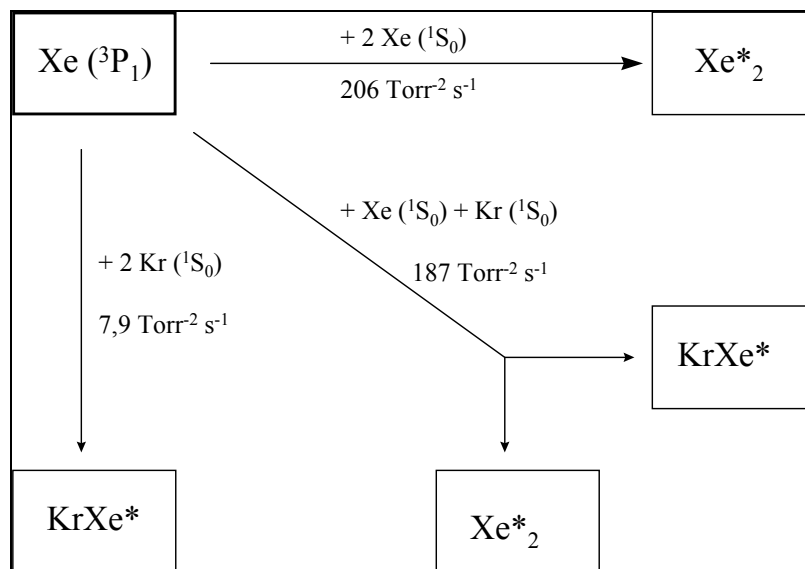


Figure 3.7 : Schéma des processus de disparition de l'état Xe(3P_1) dans les mélanges Xe* - Kr

Conclusion

Les travaux que j'ai réalisés au cours de ce stage concernent l'étude de l'élargissement de la raie de résonance $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ du xénon dans le gaz pur et dans le mélange Xe-Kr.

J'ai tout d'abord procédé à un rappel des phénomènes physiques responsables des élargissements d'une transition optique. Pour la raie de résonance $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ du xénon dans le gaz pur et dans le mélange Xe-Kr, il apparaît que, dans le domaine de pression de xénon étudié, l'élargissement par effet de pression est prédominant. Celui-ci est seulement résonnant dans le cas des gaz purs. Cependant, il faut prendre en considération l'élargissement de Van Der Waals lorsque du krypton, par exemple, est rajouté.

Après avoir effectué une étude bibliographique concernant l'établissement du coefficient d'élargissement ξ_{Xe} de résonance, j'ai pu vérifier que les formules déduites des théories classiques et semi-quantiques, conduisant à cette valeur, s'écrivent selon l'expression :

$$\xi_{Xe} = \frac{2,15}{2\sqrt{3}} \frac{e^2 f_{01}}{4\pi\epsilon_0 m_e \omega_0} m^3 s^{-1}.$$

A partir de l'établissement de cette formule, je me suis proposée de déterminer expérimentalement le coefficient d'élargissement dû au gaz étranger (ξ_{Kr}), en l'absence d'expression théorique.

J'ai précisé expérimentalement le processus de disparition 3P_1 du xénon dans le mélange Xe-Kr. L'ensemble des expériences à différentes pressions partielles ont conduit aux conclusions suivantes :

i) à concentration (en gaz étranger) constante, la durée de vie apparente reste indépendante de la pression partielle du xénon

ii) les résultats obtenus pour diverses concentrations confirment que la durée de vie apparente τ_a varie avec les pressions partielles suivant l'expression :

$$\frac{1}{\tau_a} = A \sqrt{\xi_{Xe} + \xi_{Kr} \frac{p_{Kr}}{p_{Xe}}}$$

où A est une constante dépendant des caractéristiques spectrales de la transition étudiée et des paramètres géométriques de l'enceinte d'analyse.

Sur l'ensemble du domaine, nous avons observé que la fréquence de disparition $1/\tau$ s'écartait des prévisions théoriques prenant en compte uniquement les phénomènes

d'élargissements. En effet, il faut aussi tenir compte de l'influence des processus collisionnels inélastiques.

J'ai mis au point un programme permettant d'estimer simultanément les coefficients d'élargissement et les constantes de collisions.

La prise en compte dans un mélange de la variation de la durée de vie apparente permet pour la première fois d'obtenir des valeurs des constantes de collisions plus faibles. En tenant compte de l'ensemble des phénomènes collisionnels à deux et trois corps, il vient :

$$\frac{1}{\tau} = A \sqrt{\xi_{Xe} + \xi_{Kr} \frac{p_{Kr}}{p_{Xe}}} + k_2 p_{Xe} + k_3 p_{Kr} + k_4 p_{Xe} p_{Kr} + k_5 p_{Xe}^2 + k_6 p_{Kr}^2$$

La faible valeur de certains termes par rapport à d'autres nous démontrent que certains processus réactionnels doivent pouvoir être négligés.

Pour s'en assurer, j'ai précisé les incertitudes sur chacun des termes. Ce travail a donc nécessité l'analyse soigneuse de toutes les sources d'erreurs, systématiques et statistiques, ainsi que la mise au point d'un programme de traitement de ces erreurs systématiques. De nombreuses simulations numériques par la méthode de Monte-Carlo m'a permis d'évaluer les écart-types sur les constantes de collisions et les coefficients d'élargissement.

La fréquence de disparition de l'état 3P_1 du xénon dans un mélange Xe-Kr s'écrit finalement :

$$\frac{1}{\tau} = A \sqrt{\xi_{Xe} + \xi_{Kr} \frac{p_{Kr}}{p_{Xe}}} + k_T p_{Xe} p_{Kr} + k_{Xe} p_{Xe}^2 + k_{Kr} p_{Kr}^2$$

où $A = 4,76.10^{12}$; $(\Delta A/A)_{sys} = 0,3\%$; $(\Delta A/A)_{stat} = 0,6\%$

$\xi_{Xe} = 3,18.10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (valeur théorique)

$\xi_{Kr} = 4,5.10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; $(\Delta \xi_{Kr}/\xi_{Kr})_{sys} = 2,6\%$; $(\Delta \xi_{Kr}/\xi_{Kr})_{stat} = 3\%$;

$k_T = 187,5 \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $(\Delta k_T/k_T)_{sys} = 3,6\%$; $(\Delta k_T/k_T)_{stat} = 3,9\%$;

$k_{Xe} = 206,2 \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $(\Delta k_{Xe}/k_{Xe})_{sys} = 1,5\%$; $(\Delta k_{Xe}/k_{Xe})_{stat} = 1,6\%$;

$k_{Kr} = 7,96 \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $(\Delta k_{Kr}/k_{Kr})_{sys} = 1,3\%$; $(\Delta k_{Kr}/k_{Kr})_{stat} = 1,8\%$;

En plus de permettre d'évaluer les incertitudes sur nos résultats, la méthode de traitement des erreurs systématiques et statistiques, proposée dans ce mémoire, assure une optimisation du nombre d'expériences à effectuer par rapport à la précision des résultats qui en seront déduits. Ainsi, l'équipe peut à présent choisir les conditions expérimentales de telle sorte que l'imprécision sur les constantes de réaction soit minimale. Cela signifie en outre un gain en temps et en coût pour

les manipulations futures. Les méthodes numériques qui ont été appliquées pour le mélange Xe^*-Kr sont notamment en cours d'extrapolation aux mélanges Xe^*-Ar , Kr^*-Ar et Kr^*-Ne .

D'autre part, un important travail de simulation reste à faire. Le schéma cinétique auquel j'ai abouti doit impérativement être intégré au code de simulation du phénomène d'emprisonnement, que l'équipe a élaboré. Ceci permettra certainement de réduire en partie l'écart qui subsiste entre les résultats expérimentaux et simulés. Cela constitue l'objet des travaux à venir.

Bibliographie

- [Al-1] Allard N.
Rev. Mod. Phys., Vol **54** n° 4 (Oct. 1982), p. 1103
- [Ali-1] Ali A.W, Griem H.R
Phys. Rev., Vol **140** n° 4A (15 Nov 1965), p.1044
- [An-1] Anderson P.W
Phys.Rev, **76**, (1949), p.647
- [Ba-1] Baranger M.
Phys. Rev, Vol. **111** n°2, (15 Juillet 1958)
- [Ba-2] Bard Y.
'Non linear parameter estimation', Acad Press, New York (1974)
- [Be-1] Berejny P.
Thèse n° 1428, Université Paul Sabatier Toulouse III (Fev. 1993)
- [Bu-1] Bulanin M.O, Ladvishchenko Yu. M
Optics and Spectroscopy, Vol 79 n°3 (Sept 1995), p. 419-23
- [By-1] Byron F.W., Foley H.M
Phys. Rev., **134A**, (1964), p. 625
- [Ca-1] Cagnac B., Pebay-Peyroula J.C
'Physique Atomique', Tomes I et II, Dunod Université
- [Cas-1] Castex Marie- Claude
Thèse n° 11038, université Pierre et Marie Curie (1975)
- [Ce-1] Cedolin R.J, Hanson R.K, Cappelli M.A
Physical Review A, vol 54 n°1 (July 1996), p.335-42
- [Co-1] Cook J.D; Leichner P.K
Phys. Rev. A, **43**, (1991), p1614
- [Du-1] Durand E.
'Solutions numériques des équations algébriques', Tome II, Masson (1961)
- [Fo-1] Foley H.M
Phys. Rev, **69**, (1946) p.616
- [Fu-1] Fursow W., Wlassow A.
Physik Z. Sowjetunion, **10**, (1936), p.378
- [Ga-1] Gardou J.P
Rapport de DEA Génie des Procédés plasmas (Juin 1995)
- [Gr-1] Hans R. Griem
Mc Graw-Hill Book Compagny *'Plasma Spectroscopy'*
- [Hi-1] Hindmarsh W.R
IAEA, SMR (12/12/1974), p.133
- [Ig-1] Igarashi K., Mikoshiba S., Watanebe Y., Susuki M., Murayama S.
J. Phys.D Appli, **28**, (1995), p.1377-83.
- [Ku-1] Kuhn H.G, Lewis E.L
« *Resonance broadening of spectral lines* », Polarisation, Matière et Rayonnement;
Société Française de Physique (1969), p.241
- [Ma-1] Margenau H., Lewis M.
Reviews of modern physics, Vol. **31** n°3, (July 1959)
- [Ma-2] Margenau H., Watson W.

- Rev. Mod. Phys., **8**, (1936), p.22
- [Mar-1]** Marchal F.
Thèse n° 2486, Université Paul Sabatier Toulouse III (Nov 1996)
- [Mi-1]** Millet P.
Thèse n° 873, Université Paul Sabatier Toulouse III (1979)
- [Mo-1]** J.C Molino Garcia, W. Böttcher and M. Kock
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 55 n° 2, (1996), p. 169-79
- [Mo-2]** J.C Molino Garcia
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 57 n°4, (1997), p. 533-50
- [Mon-1]** Montagne J.P
Thèse de troisième cycle, n°2306, Toulouse III (1979)
- [Om-1]** Omont A.
Compte-rendus de l'académie des sciences, **262B**, (1966), 190
- [Om-2]** Omont A., Meunier J.
Phys. Rev., **169**, (1968), p.92
- [Pe-1]** Perrin-Lagarde D., Lennuier R.
J. Phys. (Paris), **36**, (1975), p. 357
- [Pr-1]** Press W.H, Teukolsky S.A, Vetterling W.T, Flarinsky B.P
'Numerical Recipes in Fortran', Cambridge University Press (1992)
- [Ro-1]** Rouzaud M.
Thèse n° 3296, Université Paul Sabatier Toulouse III (1986)
- [Sa-1]** Salamero Y.
Thèse n° 1149, Université Paul Sabatier Toulouse III (1984)
- [Sk-1]** V.V Skidan and E. Ya. Schreider
Opt. Spectr, **28**, (1970), 340
- [So-1]** Sobel'man
Pergamon Press *'Introduction of the theory of atomic spectra'*
- [So-2]** Sobel'man I.I, Vainshtein L.A, Yukov E.A
'Excitation of atoms and broadening of spectral lines', Springer- Verlag Berlin Heidelberg New-York (1981)
- [Sou-1]** Soudain G.
'Initiation aux Statistiques pour l'ingénieur- Fascicule II a', CEA-IPSN-DPr
- [Sr-1]** Srivastava R.P., Zaidi H.R
Can. J. Phys., **53**, (1975), p. 84
- [Tr-1]** G. Traving
'Interpretation of line broadening and line shift'
- [Ts-1]** C.J. Tsao, B. Curnutte
J. Quant. Spectr. Radiative Transfert, **2**, 1962, p.41-91
- [Tu-1]** Tusseau S.
Rapport de DEA Physique et Ingénierie des plasmas de décharge (1996)
- [Wa-1]** Watanebe T.
Phys. Rev., **138A**, (1965), p. 1573
- [We-1]** Weisskopf V.
Z. Phys., **75**, (1932), p. 287
- [We-2]** Weisskopf V.
Z. Phys., **34**, (1933), p. 1

Annexes