

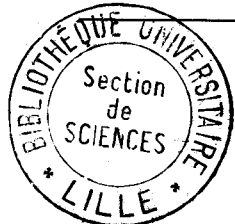
UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

---

CENTRE DE 3<sup>e</sup> CYCLE D'OPTIQUE

**THÈSE DE 3<sup>e</sup> CYCLE**



Etudes de double irradiation  
en spectroscopie  
hertzienne gazeuse

---

Membres du Jury : M. TILLIEU,                   Président  
                          M. WERTHEIMER,   Examineur  
                          M. FOURET,           Examineur

**Présentée à Lille, le 12 Juillet 1966**

par

**Bruno MACKE**

UNIVERSITE DE LILLE

---:---:---:---:---:---:---:---:---  
FACULTE DES SCIENCES  
---:---:---:---:---:---:---:---:---

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPBLON, CHAUDRON, CORDONNIER,  
DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, GERMAIN, KOURGANOFF,  
LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT,  
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,  
WIEMANN, ZAMANSKY, KAMPE DE FERLET.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique

ASSESSEURS :

MM. DURCHON    Professeur de Zoologie  
HEUBEL    Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS    Astronomie Calcul Numérique  
BECART    Physique  
BERGER     Mécanique des Fluides  
BLOCH    Psychophysiologie  
BONNEMAN-BEMIA    Chimie et Physico-Chimie Industrielle  
BONTE    Géologie appliquée  
BOUGHON    Mathématiques  
BOUISSSET    Physiologie animale  
BOURIQUET     Botanique  
CÉLET     Géologie  
CORSIN     Paléobotanique  
DECUYPER    Mathématiques  
DEDEKER    Professeur associé de Mathématiques  
DEFRETIN    Biologie marine  
DEHORS    Physique Industrielle  
DELATRE     Géologie  
DELEAU     Géologie  
DELHAYE    Chimie Minérale  
DESCOMBES     Calcul différentiel et intégral  
FOURET     Physique  
GABILLARD    Radioélectricité et Electronique  
GERMAIN     Chimie Générale et Chimie Organique  
GLACET     Chimie  
GONTIER     Mécanique des Fluides

MM	HEIM DE BALZAC	Zoologie
	HOCQUETTE	Botanique générale et appliquée
	LEBEGUE	Botanique
Mme	LEBEGUE	Physique
Mr	LEBRUN	Radioélectricité
Melle	LENOBLE	Physique
MM	LIEBART	Radioélectricité
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Minérale
	MARION	Chimie
Melle	MARQUET	Mathématiques
MM	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
	MAUREL	Chimie
	MENESSIER	Géologie
	MONTREUIL	Chimie Biologie
	MORIAMEZ	Physique
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHILTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse supérieure
MM	TRIDOT	Chimie
	VIVIER	Biologie animale
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM	BEAUFILS	Chimie Appliquée
	BLANCHARD	Chimie Générale
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHASTRETTE	Chimie Générale
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT	Physique
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Générale
Mme	DRAN	Chimie Appliquée
MM	FOATA	Mathématiques
	GAVORET	Physique
	HERZ	Mathématiques
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	LACOMBE	Mathématiques

MAES	Physique
MEYTTETAL	Zoologie
MONTARIOL	Chimie
MOUVIER	Chimie
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
PANET	Electromécanique
RAUZY	Mathématiques
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie Biologique
TUDO	Chimie Minérale Appliquée
VAZART	Botanique
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique Industrielle

---

SECRETARE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION : Messieurs COLLIGNON  
 FACON  
 JANS  
 LEROY

-----

Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectroscopie Hertzienne du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur WERTHEIMER, à qui nous tenons à exprimer notre gratitude pour l'aide et les conseils prodigués.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur le Professeur TILLIEU, doyen de la Faculté des Sciences de Lille qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury, ainsi que Monsieur le Professeur FOURET qui a accepté d'en être membre.

Nos remerciements les plus chaleureux vont à notre collègue et ami Jean MESSELYN ; celui-ci a effectué dans des conditions particulièrement difficiles les premières études sur le sujet et nos résultats ont été obtenus grâce à sa collaboration précieuse par la maîtrise des techniques expérimentales mises en jeu.

Nous remercions encore Messieurs BOUDY et VANHOUTTE qui, bénéficiant des conseils de Monsieur ROSSEELS, ont réalisé les matériels électroniques spéciaux nécessaires à la conduite des expériences et à leur prolongement.

## INTRODUCTION

La molécule linéaire a été la première sur laquelle aient été effectuées des expériences de double irradiation en spectroscopie hertzienne gazeuse [1] [2] [3] [4]. Elle a l'avantage de présenter des raies fortes dans des gammes de longueurs d'onde où les klystrons ont des stabilités propres en fréquence très satisfaisantes. D'un point de vue théorique, de par sa simplicité relative, elle est la seule pour laquelle le problème de double irradiation puisse se prêter à un traitement théorique utilisant le formalisme de la matrice densité [4] [5]. Malheureusement, la relation harmonique existant entre les fréquences, d'une part peut amener de réelles difficultés expérimentales, d'autre part limite la généralité des résultats obtenus. Pour éviter ces écueils, il est nécessaire de s'orienter vers des molécules du type toupie asymétrique qui présentent une diversité de transitions dont les fréquences sont dans des rapports non rationnels [3]. Une interprétation sinon très exacte du moins commode des résultats est alors fournie par la théorie de Javan [6].

Notre choix s'est naturellement porté sur la molécule d'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  dont le spectre nous était familier [7]. Plus particulièrement, nous avons sélectionné [8] les transitions  $6_{06} \rightarrow 6_{15}$  (Notation de Mulliken [9]) et  $6_{15} \rightarrow 5_{24}$  dont les fréquences se situent dans les gammes des longueurs d'onde 4 mm et 1,25 cm pour lesquelles nous disposons d'un appareillage hyperfréquence assez complet.

Cette étude engagée par J. MESSELYN et R. WERTHEIMER [8] a pu être complétée par des résultats quantitatifs grâce à une amélioration apportée à l'appareillage de mesure qui joue dans ces expériences un rôle déterminant.

Avant d'exposer ces résultats et d'en proposer une interprétation, nous indiquerons, dans un paragraphe préliminaire, les conditions exactes adoptées en justifiant les choix effectués.

## I - Etude préliminaire

Pour plus de clarté et de généralité, désignons par 1, 2 et 3 les niveaux  $6_{06}$ ,  $6_{15}$  et  $5_{24}$  de la molécule  $\text{SO}_2$  et par  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  les énergies correspondantes ( $E_3 > E_2 > E_1$ ) (Figure 1). Les niveaux 2 et 3 sont connectés par la transition de fréquence la plus basse  $\nu_0$  ( $\nu_0 = 23\ 414$  MHz), les niveaux 1 et 2 par la transition de fréquence la plus élevée  $\nu'_0$  ( $\nu'_0 = 68\ 972$  MHz). La transition entre les niveaux 1 et 3 est interdite. Les deux oscillateurs utilisés fonctionnent à des fréquences  $\nu$  voisines de  $\nu_0$  et  $\nu'$  voisine de  $\nu'_0$ .

L'un d'entr'eux travaille à puissance élevée (oscillateur de pompe), l'autre à faible puissance (oscillateur de sonde). L'objet des expériences de double irradiation est d'observer la modification de l'absorption à la fréquence de sonde due à la pompe ; on procède généralement de manière dynamique en balayant la fréquence de l'un des oscillateurs. Il est nécessaire de préciser les fonctions à assigner aux oscillateurs et celui dont il convient de balayer la fréquence. Nous indiquerons également les puissances de pompe et de sonde que nous avons effectivement utilisées.

### I.1 - Choix des fonctions des oscillateurs.

Soient  $n_1^0$ ,  $n_2^0$  et  $n_3^0$  les populations des niveaux 1, 2 et 3 à l'équilibre thermique et  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  les mêmes populations en présence de double irradiation. Supposons que la puissance de pompe réalise une saturation quasi-totale de la transition correspondante et que la puissance de sonde soit négligeable. Pratiquement, cela signifie que la pompe égalise les populations des niveaux qu'elle connecte sans affecter la population globale de ces niveaux ni celle du troisième.

Si la pompe fonctionne à la fréquence  $\nu'_0$  et la sonde à la fréquence  $\nu$  voisine de  $\nu_0$ , on dispose des équations :

$$n_1 = n_2 = \frac{n_1^0 + n_2^0}{2} ; \quad n_3 = n_3^0 \quad (1)$$

Désignons par  $\alpha_0$  et  $\alpha$  les absorptions de sonde pour une même fréquence  $\nu$  en l'absence et en présence de pompage. Le rapport de ces deux absorptions s'écrit :

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{-n_3^0 + n_2}{-n_3^0 + n_2^0} \quad (2)$$

Dans le domaine hertzien et aux températures usuelles, les énergies des photons restent suffisamment petites pour qu'il soit possible de donner de la fonction de partition de Boltzman un développement limité au premier ordre par rapport à ces énergies. Dans ces conditions et compte tenu des équations (1), on obtient :

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{\nu'_0 + 2 \nu_0}{2 \nu_0} \quad (3)$$

De la même façon, si le pompage s'effectue à la fréquence  $\nu_0$ , le rapport des absorptions  $\alpha'_0$  et  $\alpha'$  pour une même fréquence de sonde  $\nu'$  voisine de  $\nu'_0$  s'écrit :

$$\frac{\alpha'}{\alpha'_0} = \frac{\nu_0 + 2 \nu'_0}{2 \nu'_0} \quad (4)$$

Numériquement, dans le cas de nos expériences, ces deux rapports ont les valeurs :

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = 2,4 \quad \text{et} \quad \frac{\alpha'}{\alpha'_0} = 1,1$$

Ce traitement élémentaire fait ressortir de manière évidente l'intérêt qu'il y a à pomper sur la fréquence la plus élevée car c'est dans ces conditions que l'on observe la modification relative d'absorption de sonde la plus grande. Notre conclusion appelle cependant des réserves d'ordre théorique et expérimental. Théoriquement, hormis les hypothèses déjà mentionnées, notre traitement néglige tout effet de dégénérescence [4]. Nous reviendrons sur ce point important dans notre conclusion. Expérimentalement il est plus commode d'effectuer le sondage à la fréquence la plus élevée car l'utilisation d'un guide à fréquence de coupure bien choisie permet d'éliminer tout signal de pompe sur le détecteur de sonde. Le sondage



à la fréquence la plus basse nécessite idéalement l'utilisation de filtres hyperfréquences. Pratiquement, avec les puissances relativement modérées de pompe que nous utilisons, la sélectivité propre du détecteur de sonde est suffisante pour qu'il ne détecte pratiquement pas le signal de pompe [3]. A puissance importante, on risque cependant de détruire le cristal détecteur fonctionnant à la fréquence de sonde.

### 1.2 - Choix de l'oscillateur balayé.

En quasi totalité, les expériences de double irradiation ont été effectuées en balayant la fréquence de la sonde et en fixant celle de la pompe. Cette façon de procéder se justifie par le fait que dans l'étude théorique de l'absorption la fréquence de sonde  $\nu$  joue un rôle beaucoup plus simple que la fréquence de pompe  $\nu'$ . Expérimentalement, ce choix est malheureux. On observe en effet dans ces conditions un signal présentant deux maxima : un maximum principal qui correspond sensiblement [4] à la fréquence  $\nu_0$  de la transition et un maximum secondaire qui traduit la modification d'absorption de sonde due à la pompe et qui constitue l'objet de cette étude. Dans de telles conditions, il est pratiquement impossible d'obtenir des informations sur l'amplitude du phénomène.

En revanche, si l'on fixe la fréquence  $\nu$  de la sonde et que l'on balaie celle  $\nu'$  de la pompe, la raie de fréquence  $\nu_0$  n'apparaît évidemment pas et l'on observe uniquement la modification d'absorption de sonde due à la pompe. Plus exactement, on fait apparaître les variations en fonction de  $\nu'$  de la différence  $\alpha(\nu) - \alpha_0(\nu)$  des absorptions de sonde en présence et en l'absence de pompage.

Cette technique présente d'autres avantages importants : la détection s'effectuant à fréquence fixe, on élimine les difficultés liées aux variations en fonction de la fréquence de la puissance des oscillateurs (contour de mode des klystrons) et de la transmission des guides d'onde (taux d'ondes stationnaires). Pratiquement, la majorité de nos expériences ont été effectuées dans ces conditions. Nous avons cependant, à titre de vérification, fait des mesures en balayant la fréquence de la sonde.

### I.3 - Puissances de sonde et de pompe

Compte tenu des puissances des sources utilisées, des éléments dissipatifs introduits de façon systématique ou accidentelle, nous pouvons évaluer les puissances moyennes traversant une section du guide. Cette estimation est effectuée pour une section placée au milieu de la cellule dans laquelle est introduit le gaz étudié. La puissance P de sonde est égale à 0,04 mW ; elle est pratiquement constante dans toutes nos expériences. La puissance P' de pompe est égale à 4 mW ; il s'agit d'une puissance maximum certaines expériences étant conduites à puissance moindre. Ces puissances ne déterminent pas complètement les absorptions qui sont fonction également des éléments de matrice du moment dipolaire dans la direction des champs électriques appliqués. Ceux-ci sont polarisés rectilignement dans la même direction et sont définis par leurs amplitudes E<sub>0</sub> (sonde) et E'<sub>0</sub> (pompe). On caractérise généralement les interactions par les quantités x et x' homogènes à des fréquences [6] :

$$x = \frac{\mu_{23} E_0}{2 \hbar} \quad x' = \frac{\mu_{12} E'_0}{2 \hbar} \quad (5)$$

$\mu_{12}$  et  $\mu_{23}$  sont les éléments de matrice introduits ci-dessus ; dans nos expériences, leurs modules ont les valeurs numériques  $3,2 \cdot 10^{-30}$  et  $1,35 \cdot 10^{-30}$  unités M.K.S.A. Les champs électriques n'étant pas homogènes, nous nous contenterons de les estimer en assimilant les ondes à l'intérieur du guide à des ondes planes. Dans cette approximation, en désignant par S la surface d'une section droite du guide, on obtient :

$$E_0 = \left\{ \frac{2 P}{S} \left( \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \right\}^{1/2} \quad E'_0 = \left\{ \frac{2 P'}{S} \left( \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (6)$$

soit numériquement ( $S = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ )

$$E_0 = 25 \text{ V/m} \quad E'_0 = 250 \text{ V/m} \quad (7)$$

$$x = 0,15 \text{ MHz} \quad x' = 3,9 \text{ MHz} \quad (8)$$

Dans nos expériences, la demie-microseconde est une valeur courante de la durée de vie . Dans ces conditions :

$$x \tau = 0,08 \quad x' \tau = 2$$

La saturation de pompe est donc caractérisée alors que la puissance de sonde est bien en dessous du seuil de saturation.

Notons que ces déterminations sont très approximatives ; nous ne les considérons que comme des ordres de grandeur. La puissance de sonde jouant un rôle secondaire, nous avons imaginé de déterminer directement à l'aide d'une mesure physique les valeurs des paramètres  $x'$  et  $\tau$ . En ne faisant fonctionner que l'oscillateur de pompe, on peut observer la raie d'absorption correspondante. Sa demi-largeur  $\Delta\omega'$  à mi-hauteur satisfait à la relation :

$$(\Delta\omega')^2 = \frac{1}{\tau^2} + 4 x'^2 \quad (9)$$

Désignons par  $x'_m$  la valeur maximum de  $x'$  que nous cherchons à déterminer ; il est possible, à l'aide d'un atténuateur étalonné, d'envoyer une partie connue, égale à  $(\frac{x'}{x'_m})^2$  de la puissance maximum et d'étudier les variations de  $(\Delta\omega')^2$  en fonction de  $(\frac{x'}{x'_m})^2$ . La courbe correspondante est une droite d'ordonnée à l'origine  $1/\tau^2$  et de pente  $4 x'_m{}^2$ . Pour diverses valeurs de la pression (donc de  $\tau$ ) on obtient un faisceau de droites parallèles. Expérimentalement cette technique nécessite un appareillage qui donne la raie en forme vraie. Nous avons conduit l'expérience en utilisant un oscillateur bien stable à fréquence lentement balayée (fréquence de balayage inférieur au hertz). La méthode n'est utilisable que lorsque l'absorption est importante. Nous n'avons pu la mettre en oeuvre que pour des pressions assez fortes ; la contribution la plus importante à la largeur est alors due au terme en  $1/\tau^2$  et on ne peut obtenir une appréciation de  $x'_m{}^2$  meilleure que celle sanctionnée par les équations (8). Cette méthode est cependant parfaitement applicable lorsque les raies sont naturellement plus fortes ou que l'on dispose d'une puissance plus importante.

## II - Résultats expérimentaux

Présentons d'abord l'ensemble du dispositif expérimental ; on peut y distinguer trois composants essentiels : l'appareillage hyperfréquence, l'électronique de mesure et l'installation à vide.

Le diagramme de la figure 2 précise l'agencement des éléments hyperfréquences 4 mm (pompe) et 1,25 cm (sonde). La cellule dans laquelle est introduit le gaz est réalisée en guide 1,25 cm surdimensionné pour le signal de pompe ; elle est limitée par deux fenêtres d'étanchéité en mica d'épaisseur trente microns ; sa longueur déployée est de huit mètres. Le couplage entre guides différents s'effectue par une fente large de 1,55 mm ménagée dans le petit côté des guides et dont la longueur utile est réglable entre zéro et 35 mm par glissement. Nous avons montré en utilisant un raccord pyramidal 1,25 cm - 4 mm et un détecteur 4 mm que les coupleurs ainsi obtenus étaient des coupleurs directifs à 3 dB. De ce fait, le détecteur de sonde paraît mal protégé du signal de pompe. Cependant, sa sélectivité propre est telle que le réglage de la vis d'accord le précédant permet, même en modulant par tout ou rien le klystron de pompe de ne détecter aucun signal dans la voie sonde.

L'appareillage de mesure de fréquences a déjà fait l'objet d'une publication [10] ; nous nous contentons d'en rappeler ici les caractéristiques essentielles. Il comprend un dispositif de verrouillage de la phase du klystron de sonde sur celle d'un oscillateur à quartz de référence. Le synchronisateur est le Schomandl FDS 30 qui fonctionne en fréquence intermédiaire 30 MHz. L'oscillateur radiofréquence Micro-Now 101 C fournit une fréquence  $F_0$  voisine de 450 MHz obtenue par multiplication de celle  $f$  d'un oscillateur à quartz légèrement réglable autour de 5 MHz. Dans le dispositif à deux cristaux Micro-Now 604 le multiplicateur délivre les harmoniques de la radiofréquence et le mélangeur fournit le battement entre l'un de ces harmoniques et le signal issu du klystron. Nous avons utilisé l'harmonique de rang 52 pour obtenir la stabilisation supra-dyne du klystron sur la fréquence :

$$\nu = 52 F_0 + 30 = 4\ 680 f + 30 \quad (\text{MHz}) \quad (10)$$

La mesure de la fréquence  $\nu$  de sonde s'effectue en comptant la fréquence  $f$  (compteur Rochar A 1149).

Celle de la fréquence  $\nu'$  de pompe balayée s'obtient par une technique classique de marqueur. La référence est constituée par un klystron Férisol OS 401 lui-même verrouillé en phase par le synchronisateur Hewlett Packard Dymec 2 650 A qui utilise une radiofréquence de 200 MHz et une fréquence intermédiaire  $f_i$  variable entre 29 et 31 MHz. Le Klystron Férisol est ainsi stabilisé à la fréquence  $F'_0$  ( $F'_0 = 19 \times 200 + f_i$  en mégahertz). Le battement entre l'harmonique 18 de  $F'_0$  et la fréquence  $\nu'$  est appliqué à un récepteur Hammarlund SP 600 accordé sur la fréquence  $\phi$  voisine de 30 MHz. Celui-ci délivre un marqueur lorsque la fréquence  $\nu'$  de pompe passe par la valeur :

$$\nu' = 68\,400 + 18 f_i + \phi \quad (\text{MHz}) \quad (11)$$

Ce marqueur est appliqué au Wehnelt de l'oscillographe d'observation du signal de sonde. Le réglage de  $f_i$  ou de  $\phi$  permet de l'amener à la fréquence du phénomène étudié ; ces deux fréquences sont mesurables au compteur directement ou indirectement (par une méthode de battement zéro).

L'installation à vide ne présente pas de caractéristiques remarquables. Signalons cependant que l'admission du gaz et le pompage s'effectue aux extrémités opposées de la cellule. La mesure des pressions s'effectue à l'aide d'une jauge de Mac Léod.

## II.1 - Etude des fréquences

Une des caractéristiques fondamentales de l'absorption de sonde en présence de pompage est d'apparaître sur un intervalle de fréquence bien supérieur à la largeur de raies dans les mêmes conditions de pression. La première étude que nous ayons faite a donc été celle de la plage d'apparition de cette absorption. A cet effet, on balaye largement la fréquence  $\nu'$  de pompe autour de  $\nu'_0$ , on stabilise la fréquence  $\nu$  de sonde et on observe le signal sortant du détecteur correspondant. Lorsqu'on fait varier  $\nu$ , le signal présente un ou deux maximums. Nous avons noté les fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  pour lesquelles le signal a une amplitude de moitié de celle du ou des

maximums et étudié les variations de la largeur ( $\nu_2 - \nu_1$ ) en fonction de la pression. La puissance de pompe est réglée à son maximum pour obtenir les effets les plus sensibles ( $\nu' = 3,9$  MHz). Les résultats obtenus ont été reportés sur deux graphiques distincts (figures 3) relatifs aux pressions élevées et aux pressions basses. La première courbe fait apparaître le rôle des chocs intermoléculaires et la seconde montre l'effet de la saturation et des chocs molécule-parois. Qualitativement, nous avons fait sur la largeur les observations complémentaires suivantes. Celle-ci est pratiquement indépendante de la puissance de sonde à pression et puissance de pompe fixées. Il existe par ailleurs une dualité entre les rôles de ces deux paramètres : à puissance de pompe réduite, on peut obtenir une largeur comparable en réduisant également la pression. Il y a lieu cependant de noter que, dans ces conditions, les signaux détectés sont plus faibles en valeur absolue et les conditions d'observation plus difficiles.

Notre étude de fréquence se poursuit par celle de la relation existant entre les fréquences de pompe et de sonde. Nous décrivons, à cet effet, deux types distincts d'expériences. En stabilisant la fréquence de sonde à une valeur  $\nu$  connue et en balayant celle de pompe, le signal d'absorption obtenu présente un maximum pour une fréquence  $\nu'$  de pompe que l'on sait mesurer. Qualitativement, en observant sur un oscilloscope double-trace la raie de pompe et le signal de sonde, on met en évidence le décalage entre la fréquence  $\nu'_0$  de la raie et celle  $\nu'$  correspondant au maximum du signal de sonde.

Quantitativement, nous avons déterminé la relation entre ce décalage ( $\nu' - \nu'_0$ ) et la différence ( $\nu - \nu_0$ ) (Figure 4). La courbe obtenue est pratiquement une droite de pente - 1. La position de cette courbe par rapport à l'origine n'a pas grande signification car, si nous mesurons avec une bonne précision les écarts de fréquences, les valeurs absolues de celles-ci, en particulier de  $\nu_0$  et  $\nu'_0$  ne sont pas connues avec la même précision. Les mesures sont faites pour diverses valeurs de la pression ( $p = 0,117$  T ;  $0,065$  T ;  $0,03$  T ;  $0,015$  T ;  $0,006$  T). Si l'on excepte le cas des pressions très faibles, toutes les courbes obtenues ont même aspect que celle que nous avons représentée (courbe B de la figure 4). Nous retenons celle-ci car elle

correspond aux conditions expérimentales les plus favorables.

Dans une deuxième série d'expériences nous utilisons une technique expérimentale complètement différente de la précédente en balayant la fréquence de sonde et en stabilisant celle de pompe. Cette technique met en jeu le même matériel mais dans des fonctions différentes. L'oscillateur Férisol sert d'oscillateur de verrouillage pour la stabilisation du klystron de pompe et l'oscillateur à quartz Micro-Now à former le marqueur nécessaire à la mesure dynamique de la fréquence de sonde [10]. La figure d'absorption de sonde a alors l'aspect qualitatif suivant : elle présente un maximum principal pour une fréquence  $\nu$  très voisine de  $\nu_0$  [4] et un maximum secondaire à une fréquence  $\nu$  inférieure ou supérieure suivant que la fréquence  $\nu'$  est respectivement supérieure ou inférieure à  $\nu'_0$ . Nous limitons notre étude quantitative à celle de ce maximum secondaire et nous traçons la courbe traduisant la relation entre les deux fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  correspondantes (courbe A de la figure 4). Comme dans l'étude précédente, nous travaillons à diverses pressions de gaz et à puissance de pompe maximum. Hormis le cas des pressions très faibles, les courbes obtenues ont toutes l'aspect de celle de la figure 4 ; ce sont des droites confondues à une translation près sans signification physique, avec celles tracées dans le cas précédent.

En résumé, il semble que les lois "fréquence-fréquence" soient les mêmes dans ces deux circonstances expérimentales distinctes ; on peut en première approximation, les traduire par la relation

$$(\nu - \nu_0) = - (\nu' - \nu'_0)$$

## II.2 - Etude des amplitudes

Revenons au dispositif expérimental habituel où les fréquences de sonde et de pompe sont respectivement fixes et balayées en dents de scie synchrones du secteur. Nous observons le signal issu du détecteur sur un oscilloscope également balayé à la fréquence du secteur. Entre le cristal et l'oscilloscope est placé un préamplificateur dont la bande passante (10 Hz à 30 kHz) est telle qu'il transmet la figure d'absorption en forme

vraie (ce préamplificateur a également été utilisé pour les études de fréquences). Celle-ci présente un maximum unique dont l'amplitude varie en fonction de l'écart de fréquence ( $\nu - \nu_0$ ). C'est cette loi de variation que nous étudions dans deux conditions expérimentales bien distinctes :

- A puissance maximum de pompe nous obtenons une famille de courbes admettant la pression comme paramètre

- De la même façon, pour une pression de gaz fixée, nous obtenons une famille de courbes admettant la puissance de pompe comme paramètre.

La confrontation des résultats obtenus dans les deux cas permet de mieux préciser la dualité entre pression et puissance de pompe déjà entrevue. Toutes les courbes obtenues admettent un extremum central. Nous avons adopté la fréquence correspondante comme origine. Celle-ci est égale à  $\nu_0$  aux erreurs de mesure près. Par ailleurs les amplitudes ne sont connues qu'en valeur relative. Ceci nous amène à tracer les courbes sur des graphiques distincts car les unités d'ordonnée sont arbitraires.

a) La puissance de pompe est maximum. Les résultats obtenus sont sanctionnés par les courbes des figures 5, 6, 7 et 8. A pression élevée, on n'obtient qu'un maximum central. Quand la pression décroît, il y a apparition d'un minimum central qui atteint une ordonnée négative aux très basses pressions. On observe effectivement dans ces conditions un retournement de la figure d'absorption. Il ne faut cependant en conclure qu'il y a absorption négative ; nous reviendrons sur ce point important dans notre interprétation des résultats.

b) La pression est fixée (figures 9, 10 et 11). Nous avons choisi une pression de 0,03 T. pour laquelle l'absorption est notable. La puissance de pompe est repérée par l'atténuation introduite en amont de la cellule. A puissance faible (10 dB), on obtient une courbe présentant un maximum central comme celle obtenue dans l'étude précédente à pression élevée. Un minimum central apparaît aux puissances élevées. Etant donné la pression choisie, il n'est pas possible de réaliser une saturation comparable à celle obtenue précédemment à la pression de  $4,10^{-3}$  T.



### II.3 - Phénomène particulier

Lors de la conduite des expériences qui donnèrent lieu aux résultats précédents, nous avons mis en évidence, dans des conditions expérimentales très particulières, une absorption remarquable se traduisant par une raie de très faible largeur. La puissance de pompe étant maximum, on réalise une pression telle que la figure d'absorption présente un minimum central nul ou légèrement négatif (au sens du paragraphe II.2 A). En réglant la fréquence  $\nu$  de la sonde sur la valeur correspondant à ce minimum central (soit  $\nu_0$  aux erreurs expérimentales près), on observe donc une disparition du signal d'absorption. En réduisant alors la puissance de pompe (d'environ 20 dB), on voit réapparaître une raie d'absorption. Le phénomène se produit pour des fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  égales à  $\nu_0$  et  $\nu'_0$  et il est caractérisé par une grande finesse. La mesure de cette dernière est extrêmement difficile à cause du médiocre rapport signal sur bruit (de l'ordre de 1,5). L'étude expérimentale du phénomène nécessite donc une amélioration des moyens de détection ; théoriquement, un élément d'interprétation semble être fourni par le fait que le phénomène est obtenu pour des valeurs des paramètres de puissances de pompe et de sonde comparables sinon égales et qu'il disparaît dès que cet équilibre est rompu.

### III - Interprétation des résultats

On peut essayer d'expliquer la largeur d'apparition de l'absorption à l'aide d'une théorie semi-classique basée sur les populations des niveaux. A cet effet, reprenons le calcul effectué dans notre étude préliminaire mais en écartant l'hypothèse d'une saturation totale. Il n'y a pas alors égalité des populations des niveaux (1) et (2) et on montre facilement [6] que :

$$n_1 - n_2 = (n_1^0 - n_2^0) \frac{(\omega' - \omega'_0)^2 \tau^2 + 1}{1 + (\omega' - \omega'_0)^2 \tau^2 + 4 X'^2 \tau^2} \quad (12)$$

Les autres équations (1) restent valables ; on peut obtenir des résultats généraux en introduisant le paramètre  $\xi'$  de pompage égal à l'unité

lorsque la saturation est totale et nul en l'absence de pompage :

$$\xi' = \frac{4 x'^2 \tau^2}{1 + (\omega - \omega'_o)^2 \tau^2 + 4 x'^2 \tau^2} \quad (13)$$

L'absorption  $\alpha$  de sonde en présence de pompage s'écrit :

$$\alpha(v) = \frac{2 v_o + \xi' v'_o}{2 v_o} \alpha_o(v) \quad (14)$$

où  $\alpha_o(v)$  est l'absorption pour une même fréquence  $v$  en l'absence de pompage. On en déduit :

$$\alpha(v) - \alpha_o(v) = \frac{v'_o}{2 v_o} \xi'(v') \alpha_o(v) \quad (15)$$

Dans les relations (14) et (15),  $\alpha(v)$  et  $\alpha(v) - \alpha_o(v)$  apparaissent comme des produits de deux fonctions ne dépendant respectivement que de  $v$  et  $v'$  et présentent des maximums relatifs pour  $v$  égal à  $v_o$  quel que soit  $v'$  et pour  $v'$  égal à  $v'_o$  quel que soit  $v$  ; il n'y a donc, contrairement au résultat expérimental, aucune corrélation entre les fréquences  $v$  et  $v'$ . En sonde balayée et pompe stabilisée, le phénomène observé est directement proportionnel à  $\alpha(v)$ . Lorsqu'on écarte la fréquence de pompe  $v'$  de  $v'_o$ , l'amplitude maximum est réduite de moitié pour un écart  $\Delta v'$  précisément égal à la demi-largeur à mi-hauteur de la raie de pompe :

$$\Delta v' = \frac{1}{2 \pi \tau} \sqrt{1 + 4 x'^2 \tau^2} \quad (16)$$

En pompe balayée et sonde stabilisée, le phénomène observé est proportionnel à  $\alpha(v) - \alpha_o(v)$ . Son amplitude maximum est réduite de moitié lorsque  $v$  est écartée de  $v_o$  d'une quantité  $\Delta v$  égale à la demi-largeur à mi-hauteur de la raie de sonde :

$$\Delta v = \frac{1}{2 \pi \tau} \sqrt{1 + 4 x^2 \tau^2} \quad (17)$$

Expérimentalement, au contraire, nous avons pu obtenir un phénomène sur un intervalle de fréquence supérieure à la largeur de la raie de pompe et, par conséquent, bien supérieur à la largeur de la raie de sonde. Comme dans l'étude du maser à trois niveaux [6] la théorie semi-classique ne permet donc pas une interprétation complète des résultats expérimentaux. Elle ne permet que le choix de la disposition la plus avantageuse des niveaux. C'est cette fonction que lui a assigné Javan et que nous avons exploitée nous mêmes dans notre étude préliminaire. Pour interpréter en détail nos résultats expérimentaux, il est nécessaire de recourir à un traitement quantique simplifié du système moléculaire, les champs de pompe et de sonde étant traités classiquement. Les calculs correspondants ne peuvent être résolus exactement dans le cas général. C'est pourquoi, utilisant les calculs et études déjà faites sur le problème de double résonance, nous montrerons l'existence d'une relation simple entre les deux fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  qui permet précisément une résolution exacte du problème semi-quantique.

### III.1 - Relation entre les fréquences

De manière générale, le calcul de la relation entre les deux fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  correspondant à un maximum relatif d'absorption ne peut être mené à son terme que moyennant certaines approximations.

Lorsque l'on fixe la fréquence de pompe, on observe un extrêmu d'absorption quand la fréquence de sonde balayée passe par une valeur telle que :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \nu} = 0 \quad (18)$$

Il existe en général un maximum principal et un maximum secondaire. La position de ces maximums dépend et de la fréquence et de la puissance de pompe. Cependant, si  $\nu'$  diffère de  $\nu'_0$  d'une quantité supérieure à la demi largeur  $\Delta\nu$  de la raie de sonde, on montre [3] [5] que ces maximums correspondent sensiblement aux fréquences  $\nu_0$  et  $\nu$  où :

$$\nu = \nu_0 - (\nu' - \nu'_0) \quad (19)$$

Lorsque l'on fixe la fréquence de sonde, on observe un extrémum d'absorption lorsque la fréquence de pompe balayée passe par une valeur ' telle que :

$$\frac{\partial}{\partial \nu'} (\alpha - \alpha_0) = 0 \quad (20)$$

Il n'existe qu'un seul maximum dans tous les cas. Il se produit pour une fréquence  $\nu'$  qui, en faisant la même approximation que précédemment, s'écrit :

$$\nu' = \nu'_0 - (\nu - \nu_0) \quad (21)$$

Insistons de nouveau sur le fait que les relations (19) et (21) ne sont que des relations approchées valables uniquement en dehors de la raie de sonde. Elles sont parfaitement vérifiées expérimentalement (II.1) compte tenu de cette restriction. Dans l'étude des amplitudes du phénomène on peut admettre que, même dans la zone où ces relations de fréquences ne sont satisfaites que très approximativement, les amplitudes calculées sur cette base représentent assez bien les amplitudes réelles. En effet, notre étude portant sur des amplitudes de maximums relatifs, nous bénéficions du caractère stationnaire des fonctions au voisinage d'un extrémum.

### III.2 - Traitement semi-quantique du problème

Nous utilisons le formalisme quantique de l'opérateur d'évolution  $U$ , le champ électromagnétique étant traité classiquement [12] [13].

Soient  $H_0$  et  $u_0$  l'hamiltonien et l'opérateur d'évolution de la molécule en l'absence de perturbation ;  $u_0$  à la forme remarquablement simple :

$$u_0(t, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \quad (22)$$

En présence de la perturbation  $V(t)$  introduite par les deux champs électromagnétiques, la molécule est caractérisée par un opérateur d'évolution  $u$  que l'on peut toujours écrire sous la forme :

$$u(t, 0) = u_0(t, 0) u_I(t, 0) \quad (23)$$

$u_I$  est l'opérateur d'évolution dans la représentation intermédiaire d'interaction ; il satisfait à l'équation différentielle :

$$i \hbar \frac{du_I}{dt} = (u_0^+ V u_0) u_I \quad (24)$$

qui exprime que l'évolution de  $u_I$  est associée à un hamiltonien  $V_I$  :

$$V_I = u_0^+ V u_0 \quad (25)$$

On ne peut se contenter d'une résolution de l'équation (25) au premier ordre en  $V_I$  car nous cherchons précisément à mettre en évidence des effets de saturation. On peut cependant remarquer que la perturbation ne connecte que les états 1,2 et 3. Il est donc possible de raisonner dans l'espace à trois dimensions défini par la base des états propres correspondants  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  et  $|3\rangle$ . Dans cette base, les opérateurs  $u_I$ ,  $u_0$ ,  $V$  et  $V_I$  sont représentés par des matrices carrées également liées par l'équation (24). L'interaction étant de type dipolaire électrique, on obtient en utilisant les notations du paragraphe I.3 :

$$V = 2 \hbar \begin{bmatrix} 0 & x' \sin \omega' t & 0 \\ + x'^* \sin \omega' t & 0 & x \sin \omega t \\ 0 & + x^* \sin \omega t & 0 \end{bmatrix} \quad (26)$$

En ne conservant que les termes résonants, on en déduit l'expression de  $V_I$

$$V_I = \frac{\hbar}{i} \begin{bmatrix} 0 & x' e^{i\alpha' t} & 0 \\ - x'^* e^{-i\alpha' t} & 0 & x e^{i\alpha t} \\ 0 & - x^* e^{-i\alpha t} & 0 \end{bmatrix} \quad (27)$$

où nous avons posé :

$$\alpha = \omega - \omega_0 \quad \text{et} \quad \alpha' = \omega' - \omega'_0$$

La matrice  $u_I$  satisfait donc à l'équation différentielle :

$$\frac{du_I}{dt} + \begin{bmatrix} 0 & x' e^{i\alpha' t} & 0 \\ - x'^* e^{-i\alpha' t} & 0 & x e^{i\alpha t} \\ 0 & - x^* e^{-i\alpha t} & 0 \end{bmatrix} u_I = 0 \quad (28)$$

L'intégration de (28) conduit à une équation caractéristique du troisième degré. Celle-ci est soluble analytiquement dans le cas où les équations (19) et (21) sont satisfaites. Compte tenu de la condition initiale :

$$u_I(0,0) = \int \quad (29)$$

on obtient dans ce cas :

$$u_{13} = - \frac{\overline{x} \overline{x'}}{\gamma^2 - \frac{\alpha^2}{4}} \left[ e^{-\frac{i \alpha t}{2}} \cos \gamma t - 1 + i \frac{\alpha}{2\gamma} e^{-\frac{i \alpha t}{2}} \sin \gamma t \right] \quad (30)$$

$$u_{23} = \frac{\overline{x}}{\gamma} e^{\frac{i \alpha t}{2}} \sin \gamma t \quad (31)$$

où nous avons posé :

$$\gamma = \left( \frac{\alpha^2}{4} + x^2 + x'^2 \right)^{1/2} \quad (32)$$

On peut d'ailleurs montrer [14] que :

$$|u_{12}| = |u_{21}| \quad \text{et} \quad |u_{31}| = |u_{13}| \quad (33)$$

En introduisant le paramètre  $a = \frac{\alpha}{2\gamma}$  les probabilités de transition qui nous intéressent s'écrivent :

$$P_{32} = P_{23} = \frac{x^2}{\gamma^2} \sin^2 \gamma t \quad (34)$$

$$P_{31} = \frac{x^2 x'^2}{(\gamma^2 - \frac{\alpha^2}{4})^2} \left[ 1 + \cos^2 \gamma t + a^2 \sin^2 \gamma t - (1 - a) \cos \left( \gamma + \frac{\alpha}{2} \right) t - (1 + a) \cos \left( \gamma - \frac{\alpha}{2} \right) t \right] \quad (35)$$

Dans l'approximation des collisions fortes, on en dérive les puissances  $P_1$  et  $P_2$  absorbées dans les phénomènes à un et deux quanta :

$$P_1 = (n_2^0 - n_3^0) \frac{2 h \nu x^2 \tau}{1 + 4 \gamma^2 \tau^2} \quad (36)$$

$$P_2 = (n_1^0 - n_3^0) \frac{2 h \nu}{\tau} \frac{x^2 x'^2}{(\gamma^2 - \frac{\alpha^2}{4})^2} \left\{ \frac{1 + (3 + a^2) \gamma^2 \tau^2}{1 + 4 \gamma^2 \tau^2} - \frac{1 + \gamma^2 \tau^2 + 3/4 \alpha^2 \tau^2}{[1 + (\gamma^2 - \frac{\alpha^2}{4}) \tau^2]^2 + \alpha^2 \tau^2} \right\} \quad (37)$$

En introduisant les paramètres de puissance  $m^2 = (x^2 + x'^2) \tau^2$  et de fréquence  $z = \alpha \tau$  on obtient :

$$P_1 = (n_2^0 - n_3^0) \frac{2 h \nu x^2}{1 + 4 m^2 + z^2} \quad (38)$$

$$P_2 = (n_1^0 - n_3^0) \frac{2 h \nu x^2 x'^2}{x^2 + x'^2} \left[ \frac{m^2 + 1}{x^2 + (m^2 + 1)^2} - \frac{1}{1 + 4 m^2 + z^2} \right] \quad (39)$$

Les équations (38) et (39) fournissent les éléments de discussion du problème, l'absorption  $\alpha$  étant la somme des absorptions à un et deux quanta :

$$\alpha \left[ \nu; \nu'_0 - (\nu - \nu_0) \right] = P_1 + P_2 \quad (40)$$

### III.3 - Calcul des largeurs en fréquence

Le phénomène apparaissant sur un intervalle de fréquence bien supérieur à la largeur de la raie de sonde, on peut, dans ce calcul, négliger  $\alpha_0(\nu)$ .

L'absorption à un quantum présente une demi largeur  $\Delta\nu_1$  égale à celle de la raie de pompe définie par l'équation (16). La loi de variation de  $\Delta\nu_1$  en fonction de la pression et des puissances injectées est donc parfaitement connue.

L'absorption à deux quanta apparaît comme la différence de deux termes. Le second a même largeur que l'absorption à un quantum. Le premier à une demi largeur  $\Delta\nu_2$  déterminée par :

$$\Delta\nu_2 = \frac{1}{2} \frac{1}{\pi} \frac{1}{\tau} (m^2 + 1) \quad (41)$$

A pression fixée, l'augmentation de la largeur avec les puissances injectées est beaucoup plus rapide que pour une raie. Fait plus remarquable, à puissances fixées, il existe une pression pour laquelle cette largeur présente un minimum. Celle-ci est telle que :

$$m^2 = 1 \quad (42)$$

Dans le cas où on injecte la puissance de pompe maximum, le temps de relaxation  $\tau$  correspondant a la valeur numérique :

$$\tau = 0,26 \text{ } \mu\text{s} \quad (43)$$

Cette valeur assez faible est certainement inférieure à celle associée aux seules collisions molécules-parois, nous nous trouvons dans des conditions où ce minimum existe.

Pratiquement, le phénomène observé expérimentalement correspond à l'absorption totale. Pour exprimer celle-ci, on peut remarquer, au préalable que dans notre étude expérimentale  $x^2$  est toujours très petit devant  $x'^2$ . Dans ces conditions, en posant :

$$P = (n_1^0 - n_3^0) \frac{2 h \nu x^2 x'^2}{x^2 + x'^2}$$

$$k^2 = \frac{\nu'_0}{\nu'_0 + \nu_0} = 0,747$$



on obtient :

$$\alpha = P_1 + P_2 = P \left\{ \frac{m^2 + 1}{z^2 + (m^2 + 1)^2} - \frac{k^2}{z^2 + 4m^2 + 1} \right\} \quad (44)$$

La demi-largeur à mi-hauteur  $\Delta z$  (en unités réduites) n'est fonction que de  $m^2$

$$\Delta z = f(m^2) \quad \Delta v = \frac{1}{2} \frac{1}{\pi} \frac{1}{r} f(m^2) \quad (45)$$

A puissances données, la largeur  $\Delta v$  n'est fonction que de la pression. On montre facilement qu'elle présente un minimum pour une pression telle que :

$$f(m^2) = 2 m^2 f'(m^2) \quad (46)$$

La courbe représentative de  $f(m^2)$  admet, pour les grandes valeurs de  $m^2$  la droite asymptote d'équation

$$g(m^2) = m^2 + 1 \quad (47)$$

Elle tend vers cette asymptote par valeurs supérieures et la coupe aux points  $m^2 = 0$  et  $m^2 = 2$ . Elle ne s'éloigne guère de cette asymptote.

Par exemple :

pour $m^2 = 0,5$	f( $m^2$ ) = 1,38	m <sup>2</sup> + 1 = 1,5
pour $m^2 = 4$	f( $m^2$ ) = 5,15	m <sup>2</sup> + 1 = 5

Le minimum de largeur est donc pratiquement obtenu pour  $m^2$  égal à l'unité. Cette largeur minimum est sensiblement le double de celle de la raie de pompe dans les mêmes conditions.

Pratiquement l'existence de cette largeur ressort mal expérimentalement (Figure 3). Il semble d'abord que nous avons surestimé la puissance de pompe. De plus notre cellule présente un affaiblissement de l'ordre de 10 dB pour le signal de pompe : on observe donc un phénomène global correspondant à une superposition difficile à étudier de phénomènes correspondant à des puissances de pompe assez différentes.

La courbe obtenue à haute pression, où  $1/r$  est très grand devant  $m^2$ , montre que, dans cette zone de pression, le temps de relaxation  $\tau$  est

sensiblement inversement proportionnel à la pression ; en exprimant les grandeurs en unités M.K.S.A., cette relation prend la forme numérique :

$$p \tau = 1,5 \cdot 10^{-6}$$

### III.4 - Calcul des amplitudes

La fonction  $\alpha(z)$  ne présente qu'un seul maximum obtenu pour  $z$  nul si  $m^2$  reste inférieur à une valeur telle que :

$$k (m^2 + 1)^{3/2} - (4m^2 + 1) \leq 0 \quad (48)$$

$$m^2 \leq 21,9$$

Il semble que nous nous trouvons toujours dans ce cas. Le minimum central observé dans certaines expériences est donc dû au terme en  $\alpha_0(z)$  qui vient en soustraction et qui "creuse" le signal lorsque sa largeur devient très petite devant celle de la raie de pompe. L'amplitude associée à ce minimum central peut s'écrire :

$$\alpha = P \left\{ \frac{1}{m^2 + 1} - \frac{k^2}{1 + 4m^2} - \frac{1 - k^2}{1 + 4x'^2 \tau^2} \right\} \quad (49)$$

L'équation (49) suppose  $x'$  très grand par rapport à  $x$ . Supposons de plus que l'élargissement de la raie de sonde due à la puissance de sonde soit négligeable. On obtient alors :

$$\alpha = \frac{m^2 P}{(m^2 + 1)(4m^2 + 1)} \left[ (4k^2 - 1) - 4m^2(1 - k^2) \right] \quad (50)$$

On voit immédiatement que ce minimum devient négatif pour :

$$m^2 \geq \frac{1}{4} \cdot \frac{4k^2 - 1}{1 - k^2} \quad (51)$$

$$m^2 \geq 1,97$$

Ceci explique la courbe obtenue à très basses pressions (figure 8) qui présente un minimum négatif alors que nous nous trouvons dans une disposition où il ne peut y avoir d'absorption négative. Remarquons d'ailleurs qu'en vertu de l'équation (51), il existe des dispositions pour lesquelles il y a toujours un minimum central négatif ( $\nu_0 > 3 \nu'_0$ ).

### CONCLUSION

Lorsque l'on fixe la fréquence  $\nu$  de sonde et que l'on observe l'absorption à la fréquence  $\nu$  en fonction de  $\nu'$ , celle-ci présente un maximum pour une fréquence  $\nu'$  fonction de  $\nu$ . Notre étude expérimentale a porté essentiellement sur la relation entre  $\nu$  et  $\nu'$  et sur les variations de l'amplitude de ce maximum en fonction de la fréquence fixe de sonde. Nos résultats assez complets nécessitent cependant une extension du côté des puissances de pompage plus élevées. Le laboratoire a acquis à cet effet un carcinotron C.S.F. COE 40 susceptible de délivrer une puissance hyperfréquence de l'ordre de 10 W au voisinage de la fréquence  $\nu'_0$ . Nous avons volontairement laissé de côté l'étude à fréquence de sonde fixe, de la distribution de l'absorption de sonde en fonction de la fréquence de pompe. Cette étude nécessite en effet une amélioration importante de l'électronique ; nous travaillons actuellement à la mise au point d'un dispositif original dans ce domaine. Ceci doit nous permettre en même temps de réduire la longueur de la cellule et par conséquent assurer une meilleure homogénéité des puissances de sonde et surtout de pompe dans la masse gazeuse.

Du point de vue théorique la méthode de Javan permet une interprétation relativement simple des résultats. Elle se limite aux seuls trois niveaux concernés par les transitions de pompe et de sonde négligeant l'incidence des autres niveaux sur le processus de relaxation. Elle ne tient aucun compte de la structure fine des niveaux ; de fait, cette structure fine joue un rôle mineur car, la transition de pompe s'effectuant entre deux niveaux de même nombre quantique  $J$ , tous les sous-niveaux d'énergie voisine de  $E_2$

sont également saturés. D'un point de vue pratique, les résultats obtenus par notre traitement semi-quantique quoique de forme assez simple nécessitent des calculs assez pénibles dès que les fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  sont sans relation simple entr'elles.

---

BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] - A. BATTAGLIA, A. GOZZINI, E. POLACO  
Nuovo Cimento 14, 1076 (1959)
  - [2] - K. SHIMODA - J. Phys. Soc. Japan 14, 954 (1959)
  - [3] - A.P. COX, G.W. FLYNN, E.B. WILSON Jr - J. Chem. Physics 42, 3094 (1965)
  - [4] - A. BATTAGLIA, A. Di GIACOMO, S. SANTUCCE -  
"Shift and Broadening of microwave absorption lines  
due to double resonance effects" (A paraître).
  - [5] - A. Di GIACOMO - Nuovo Cimento 14, 1082 (1959)
  - [6] - A. JAVAN - Phys. Rev., 107, n° 6, 1579 (1957)
  - [7] - J. BELLET - Thèse, Annales de Physique, 10, 827 (1965)
  - [8] - J. MESSELYN, R. WERTHEIMER - C.R. Acad. Sc. Paris 258, 4473 (1964)
  - [9] - R.S. MULLIKEN - Phys. Rev. 59, 873 (1941)
  - [10] - B. MACKE, J. MESSELYN, R. WERTHEIMER - Onde électrique 46, 123 (1966)
  - [11] - Mécanique quantique, Tome II, MESSIAH, p 618 à 623 - Dunod, Paris 1960.
  - [12] - J. SHIRLEY - Phys. Rev. 138, 4 B, 66, B 979.
  - [13] - B. MACKE - Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (A paraître)
  - [14] - FANG LI ZHI, LI TIE CHENG - Acta Physica Scinca, Vol 20, n° 12,  
Décembre 1964, p 1199.
-

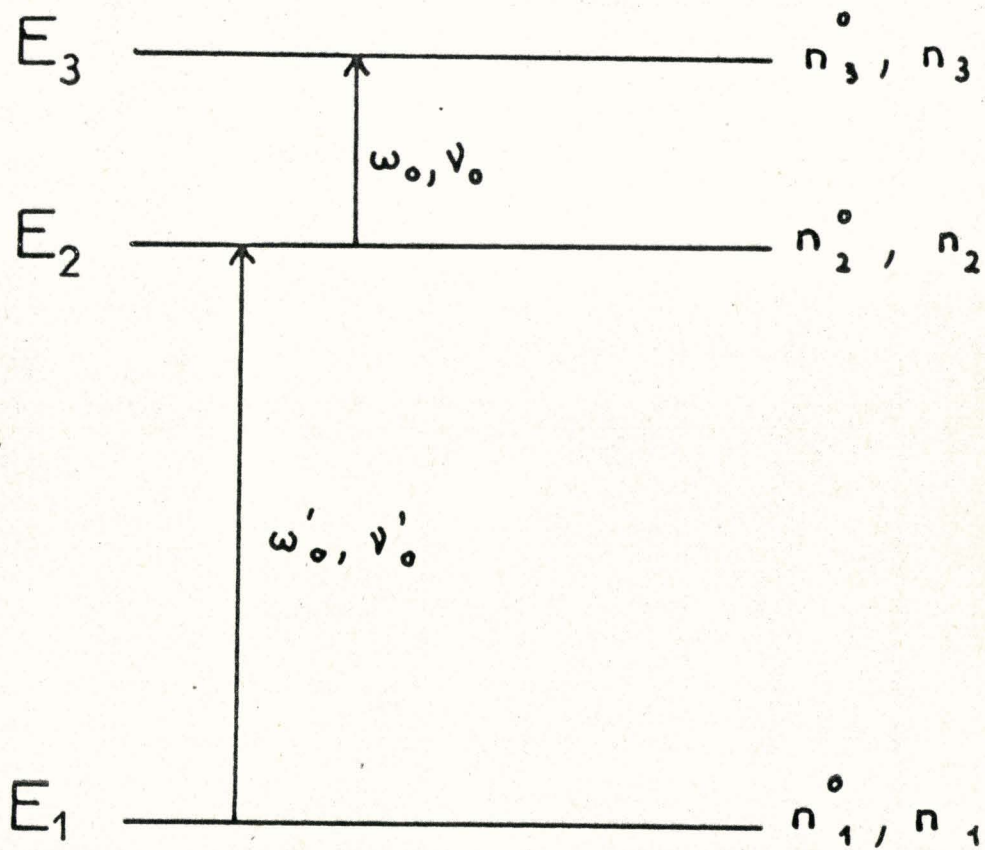
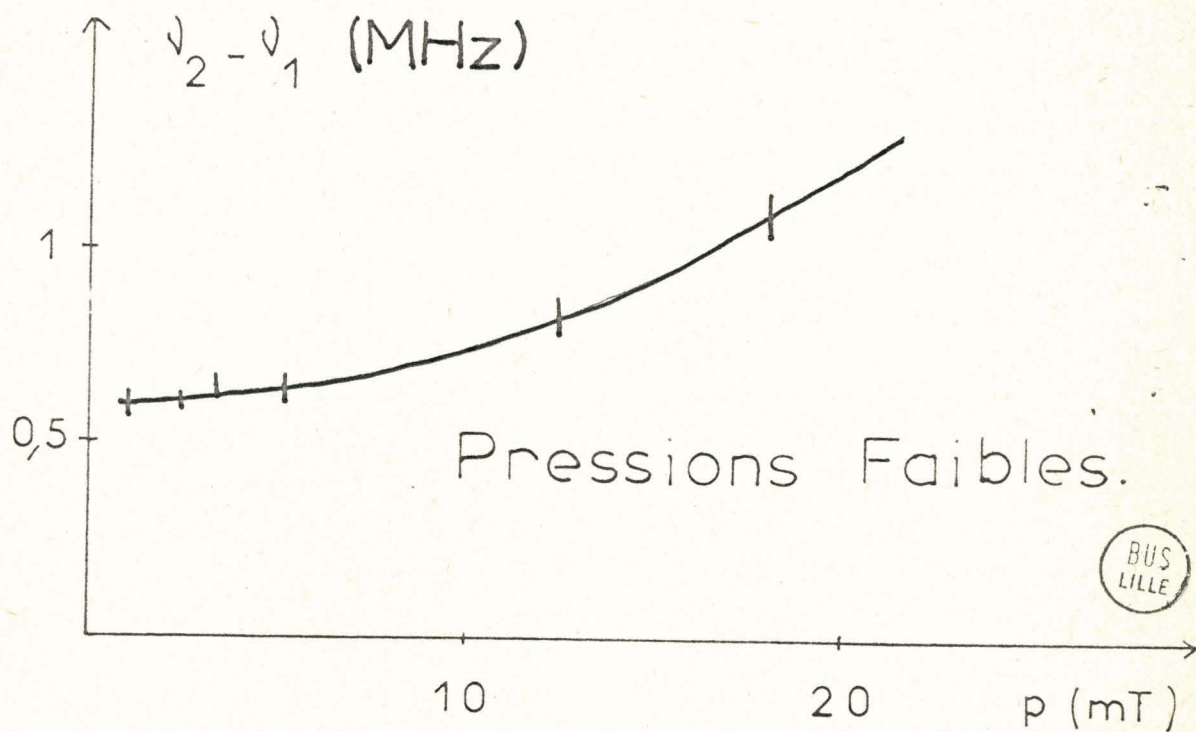
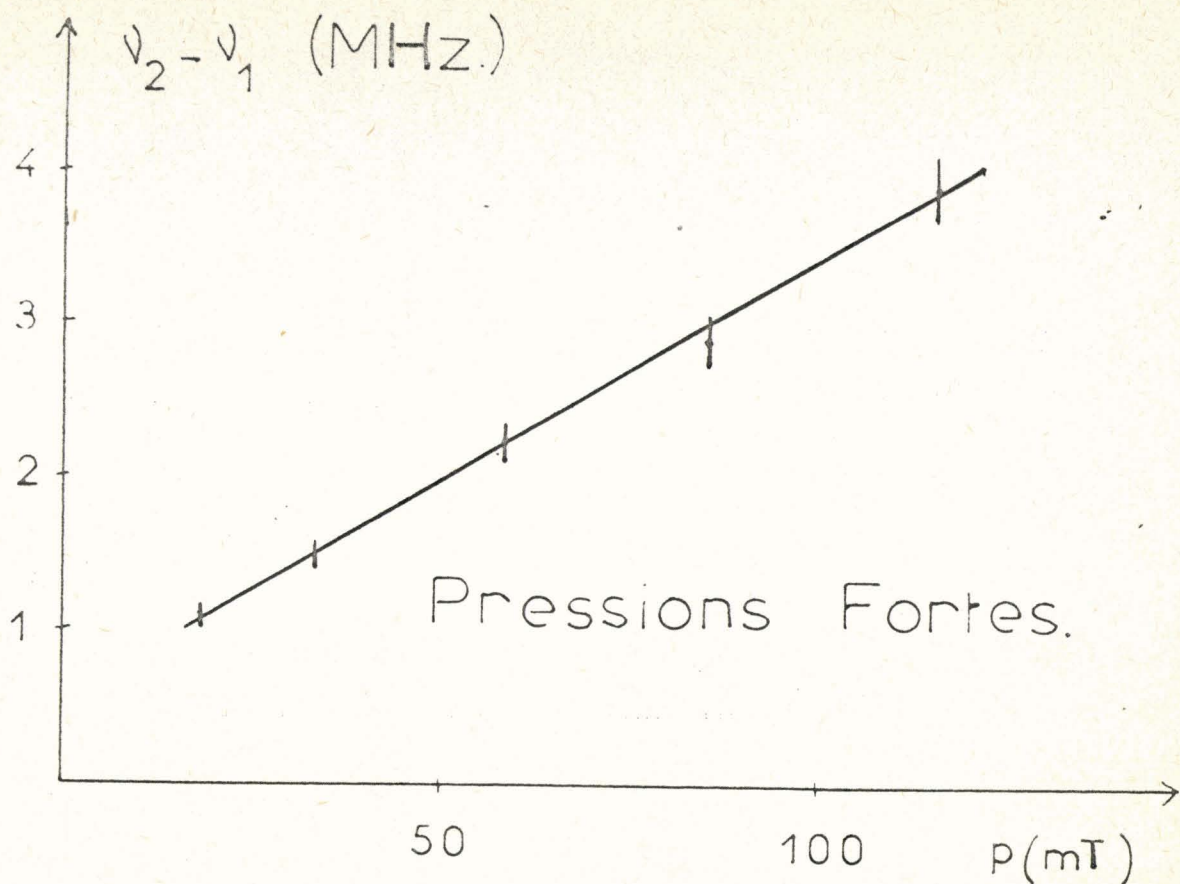


Figure 1. Niveaux d'énergie.





BUS  
LILLE

Figure 3 - Largeur en fonction de la pression.



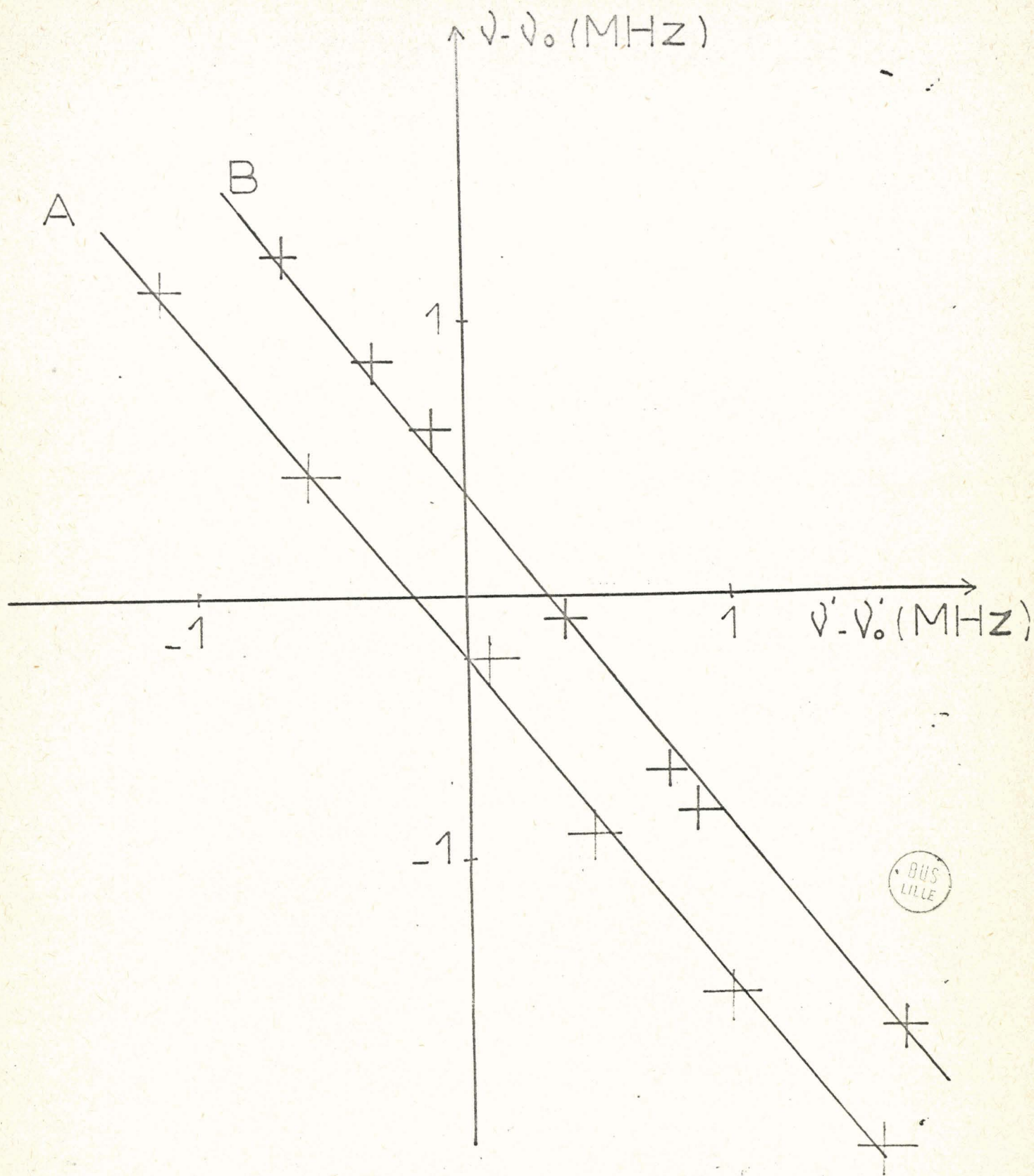


Figure 4 - Relation fréquence - fréquence

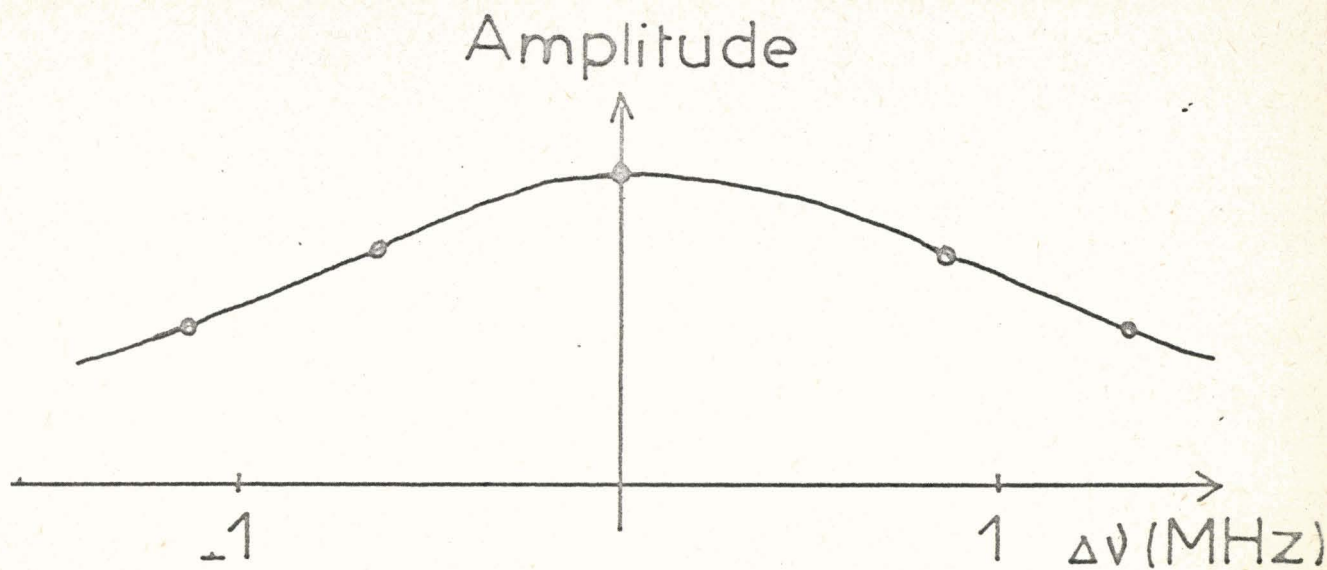


Figure 5 - Pression de 0,05 T.

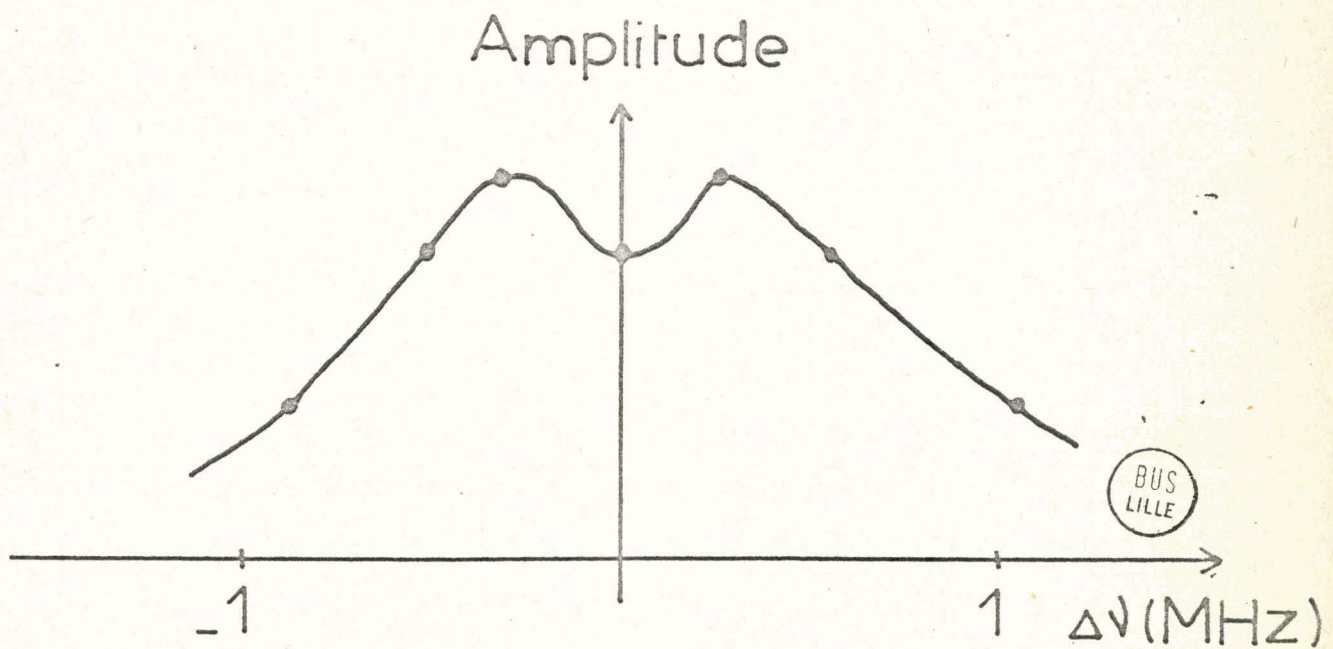


Figure 6 - Pression de 0,025 T.

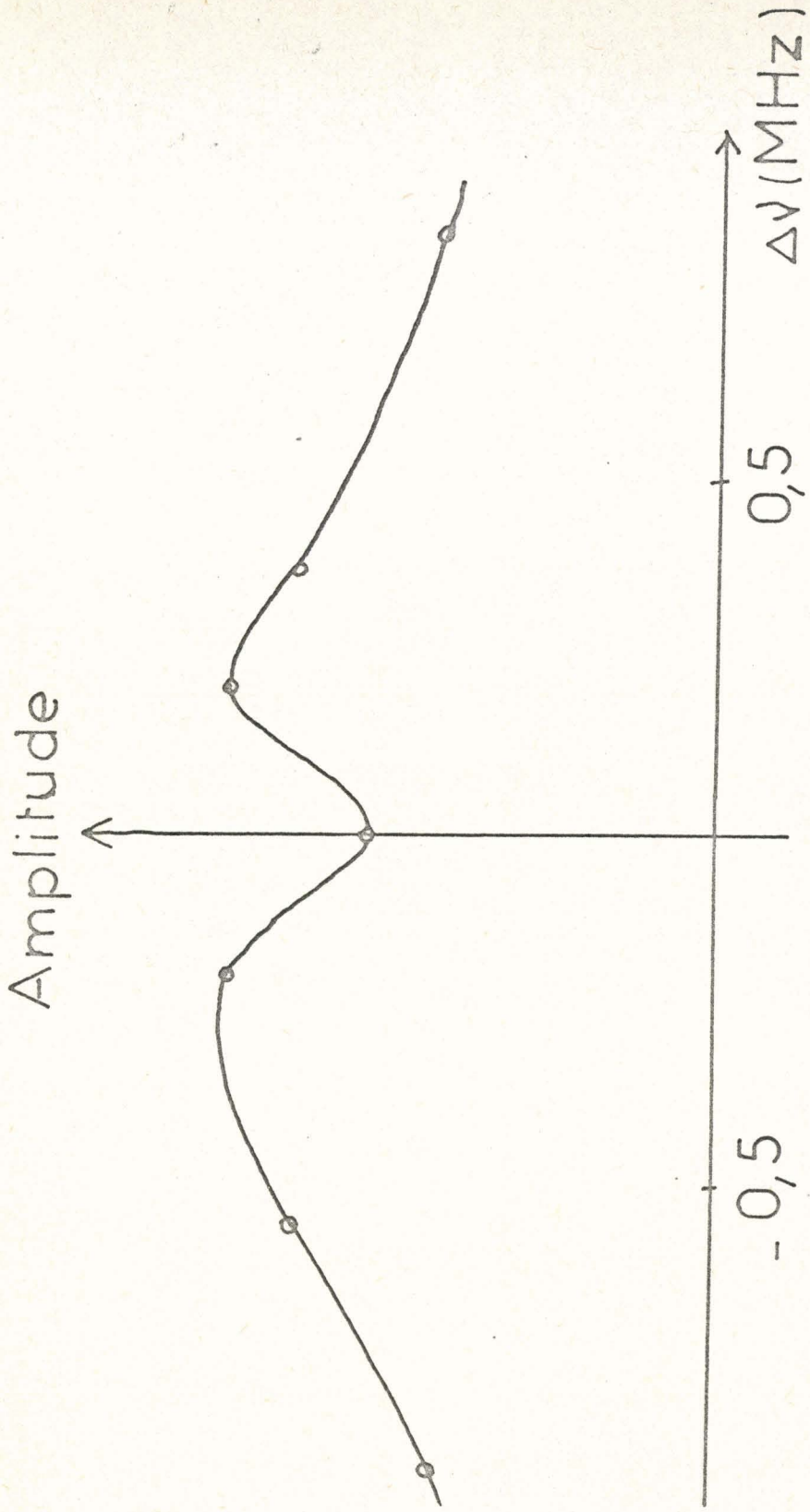


Figure 7 - Pression de 0,018 T.

BUS  
LILLE

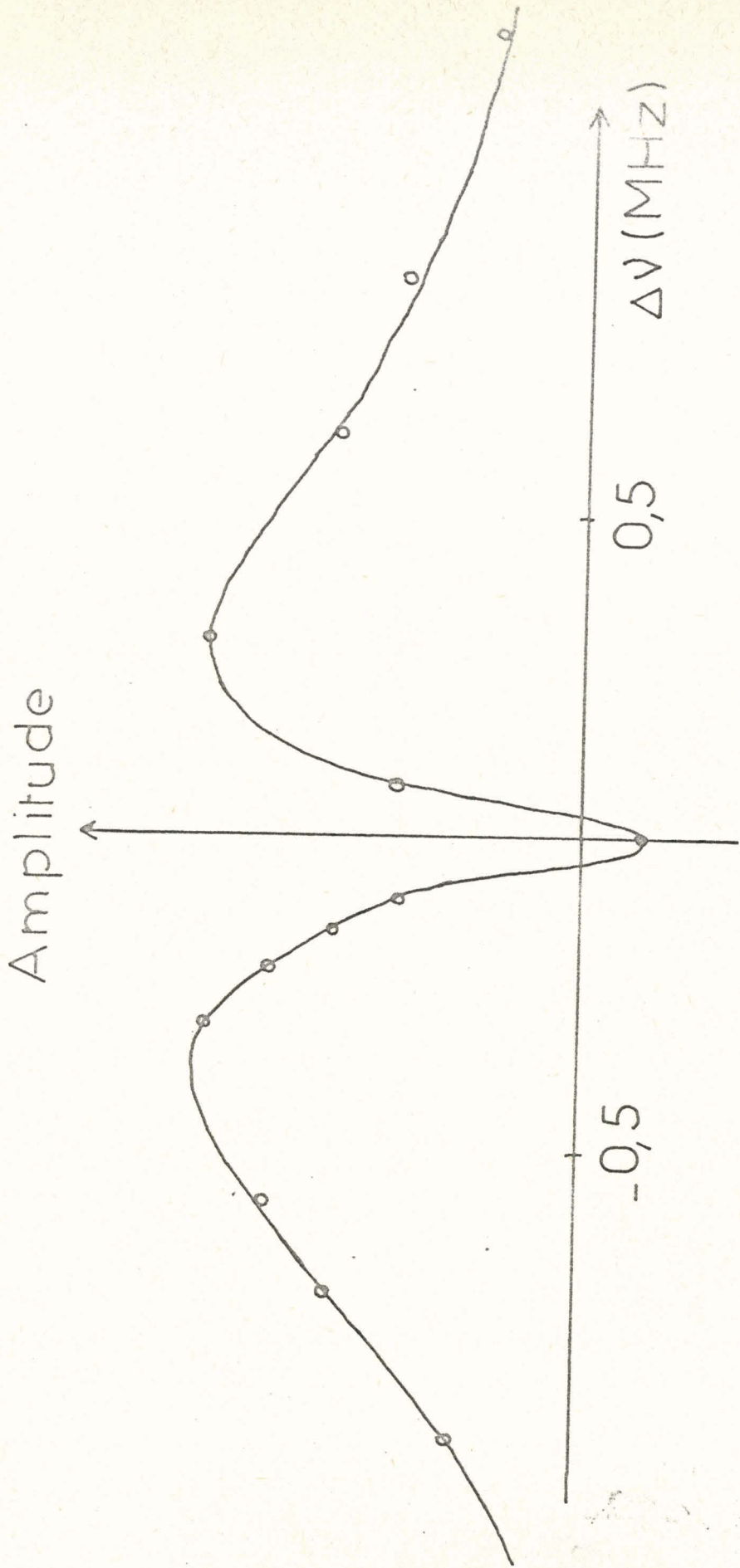


Figure 8 . Pression de 0,004 T.



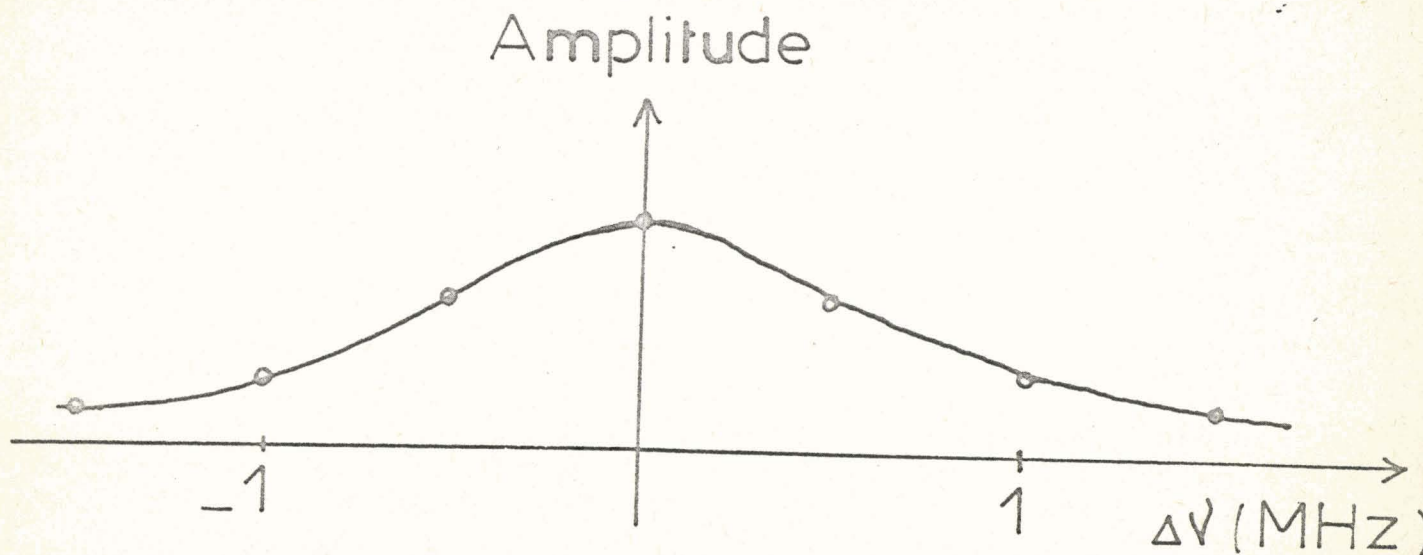


Figure 9 Atténuation de pompe : 10 dB

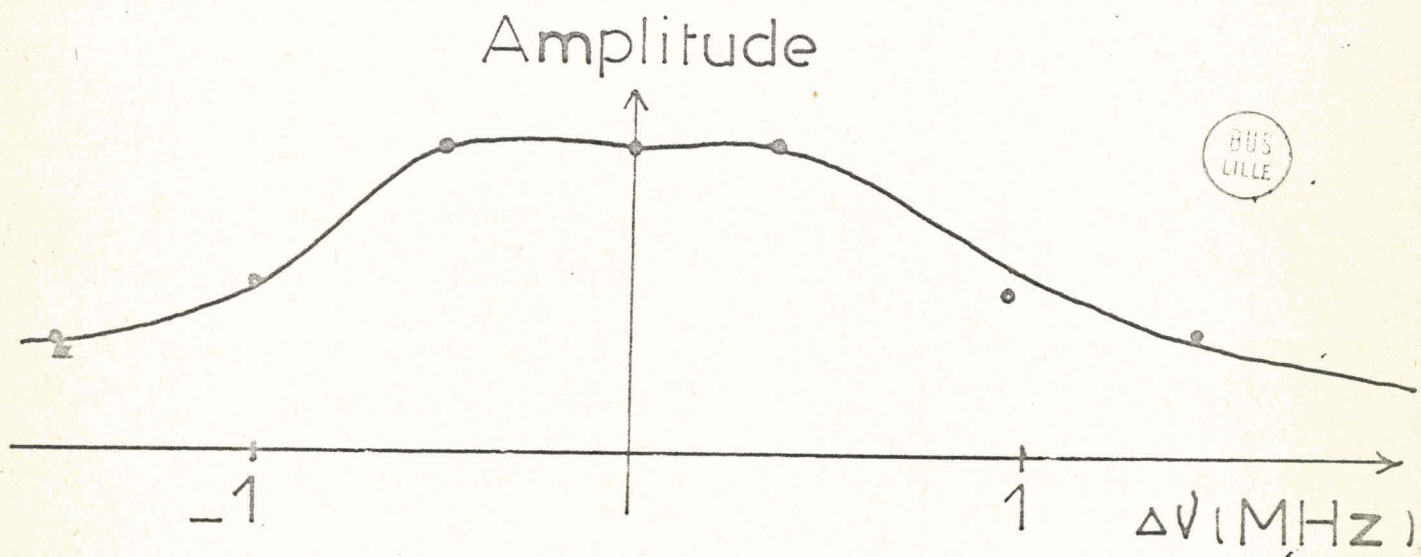


Figure 10 - Atténuation de pompe : 5 dB.

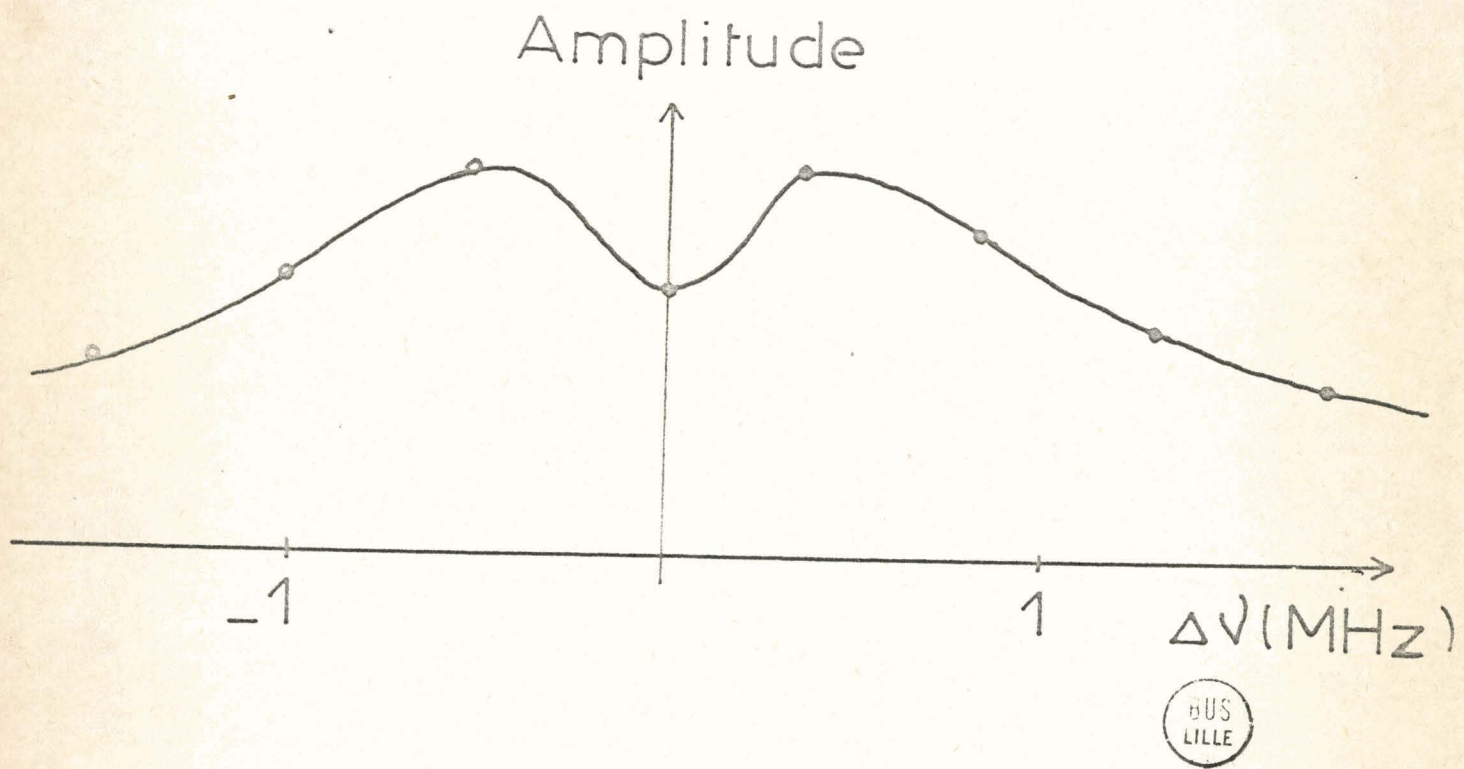


Figure 11 - Puissance de pompe maximum

Légendes des figures

Figure 2

A : atténuateur 1,25 cm variable	G' : guide 4 mm RG 99 U
A' : atténuateur 4 mm variable	K : klystron de sonde
C : coupleur 1,25 cm à 10 dB	K' : klystron de pompe
C' : coupleur 4 mm à 10 dB	M : cristal mélangeur 1,25 cm
CA' : charge adaptée 4 mm	O : ondemètre 1,25 cm
CC : court-circuit 1,25 cm réglable	O' : ondemètre 4 mm
CC' : court-circuit 4 mm réglable	U : unidirecteur 1,25 cm
CO' : circuit ouvert 4 mm	U' : unidirecteur 4 mm
D : détecteur de l'absorption de sonde	X : cristal multiplicateur 1,25 cm
D' : détecteur de l'absorption de pompe	X' : cristal multiplicateur-mélangeur 4 mm
F <sub>1</sub> , F <sub>2</sub> : fenêtres d'étanchéité en mica	Γ <sub>1</sub> , Γ <sub>2</sub> : coupleurs 4 mm - 1,25 cm
G : guide 1,25 cm RG 53 U	

Figure 4

Courbe A : pompe stabilisée en fréquence, pression de l'ordre de 20 mT.  
 Courbe B : sonde stabilisée en fréquence, pression de l'ordre de 20 mT.

TITRE DE LA THESE DE 3ème CYCLE DE PHYSIQUE "Mention Optique"

-----

Etudes de double irradiation en spectroscopie hertzienne  
gazeuse

Vu et approuvé

Lille, le 28 Juin 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences de  
Lille,

Pour le Doyen empêché

l'Assesseur.

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Lille,

J. HEUBEL

G. DEBEYRE

