

Interaction d'un jet moléculaire avec un gaz tampon : relaxation collisionnelle d'un système à deux niveaux d'énergie

J.C. Chardon^a et C. Genty

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne et d'Électronique, UFR des Sciences et des Techniques,
16 route de Gray, 25030 Besançon Cedex, France

Reçu le 30 juin 1999 et reçu sous forme finale le 14 décembre 1999

Abstract. Using a molecular beam, we study the transitions induced by collisions with molecules of a scattering gas. The experimental method uses a H₂CO beam apparatus which allows the observation of rotational transitions $\Delta J = 0$. The target gas is NH₃. The application of a static electric field E considerably modifies the collision induced transition probabilities; the $\Delta J = 0$ transitions become forbidden when E is intense. An experimental method is deduced to select $\Delta J = 0$ transitions on a molecular beam. We initially prepare the system to be in the level (i) before entering the scattering chamber. After scattering, the population ratio n_f/n_i is measured as a function of the target gas pressure P_T . We determine the state to state cross-section of H₂CO. When the pressure P_T becomes intense, the effect is non linear. It is shown that this effect results of many collisions. We compare theory with experimental results. This experimental method gives a model for relaxation process studies in two energy level systems.

Résumé. Nous étudions les transitions induites par collisions lorsqu'un faisceau moléculaire traverse un gaz tampon. Le dispositif expérimental est un spectromètre à jet de formaldéhyde H₂CO et nous observons les raies dues aux transitions entre les deux composantes de doublets K. Le gaz tampon est l'ammoniac NH₃. Nous détectons les transitions induites par les collisions en utilisant les effets d'un champ électrostatique E qui rend ces transitions interdites. Pour un doublet K, les molécules sont dans un seul niveau (i) à l'entrée de la chambre de collisions et nous mesurons le rapport des populations n_f/n_i à la sortie, en fonction de la pression P_T du gaz tampon. Nous déduisons la section de collision état par état. Lorsque la pression P_T devient suffisamment grande l'effet n'est plus linéaire, nous l'analysons en prenant en considération plusieurs chocs successifs dans la chambre de collisions. L'expérience fournit un modèle d'étude de relaxation collisionnelle relatif à un système à deux niveaux d'énergie.

PACS. 34.50.-s Scattering of atoms, molecules, and ions – 34.50.Pi State-to-state scattering analyses

1 Introduction

Les mécanismes collisionnels jouent un rôle essentiel dans les processus de transfert d'énergie. Les études expérimentales font largement appel aux méthodes de jets moléculaires, avec divers procédés de détection [1–3]. De nombreuses mesures de sections de chocs inélastiques état par état ont été effectuées sur des systèmes moléculaires variés [4–13]. Par exemple, Borkenhagen *et al.* [4] ont mesuré la section de choc inélastique pour des états de rotation de CsF en collision avec une grande variété de gaz cibles par une technique de jets croisés. Dagdigian *et al.* [5] ont réalisé des mesures de même type sur LiH, le gaz tampon (HCl ou DCl) étant contenu dans une chambre de collisions ; leur méthode de détection est la fluorescence induite par laser qui reste très appliquée [14]. En ce qui concerne le couple H₂CO–NH₃, plusieurs auteurs ont dé-

terminé des sections de collisions inélastiques, d'une part avec un spectromètre maser [3], d'autre part en utilisant une technique de jets croisés en double résonance [7]. Précédemment nous avons étudié ce couple H₂CO–NH₃ en utilisant une méthode [15,16] dont la particularité est d'agir sur les probabilités de transition induites par collision sous l'effet d'un champ électrostatique.

Dans toutes ces études, la densité du gaz tampon (cas des jets croisés) ou la longueur de la zone de collisions (chambre de collisions) sont suffisamment faibles pour que la probabilité qu'une molécule du jet subisse deux chocs consécutifs soit très petite. En conséquence, les auteurs peuvent négliger, à juste titre, les effets liés à plusieurs chocs. Dans le présent travail, nous faisons, au contraire, interagir le jet avec une cible suffisamment épaisse pour engendrer des collisions multiples. Leur prise en compte dans les équations d'évolution des populations permet d'interpréter les effets observés en terme de relaxation collisionnelle d'un système à deux niveaux d'énergie.

^a e-mail: jean-claude.chardon@univ-fcomte.fr

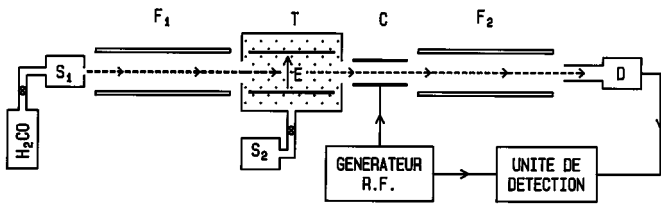


Fig. 1. Schéma du dispositif expérimental.
[General view of the experimental device.]

L'expérience consiste à étudier l'atténuation d'un jet moléculaire qui traverse une cellule de longueur l remplie d'un gaz tampon. Les molécules du jet présentent deux états d'énergie i et f . Des sélecteurs d'état permettent d'éliminer du jet les molécules dans l'état f , en conséquence à l'entrée de la chambre de collisions, la population $n_f = 0$. À la sortie, à cause des transitions induites par collisions, les populations n_i et n_f sont reliées en première approximation par l'expression :

$$n_f/n_i = N\sigma_{if}l \quad (1)$$

N est la densité du gaz tampon de pression P_T , σ_{if} est la section de collision relative à ce changement d'état pour les partenaires du choc. Cette relation est bien vérifiée aux très faibles pressions P_T ; en augmentant P_T , nous constatons que n_f/n_i ne varie pas proportionnellement à N , la relation (1) n'étant valable qu'au premier ordre. Dans ce travail nous étudions expérimentalement et théoriquement la loi de variation.

2 Dispositif expérimental

L'appareil, représenté sur le schéma de la figure 1, est un spectromètre à jet de formaldéhyde [15,17,18] (source S_1) du type de la référence [19], à détection par le jet (détecteur D). Cette molécule H_2CO est légèrement asymétrique [20], en conséquence les états de rotation ont la propriété de se présenter sous la forme de doublets d'énergie J_K dont la fréquence, fonction des nombres quantiques J et K , est donnée en première approximation par la formule de Wang (relations (4-9) de la Réf. [20]). Johnson *et al.* [21] ont calculé les fréquences de transition pour un grand nombre de ces doublets. Entre deux sélecteurs d'états F_1 et F_2 qui focalisent sur l'axe de l'appareil les molécules du jet dans l'état supérieur (i) des doublets, nous disposons une cellule d'irradiation C et une chambre de collisions T de longueur l égale à 12,5 cm, reliée à un générateur de gaz tampon S_2 . Les molécules des états inférieurs (f) sont éliminées du jet par les focaliseurs et piégées sur les parois de l'enceinte refroidie à l'azote liquide. Une raie de résonance J_K (transition $\Delta J = 0$) est détectée en irradiant le jet, dans la cellule C , par un champ électrique radiofréquence accordé à la fréquence de la transition du doublet. Ainsi au niveau de la cellule C seules sont induites les transitions entre les composantes de ce doublet J_K . Le dispositif permet l'observation des raies du domaine radiofréquence (RF), comprises entre 0,5 MHz et

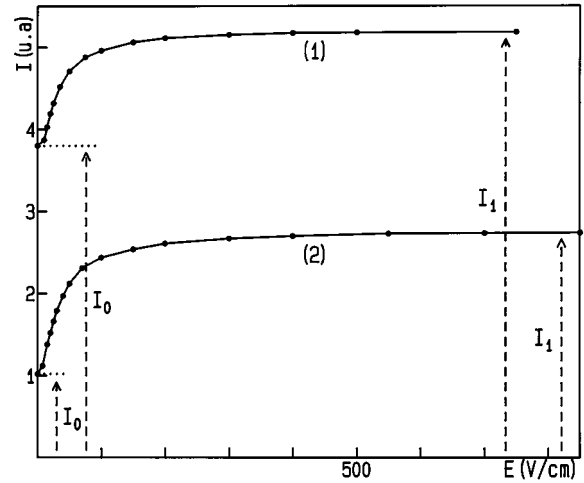


Fig. 2. Intensité de la raie 5_3 en fonction du champ électrique E pour $P_T = 2,4$ mPa (courbe 1) et $P_T = 6,8$ mPa (courbe 2).
[Intensity of the 5_3 transition versus electric field E when $P_T = 2.4$ mPa (curve 1) and $P_T = 6.8$ mPa (curve 2).]

quelques GHz. L'amplitude du champ RF est modulée à une fréquence $f_M = 5$ Hz de sorte que le détecteur D délivre un signal S comportant une composante alternative à 5 Hz, correspondant aux molécules (du doublet J_K sélectionné) qui ont transité sous l'effet du champ RF. Les molécules appartenant aux autres doublets ne subissent pas de transition car leur fréquence n'est pas accordée à celle du champ RF, elles fournissent une composante continue au signal S . Une détection synchrone permet d'extraire la composante alternative dont l'amplitude est proportionnelle à la différence de population entre les deux niveaux du doublet J_K sélectionné. L'ensemble $C/F_2/D$ permet une analyse spectroscopique du jet, de chacun des doublets J_K , à la sortie de la chambre de collisions. La cellule de gaz tampon est à la température de 275 K et le jet de H_2CO à une température de rotation [22] de l'ordre de 100 K, la vitesse moyenne des molécules étant de l'ordre de 610 m/s.

Nous utilisons l'effet d'un champ électrostatique sur les collisions H_2CO -gaz tampon pour détecter les transitions induites par chocs [15]. À l'intérieur de la chambre de collisions T , nous avons placé sur l'axe du jet deux plateaux de condensateur distants de 1 cm sur lesquels nous pouvons appliquer une tension continue pour que les chocs se produisent alors en présence d'un champ électrostatique E .

Les molécules du jet, initialement dans les états supérieurs des doublets J_K , traversent la chambre de collisions renfermant le gaz tampon NH_3 à une pression P_T . En présence de celui-ci, l'intensité des raies de résonance varie en fonction du champ électrostatique E comme représenté sur la figure 2. L'intensité I_0 pour $E = 0$ croît jusqu'à une valeur maximale I_1 . Les effets du champ E sur les intensités [15,16], sont dus aux variations des probabilités de transitions $\Delta J = 0$ induites par les collisions H_2CO-NH_3 ; en champ E fort, c'est-à-dire lorsque l'énergie Stark est plus grande que l'écart du doublet,

ces transitions deviennent interdites d'où la variation d'intensité $\Delta I = (I_1 - I_0)$ de la raie. L'application du champ E nous permet ainsi de sélectionner les molécules du jet qui ont subi par collisions les transitions $\Delta J = 0$, pour le doublet J_K correspondant à la fréquence d'analyse.

3 Résultats expérimentaux

Pour un doublet J_K donné, nous déterminons d'abord l'intensité I_{00} de la raie à $P_T = 0$; puis en fonction de P_T nous mesurons successivement :

- l'intensité I_0 de la raie pour $E = 0$, les populations des états supérieur et inférieur à la sortie de la chambre de collisions sont alors n_i et n_f ;
- l'intensité I_1 en appliquant un champ électrostatique fort afin d'obtenir le maximum (Fig. 2). En considérant en première approximation que toutes les transitions sont alors bloquées, n_i conserve sa valeur initiale $n_i(0)$ et $n_f = 0$.

Sachant que nous enregistrons un signal qui dépend de la différence des populations des deux niveaux à la sortie de la chambre de collisions T, nous obtenons : $I_0 = \alpha(n_i - n_f)$ et $I_1 = \alpha n_i(0)$, α étant un coefficient de proportionnalité. Puisque nous n'observons que les molécules non déviées, les collisions inélastiques considérées conservent le nombre des molécules, soit $n_i(0) = n_i + n_f$. Nous en déduisons :

$$\frac{n_f}{n_i} = \frac{I_1 - I_0}{I_1 + I_0}. \quad (2)$$

Les variations de n_f/n_i en fonction de P_T pour le doublet 5_3 de H_2CO , dont la fréquence vaut 18,2834 MHz, sont représentées sur la figure 3. Aux très faibles pressions du gaz tampon le rapport n_f/n_i est proportionnel à N . Suivant l'expression (1), la pente de la tangente à l'origine permet la mesure de la section de collision état par état σ_{if} , nous obtenons $\sigma_{if} = 205 \pm 16 \text{ \AA}^2$.

En augmentant P_T , on constate que le rapport n_f/n_i n'est plus linéaire en fonction de P_T , il tend vers une asymptote égale à un, ce qui signifie que les populations des deux états ont tendance à s'égaliser dans la chambre de collisions. Les courbes obtenues sur d'autres doublets J_K ont la même allure.

L'appareil ne détecte que les molécules qui sont quasiment non déviées, nous n'observons donc que les transitions induites par des chocs à longue portée [16]. La précision des mesures décroît beaucoup lorsque la pression du gaz tampon augmente, car les intensités I_0 et I_1 des raies diminuent à cause des collisions qui modifient la trajectoire des molécules. Les signaux sont noyés dans le bruit lorsque la pression P_T devient supérieure à 35 mPa.

4 Interprétation – relaxation collisionnelle

Pour le calcul des populations n_i et n_f respectivement des états supérieur et inférieur d'un doublet J_K , nous nous sommes inspirés des travaux de plusieurs auteurs [4,5].

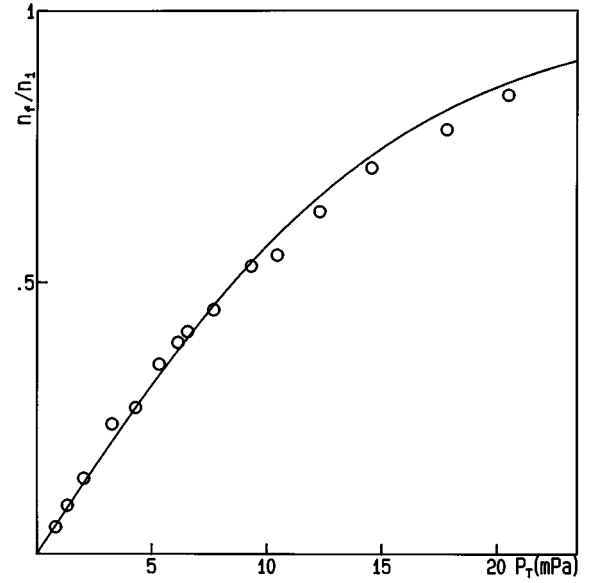


Fig. 3. Rapport n_f/n_i en fonction de la pression P_T (gaz tampon NH_3) pour le doublet 5_3 de H_2CO . (o) Points expérimentaux.

[n_f/n_i ratio versus P_T (target gas NH_3) for the 5_3 doublet of H_2CO . (o) Experimental results.]

En prenant en considération les chocs successifs, les populations évoluent en fonction de la distance x à l'intérieur de la chambre de collisions suivant les équations (3, 4) :

$$dn_f = (n_i\sigma_{if} - n_f\sigma_{fi} - n_f\sigma_{df})Ndx, \quad (3)$$

$$dn_i = (n_f\sigma_{fi} - n_i\sigma_{if} - n_i\sigma_{di})Ndx. \quad (4)$$

σ_{if} est la section de choc inélastique de l'état i à l'état f , σ_{df} est la section de collision relative à des molécules dans l'état f qui sont déviées et ne peuvent pas être détectées, nous posons $\sigma_{df} = \sigma_{di} = \sigma_d$. Les deux premiers termes de l'équation (3) proviennent des transitions entre les états i et f , le troisième terme représente la diminution de la population de l'état f par des collisions qui modifient la trajectoire des molécules.

Nous avons résolu ces équations en tenant compte des conditions initiales. À l'entrée de la chambre de collisions en $x = 0$, nous avons $n_f = 0$ et $n_i = n_i(0)$. À la sortie en $x = l$, nous obtenons :

$$n_f = n_i(0) \left[\frac{\sigma_{if}}{\sigma_{if} + \sigma_{fi}} \right] \exp\{-N\sigma_d l\} \times [1 - \exp\{-N(\sigma_{if} + \sigma_{fi})l\}], \quad (5)$$

$$n_i = n_i(0) \left[\frac{\sigma_{if}}{\sigma_{if} + \sigma_{fi}} \right] \exp\{-N\sigma_d l\} \times \left[\frac{\sigma_{fi}}{\sigma_{if}} + \exp\{-N(\sigma_{if} + \sigma_{fi})l\} \right]. \quad (6)$$

La loi en $\exp\{-N\sigma_d l\}$ traduit la diminution d'intensité du jet due aux collisions qui modifient la trajectoire des molécules dans les états i et f .

En prenant $\sigma_{if} = \sigma_{fi}$, des équations (5, 6) nous obtenons :

$$n_f/n_i = \text{th}(N\sigma_{if}l). \quad (7)$$

La courbe en trait continu de la figure 3 est obtenue par calcul suivant l'expression (7), la section de collision σ_{if} étant déterminée à partir de la pente de la tangente à l'origine. La relation (1) est une forme approchée de l'expression (7) qui tend vers un lorsque P_T augmente en accord avec les résultats expérimentaux.

En considérant $\sigma_{if} \neq \sigma_{fi}$, à partir des calculs précédents, nous constatons que le rapport n_f/n_i tend vers σ_{if}/σ_{fi} lorsque P_T devient grand. Cette limite est la même que celle obtenue à l'équilibre thermodynamique pour un système moléculaire à deux niveaux d'énergie, dont le comportement est décrit par les équations (3, 4) en faisant $\sigma_{di} = \sigma_{df} = 0$. Cette limite est par ailleurs égale à $\exp\{\varepsilon/kT\}$ où ε est l'énergie du doublet, par suite σ_{if} est très voisin de σ_{fi} parce que dans nos expériences ε est du domaine radiofréquence. Le calcul précédent montre de plus que la constante de temps est la somme des constantes de temps associées aux deux processus ($i \rightarrow f$) et ($f \rightarrow i$), ces deux transitions contribuent à l'obtention de l'état d'équilibre.

Par rapport au calcul au 1^{er} ordre, prendre en compte le deuxième terme dans l'équation (3) signifie que nous considérons les collisions inélastiques se produisant avec des molécules dans l'état f (transitions dans le sens $f \rightarrow i$) donc nécessitant plusieurs chocs. Autrement dit nous tenons compte de processus où successivement une molécule transite de i à f , puis de f à i , etc., ce sont de tels processus qui rendent la loi de variation (7) non linéaire et conduisent à l'égalisation des populations. Dans l'approximation du 1^{er} ordre, le calcul suppose que la pression du gaz tampon est suffisamment faible pour admettre que les molécules du jet ne subissent pas plus d'un choc inélastique (transition de i à f) dans la chambre de collisions.

Afin de faire ressortir les effets de relaxation collisionnelle pour un système à deux niveaux d'énergie, nous avons représenté l'évolution des populations en fonction de P_T , sur la même figure 4, d'une part $n_f/(n_i + n_f)$ et d'autre part $n_i/(n_i + n_f)$. D'après les relations (5, 6), ces expressions sont égales à $1/2[1 \pm \exp\{-2N\sigma_{if}l\}]$ en prenant $\sigma_{if} = \sigma_{fi}$ (courbes en traits continus de la Fig. 4).

5 Relation avec la loi de Beer-Lambert

En ce qui concerne les collisions inélastiques, en prenant $\sigma_{if} = \sigma_{fi}$, nous pouvons écrire :

$$\frac{n_i - n_f}{n_i + n_f} = \frac{I_0}{I_1} = \exp(-2N\sigma_{if}l). \quad (8)$$

La relation (8) est du même type que la loi de Beer-Lambert où apparaît le facteur 2 dans l'exposant [23,24]. La figure 5 montre que $\ln(I_0/I_1)$ en fonction de P_T est une droite dont la pente permet la détermination de la section de collision, nous obtenons $\sigma_{if} = 190 \pm 14 \text{ \AA}^2$.

À partir des relations précédentes nous montrons que :

$$\frac{n_i + n_f}{n_i(0)} = \frac{I_1}{I_{00}} = \exp(-N\sigma_d l) \quad (9)$$

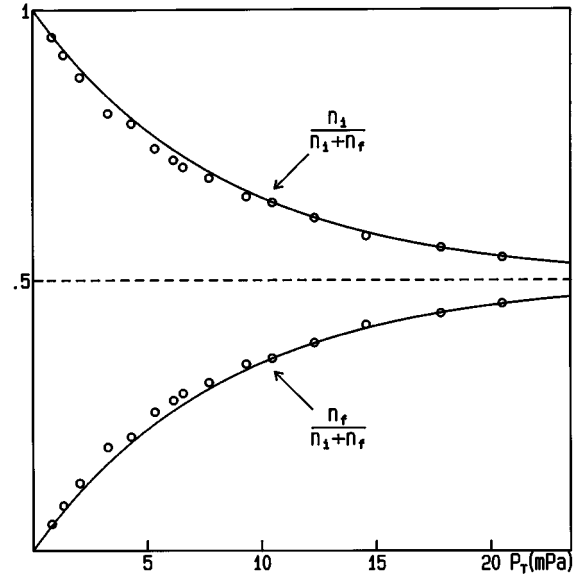


Fig. 4. Évolution des populations en fonction de P_T . Les points expérimentaux (\circ) sont obtenus à partir des intensités mesurées I_0 et I_1 .

[Populations variations as functions of P_T . Experimental results (\circ) from measured I_0 and I_1 intensities.]

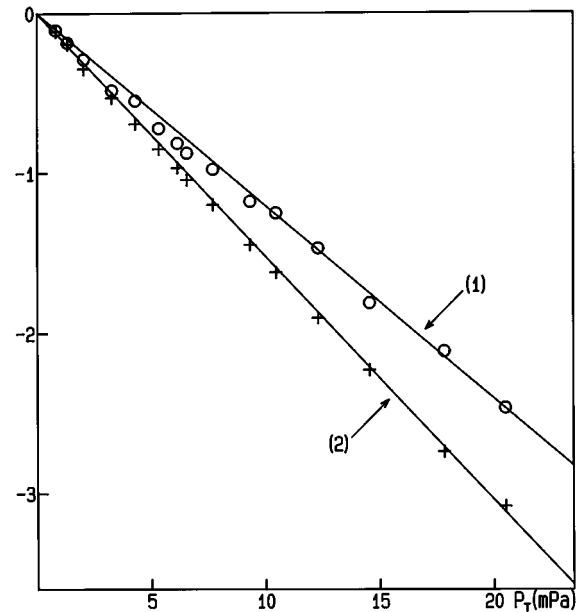


Fig. 5. $\ln(I_0/I_1)$ (courbe 1) et $\ln(I_1/I_{00})$ (courbe 2) en fonction de P_T pour le doublet 5_3 .

[$\ln(I_0/I_1)$ (curve 1) and $\ln(I_1/I_{00})$ (curve 2) as a function of P_T for the 5_3 doublet.]

où I_{00} est l'intensité de la raie détectée en l'absence de gaz tampon, $P_T = 0$. De la relation (9) nous déduisons une méthode pour déterminer σ_d . Cette section de collision concerne des chocs qui modifient la trajectoire des molécules, elle est de nature essentiellement élastique, nous obtenons $\sigma_d = 490 \pm 14 \text{ \AA}^2$ (Fig. 5). Le terme $\exp(-N\sigma_d l)$

peut s'interpréter comme la probabilité qu'une molécule a d'effectuer le trajet l (de 12,5 cm) sans subir de collision avec déviation.

Pour $P_T = 20$ mPa, nous observons une diminution relative $(I_{00} - I_1)/I_{00}$ de l'intensité du jet égale à 94 %. Ceci montre qu'un grand nombre de molécules subissent des chocs qui modifient leur trajectoire. Nous pouvons le vérifier d'une autre manière en calculant le libre parcours moyen de diffusion correspondant l_d , qui, puisque ces chocs sont de nature essentiellement élastique, est égal à $1/(N\sigma_d) = 4,2$ cm (beaucoup plus petit que $l = 12,5$ cm). Ces chocs se produisant pour un paramètre d'impact inférieur à $b_0 = (\sigma_d/\pi)^{1/2} = 12,5$ Å, nous en déduisons que les collisions inélastiques qui ne dévient quasiment pas les molécules ont lieu pour des paramètres d'impact supérieurs à 12,5 Å. La probabilité de transition [25] $P(b_0)$ est égale à 0,45, elle vaut 0,05 pour $b = 22$ Å. Par suite, à ces grands paramètres d'impact, les molécules subissent plusieurs collisions à l'origine des effets de relaxation observés.

Par ailleurs, puisque l'intensité du signal passe de I_{00} à I_0 après introduction du gaz tampon, nous avons tracé $\ln(I_0/I_{00})$ en fonction de la pression P_T , nous obtenons une droite dont la pente est proportionnelle à $2\sigma_{if} + \sigma_d$ (et non à $\sigma_{if} + \sigma_d$) comme on peut le vérifier par le calcul de $(n_i - n_f)/n_i(0)$.

6 Conclusion

À partir de mesures d'atténuation de l'intensité d'un jet moléculaire par un gaz tampon, nous avons étudié les effets des transitions induites par des collisions inélastiques, entre deux niveaux d'énergie. Nous considérons des transitions radiofréquences qui deviennent interdites en présence d'un champ électrostatique, ce qui permet de les détecter. En fonction de la pression P_T du gaz tampon, nous déterminons l'évolution des populations à la sortie de la chambre de collisions. Lorsque la pression P_T augmente, nous constatons que les populations n_f et n_i tendent à s'égaliser, en accord avec les lois de l'équilibre thermodynamique. Nous avons calculé n_f et n_i en considérant les chocs inélastiques multiples qui se produisent au cours de la traversée du gaz cible. En prenant $\sigma_{if} = \sigma_{fi}$, nous obtenons une variation du rapport n_f/n_i en $\text{th}(N\sigma_{if}l)$, en bon accord avec les courbes expérimentales. Nous avons relié nos résultats à la loi de Beer-Lambert et montré que l'exposant vaut $2N\sigma_{if}l$. Nous en déduisons une méthode de mesure de la section de collision état par état σ_{if} . Nous montrons que nous pouvons aussi mesurer la section de choc élastique σ_d pour un état du doublet.

L'étude de l'évolution des populations dans la chambre de collisions conduit aux relations (3, 4) qui sont des équations de relaxation collisionnelle pour les molécules du jet. L'intérêt des expériences décrites est de montrer qu'elles permettent d'étudier ainsi les effets de relaxation relatifs à un système simple à deux niveaux d'énergie. Cette méthode expérimentale peut s'appliquer à d'autres molécules. Pour observer la différence entre les sections de

collisions σ_{if} et σ_{fi} nous avons l'intention d'améliorer la sensibilité de l'appareillage d'une part, et de travailler sur des transitions de plus haute fréquence d'autre part.

Dans le prolongement immédiat de ce travail, nous entreprenons des expériences pour mettre en évidence des effets de corrélation entre deux chocs successifs, en liaison avec les résultats obtenus lors de l'application de deux impulsions [26] de champ électrique.

Bibliographie

1. N.F. Ramsey, *Molecular Beamss* (Oxford University Press, London, 1956).
2. J.P. Toennies, *Z. Phys.* **182**, 257 (1965).
3. P.B. Foreman, K.R. Chien, S.G. Kukolich, *J. Chem Phys.* **62**, 4710 (1975).
4. U. Borkenhagen, H. Malthan, J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **71**, 1722 (1979).
5. P.J. Dagdigian, B.E. Wilcomb, M.H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **71**, 1670 (1979).
6. D.B.M. Klassen, J.J. ter Meulen, A. Dymanus, *J. Chem. Phys.* **77**, 4972 (1982).
7. N.F. van Hulst, J.J. ter Meulen, A. Dymanus, *J. Chem. Phys.* **86**, 1407 (1987).
8. P.J. Dagdigian, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, edited by G. Scoles (Oxford University Press, New York, 1988), Vol. I.
9. P.J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **90**, 2617 (1989).
10. M.C. van Beeck, K. Schreel, J.J. ter Meulen, *J. Chem. Phys.* **109**, 1302 (1998).
11. S. Antonova, A. Lin, A.P. Tsakotellis, G.C. McBane, *J. Chem. Phys.* **110**, 2384 (1999).
12. A.E. Belikov, M.A. Smith, *J. Chem. Phys.* **110**, 8513 (1999).
13. W.B. Chapman, A. Kulcke, B.W. Blackmon, D.J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **110**, 8543 (1999).
14. I. Gerasimov, X. Yang, P.J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **110**, 220 (1999).
15. J.C. Chardon, C. Genty, E. Hlil, J.C. Labrune, *J. Phys.* **44**, 1149 (1983).
16. J.C. Chardon, C. Genty, J.C. Labrune, *J. Phys.* **47**, 1483 (1986).
17. C. Genty, D. Gillet, J.G. Théobald, *C.R. Acad. Sci. B* **268**, 1499 (1969).
18. J.C. Chardon, C. Genty, J.C. Labrune, *J. Phys. France* **51**, 2777 (1990).
19. T.R. Dyke, G.R. Tomasevich, W. Klemperer, W.E. Falconer, *J. Chem. Phys.* **57**, 2277 (1972).
20. C.H. Townes, A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Mc Graw Hill, New York, 1955).
21. D.R. Johnson, F.J. Lovas, W.H. Kirchoff, *J. Phys. Chem.* **4**, 1011 (1972).
22. R. Bokilo, J.C. Chardon, D. Guichon, J.C. Labrune, *J. Can. Phys.* **59**, 1487 (1981).
23. C. Kittel, *Éléments de physique statistique* (Dunod, Paris, 1961).
24. J.T. Yardley, *Introduction to Molecular Energy Transfer* (Academic press, New York, 1980).
25. H.A. Rabitz, R.G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **57**, 1815 (1970).
26. J.C. Chardon, C. Genty, *J. Phys. II France* **3**, 209 (1993).