

Numéro d'ordre 165

50 376

1968

17

50.376

1968

17

# THESES

présentées à la

**FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

par

**JEAN MESSELYN**

---

1<sup>ere</sup> Thèse :

**Contribution à l'Étude de Phénomènes  
de double résonance  
en spectroscopie hertziennne des Gaz**

2<sup>eme</sup> Thèse :

**Propositions données par la Faculté**

---

SOUTENUES LE 28 FÉVRIER 1968 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. TILLIEU, Président

M. WERTHEIMER, Examineur

M. FOURET, Examineur

---



1 9 6 8



FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires : MM. LEFEBVRE, PARREAU

Professeur Honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

Doyen : M. DEFRETIN, Professeur de Biologie et Physiologie Animales

Assesseurs : M. HEUBEL, Professeur de Chimie  
M. LEBRUN, Professeur d'Electronique, Electrotechnique et Automatique

Professeurs : MM. BACCHUS P., Mathématiques Appliquées  
BEAUFILS J.P., Chimie  
BONNEMAN P., Chimie  
BECART M., Physique  
BLOCH V., Biologie et Physiologie Animales  
BONTE A., Sciences de la Terre  
BOUGHON P., Mathématiques Pures  
BOUISSET S., Biologie et Physiologie Animales  
BOURIQUET R., Biologie Végétale  
CELET P., Sciences de la Terre  
CONSTANT E., Electronique, Electrotechnique et Automatique  
CORSIN P., Sciences de la Terre  
DECUYPER M., Mathématiques Pures  
DEDECKER P., Mathématiques Pures  
DEFRETIN R., Biologie et Physiologie Animales  
DEHORS R., Electronique, Electrotechnique et Automatique  
DELATTRE C., Sciences de la Terre  
DELEAU P., Sciences de la Terre  
DELHAYE M., Chimie  
DESCOMBES R., Mathématiques Pures  
DURCHON M., Biologie et Physiologie Animales  
FOURET R., Physique  
GABILLARD R., Electronique, Electrotechnique et Automatique

MM. GLACET C., Chimie  
 GONTIER G., Mathématiques Appliquées  
 HEIM DE BALSAC H., Biologie et Physiologie Animales  
 HEUBEL J., Chimie  
 HOCQUETTE M., Biologie Végétale  
 LEBEGUE A., Botanique  
 Mme LEBEGUE G., Physique  
 M. LEBRUN A., Electronique, Electrotechnique et Automatique  
 Mle LENOBLE J., Physique  
 MM. LIEBAERT R., Electronique, Electrotechnique et Automatique  
 LINDER R., Biologie Végétale  
 LUCQUIN M., Chimie  
 MARION E., Chimie  
 MARTINOT-LAGARDE A., Mathématiques Appliquées  
 Mle MARQUET S., Mathématiques Pures  
 MM. MENNESSIER G., Géologie  
 MONTARIOL F., Chimie  
 MONTREUIL J., Chimie  
 MORIAEZ M., Physique  
 MOUVIER G., Chimie  
 PARREAU M., Mathématiques Pures  
 PEREZ J.P., Physique  
 PHAM MAU QUAN, Mathématiques Pures  
 POUZET P., Mathématiques Appliquées  
 PROUVOST J., Sciences de la Terre  
 SAVARD J., Chimie  
 SCHILTZ R., Physique  
 SCHALLER F., Biologie et Physiologie Animales  
 Mme SCHWARTZ M.H., Mathématiques Pures  
 MM. TILLIEU J., Physique  
 TRIDOT G., Chimie  
 VAZART B., Botanique  
 VIVIER E., Biologie et Physiologie Animales  
 WATERLOT G., Sciences de la Terre  
 WERTHEIMER R., Physique

Maîtres de Conférences :

M1. BELLET J., Physique  
 BENABOU J., Mathématiques Pures  
 BILLARD J., Physique  
 BOILLET P., Physique  
 BUI TRONG LIEU, Mathématiques Pures  
 CHERRUAULT Y., Mathématiques Pures

MM. CHEVALIER A., Mathématiques  
DERCOURT J.M., Sciences de la Terre  
DEVRAINNE P., Chimie  
Mme DIXMIER S., Mathématiques  
Mme DRAN R., Chimie  
MM. DUQUESNOY A., Alain  
GOUDMAND P., Chimie  
GUILBAULT P., Biologie et Physiologie Animales  
GUILLAUME J., Biologie Végétale  
HENRY L., Physique  
HERZ J.C., Mathématiques Appliquées  
HEYMAN M., Physique  
HUARD DE LA MARRE P., Mathématiques Appliquées  
JOLY R., Biologie et Physiologie Animales  
LABLACHE-COMBIER A., Chimie  
LACOSTE L., Biologie Végétale  
LAMBERT G., Physique  
LANDAIS J., Chimie  
LEHMANN D., Mathématiques Pures  
Mme LEHMANN J., Mathématiques Pures  
MM. LOUCHEUX C., Chimie  
MAES S., Physique  
METTETAL C., Zoologie  
MONTEL M., Physique  
NGUYEN PHONG CHAU, Mathématiques  
PANET M., Electronique, Electrotechnique et Automatique  
PARSY F., Mathématiques Pures  
RACZY L., Physique  
SAADA G., Physique  
SEGARD E., Chimie  
TUDO J., Chimie Minérale Appliquée  
VAILLANT J., Mathématiques Pures  
VIDAL P., Electronique, Electrotechnique et Automatique  
Mme ZINN-JUSTIN N., Mathématiques Pures.

## SOMMAIRE

---

### Introduction

A - <u>Etudes antérieures de double-irradiation en spectroscopie hertzienne</u>	
I - Etudes générales de double-irradiation	Page 3
II - Etude des processus physiques des transitions au moyen de la double-irradiation	Page 4
B - <u>Principes généraux des études de double-irradiation</u>	
I - Conditions expérimentales	Page 6
II - Choix des fonctions des oscillateurs	Page 6
1) Pompage à la fréquence la plus élevée	
2) Pompage à la fréquence la plus basse	
3) Conclusions pratiques	
III - Premières études de double-irradiation	Page 11
IV - Premiers résultats	Page 14
1) Etude des fréquences	
2) Etude des amplitudes	
3) La relation entre les fréquences	
C - <u>Dispositif expérimental</u>	
I - Cellule et installation annexe	Page 21
II - Dispositif hyperfréquence	Page 22
III - Stabilisation des fréquences	Page 23
1) Asservissement du klystron	
2) Asservissement du carcinotron	
3) Balayage des fréquences	

IV - Chaîne de détection	Page 28
V - Mesures des fréquences balayées	Page 30
1) Principe du fréquencemètre	
2) Réalisation pratique du fréquencemètre	
3) Utilisation et performances du fréquencemètre	
VI - Précision des mesures	Page 35
D - <u>Etude théorique du pompage pour un système à 3 niveaux</u>	
I - Action d'un champ électromagnétique variable sur une molécule	Page 40
II - Calcul de l'opérateur d'évolution d'un système à 3 niveaux	Page 45
1) Position du problème	
2) Cas où $ x $ et $ x' $ sont quelconques	
3) Cas où $ x $ est petit devant $ x' $	
4) Remarques	
III - Calcul des absorptions	Page 54
1) Probabilités de transition	
2) Puissances absorbées	
3) Absorption globale	
IV - Exploitation des résultats théoriques	Page 59
1) Etude à fréquence de sonde fixe	
2) Etude à fréquence de pompe fixe	
3) Contributions relatives des processus à un et deux quanta	
E - <u>Résultats expérimentaux</u>	
I - Caractéristiques du spectromètre	Page 64
II - Détermination expérimentale des paramètres caractéristiques	Page 65
1) Fréquence des transitions	

2) Evaluation expérimentale du paramètre de pompage	
3) Temps de relaxation	
III - Etudes à fréquence de sonde fixe	Page 68
1) Allure des phénomènes	
2) Exploitation des expériences	
IV - Etudes à fréquence de pompe fixe	Page 73
1) Allure des phénomènes	
2) Exploitation des expériences	
V - Balayage simultané des 2 oscillateurs	Page 75
<u>Conclusion</u>	Page 77
<u>Bibliographie</u>	Page 82

## INTRODUCTION

Dès 1954, GORDON ZEIGER et TOWNES aux Etats Unis et BASOV et PROKHOROV en Union Soviétique ont élaboré les premiers travaux concernant les oscillateurs et les amplificateurs moléculaires.

Depuis lors l'intérêt suscité par de tels dispositifs n'a cessé d'aller croissant et un grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux ont été effectués sur ce sujet. La majeure partie de ces travaux est essentiellement orientée vers l'utilisation des effets du type "maser", bien que l'étude des phénomènes de double résonance rencontrés dans les systèmes à trois niveaux d'énergie aient retenus l'attention d'un certain nombre de chercheurs. Aux environs de 1960, GOZZINI en Italie, SHIMODA et YAJIMA au Japon ont utilisé les transitions de rotation d'un gaz à faible pression pour l'étude des phénomènes liés à l'interaction d'un gaz avec deux rayonnements électromagnétiques dont les fréquences correspondent à des transitions ayant un niveau commun.

Les investigations sur le comportement physique de tels phénomènes ne sont pas sans intérêt pour une meilleure compréhension de ces derniers. Il est notamment intéressant de procéder à l'étude quantitative de l'élargissement des niveaux d'énergie d'une molécule sous l'influence d'un pompage notable. La mise en évidence et la détermination des décalages en fréquence de ces niveaux pompés requiert néanmoins un dispositif expérimental complexe dès que l'on envisage des mesures précises de fréquences. En partant d'un dispositif spectrométrique hertzien classique de type vidéo, nous avons élaboré un ensemble métrologique devant répondre aux exigences des problèmes posés. La mise au point d'un spectromètre hertzien à modulation d'amplitude nous a permis d'atteindre des performances inhabituelles en spectroscopie hertzienne dans le domaine de la sensibilité et de la métrologie.

Un passage en revue des différents travaux antérieurs ayant trait à cette direction de recherche permettra de préciser la position de l'étude entreprise parmi les nombreux travaux concernant les phénomènes de double résonance.

Nous nous attacherons ensuite à décrire les phénomènes que notre dispositif expérimental a permis de déceler et d'exploiter de façon quantitative. L'exposé d'un ensemble de calculs théoriques adaptés à nos expériences permettra finalement une analyse des effets observés et une confrontation entre la théorie et les résultats expérimentaux qui ont été obtenus.

## A - ETUDES ANTERIEURES DE DOUBLE IRRADIATION

### EN SPECTROSCOPIE HERTZIENNE

---

#### I - ETUDES GENERALES DE DOUBLE IRRADIATION

Les molécules du type linéaire ont été les premières sur lesquelles des expériences de double irradiation en spectroscopie hertzienne gazeuse ont été effectuées (1), (2), (3), (4), (5). Une molécule de ce type a l'avantage de présenter des raies fortes dans des gammes de longueurs d'onde où les oscillateurs hyperfréquences utilisés, généralement des klystrons, possèdent des stabilités propres en fréquence très satisfaisantes. De simples dispositifs de stabilisation de fréquence de ces oscillateurs suffisent amplement à une première approche des phénomènes à étudier.

Du point de vue interprétation, de par sa simplicité relative, la molécule linéaire se prête plus facilement à un traitement théorique utilisant la matrice densité (6), (7), (8). Par contre, la relation harmonique existant entre les fréquences des différentes transitions peut, d'une part amener de réelles difficultés expérimentales, d'autre part limiter la généralité des résultats obtenus. Pour éviter de tels écueils, il est nécessaire de s'orienter vers des molécules de type toupie asymétrique qui ont l'avantage de présenter une grande diversité de transitions dont les fréquences sont dans des rapports non rationnels (3), (5), (9), (10), (11).

Les résultats expérimentaux s'interprètent de façon commode sinon très exacte à l'aide de théories simplifiées dont l'origine est la théorie de Javan du maser à trois niveaux (12) (13). Bien que plus élaborées et d'un caractère assez général les théories dues aux physiciens préoccupés par les problèmes des masers à solides (14) (15) (16) restent mal adaptées aux problèmes de la spectroscopie hertzienne gazeuse. Après les premiers

travaux de GOZZINI et SHIMODA qui explorèrent les phénomènes de double irradiation en spectroscopie hertzienne gazeuse, un certain nombre de chercheurs exploitèrent les possibilités offertes par ces phénomènes dans l'étude des processus physiques gouvernant les effets d'inversion de population, d'émission induite ou d'amplification (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24). L'utilisation de la double irradiation a permis également aux spectroscopistes d'améliorer leurs dispositifs de détection (25) (26) (31) ou de résoudre certains problèmes d'identification de spectres compliqués (27) (58) (59) (60).

## II - ETUDE DES PROCESSUS PHYSIQUES DE TRANSITIONS AU MOYEN DE LA DOUBLE IRRADIATION.

Avec un spectromètre vidéo (28) de type classique identique à ceux utilisés par WERTHEIMER et FOREST (29) (30), nous avons réalisé dès 1963 des études de double irradiation en spectroscopie hertzienne gazeuse (31). Les études menées au laboratoire sur l'anhydride sulfureux (32) (33) nous ont fourni quelques configurations intéressantes de transitions de rotation possédant un niveau commun et rendant possibles de telles expériences avec le matériel dont nous disposions alors. Les premiers travaux nous ont permis de juger de l'intérêt que présentait l'étude des processus de double irradiation en spectroscopie hertzienne ; la précision des mesures réalisées dans ce domaine permet en effet une étude quantitative très poussée des effets associés aux modifications d'absorption dues au pompage d'une transition.

L'introduction de dispositifs de stabilisation de phase (34) (35) a apporté une amélioration sensible aux performances de notre appareillage et permis de ce fait une première étude quantitative des variations d'intensité et de fréquences des nouvelles absorptions produites ; une première interprétation de ces phénomènes pouvait être donnée par un traitement semi-classique tenant compte des modifications de population apportées aux différents niveaux. Un traitement semi-quantique analogue à celui de

Javan (12) concernant le maser à trois niveaux permet d'avoir une première idée de l'importance relative des absorptions à un et deux quanta.

Ces phénomènes relativement intéressants sont en relation directe avec l'élargissement des niveaux d'énergie des molécules soumises à un pompage. Ils n'ont pourtant jamais fait l'objet d'une étude quantitative poussée, à cause peut être des spectromètres "vidéo" ou à effet "Stark" utilisés jusqu'à présent et dont les possibilités métrologiques restaient plus ou moins limitées.

Il nous a semblé nécessaire de réaliser un dispositif spectrométrique permettant de mieux caractériser l'action de l'oscillateur de pompe en modulant par tout ou rien la puissance de ce dernier. Ceci permet d'utiliser les propriétés de la démodulation synchrone dans la chaîne finale de détection. Notre spectromètre bénéficie alors des performances de la technique "vidéo" en ce qui concerne la résolution et de celles de la technique "Stark" du point de vue de la sensibilité.

Chaque oscillateur du spectromètre est asservi en phase au moyen d'étalons à quartz. Ceci nous permet d'utiliser au maximum les possibilités métrologiques de la spectroscopie hertzienne de façon à atteindre le but que nous nous étions fixé, à savoir : l'étude quantitative des faibles décalages en fréquence des phénomènes liés à la double irradiation. Notre dispositif a rendu possible l'étude de ces effets au centre même des transitions résonnantes utilisées de manière à nous renseigner sur le comportement des niveaux pompés.

## B - PRINCIPES GENERAUX DES ETUDES DE DOUBLE IRRADIATION

---

### I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Notre choix s'étant porté sur la molécule d'anhydride sulfureux dont le spectre nous était familier (36), nous avons sélectionné (31) les transitions  $6_{06} \rightarrow 6_{15}$  et  $6_{15} \rightarrow 5_{24}$  (notation de Mulliken (37)) dont les fréquences se situent dans les gammes de longueurs d'onde des 4 mm et des 1,25 cm.

Désignons par 1, 2 et 3 les niveaux  $6_{06}$ ,  $6_{15}$  et  $5_{24}$  et par  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  les énergies de rotation correspondantes (Fig. 1). Les niveaux 2 et 3 sont connectés par la transition de fréquence la plus basse ( $\nu_0 = 23\ 414$  MHz), les niveaux 1 et 2 par la transition de fréquence la plus élevée ( $\nu'_0 = 68\ 972$  MHz) ; la transition dipolaire électrique entre les niveaux 1 et 3 est interdite par les règles de sélection.

Le gaz  $SO_2$  maintenu à faible pression est irradié par deux rayonnements électromagnétiques fournis par des oscillateurs fonctionnant à des fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  pouvant être réglées sur les valeurs  $\nu_0$  et  $\nu'_0$  ou sur des valeurs voisines suivant les types d'expériences envisagées.

L'un des oscillateurs peut délivrer une puissance élevée (oscillateur de pompe) tandis que l'autre travaille à faible puissance (oscillateur de sonde).

L'objet des expériences de double irradiation est d'observer la modification d'absorption qui se produit à la fréquence de sonde, modification due au pompage de l'autre transition.

### II - CHOIX DES FONCTIONS DES OSCILLATEURS

Soient  $n_1^0$ ,  $n_2^0$  et  $n_3^0$  les populations respectives des niveaux 1, 2 et 3 à l'équilibre thermodynamique et  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  les mêmes populations en présence de double irradiation. Supposons que la puissance de pompe

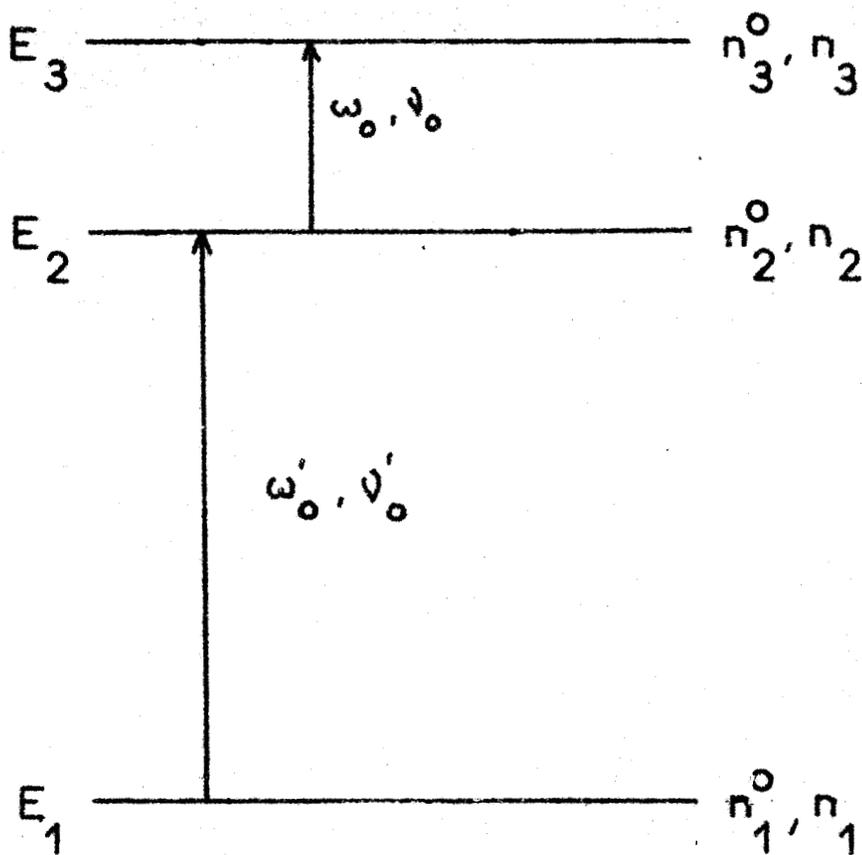


Fig.1

Niveaux d'énergie.



réalise une saturation quasi totale de la transition correspondante et que la puissance de sonde soit négligeable. Pratiquement, on peut admettre que la pompe égalise les populations des niveaux qu'elle connecte sans affecter la population globale de ces niveaux ni celle du troisième.

1) Cas d'un pompage à la fréquence  $\nu'_0$

Si la pompe fonctionne à la fréquence  $\nu'_0$  et la sonde à une fréquence  $\nu$  voisine de  $\nu_0$ , on peut écrire dans les conditions admises :

$$n_1 = n_2 = \frac{n_1^0 + n_2^0}{2} \qquad n_3 = n_3^0$$

Désignons par  $A_0$  et  $A$  les absorptions de sonde pour une même fréquence en absence et en présence de pompage. Ces coefficients d'absorption étant proportionnels aux différences de populations ( $n_2 - n_3^0$ ) et ( $n_2^0 - n_3^0$ ) on obtient aussitôt :

$$\frac{A}{A_0} = \frac{n_2 - n_3^0}{n_2^0 - n_3^0}$$

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 Boltzmann un développement limité au premier ordre par rapport à ces énergies. Dans ces conditions, il vient :

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\nu'_0 + 2 \nu_0}{2 \nu_0}$$

2) Cas d'un pompage à la fréquence  $\nu_0$

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

$$\frac{A'}{A'_0} = \frac{\nu_0 + 2 \nu'_0}{2 \nu'_0}$$

### 3) Conclusions pratiques

Dans le cas de nos expériences, les fréquences des transitions de rotation utilisées nous donnent pour les valeurs des deux rapports précédents :

$$\frac{A}{A_0} = 2,4 \quad \text{et} \quad \frac{A'}{A'_0} = 1,1$$

Ce traitement élémentaire fait ressortir de manière évidente l'intérêt qu'il y a à effectuer le pompage sur la transition de fréquence la plus élevée car c'est dans ces conditions que l'on observe la modification relative d'absorption de sonde la plus grande.

Cette conclusion appelle cependant quelques réserves d'ordre théorique. En effet, hormis les hypothèses déjà mentionnées, ce traitement néglige tout effet de dégénérescence (4) et se limite aux seuls trois niveaux concernés par les transitions de pompe et de sonde, négligeant l'incidence des autres niveaux dans les processus de relaxation. Toutefois en effectuant le pompage sur la transition  $6_{06} \rightarrow 6_{15}$ , les 2 niveaux connectés sont caractérisés par le même nombre quantique J et tous les sous-niveaux d'énergie voisine de  $E_2$  sont également saturés ; la structure fine des niveaux joue donc un rôle mineur dans nos expériences.

D'un point de vue expérimental, il eut été 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 sans difficulté d'éliminer tout signal de pompe sur le détecteur fonctionnant à la fréquence de sonde. Nous verrons par la suite que le sondage à la fréquence la plus basse nécessite l'utilisation de dispositifs de protection à iris résonnants interdisant l'accès du signal de pompe au détecteur de sonde.

Dans une publication antérieure (38) nous avons réalisé une estimation des possibilités de saturation dans notre cellule d'absorption. Les ordres de grandeur obtenus nous autorisent à considérer qu'avec un klystron, et à fortiori par la suite avec un carcinotron de puissance, la saturation de pompe est bien caractérisée alors que la puissance de sonde nécessaire à

la détection des modifications d'absorption reste bien en dessous du seuil de saturation. 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 droite du guide. Cette estimation est effectuée pour une section placée au milieu de la cellule dans laquelle est introduit le gaz à étudier. La puissance P de sonde peut varier de 0,04 mW à 0,08 mW suivant le type d'expériences envisagées. La puissance de pompage est limitée impérativement à 1 W à l'entrée de la cellule dans le cas du carcinotron du fait des tolérances imposées par le modulateur ; en moyenne dans la cellule, on peut estimer que P' = 15 mW est un maximum pour la puissance de pompe. Ces deux puissances P et P' ne déterminent pas complètement les absorptions qui sont également fonction des éléments de matrice du moment dipolaire dans la direction des champs appliqués. Ceux-ci sont polarisés rectilignement dans la même direction et peuvent être définis par les amplitudes E<sub>0</sub> et E'<sub>0</sub> correspondant à la sonde et à la pompe respectivement. Ainsi que l'a fait Javan (12), nous verrons que l'on peut caractériser les interactions matière-rayonnement par des quantités homogènes à des fréquences de la forme :

$$x = \frac{\mu_{23} E_0}{2 \sqrt{V}} \quad \text{et} \quad x' = \frac{\mu_{12} E'_0}{2 \sqrt{V}}$$

$\mu_{12}$  et  $\mu_{23}$  étant les éléments de matrice introduits ci-dessus, et qui correspondent dans nos expériences aux deux transitions  $6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$  et  $6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$ . Les tables figurant à l'appendice V de l'ouvrage de Townes et Schawlow (28) permettent de calculer la valeur numérique du module de chacun des éléments de matrice qui nous intéressent. En unités MKSA, on obtient facilement :

$$| \mu_{12} | = 3,2 \cdot 10^{-30}$$

$$| \mu_{23} | = 1,35 \cdot 10^{-30}$$

Le champ électrique de pompe n'est évidemment pas homogène et nous pouvons nous contenter de l'estimer en assimilant les ondes à l'intérieur

du guide à des ondes planes. Dans cette approximation, si S désigne la surface d'une section droite du guide, on obtient :

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

En ce qui concerne le champ électrique de sonde, pour une propagation dans un guide rectangulaire en mode  $TE_{10}$ , l'amplitude maximale est donnée (63) par :

$$E = 15,1 \left( \frac{P}{S} \right)^{1/2} \left[ 1 - \left( \frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

où  $\lambda$  et  $\lambda_c$  désignent respectivement la longueur d'onde dans le vide du signal de sonde et la longueur d'onde de coupure pour le mode considéré. On en déduit facilement la valeur moyenne  $E_0$  dans une section droite du guide :

$$E_0 = \frac{2}{\pi} E$$

Dans le cas de notre cellule d'absorption constituée avec du guide d'ondes du type RG 53 U :  $S = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ , d'où les valeurs numériques maximales :

$$\begin{aligned} E_0 &= 37 \text{ V/m} & E'_0 &= 485 \text{ V/m} \\ x &= 0,22 \text{ MHz} & x' &= 7,6 \text{ MHz} \end{aligned}$$

En tenant compte du fait que dans nos expériences la valeur courante de la durée de vie  $\tau$  est de l'ordre de la demie microseconde, il vient :

$$x \tau = 0,1 \qquad x' \tau = 4$$

Ces déterminations très approximatives, que nous ne pouvons considérer que comme des ordres de grandeur, ont néanmoins l'avantage de nous montrer qu'il est possible d'obtenir une puissance de pompage caractérisée tout en restant bien au-dessous du seuil de saturation dans le cas de la puissance de sonde.

### III - PREMIERES ETUDES DE DOUBLE IRRADIATION

Les raies correspondant aux deux transitions  $6_{06} \rightarrow 6_{15}$  et  $6_{15} \rightarrow 5_{24}$  étant toutes deux visibles à l'aide d'un spectroscopie vidéo, nous avons pu commencer par étudier en régime dynamique les incidences de la saturation de  $6_{06} \rightarrow 6_{15}$  sur  $6_{15} \rightarrow 5_{24}$  (31).

Dans les premiers essais, les fréquences des deux klystrons étaient balayées linéairement en appliquant des tensions en dents de scie aux réflecteurs respectifs. En choisissant les fréquences de répétition de ces signaux de modulation égales à 50 Hz et 51 Hz, respectivement, le phénomène de double-irradiation se produisait à la cadence de 1 Hz ; il était par ailleurs facile de ralentir cette cadence par accord de la fréquence du générateur qui fournissait le 51 Hz.

Nous avons résolu le problème concernant l'injection de la puissance de pompe en réalisant un coupleur directif à fente de longueur variable ménagée dans le petit côté des guides. Ce dispositif d'un type analogue à ceux étudiés par Miller et Cook (40) (41) (42) réalisait un couplage directif à 3 dB entre deux guides de standards différents (4 mm et 1,25 cm). L'utilisation d'un coupleur identique au précédent placé en bout de cellule avait l'avantage de permettre l'observation simultanée des phénomènes qui se produisaient à la fréquence de sonde et de pompe. La sélectivité propre du détecteur de sonde était en effet telle que le réglage de la vis d'accord le précédant permettait de ne détecter dans la voie de sonde aucun signal émanant de la pompe.

Après détection et amplification convenable, les phénomènes pouvaient commodément être observés au moyen d'un oscillographe cathodique bi-courbe.

La trace supérieure de l'oscillogramme laissait apparaître l'absorption correspondant à  $6_{06} \rightarrow 6_{15}$  sous la forme d'une raie d'absorption classique.

Sur la trace inférieure qui correspond à l'absorption sur la longueur d'onde de 1,25 cm et à l'aplomb du signal de la première trace,

on pouvait noter deux signaux intéressants : la raie d'absorption normale et un signal beaucoup plus fin coïncidant avec le signal 4 mm de la première trace. C'est ce signal étroit qui résulte de la double irradiation. Il apparaît dès que la raie  $6_{06} \rightarrow 6_{15}$  s'approche de la raie  $6_{15} \rightarrow 5_{24}$ , passe par un maximum aux environs de la coïncidence et disparaît lorsque  $6_{06} \rightarrow 6_{15}$  est trop éloignée.

Le klystron de sonde étant relativement stable, nous avons songé à observer le phénomène en supprimant le balayage correspondant. La trace supérieure de l'oscillogramme représente toujours la variation de la puissance 4 mm qui sort de la cellule en fonction du balayage du klystron correspondant alors que la seconde trace donne la puissance centimétrique qui sort de la cellule lorsque le klystron correspondant émet sur une fréquence fixe égale à celle de  $6_{15} \rightarrow 5_{24}$ . Du fait de la suppression du balayage du klystron centimétrique, la raie de sonde disparaissait de la dernière trace laissant uniquement place au signal résultant de la double-irradiation et qui était bien dû au balayage du klystron 4 mm. Dans ces conditions, le signal restant sur la seconde trace traduisait directement les modifications de l'absorption en voie de sonde apportées par le pompage millimétrique. En outre, la disparition des phénomènes parasites d'ondes stationnaires liés au balayage du klystron de sonde permettait un accroissement intéressant de la sensibilité de notre appareillage.

L'application du phénomène précédent nous a conduit à mettre au point un dispositif spectrométrique à double modulation dont les performances étaient accrues par utilisation de la double irradiation. Nous avons pu tester cet appareillage à l'aide des transitions  $6_{06} \rightarrow 6_{15}$  et  $6_{15} \rightarrow 5_{24}$  de  $^{34}\text{SO}_2$ . Pour la concentration naturelle de  $^{34}\text{S}$  la transition  $6_{06} \rightarrow 6_{15}$  est tout juste visible au spectroscopie vidéo (36) alors que  $6_{15} \rightarrow 5_{24}$  est parfaitement invisible dans les mêmes conditions. Cette dernière transition ayant été mesurée (62) grâce à un spectromètre Hughes et Wilson, nous avons opéré comme suit : le réflecteur du klystron 4 mm est modulé par deux tensions différentes, une tension en dents de scie synchrone du balayage de l'oscillographe à laquelle

on superpose une tension carrée à 100 kHz destinée à modifier l'intensité du pompage par glissement rapide de sa fréquence. Le klystron centimétrique est calé à l'ondemètre sur la fréquence de  $\nu_{15} \rightarrow \nu_{24}$  et l'absorption correspondante est observée en reliant le détecteur de sortie de la cellule à un amplificateur accordé sur 100 kHz. Une recherche de part et d'autre de la fréquence réglée à l'ondemètre nous a permis de mettre en évidence la transition  $\nu_{15} \rightarrow \nu_{24}$  avec une amplitude notable et dans d'excellentes conditions de rapport "signal sur bruit" (31). Cette application pratique des phénomènes de double-irradiation ne semble pas dénuée d'intérêt pour les spectroscopistes attachés à des études de structures. D'une part la sensibilité d'un tel appareillage devrait permettre la mise en évidence de raies de très faible intensité. D'autre part, le fait que le phénomène ne se produit que pour des dispositions possédant un niveau commun doit faciliter l'identification de spectres compliqués.

A l'aide de dispositifs de mesures de fréquences classiques en spectroscopie hertzienne (61) (49) utilisant des techniques de marqueurs, nous nous sommes alors attachés à une première tentative d'exploration quantitative du phénomène de double irradiation. Malgré les difficultés expérimentales liées au double balayage des oscillateurs qui faisait inévitablement apparaître les deux séries de marqueurs sur les deux voies de l'oscillographe, les premières mesures permettaient de déceler certains déplacements entre la raie de pompe et le phénomène résultant. Malheureusement, la durée relativement longue d'une mesure des fréquences nous ôtait tout espoir d'étude quantitative de ces écarts de fréquence ; en effet, pendant le temps d'une mesure, on peut évaluer respectivement à 1 MHz et 20 MHz les variations de fréquence des oscillateurs de sonde et pompe, elles sont d'un ordre de grandeur supérieur aux écarts que l'on désire mettre en évidence.

Il nous est donc apparu nécessaire de stabiliser au moins l'un des oscillateurs.

#### IV - PREMIERS RESULTATS

Nous avons pu réaliser une série d'expériences quantitatives (38) (39) après avoir mis au point un premier dispositif de stabilisation de phase (35).

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  $\nu'$ . D'un point de vue expérimental, ce choix est malheureux. On observe en effet, dans ces conditions, un signal présentant deux maximums : un maximum principal qui correspond sensiblement (4) à la fréquence de Bohr  $\nu_0$  de la transition de sonde et un maximum secondaire qui traduit la modification d'absorption de sonde due à la pompe et qui constitue l'objet de ces premières études. Dans de telles conditions expérimentales, il est pratiquement impossible d'obtenir des informations précises sur l'amplitude du phénomène.

En revanche, si l'on fixe la fréquence  $\nu$  de la sonde, et que l'on balaye 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. De façon plus précise, on fait apparaître les variations en fonction de  $\nu'$  de la différence  $[A(\nu) - A_0(\nu)]$  des absorptions de sonde en présence et en l'absence de pompage.

Cette façon de procéder 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 toutefois, à titre de vérification, fait des mesures à fréquence de sonde balayée.

### 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 raie dans les mêmes conditions de pression. Nous avons donc commencé par étudier les variations de la plage d'apparition de cette absorption en fonction de la pression. A cet effet, on balaya largement la fréquence  $\nu'$  de la pompe autour de  $\nu'_0$ , on stabilise la fréquence de sonde  $\nu$  et on observe le signal issu du détecteur correspondant. Suivant les valeurs auxquelles on fixe la fréquence  $\nu$ , le signal présente un ou deux maximums. Il suffit de pointer les fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  pour lesquelles l'amplitude du signal est égale à la moitié de celle du ou des maximums et d'étudier ensuite les variations de la largeur ( $\nu_2 - \nu_1$ ) en fonction de la pression. La puissance de pompe, qui était alors fournie par un klystron Philips YK 1010, était réglée à son maximum de façon à obtenir les effets les plus sensibles. Les résultats obtenus ont été reportés sur deux graphiques distincts (fig. 2) relatifs aux pressions élevées et aux pressions basses. La première courbe fait apparaître le rôle des chocs intermoléculaires tandis que la seconde montre l'effet de la saturation et des chocs molécules-parois.

Nous avons pu observer qualitativement que la largeur d'apparition du phénomène était pratiquement indépendante de la puissance de sonde à pression et puissance de pompe fixées. Il existe par ailleurs une certaine dualité entre les rôles de ces deux paramètres : à puissance de pompe réduite, on peut obtenir une largeur comparable à condition de réduire également la pression. Néanmoins, plus la pression baisse, plus les signaux détectés s'affaiblissent et donnent lieu à des conditions d'observation plus difficiles ; l'utilisation d'une pression de l'ordre de 20 millitorrs correspond pratiquement aux conditions expérimentales les plus favorables.

Nous avons ensuite été amenés à réaliser deux types distincts d'expériences dans le but d'étudier la relation existant entre les fréquences de pompe et de sonde. En stabilisant la fréquence de sonde à une valeur  $\nu$

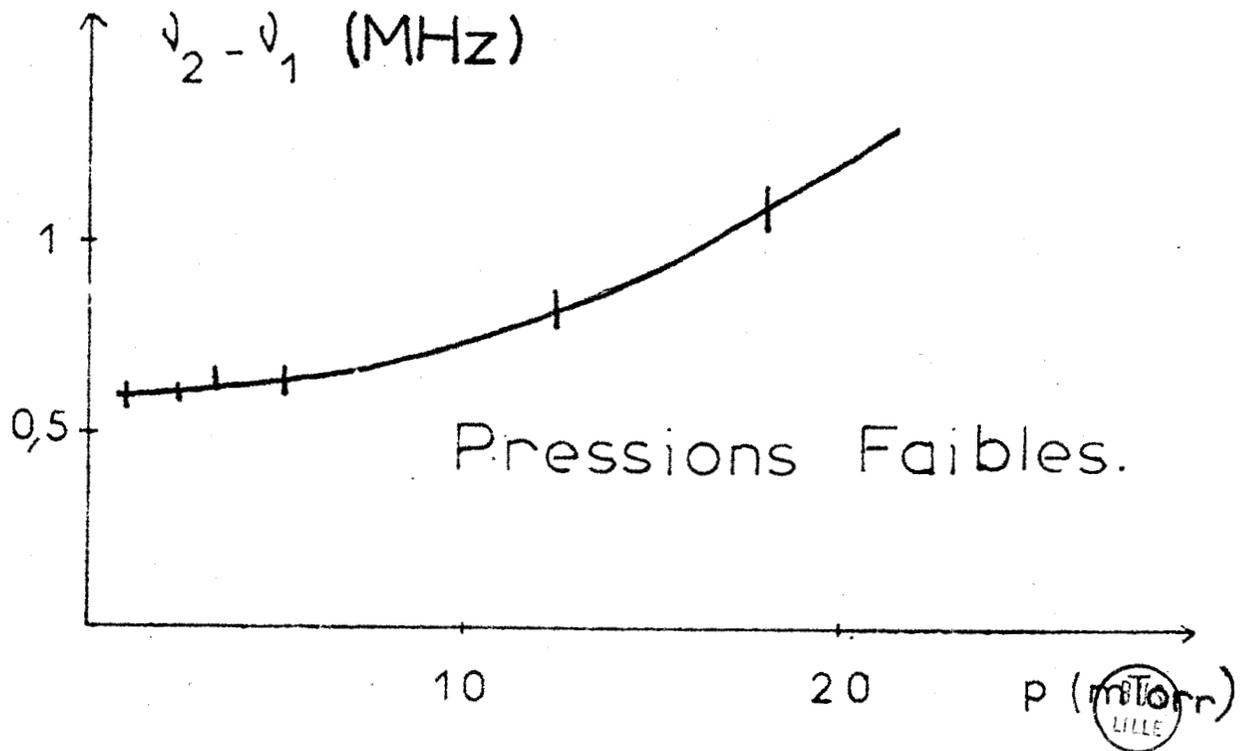
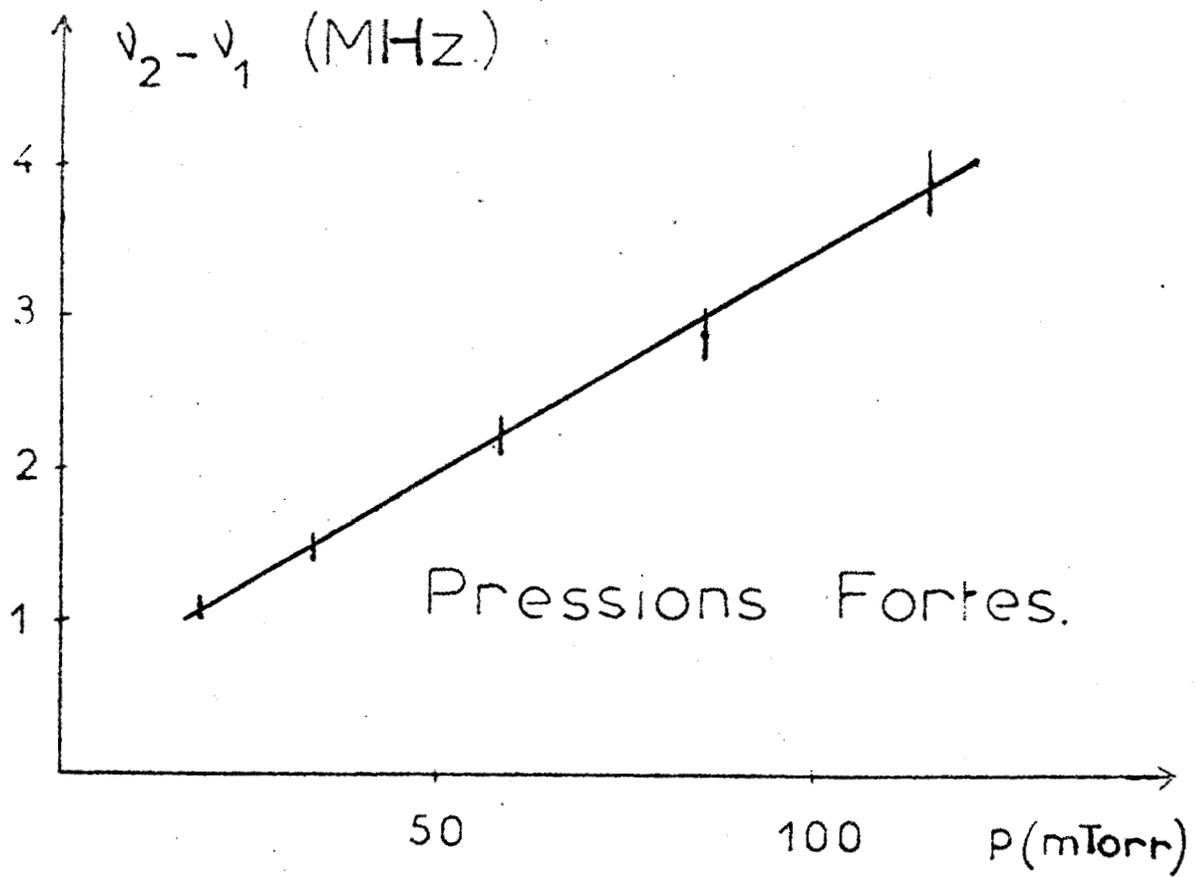


Figure 2 . Largeur en fonction de la pression.

connue et en balayant celle de la 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 de Bohr  $\nu'_0$  de la raie et la fréquence  $\nu'$  correspondant au maximum du signal de sonde. Quantitativement, nous avons pu déterminer la relation entre ce décalage ( $\nu' - \nu'_0$ ) et la différence ( $\nu - \nu_0$ ) (fig. 3). 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 ont été effectuées pour diverses valeurs de la pression ( $p = 0,117$  torr ;  $0,065$  ;  $0,03$  ;  $0,015$  ;  $0,006$  ). En ne tenant pas compte du cas des très faibles pressions, toutes les courbes obtenues ont même aspect que celle que nous avons représentée dans la figure 3 et que nous avons retenue du fait qu'elle correspond à des conditions expérimentales favorables.

Dans une deuxième série d'expériences nous avons utilisé 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 que précédemment mais dans des fonctions différentes (35). La figure d'absorption de sonde a alors l'aspect qualitatif suivant : elle présente un maximum principal pour une fréquence  $\nu$  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  $\nu'_0$ . En limitant notre étude quantitative à celle de ce maximum secondaire, nous pouvons tracer la courbe traduisant la relation entre les deux fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  correspondantes (fig. 4). Comme dans l'étude précédente, nous avons travaillé à diverses pressions de gaz et à puissance de pompe maximale. Hormis le cas des pressions très faibles, les courbes obtenues ont toutes l'aspect de celle de la figure 4 obtenue pour une pression de 10 millitorrs ; ce sont des droites confondues à une translation près, sans signification physique,

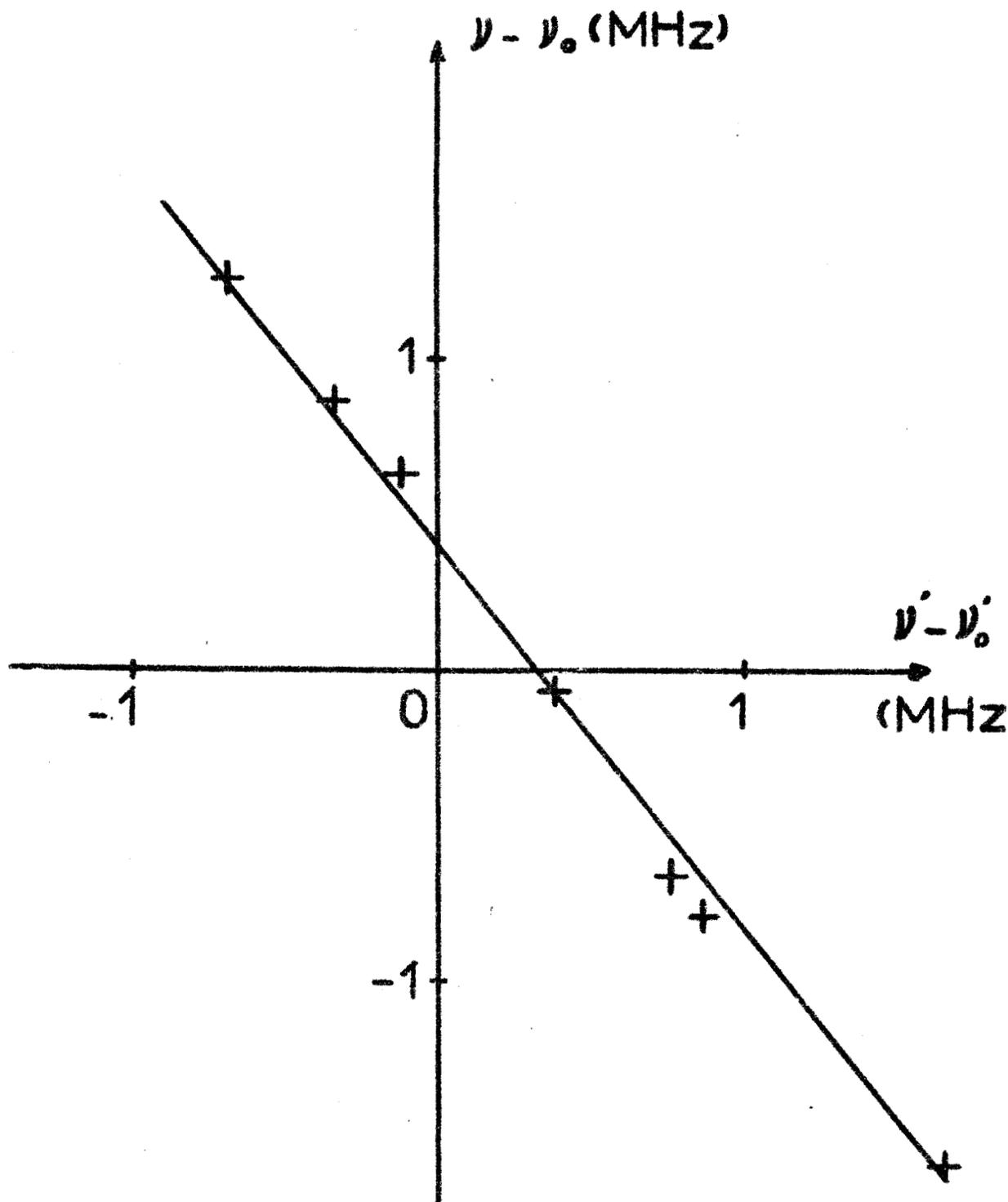


Fig. 3  $p=0,015$  Torr

Klystron de sonde stabilisé



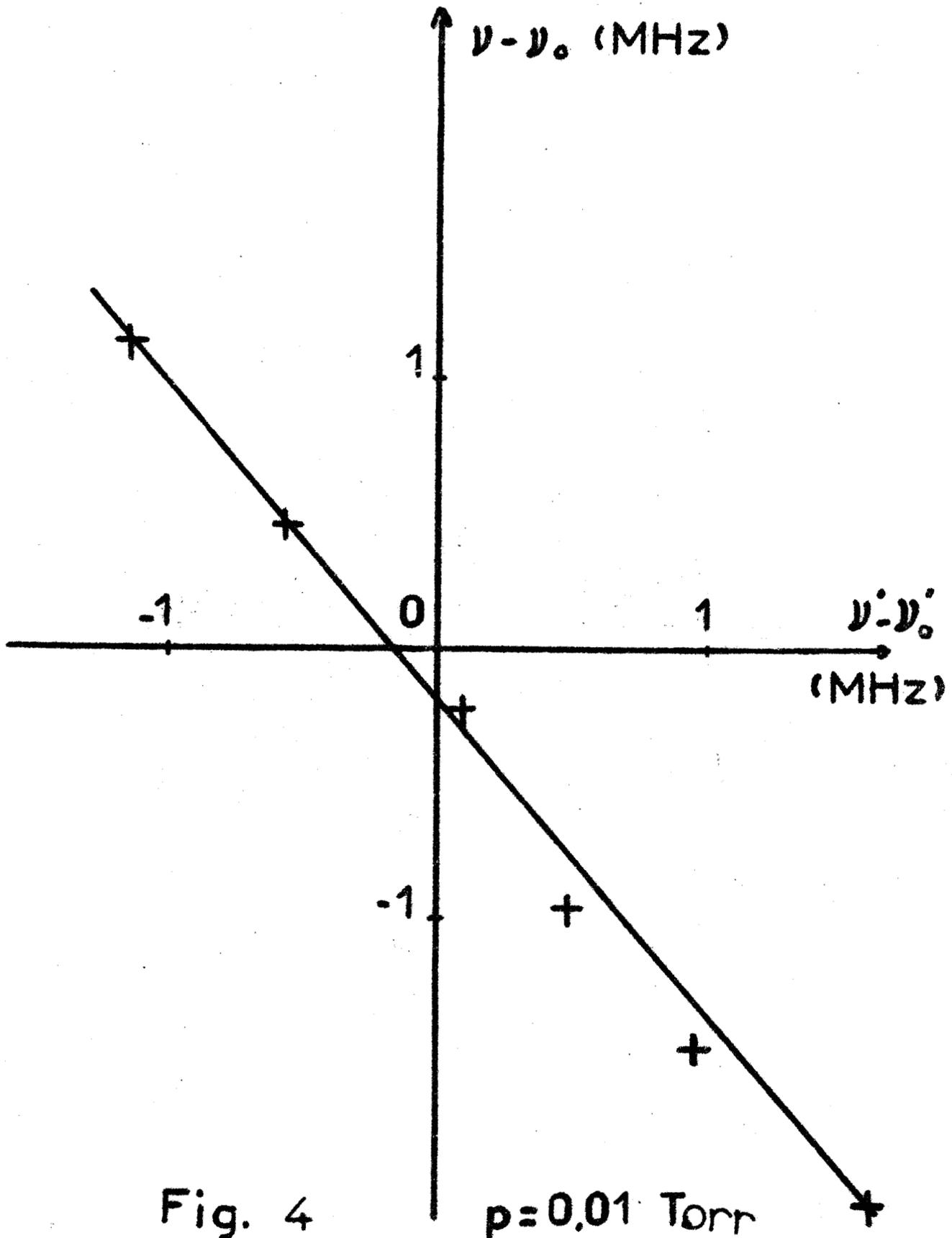


Fig. 4

Oscillateur de pompe stabilisé



avec celles tracées dans le cas précédent.

Il semble donc que les lois entre fréquences soient les mêmes dans ces deux circonstances expérimentales distinctes ; on peut, en première approximation, les traduire par la relation :

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

1

## 2) Etude des amplitudes

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'étude de l'amplitude du phénomène peut s'effectuer de façon commode en stabilisant l'oscillateur de sonde et en balayant la fréquence de la pompe à l'aide d'un signal en dents de scie synchrone du secteur. Le signal issu du détecteur de sonde peut alors être observé sur un oscilloscope également balayé à la fréquence du secteur. Entre le cristal et l'oscilloscope est placé un préamplificateur dont la bande passante (qui s'étale de 10 Hz à 30 kHz) est telle qu'il transmet la figure d'absorption en forme vraie. (ce dispositif a d'ailleurs été utilisé pour les études de fréquences du paragraphe précédent). L'absorption en voie de sonde présente un maximum unique dont l'amplitude varie en fonction de l'écart de fréquence  $(\nu - \nu_0)$ . Cette loi de variation a été étudiée dans deux conditions expérimentales bien distinctes :

- à puissance de pompe maximale, nous obtenons une famille de courbes admettant la pression comme paramètre
- de la même manière, pour une pression de gaz donnée, nous obtenons une famille de courbes admettant la puissance de pompe comme paramètre.

La confrontation des résultats obtenus dans ces deux types d'expériences permet de mieux préciser la dualité entre pression et puissance de pompe qui fut entrevue dans les premiers essais.

Toutes les courbes obtenues admettent un extrêmu central ; nous avons adopté la fréquence correspondante comme origine : celle-ci est égale à  $\nu_0$  aux erreurs de mesure près. De plus, les amplitudes n'étant connues qu'en valeur relative, les courbes sont reportées sur des graphiques distincts dont les unités d'ordonnée sont fixées de manière arbitraire.

a) Etude en fonction de la pression.

Les courbes des figures 5, 6, 7 et 8 traduisent les résultats obtenus dans le cas du pompage maximal que permettait le klystron YK 1010. A pression élevée, on n'obtient qu'un maximum central ; quand la pression décroît, il y a apparition d'un minimum central pouvant atteindre une ordonnée négative aux très basses pressions. Dans ces dernières conditions, en effet, on peut observer un retournement de la figure d'absorption. Ceci ne signifie nullement qu'il y ait une émission mais uniquement que le signal est toujours creusé par l'absorption  $A_0(\nu)$  qui se produit même en absence de pompage. Ce dernier signal a une importance d'autant plus grande que sa largeur devient plus petite par rapport au phénomène lié à la présence de la pompe (38) (39).

b) Etude en fonction du pompage.

Ayant fait choix d'une pression de l'ordre de 30 millitorrs, pour laquelle l'absorption est notable, nous avons étudié les variations de l'amplitude du phénomène pour différentes valeurs de la puissance de pompage, cette dernière étant repérée par l'atténuation introduite en amont de la cellule.

A faible puissance, pour une atténuation de l'ordre de 10 dB, la courbe obtenue présente un maximum central (fig. 9) tout comme celle obtenue à pression élevée dans l'expérience précédente.

Un minimum central apparaît aux puissances supérieures (fig. 10 et 11) mais étant donnée la pression choisie, il n'est pas possible de réaliser une saturation comparable à celle obtenue précédemment à une pression dix fois moins élevée.

3) La relation entre les fréquences

Nous verrons ultérieurement que 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.

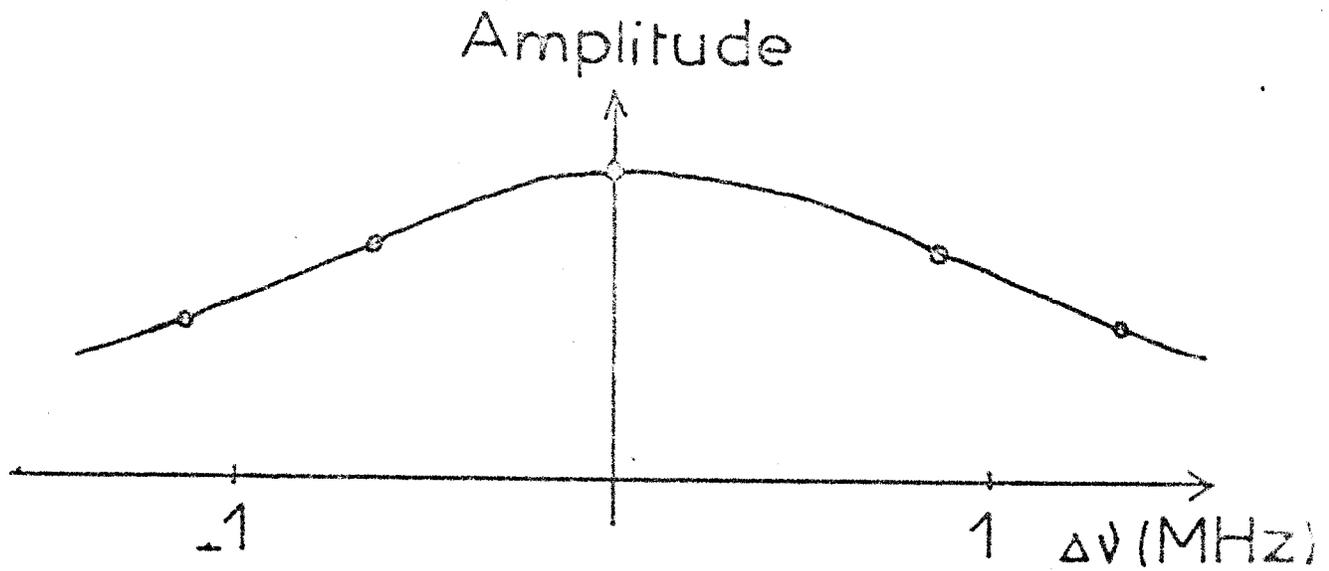


Figure 5 - Pression de 0,05 Torr

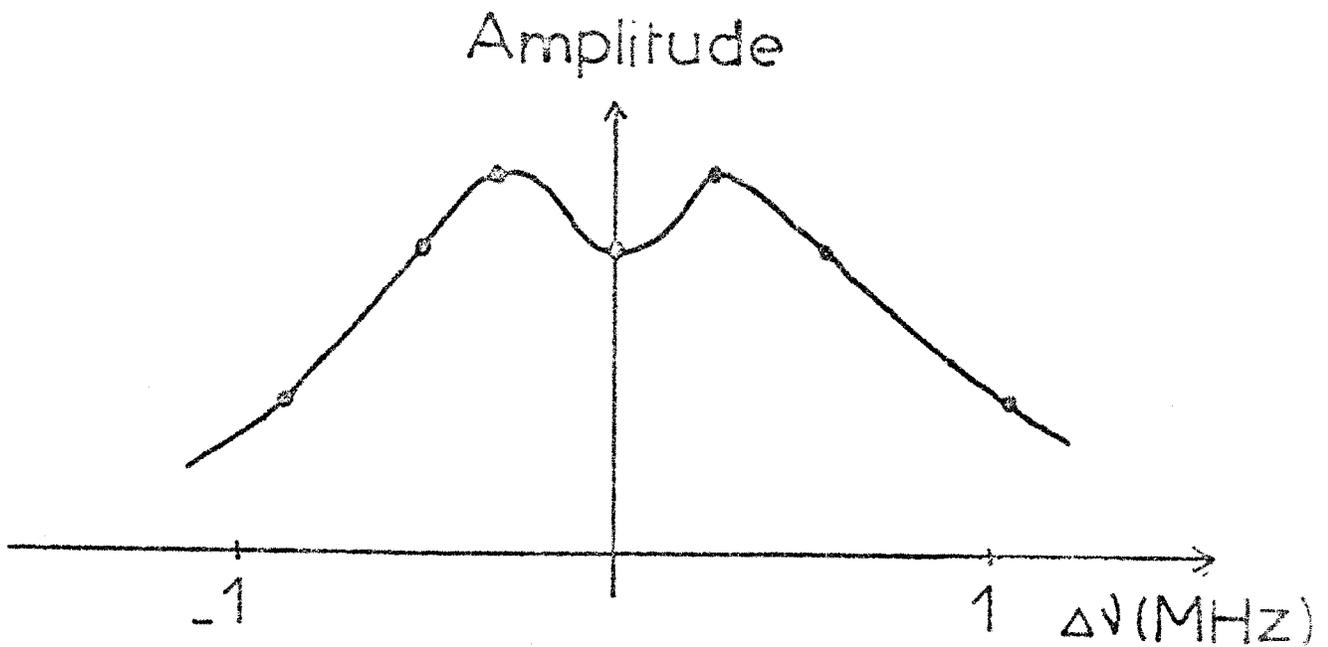


Figure 6 - Pression de 0,025 Torr



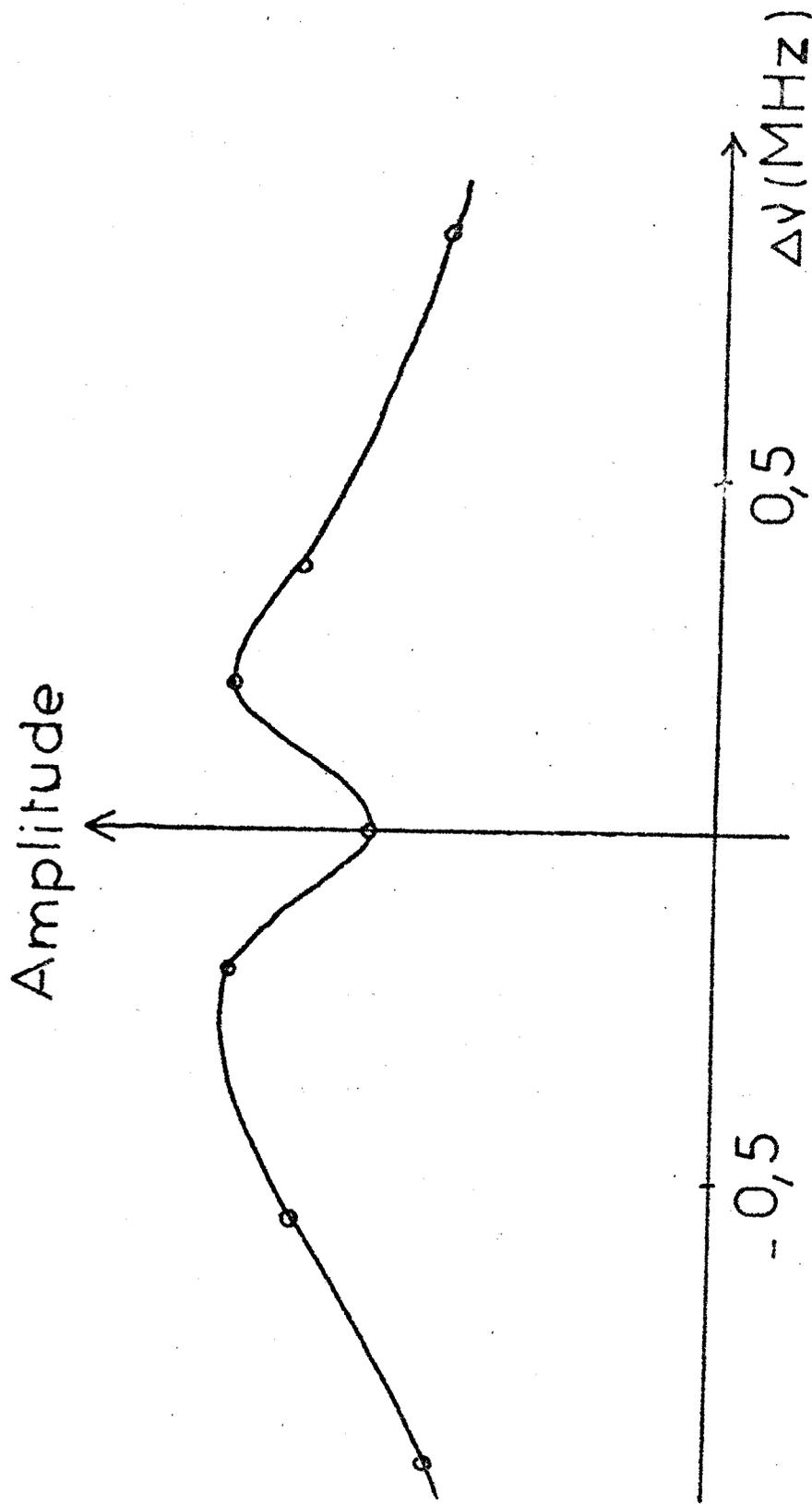


Figure 7 - Pression de 0,018 Torr



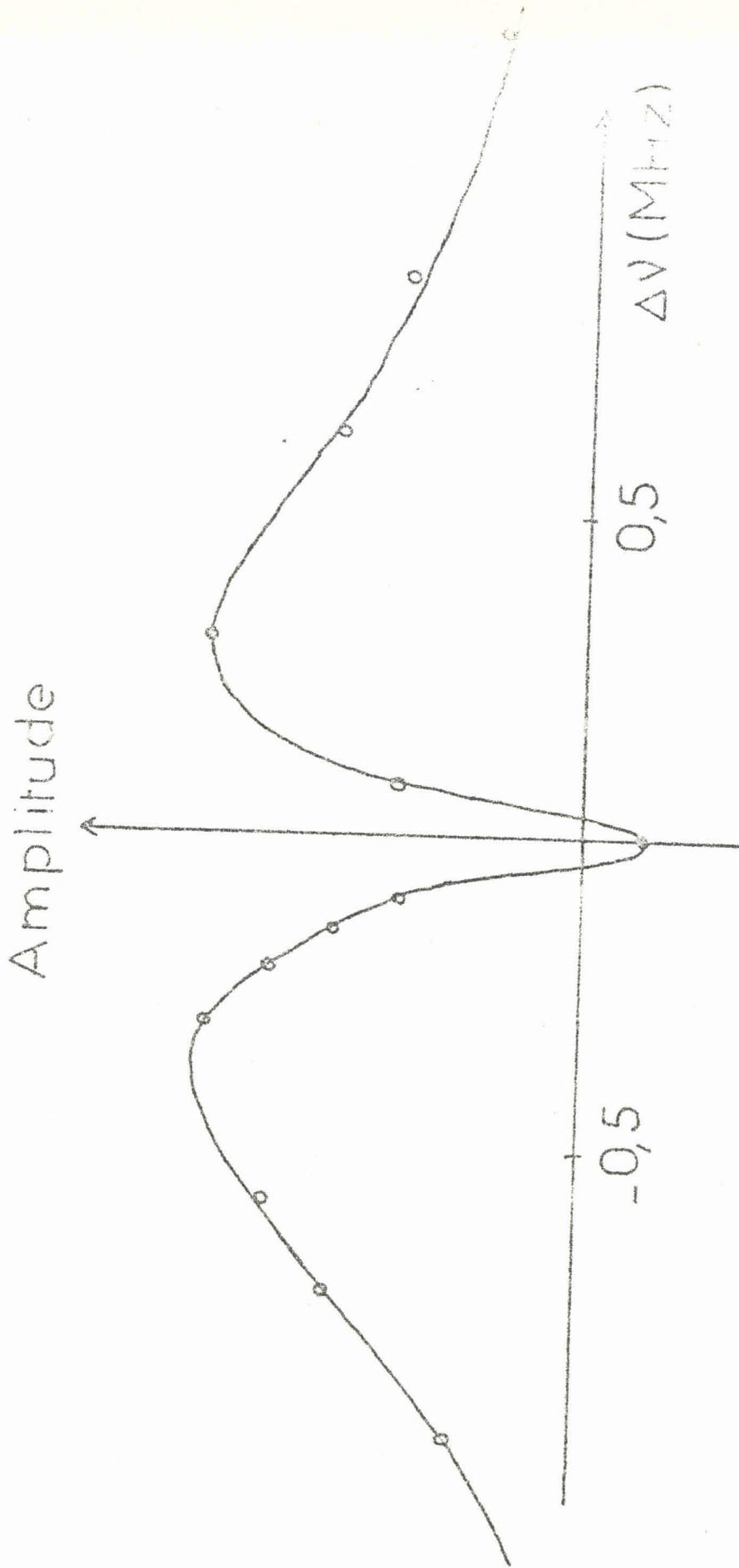


Figure 8 - Pression de 0,004 Torr



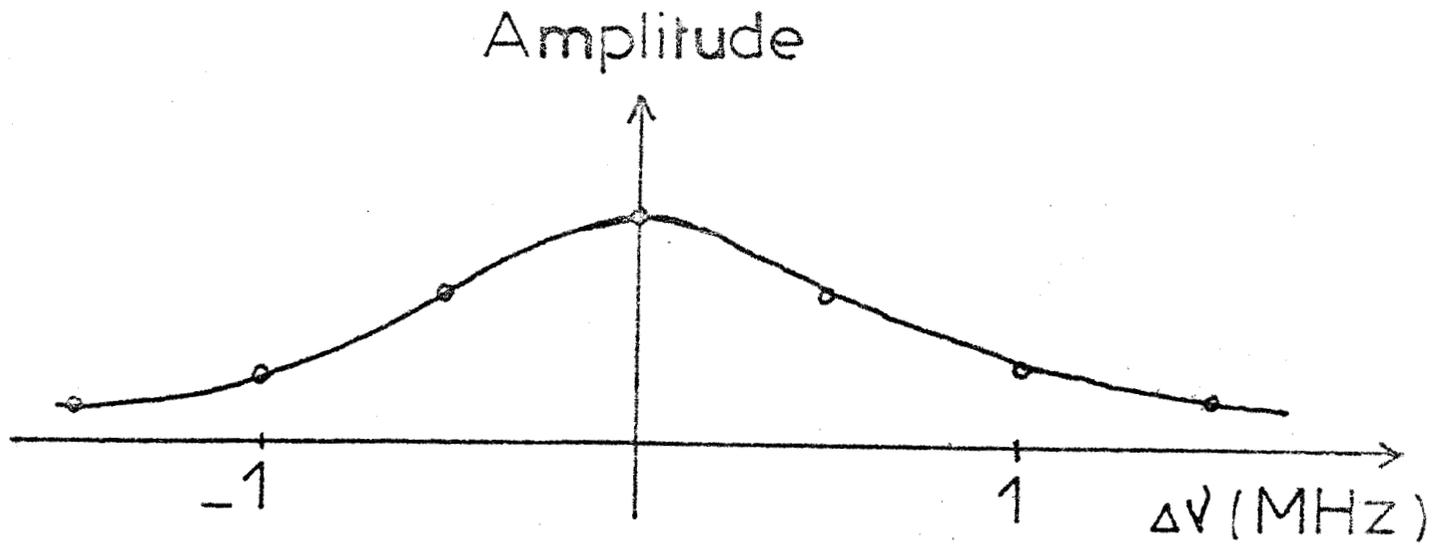
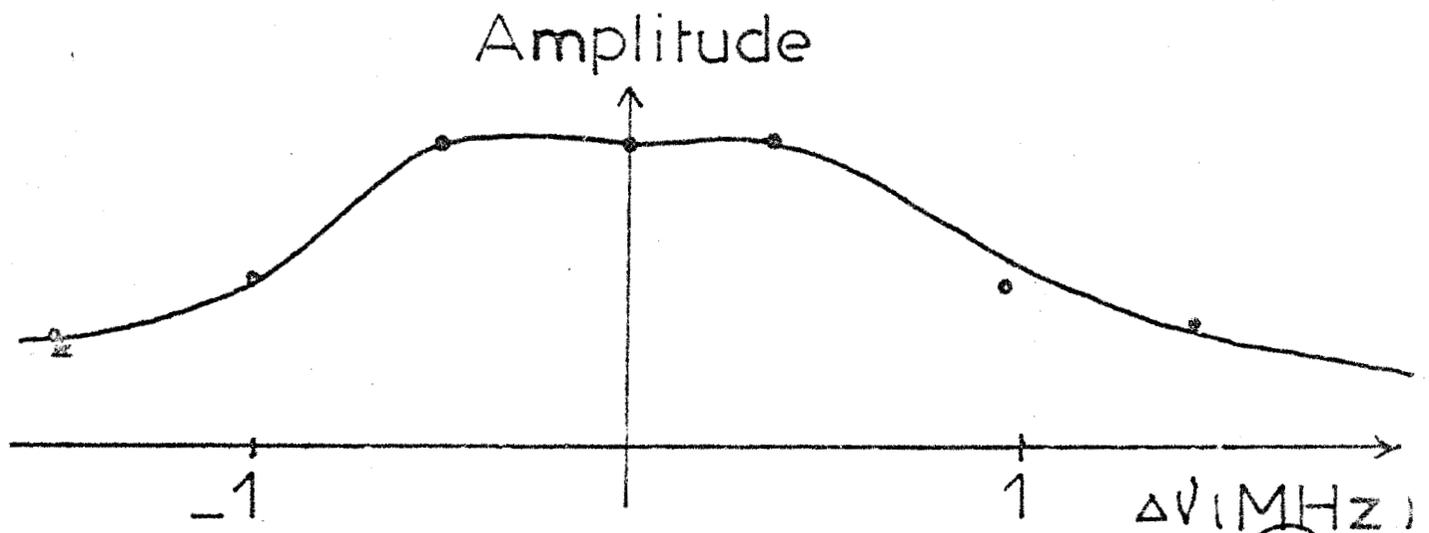


Figure 9 Atténuation de pompe : 10 dB.



BUS  
LILLE

Figure 10 - Atténuation de pompe : 5 dB.

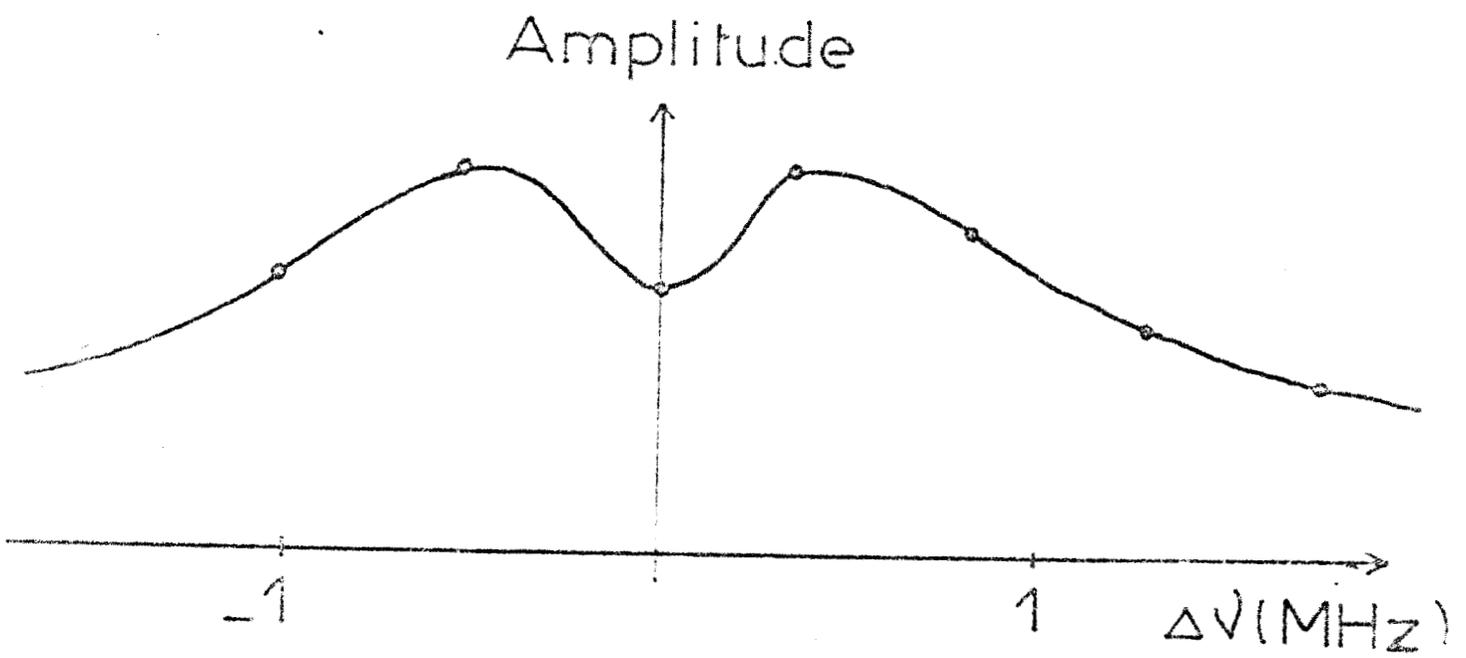


Figure 11 - Puissance de pompe maximum

En fixant la fréquence de pompe, on observe un extrémum d'absorption quand la fréquence de sonde balayée passe par une valeur telle que :

$$\frac{\partial A(\nu)}{\partial \nu} = 0$$

Il existe en général un maximum principal et un maximum secondaire constituant un phénomène d'extra-résonance. La position de ces maximums dépend de la puissance et de la fréquence de la 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), (8) que ces maximums correspondent sensiblement aux fréquences  $\nu_0$  et  $\nu$  où :

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

En fixant maintenant la fréquence de sonde, on observe un extrémum d'absorption lorsque la fréquence de pompe balayée passe par une valeur  $\nu'$  telle que :

$$\frac{\partial}{\partial \nu'} (A - A_0) = 0$$

et il n'existe qu'un maximum dans tous les cas. Il se produit pour une fréquence  $\nu'$  qui, dans la même approximation que précédemment, est donnée par :

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

Les deux relations précédentes qui nous donnent les fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  auxquelles se produisent les maximums d'absorption ne sont que des relations approchées valables uniquement en dehors de la raie de sonde ; compte-tenu de cette restriction, nous avons montré qu'elles étaient vérifiées expérimentalement, à la précision permise par ce premier appareillage, et pouvaient se traduire par la loi [1].

Il nous a alors paru intéressant de faire une étude quantitative plus fine de cette relation entre fréquences dans les diverses conditions de travail possibles, et notamment d'aborder une étude quantitative des faibles décalages en fréquence des maximums du phénomène au voisinage de

la fréquence  $\nu_0$ .

Ces études ont nécessité la mise au point d'un appareillage plus élaboré que celui que nous utilisions alors (35). Nous allons voir dans les prochains chapitres que notre dispositif expérimental de mesure nous a permis d'utiliser de façon satisfaisante un carcinotron millimétrique de puissance (CSF, CO 40 B) en tant qu'oscillateur de pompe. La puissance disponible s'étant trouvée accrue de façon sensible, il a été possible de déceler au voisinage des fréquences centrales  $\nu_0$  et  $\nu'_0$  des écarts remarquables à la loi [1] généralement admise dans les travaux antérieurs.

## C - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

---

L'étude de l'interaction des deux rayonnements avec le gaz s'effectue dans un guide d'onde constituant la cellule d'absorption. Nous décrivons successivement la cellule et ses installations annexes de vide et d'introduction du gaz, l'appareillage hyperfréquences, les systèmes d'asservissement en phase des oscillateurs de sonde et de pompe, enfin la chaîne de détection et de mesure.

### I - CELLULE ET INSTALLATION ANNEXE

La cellule d'absorption est réalisée en guide 1,25 cm RG 53 U surdimensionné pour le signal de pompe. Elle a une longueur déployée de 8 mètres et son étanchéité est assurée par deux fenêtres en mica d'épaisseur 30  $\mu$  montées sur des brides parfaitement polies. Le pompage s'effectue à une extrémité de la cellule par un groupe constitué d'une pompe secondaire à diffusion de mercure et d'une pompe primaire à palettes. Pour réduire les fluctuations de pression en cours d'expérience, la cellule est réunie à un réservoir ballast de trois litres. Le vide limite atteint est de  $10^{-5}$  Torr et les variations de pression sont inférieures à un millitorr en deux heures. La mesure absolue des pressions s'effectue à l'aide d'une jauge de MacLeod de sensibilité  $10^{-5}$  Torr (Leboeuf Mac 405). De plus, on repère continuellement la pression à l'aide d'une jauge électrique type Pirani (LKB Autovac). L'introduction du gaz s'effectue par l'extrémité opposée de la cellule ; pour éviter toute contamination du gaz introduit, on utilise un sas qui communique directement avec le siphon d'anhydride sulfureux à haute pression.

## II - DISPOSITIF HYPERFREQUENCE

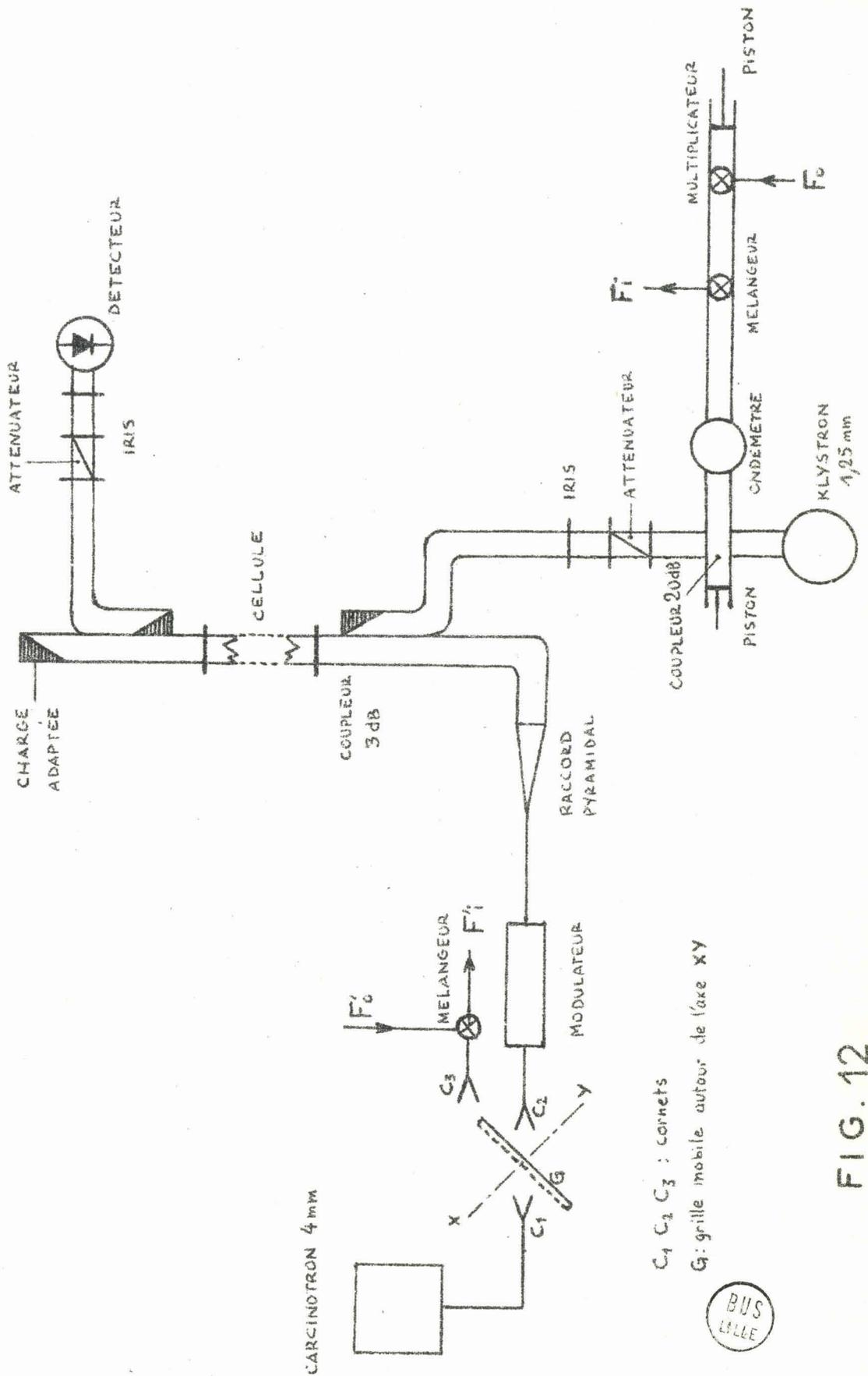
L'oscillateur de sonde est un klystron (1,25 cm) (E.M.I. R 9675) le pompage 5 mm étant effectué par un carcinotron (C.S.F. COE 40 B). La figure 12 schématise l'ensemble de l'appareillage hyperfréquence.

L'introduction correcte des deux puissances nous a posé un problème assez délicat. Nous avons dû abandonner les coupleurs à fente (40) (41) (42) (guide RG 99 U/guide RG 53 U) dont la transmission était médiocre pour utiliser des coupleurs directifs 3 dB en guide RG 53 U (Hewlett Packard K 752 A). Le signal de pompe est introduit dans la voie directe grâce à une transition pyramidale (De Mornay Bonardi BE 018) ; par cette méthode la transmission de la puissance de pompe est excellente (perte inférieure à 1 dB).

En revanche, le coupleur n'étant plus directif dans ce fonctionnement surdimensionné, une petite partie de la puissance de pompage remonterait dans la voie dérivée si elle n'était protégée.

Pour maîtriser la puissance importante issue du carcinotron (11 w au maximum) et découpler celui-ci de la charge, nous avons réalisé un dispositif à propagation quasi-optique (43). Il se compose d'un cornet d'émission et d'un cornet de réception de même gain 20 dB (De Mornay-Bonardi DB B520) ; entre ces deux cornets, nous plaçons une grille polarisante à fils parallèles (Philips PM 7104 Z). La distance entre les cornets a été choisie de telle manière que la puissance maximale admise dans la cellule soit de 1 w. Un couplage plus important amène en effet un élargissement considérable du spectre d'émission du carcinotron qui le rend inutilisable dans nos expériences. En faisant tourner la grille dans son plan, nous introduisons une atténuation variable. La figure 13 reproduit la courbe d'étalonnage de l'atténuateur ainsi réalisé. Au voisinage du cornet de réception, un cornet de moindre gain (De Mornay-Bonardi DB B510) prélève la puissance nécessaire au dispositif d'asservissement du carcinotron. Le modulateur (C.S.F. 50-75 Mod) permet la modulation par tout ou rien de la puissance de pompage.

# DISPOSITIF HYPERFREQUENCE



$C_1 C_2 C_3$  : cornets  
 G : grille mobile autour de l'axe XY



FIG. 12

20

10

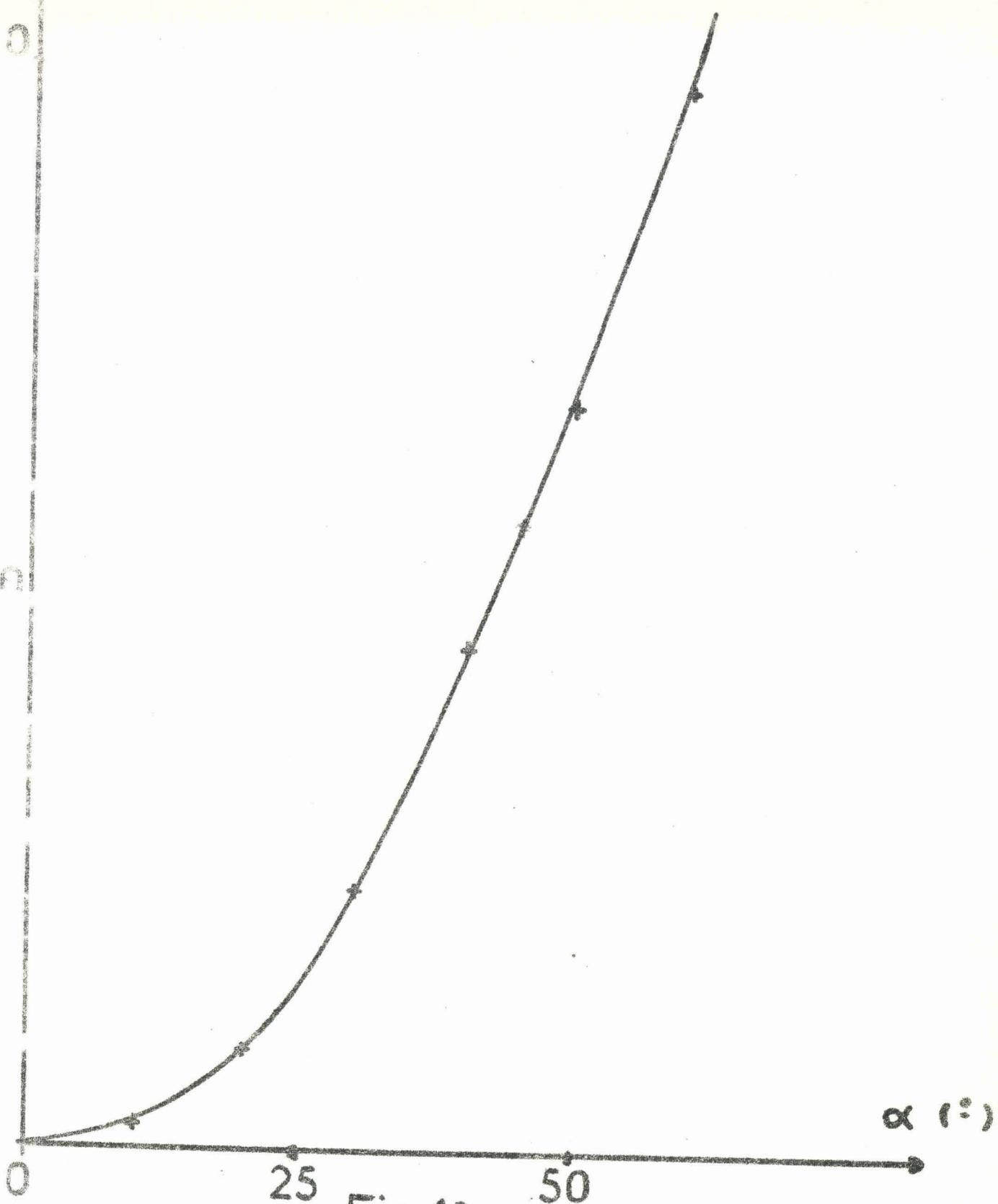


Fig.13

$\alpha$  (°)



calonnage grille en transmission

La puissance de sonde est introduite par la voie dérivée du coupleur 3 dB. Elle est contrôlée par un atténuateur étalonné (De Mornay Bonardi DBE 410) ; celui-ci est protégé des remontées de la puissance de pompage par un iris résonnant à la fréquence de sonde (fenêtre de 1,00 x 6,07mm) qui assure une atténuation de l'ordre de 20 dB à la fréquence de pompe. Un coupleur 20 dB (De Mornay-Bonardi DBE 630) prélève la partie de la puissance de sonde nécessaire au détecteur à deux cristaux (Micro Now 604) de la chaîne d'asservissement en phase du klystron. L'ondemètre à absorption introduit permet un repérage approximatif de la fréquence de sonde.

A l'extrémité de la cellule d'absorption, une charge adaptée (De Mornay Bonardi DBE 450) dissipe la majeure partie de la puissance de pompe. La moitié de la puissance de sonde est prélevée à l'aide d'un deuxième coupleur directif. Une série de trois iris résonnants à la fréquence de sonde assure une protection de 60 dB contre la puissance de pompe qui traverse la grille du coupleur. L'atténuateur placé devant le détecteur permet, en couplant son réglage avec celui de l'atténuateur de tête de cellule, de travailler à niveau constant sur ce détecteur, donc à sensibilité constante.

### III - STABILISATION DES FREQUENCES

Compte tenu des stabilités et des précisions requises, il est nécessaire d'asservir en phase (35) (44) (45) (46) (47) les deux sources hyperfréquences (klystron de sonde et carcinotron de pompe). Le principe de cet asservissement est le suivant. Une partie du signal de la source à stabiliser de fréquence  $\nu$  est mélangée avec l'harmonique  $N$  d'un étalon pilote de fréquence  $F_0$ . Le battement résultant est envoyé sur un synchronisateur de phase qui asservit la phase de ce battement sur celle d'un signal interne de fréquence  $F_1$ . Cet asservissement est réalisé par l'application d'une tension d'erreur (issue d'un comparateur de phase) à l'électrode de commande de fréquence de la source (réflecteur du klystron ou ligne du carcinotron).

Lorsque la stabilisation est obtenue, la source fonctionne sur l'une des fréquences :

$$\nu = N F_0 \pm F_i$$

Les signes  $\pm$  correspondent respectivement aux fonctionnements supradyne et infradyne. Dans les trois synchroniseurs que nous utilisons (deux Schomandl FDS 30 et un Dymec Hewlett-Packard 2650 A), la fréquence intermédiaire  $F_i$  est de l'ordre de 30 MHz et est obtenue par triplage d'une fréquence interne ou externe. Pour les réglages préliminaires aux stabilisations, nous avons réalisé un récepteur à fréquence fixe de 30 MHz et de 7 kHz de bande passante.

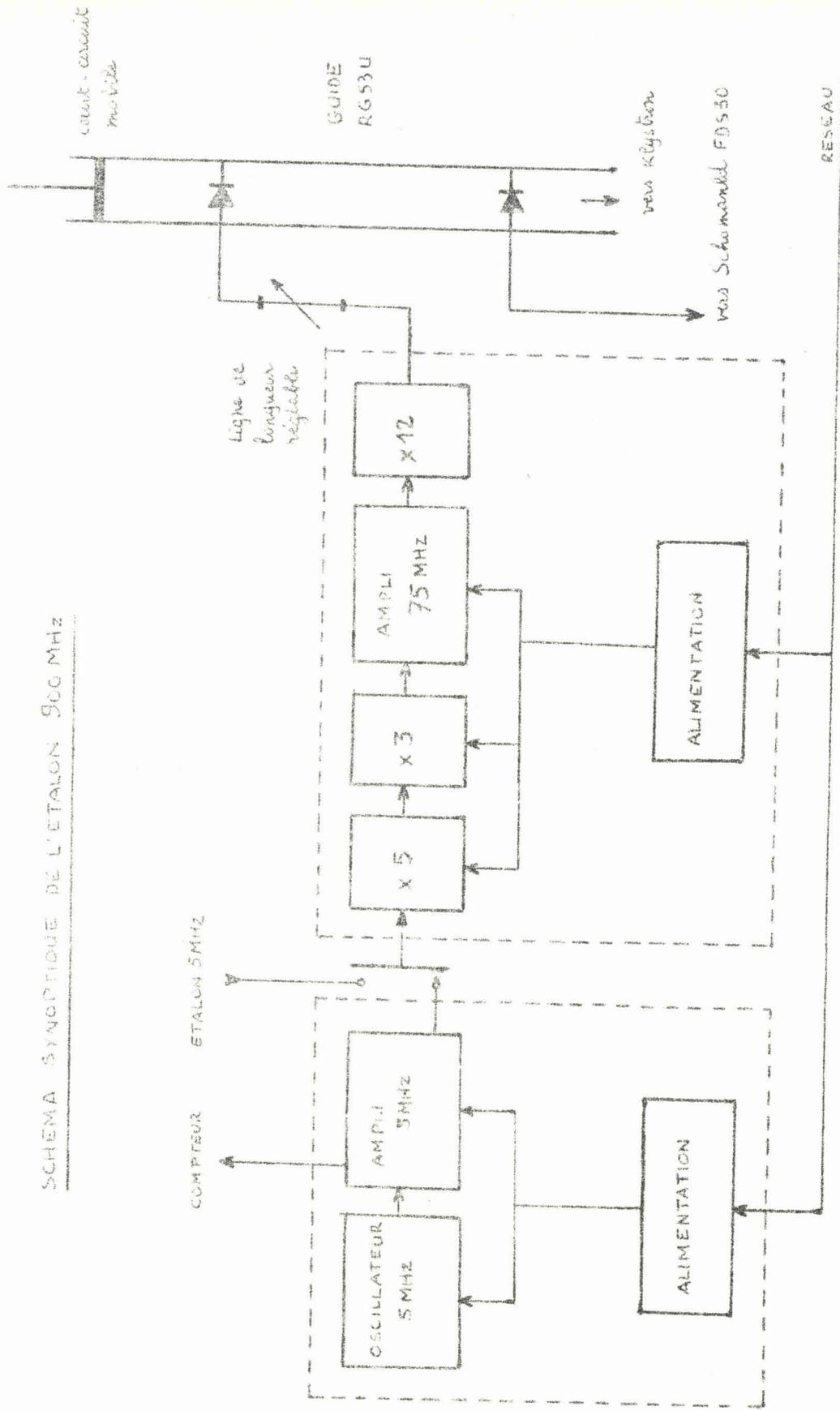
#### 1) Asservissement du klystron

L'étalon pilote a été entièrement réalisé au Laboratoire (48). Il délivre une fréquence  $F_0$  voisine de 900 MHz obtenue par multiplication de la fréquence  $f$  d'un oscillateur à quartz légèrement variable au voisinage de la fréquence  $f_0$  ( $f_0 = 4\,996\,633$ ). La figure 14 donne le diagramme de cette installation. Les multiplications sont effectuées par des diodes "varicap" ou à temps de recouvrement rapide. Le signal issu de l'étalon est appliqué au cristal multiplicateur d'un détecteur à deux cristaux (Micro Now 604). Les harmoniques  $N F_0$  obtenus se propagent dans un tronçon de guide d'onde avant d'être appliqués, ainsi que le signal provenant du klystron, au cristal mélangeur qui fournit la fréquence  $|\nu - N F_0|$ . Avec un rang d'harmonique  $N$  égal à 26, le synchroniseur Schomandl FDS 30 réalise une stabilisation supradyne du klystron de sonde à une fréquence

$$\nu = 4\,680 f + F_i$$

Lorsqu'on travaille à fréquence de sonde fixe, la fréquence  $F_i$  est dérivée de l'étalon 5 MHz du laboratoire (48) à l'aide d'un multiplicateur réalisé par nos soins. La fréquence  $\nu$  se déduit du comptage de la fréquence  $f$ , le compteur (Rochar 2 1149) étant également piloté par l'étalon du laboratoire. Remarquons que, par construction du multiplicateur  $5 \rightarrow 900$  MHz,

SCHEMA SYNOPTIQUE DE L'ETALON 500 MHz



MULTIPLICATEUR DE FREQUENCE

OSCILLATEUR 5 MHz



Figure 14

il existe au niveau du cristal mélangeur, en sus de la composante principale à  $Nf_0$ , des composantes parasites à  $Nf_0 \pm 75$  MHz. L'utilisation de l'onde-mètre permet de lever le doute et de s'assurer que la stabilisation est bien effectuée sur la composante principale.

## 2) Asservissement du carcinotron

Cet asservissement a posé de sérieux problèmes qui ont singulièrement retardé le déroulement de l'étude. Un premier tube a dû être retourné au constructeur car il présentait une modulation périodique de fréquence qui le rendait absolument inutilisable. Le deuxième tube fourni a pu être utilisé après une mise au point pénible et moyennant un découplage important (cf. C. II).

L'étalon utilisé est un klystron 2 - 4,3 GHz (Férisol OS 401 A) lui-même asservi en phase à l'aide du dispositif Dymec-Hewlett-Packard 2650 A. Ce premier étage utilise une fréquence intermédiaire  $f_i$  et une fréquence pilote  $f_0$  dérivée par multiplication (50) de celle de l'étalon du laboratoire. Par cette méthode, on peut réaliser un étalon secondaire de fréquence  $F'_0$ .

$$F'_0 = nf_0 \pm f_i$$

Cette fréquence est multipliée et mélangée à celle issue du carcinotron sur un détecteur 5 mm placé à la sortie du cornet de prélèvement (cf. II). Le battement est appliqué à un deuxième synchronisateur de phase Schomandl FDS 30 équipé d'un tiroir carcinotron et qui permet d'asservir ce tube sur l'une des fréquences

$$\nu' = N (nf_0 \pm f_i) \pm F_1$$

Dans la pratique, nous avons utilisé deux combinaisons des nombres  $n$  et  $N$  différentes pour stabiliser  $\nu'$  au voisinage de  $\nu'_0$  respectivement en infradyne et en supradyne, le klystron U.H.F. étant dans les deux cas

stabilisé en supradyne. Ces deux combinaisons sont respectivement :

$$N = 20 ; n = 19 ; f_o = 180 \text{ MHz (infradyne)}$$

$$N = 18 ; n = 19 ; f_o = 200 \text{ MHz (supradyne)}$$

Lorsque l'on travaille à fréquence de sonde fixe, on utilise la deuxième combinaison avec une fréquence  $f_i$  de 30 MHz dérivée de l'étalon du laboratoire :

$$\nu' = 68\,430 + 18 f_i \quad (\text{MHz})$$

Le comptage de  $f_i$  détermine exactement  $\nu'$ . Nous avons pu nous affranchir d'un ondemètre en raison du réglage purement électrique du car-cinotron et de ce fait parfaitement reproductible - (Alimentation Fontaine type C.0) ; de plus le spectre des harmoniques du klystron U.H.F. stabilisé est exempt de composantes parasites proches de la composante principale.

### 3) Balayage des fréquences

En vertu du principe même de l'asservissement en phase, il n'est pas possible de balayer, même dans le petit intervalle (10 MHz) que nous explorons, en agissant sur la commande électronique des tubes. Il est nécessaire d'agir directement sur les fréquences des étalons utilisés. Pratiquement la servitude de l'enregistrement graphique nous a amené à effectuer des balayages lents à l'aide d'un générateur très basse fréquence (C.R.C. GB 860) et à réaliser la modulation à l'aide de diodes "varicap".

Dans les expériences où  $\nu'$  est fixée et  $\nu$  balayée, nous agissons sur la fréquence  $f$  de l'oscillateur à quartz. A cet effet, (Fig. 15) le condensateur de commande manuelle de fréquence est doublé d'une diode varicap prépolarisée à 15 V, ce qui permet d'appliquer une wobulation en triangle de 25 V. c.a.c.

L'excursion en fréquence ainsi réalisée est de 400 Hz au niveau de  $f$  soit de 2 MHz environ au niveau de la fréquence de sonde ; ce qui est suffisant pour certaines de nos expériences.

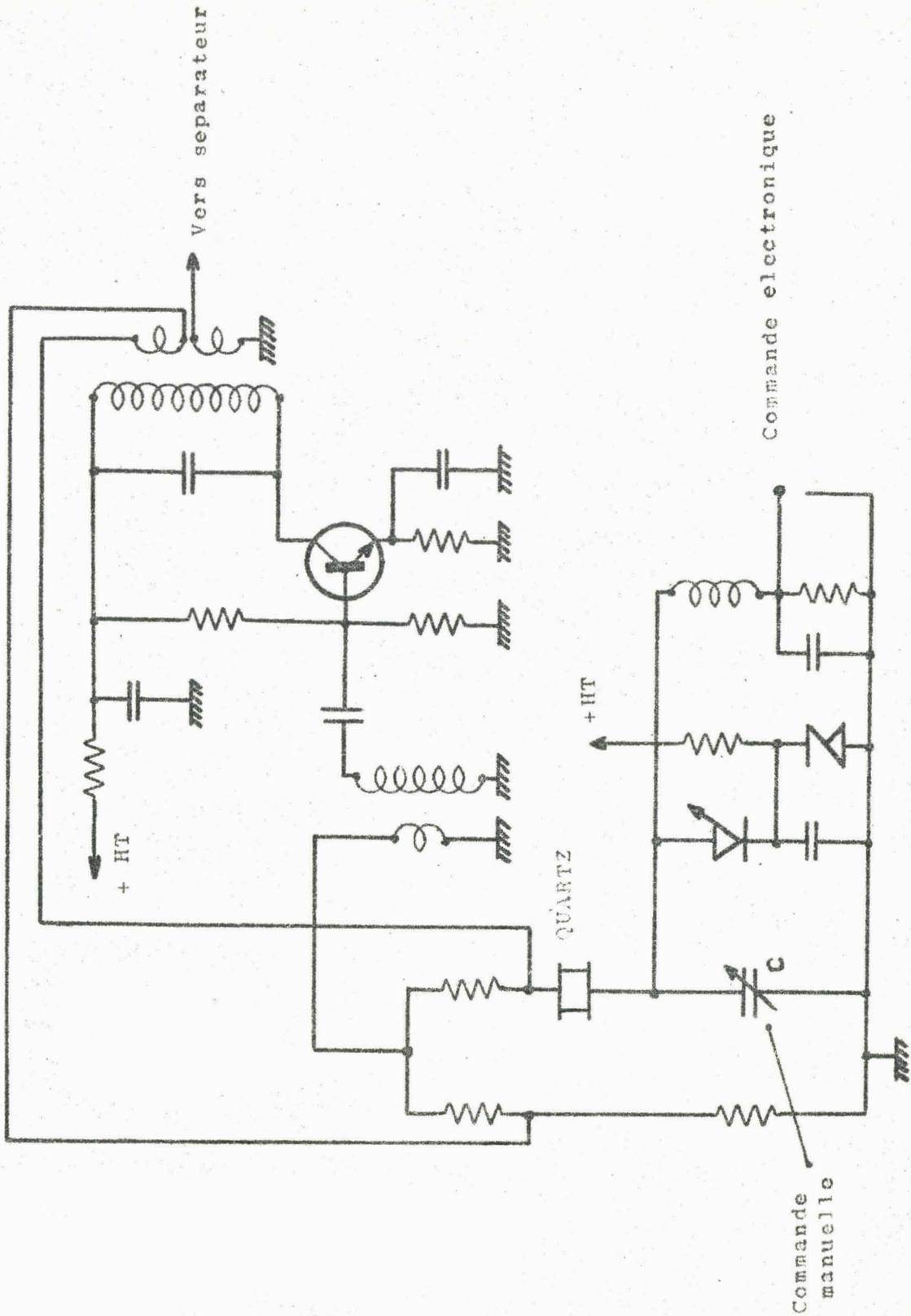


FIG: 15 OSCILLATEUR PILOTE  $f \approx 5 \text{ MHz}$



Quand  $v$  est fixée et  $v'$  balayée, on wobule la fréquence intermédiaire  $f_i$  du premier étage de la chaîne de stabilisation. Le Dymec 2650 A comporte en effet une entrée de modulation de fréquence. La fréquence  $f_i$  du Dymec 2650 A peut être fournie dans ce cas par un tripleur alimenté par un oscillateur libre. La fréquence de ce dernier est variable mécaniquement ou électriquement ; dans ce second mode de fonctionnement, on applique le signal de modulation de fréquence à une diode varicap permettant des fréquences de balayage comprises entre zéro (pour le réglage statique) et 50 Hz. Pratiquement, il suffit de régler mécaniquement la fréquence  $f_i/3$  au centre de la zone à explorer et d'utiliser alors l'accord électrique. La limitation de l'excursion en fréquence n'est due dans ce cas qu'à l'ensemble carcinotron et asservissement qui peut supporter une variation de fréquence de 10 MHz environ. La relation entre la tension continue appliquée et la fréquence  $f_i/3$  délivrée (fig. 16) peut servir de courbe d'étalonnage dans l'étude des possibilités de modulation de la source hyperfréquence asservie. Nous avons ainsi été amenés à étudier (51) de façon détaillée le comportement du servomécanisme à deux étages qui réalise l'asservissement du carcinotron. La figure 17 représente la caractéristique amplitude-fréquence de ce servomécanisme. Pour les différentes valeurs des constantes de temps du synchronisateur Schomandl FDS 30, nous avons représenté les variations de l'intervalle de fréquence exploré au voisinage de 68 972 MHz par la source asservie en fonction de la fréquence d'un signal sinusoïdal de modulation. L'enchevêtrement des courbes peut s'expliquer par la présence simultanée de deux sources de modulation, la modulation externe appliquée et une légère modulation de fréquence interne au carcinotron. Cette modulation parasite nous a d'ailleurs empêché d'observer une stabilisation pour la valeur la plus élevée de la constante de temps, sans doute à cause de sa fréquence trop élevée. La constante de temps la plus petite (position 1) permet évidemment l'emploi d'une fréquence de modulation plus élevée. L'intérêt des constantes de temps plus grandes est de faciliter la recherche manuelle de la stabilisation.

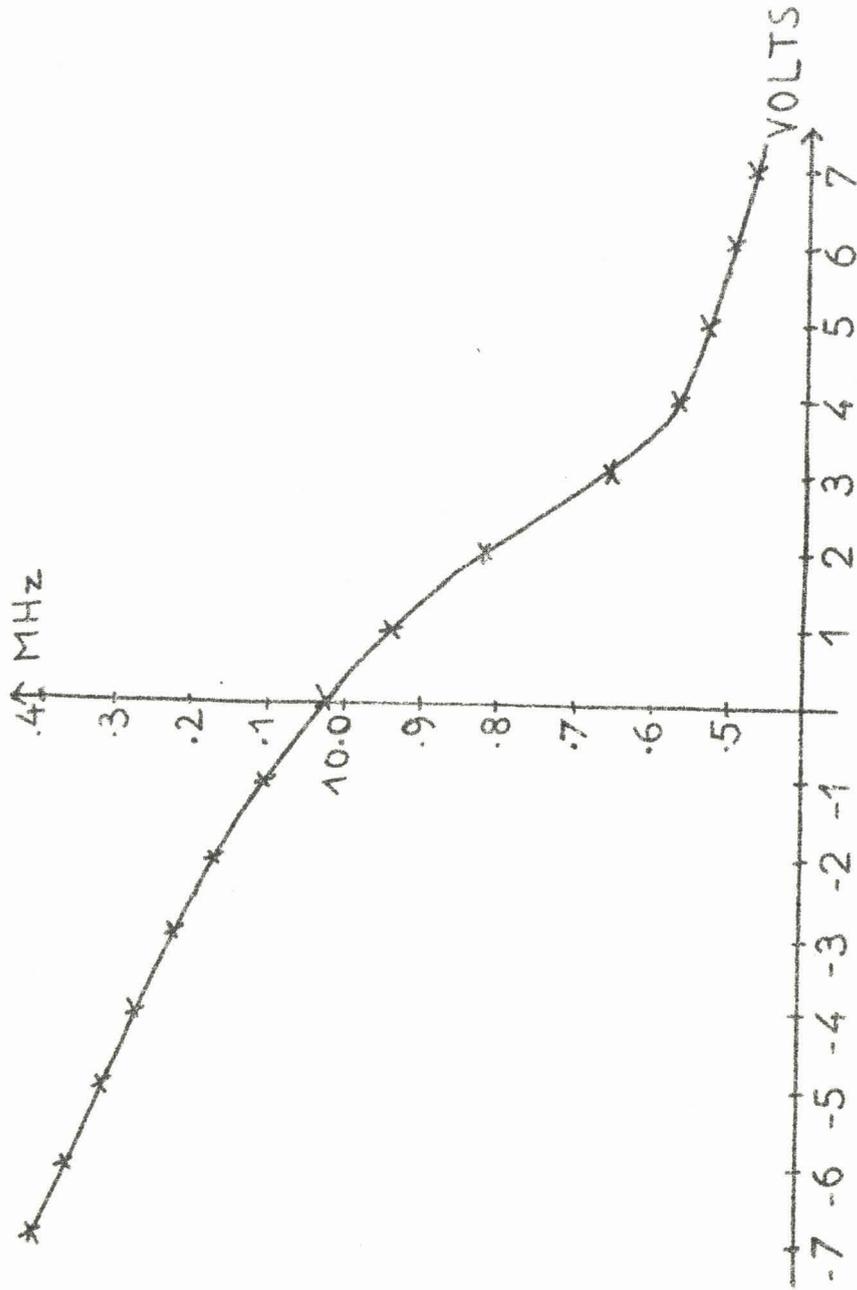


Fig. 16



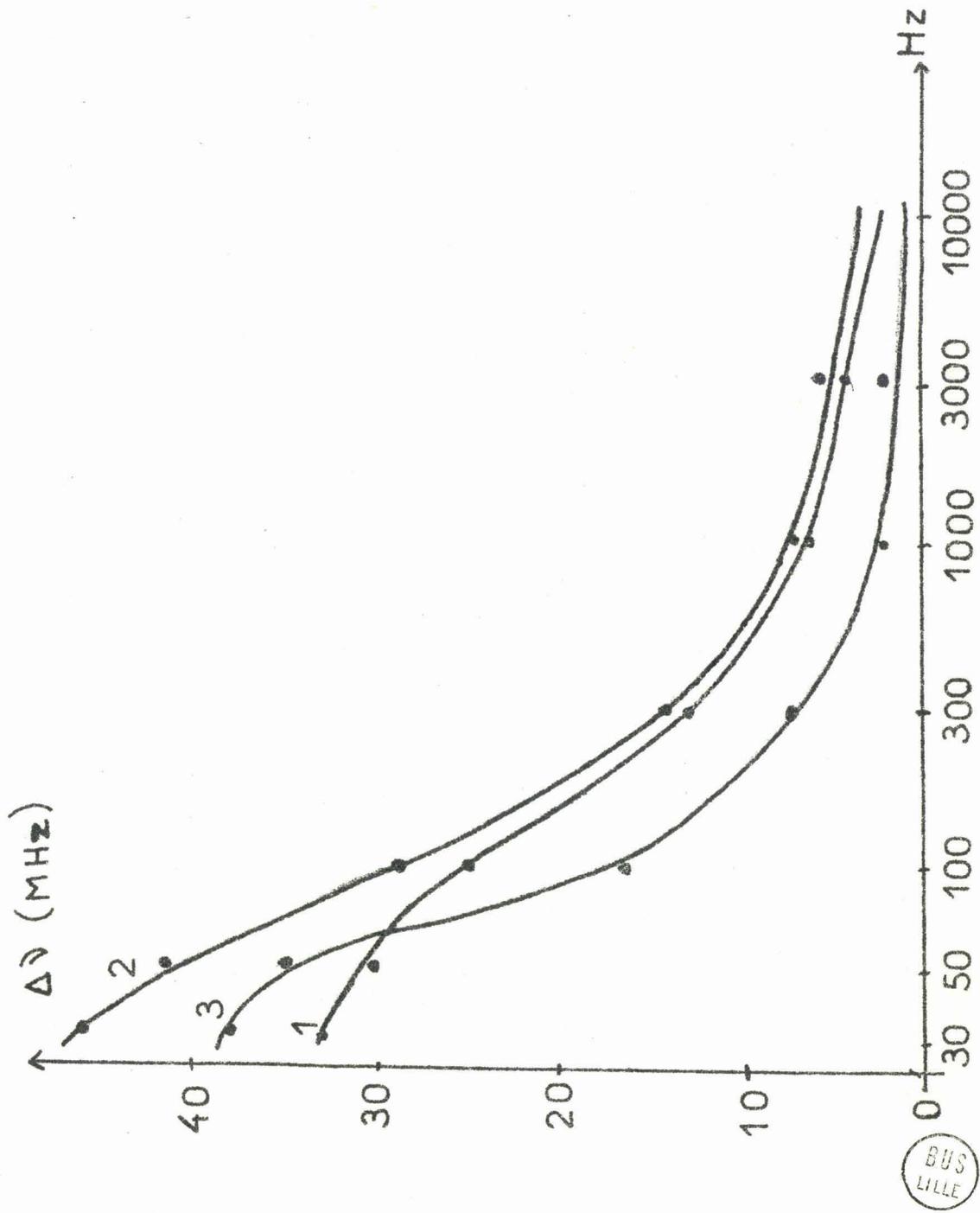


Fig. 17

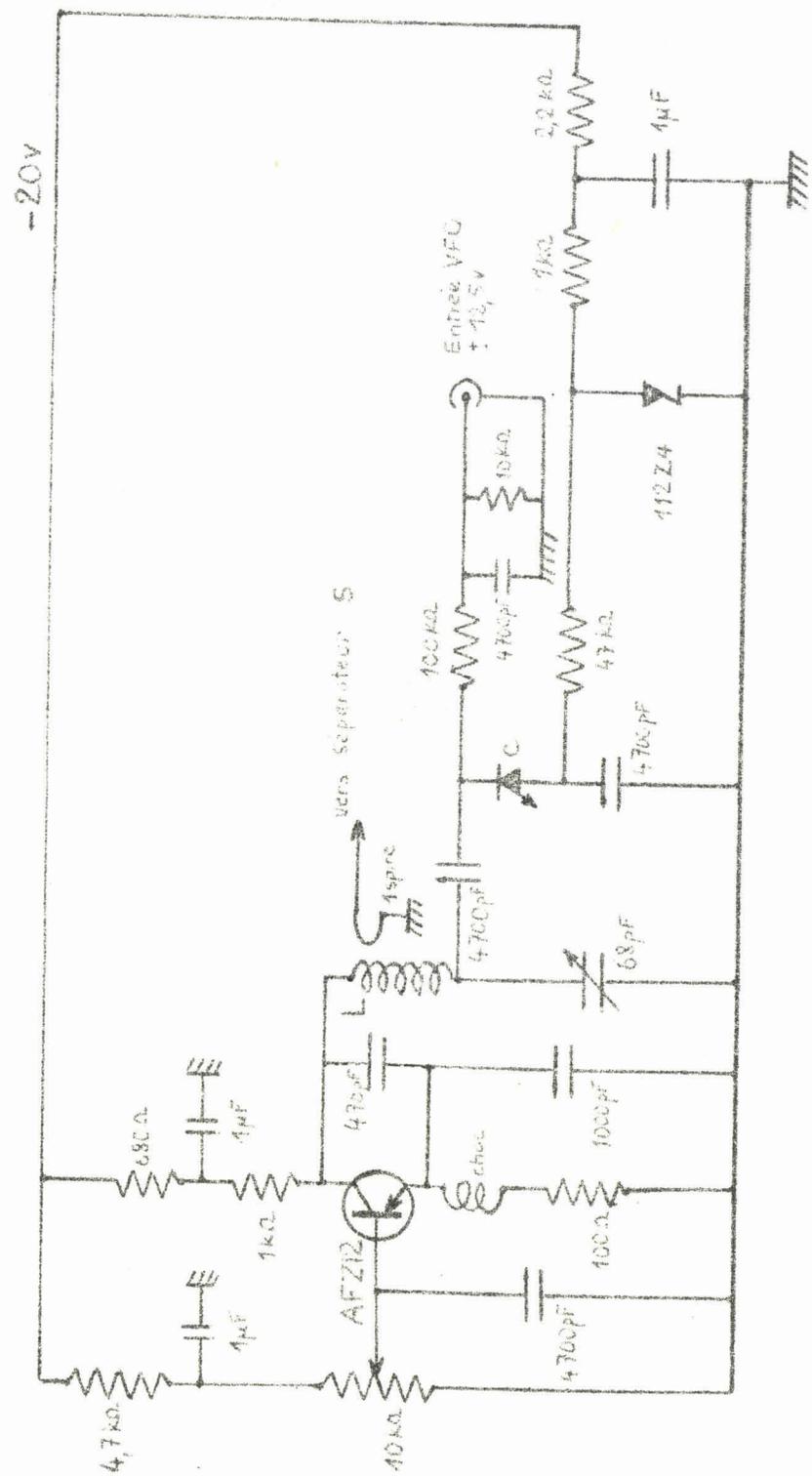
BUS  
LILLE

Nous avons enfin utilisé une technique de wobulation qui permet de balayer indifféremment  $\nu$  ou  $\nu'$  et même de balayer simultanément ces deux fréquences en imposant une relation simple entre les écarts  $(\nu - \nu_0)$  et  $(\nu' - \nu'_0)$  [1]. Cette technique consiste à agir sur la fréquence intermédiaire  $F_1$  des synchrimateurs Schomandl FDS 30. A cet effet, on remplace la référence 10 MHz fixe par une référence variable. Cette référence est fournie par un wobulateur 9-11 MHz à "varicap" réalisé par nos soins et dont la figure 18 donne le schéma. On peut donc réaliser des excursions de fréquence de 6 MHz. En appliquant cette référence variable à la fois aux synchrimateurs du klystron et du carcinotron, on réalise des expériences où, à chaque instant les écarts de fréquences  $(\nu - \nu_0)$  et  $(\nu' - \nu'_0)$  sont égaux ou opposés suivant que les stabilisations sont de même nature (supradyne) ou de nature différente (supradyne pour le klystron et infradyne pour le carcinotron en utilisant la deuxième combinaison). L'étude du cas où les écarts sont égaux ne présente guère d'intérêt avec notre disposition des niveaux d'énergie ; en revanche, lorsque les écarts  $(\nu - \nu_0)$  et  $(\nu' - \nu'_0)$  sont opposés, la somme des fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  est à chaque instant égale à la fréquence de la transition interdite  $3 \rightarrow 1$  et cette méthode nous permet d'explorer de façon détaillée le processus à deux quanta  $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ . C'est d'ailleurs en fonction de cette étude que nous avons développé cette technique et mis au point une stabilisation infradyne du carcinotron.

#### IV - CHAINE DE DETECTION

Dans nos premières expériences, nous avons utilisé les techniques de la spectroscopie vidéo et réalisé à cette fin un ensemble de trois amplificateurs dont deux différentiateurs et un en forme vraie. Les premiers résultats obtenus furent encourageants mais la sensibilité nous est rapidement parue insuffisante pour atteindre les pressions basses auxquelles les effets du pompage sont les plus significatifs. Pour améliorer le rapport "signal sur bruit", nous avons utilisé une technique de modulation et de

OSCILLATEUR À FREQUENCE VARIABLE (9 → 11MHz)



L: 15 spires sur mandrin stéarite  $\phi 20$   
 C: Vericap, capacité nominale: 47pF.

FIG. 18



démodulation synchrone. Les expériences de double irradiation s'y prêtent particulièrement bien car l'introduction de la puissance de pompe se traduit par une modification de l'absorption de sonde et il est possible de réaliser un spectromètre particulièrement sensible à modulation d'absorption. A cet effet, on module par tout ou rien la puissance de pompe, et, en protégeant le détecteur de bout de cellule de l'action directe du signal de pompe, on détecte un signal synchrone proportionnel à la différence entre les absorptions de sonde en présence et en absence de pompage.

Pratiquement, le modulateur est un modèle à ferrite (C.S.F. 50 75 Mod.). Son médiocre temps de montée (200  $\mu$ s environ) nous a amené à choisir des fréquences de commutation relativement basses (125 Hz ; 400 Hz ; 1 kHz).

La caractéristique statique de transmission en fonction du courant d'excitation du modulateur (Fig. 19) permet de déterminer l'intensité favorable (32 mA). En raison de nos impératifs particuliers (génération de courant carré, égalité des temps d'ouverture et de fermeture, nature inductive de la charge), le générateur de commande du modulateur a été réalisé au laboratoire.

Le signal issu du cristal d'extrémité de cellule est appliqué à un ensemble de détection de phase. Celui-ci (Fig. 20) comporte essentiellement un préamplificateur apériodique à faible bruit, un atténuateur calibré à 1%, un amplificateur sélectif commutable sur les trois fréquences de modulation et le détecteur de phase lui-même qui emprunte sa référence carrée au générateur de modulation; suivant les cas, nous utilisons des constantes de temps d'intégration de 100, 200, 300, 500 millisecondes ou une seconde. La tension continue maximale disponible à la sortie symétrique du détecteur synchrone est d'un volt. Sur la meilleure sensibilité (atténuation 0 dB), ceci correspond à un signal carré d'entrée de 2  $\mu$ V c.a.c. Lorsque nous travaillons en fréquence(s) balayée(s), le signal issu de la chaîne de détection est appliqué à l'entrée Y d'un enregistreur graphique (Hewlett-Packard 7035 AM), la tension X étant fournie par le générateur T.B.F. assurant la

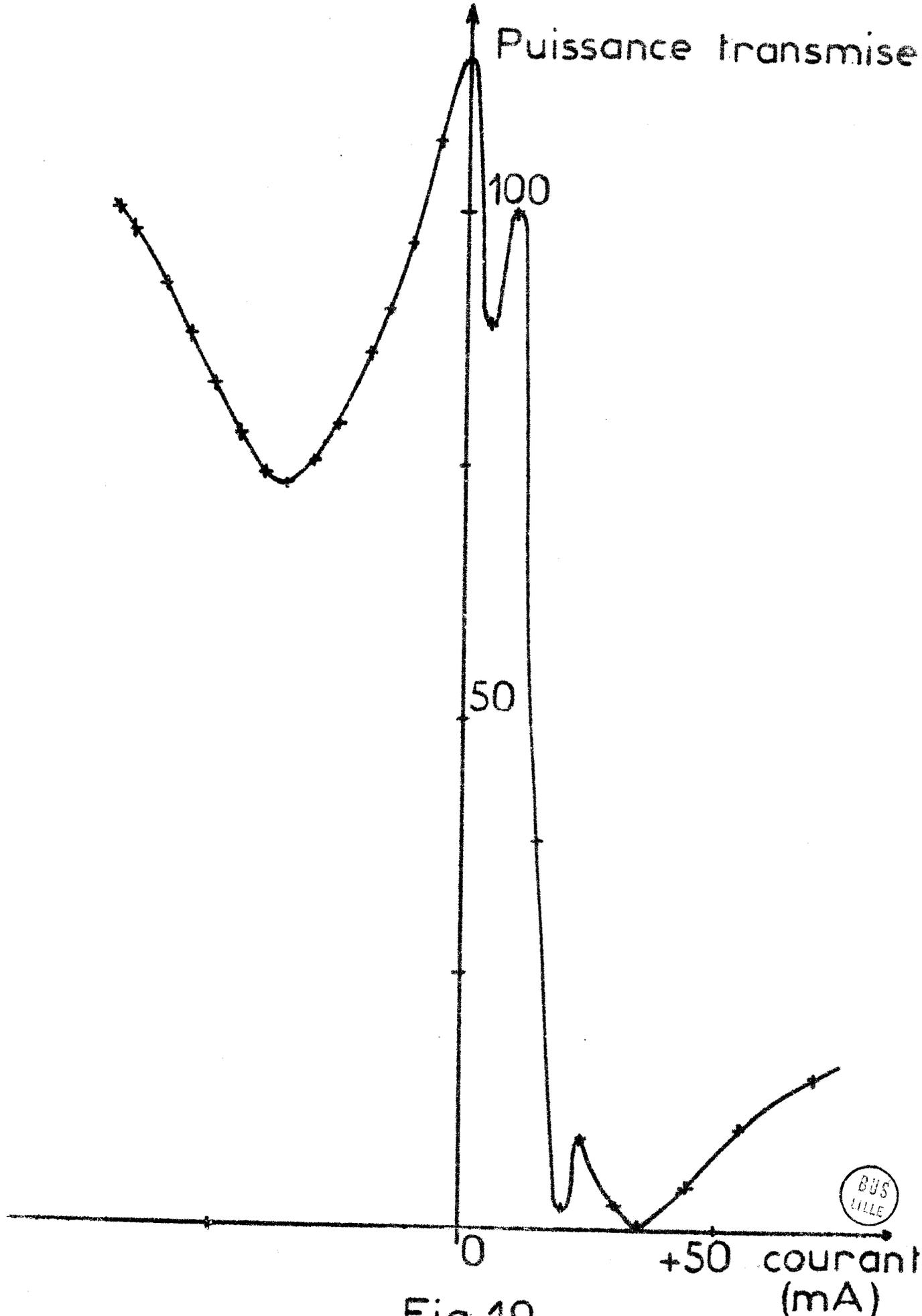


Fig. 19

BUS  
LILLE

# CHAÎNE de DETECTION

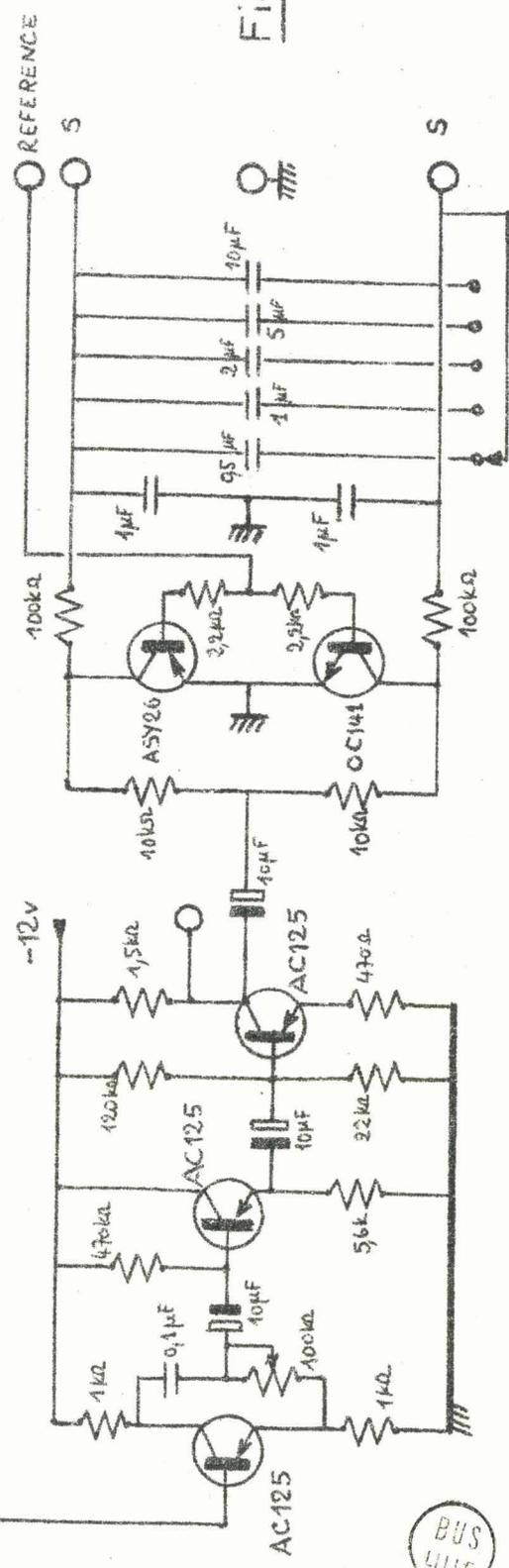
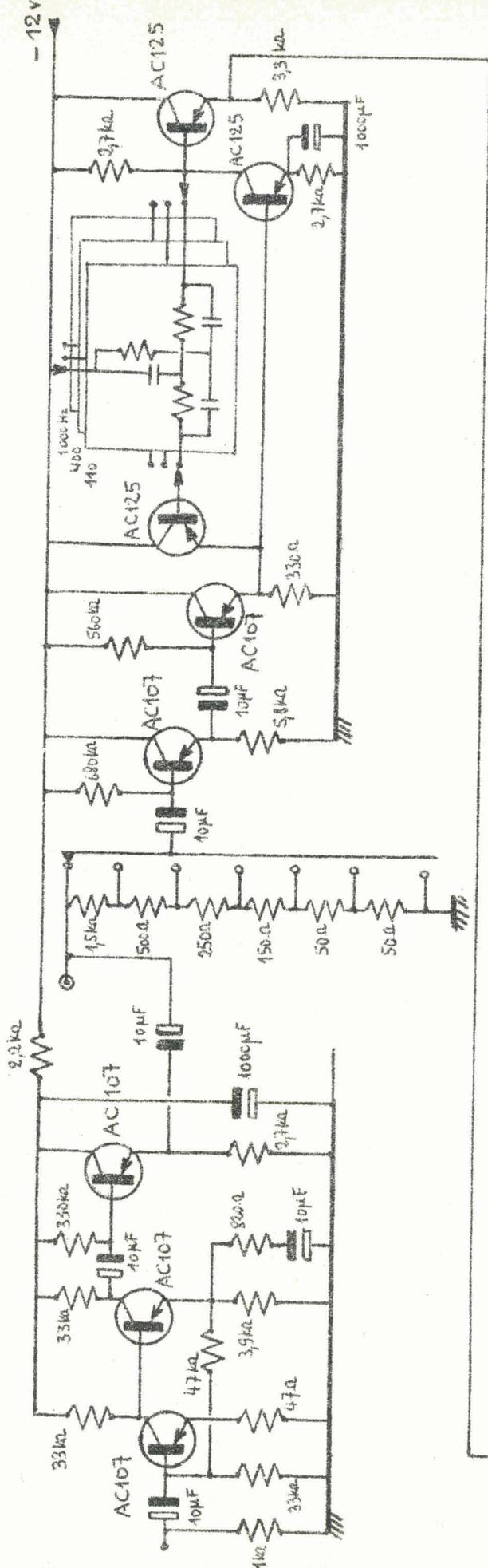


Figure 20

BUS LILLE

wobulation. De façon habituelle, la durée choisie pour un enregistrement est de 50 s (signal en triangle de période 100 s) et la constante de temps d'intégration de 200 ms. Un oscilloscope à entrée différentielle (C.R.C. OC 728 NS) permet de faire une mise au point préliminaire à une cadence plus rapide.

Dans les études en point par point, que seul un appareillage comme le nôtre permet d'effectuer, la lecture s'effectue sur un galvanomètre à équipement immergé utilisé en millivoltmètre d'impédance élevée (Sefram Verispot, type Verivac).

La sensibilité de notre ensemble de détection est telle que nous avons pu effectuer des mesures à des pressions inférieures à deux microns de mercure.

#### V - MESURES DES FREQUENCES BALAYEES

Rappelons que la mesure des fréquences fixes s'effectue par un simple comptage. Celle des fréquences balayées a nécessité la mise au point d'un appareillage spécialement adapté.

Quelle que soit la technique de balayage utilisée, (Cf. III.3) le problème se ramène à la mesure d'une fréquence wobulée F de valeur voisine de 10 MHz. Par exemple, si nous balayons la fréquence  $\nu'$  de la pompe, il existe entre  $\nu'$  et F la relation :

$$\nu' = 68\,430 + 54 F \quad (\text{MHz})$$

La wobulation de F étant effectuée par diode varicap, sa linéarité est médiocre. Nous avons donc été amenés à choisir une densité de marqueurs assez importante, soit vingt marqueurs sur l'intervalle de fréquence exploré. Par ailleurs, la durée d'enregistrement d'une courbe est au minimum de 50 secondes et un réseau comporte au moins dix courbes. La fréquence F étant délivrée par un oscillateur libre, il était impossible d'enregistrer une échelle unique de marqueurs par réseau ; il y avait en

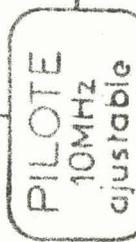
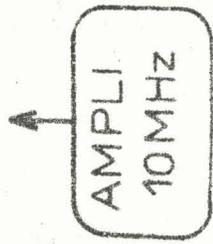
effet tout lieu de craindre une dérive trop importante de la fréquence  $F$  sur un intervalle de temps de 500 secondes au minimum. Pratiquement, il est apparu nécessaire de réaliser une mesure permanente de la fréquence  $F$  et un marquage de chaque courbe au moment même de son enregistrement. Pour éviter la surcharge d'enregistrements parfois très denses (fig. 45), nous effectuons ce marquage par une technique de "modulation Z". Le passage d'un marqueur amène une levée électrique de la plume de l'enregistreur et se traduit par un blanc sur la courbe enregistrée.

### 1) Principe du fréquencemètre

La figure 21 donne le schéma synoptique du fréquencemètre. Le signal issu d'un pilote à quartz de fréquence  $F_Q$  (ici  $F_Q = 10,0352$  MHz) est amplifié puis modulé en amplitude par un générateur de basse fréquence  $2 n_0$ . Le modulateur joue également le rôle d'écrêteur avec un angle d'ouverture de  $60^\circ$  environ. A la sortie de ce modulateur on dispose ainsi d'un signal présentant des composantes spectrales de fréquence  $(F_Q + k.2n_0)$  ( $k$  entier positif, nul ou négatif). Avec l'angle d'ouverture choisi, les cinquièmes bandes latérales ( $k = \pm 5$ ) ont une amplitude égale au moins au tiers de celle de la composante centrale ( $F_Q$ ). Un mélangeur à diode délivre ensuite le battement entre ce spectre et la fréquence balayée  $F$  à mesurer, chacun de ces signaux étant séparément adapté aux caractéristiques du mélangeur. Ces mises en forme sont nécessaires pour éliminer les marqueurs parasites qui résulteraient de battements entre spectres harmoniques. Il faut également éviter que le mélangeur n'engendre les harmoniques du battement principal qui auraient le même effet. Comme dans un changeur de fréquence, les deux signaux doivent être d'amplitudes assez différentes. Nous avantageons dans un rapport dix environ la fréquence balayée. Moyennant ces précautions et un choix convenable de la constante de temps de détection, les seules fréquences disponibles à la sortie du mélangeur sont de la forme :

$$| F_Q - F + 2 k n_0 |$$

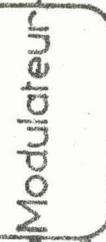
Sortie Compteur



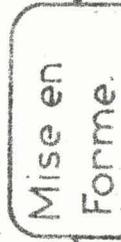
$F_Q = 10,0352 \text{ MHz}$



$F_Q$

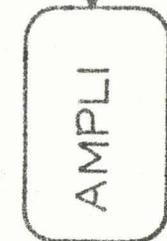
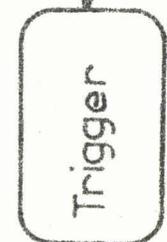
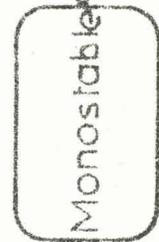
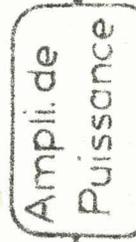
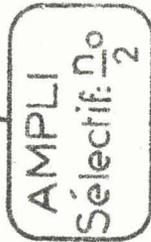
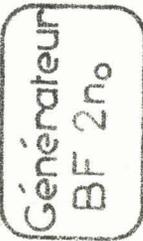


$F_Q + 2kn_0$



Entrée  
Fréquence F  
wobulée

Mélangeur à diode  
 $|F_Q - F + 2kn_0|$



sortie  
oscillo.  
contrôle

seconde  
détection

Solénoïde de  
levée de plume

câble



Fig. 21

Ce spectre est appliqué à un amplificateur sélectif basse fréquence accordé sur la fréquence  $\frac{n_0}{2}$  et suivi d'une deuxième détection. Ce "récepteur" délivre une impulsion chaque fois que la fréquence balayée passe sur l'une des valeurs :

$$F = F_0 \pm \frac{n_0}{2} + 2 k n_0$$

On dispose ainsi d'une distribution linéaire de marqueurs distants de  $n_0$ . Ces marqueurs sont amplifiés et mis en forme par un "trigger de Schmitt" dont le seuil de déclenchement est tel qu'il ne transmet que les vingt marqueurs centraux (dix de part et d'autre de  $F_0$ ). Ils sont alors appliqués à un monostable qui les transforme en impulsions rectangulaires de largeur réglable. Ceci permet d'ajuster la durée  $T$  de levée de plume à la vitesse de balayage ; une levée trop courte n'est pas visible sur la courbe enregistrée et une levée trop longue introduit une incertitude.

Le monostable est suivi d'un amplificateur de puissance qui fournit l'excitation convenable au solénoïde assurant la levée électrique de plume.

## 2) Réalisation pratique du fréquencemètre

La fréquence choisie pour l'oscillateur à quartz est de 10,0352 MHz. Elle est de plus légèrement ajustable autour de cette valeur. Un étage séparateur permet d'attaquer un compteur (Rochar A 1149) pour la mesure précise de la fréquence. On dispose de deux distributions de marqueurs, la distance entre marqueurs successifs correspondant à 3,7 kHz ou 14,8 kHz. Un inverseur assure la commutation simultanée de la fréquence de modulation (7,4 kHz ou 29,6 kHz) et de l'amplificateur sélectif (1,85 kHz ou 7,4 kHz). Le générateur basse-fréquence de modulation et l'amplificateur sélectif sont de même conception et ne diffèrent que par le taux de réaction. De plus, le générateur basse-fréquence comporte une régulation de niveau à thermistance destinée à maintenir sa tension de sortie à 3,5 volts crête à crête.

Cette condition de stabilité de niveau est indispensable à un fonctionnement correct du modulateur (fig. 22). Celui ci est constitué par un transistor dont la base est attaquée simultanément par les signaux haute fréquence et basse fréquence. Le dosage relatif de ces signaux s'effectue en ajustant le niveau de la haute fréquence par le rhéostat de  $1\text{ k}\Omega$ . Le réglage de l'angle d'ouverture est obtenu en ajustant la polarisation d'émetteur au moyen du rhéostat de  $10\text{ k}\Omega$ . Le contacteur C permet de mettre le générateur basse-fréquence hors service ainsi que nous l'indiquerons dans le prochain paragraphe. Cette opération s'accompagne d'une modification convenable de la polarisation d'émetteur qui ramène le niveau de la haute fréquence disponible sur le collecteur au niveau moyen des composantes obtenues lorsque le générateur basse fréquence est en service.

Le séparateur, le mélangeur et l'amplificateur sélectif ne présentent pas de particularités remarquables. L'amplificateur de remise en forme et le circuit monostable sont constitués par des modules commerciaux (Transco R.T.C. PS 1 et OS 1). La durée de levée de plume peut être choisie parmi les valeurs 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,5 - 0,7 et 1 seconde. L'interrupteur électronique final est constitué par un transistor RCA du type 2 N 3055. Avec l'enregistreur graphique utilisé (Hewlett Packard 7035 AM), les conditions d'excitation du solénoïde de levée de plume sont les suivantes :

- plume levée : courant 125 mA, tension inférieure à 5 V
- plume baissée : courant inférieur à 10 mA, tension 47 V.

### 3) Utilisation et performances du fréquencemètre

Dans l'utilisation d'un tel matériel, il est indispensable de pouvoir définir la fréquence centrale de l'enregistrement correspondant à  $F$  égale à  $F_Q$ . A cet effet, on met hors circuit le générateur basse fréquence et l'on n'observe alors que deux marqueurs correspondants aux fréquences :

$$F = F_Q \pm \frac{n_0}{2}$$

Entrée BF  
3,5v.c.c.

Entrée F  
après mise en forme

Pilote 10MHz  
après séparateur

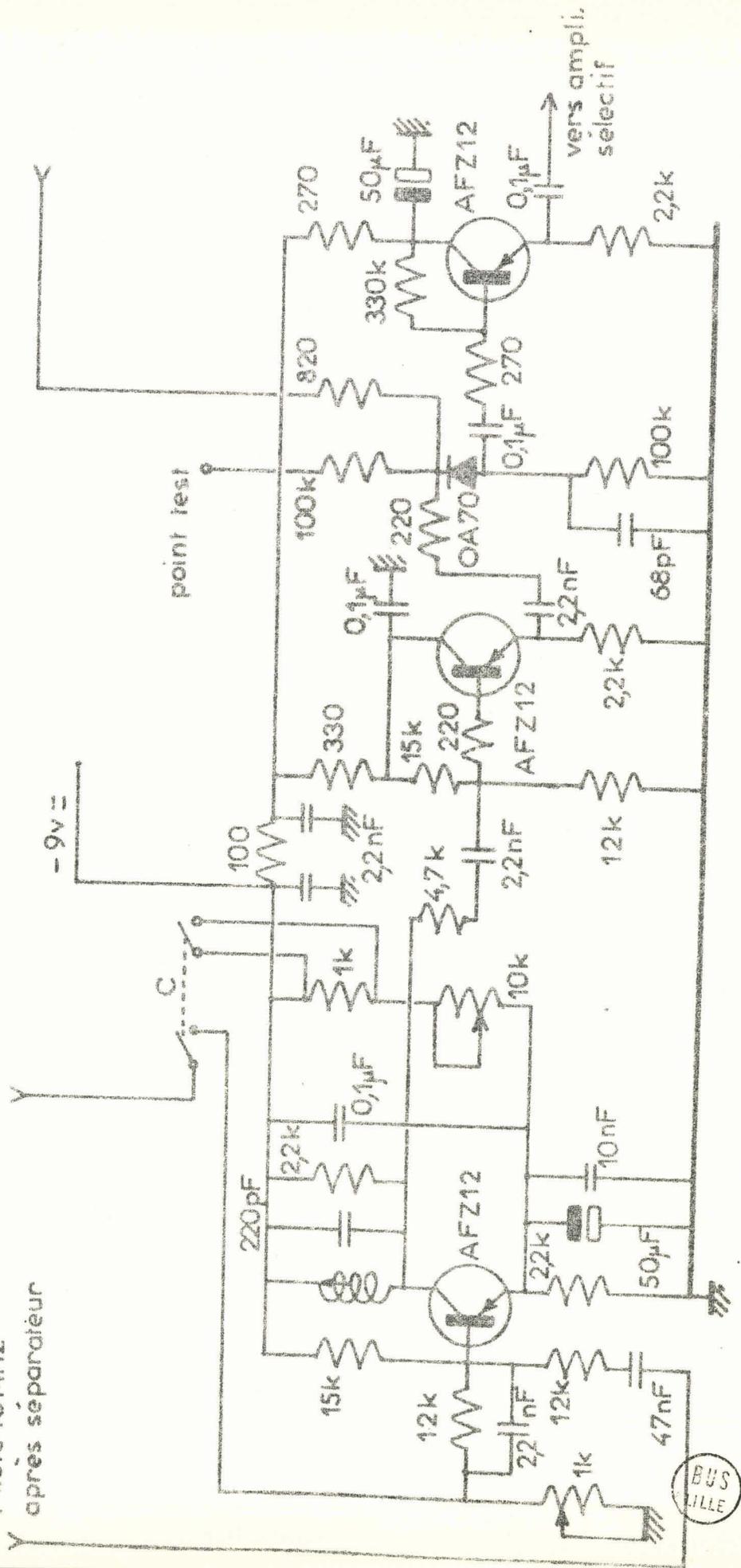


Fig. 22

Pour vérifier que la distribution de marqueurs est correcte, on dispose d'une sortie de contrôle à la sortie de l'amplificateur sélectif. En appliquant une fréquence fixe réglable à l'entrée, on compte trois valeurs successives de cette fréquence, soient  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$ , pour lesquelles on observe un accord.  $(F_3 - F_1)$  fournit alors la fréquence du générateur BF que l'on peut ajuster à la valeur exacte. On accorde ensuite l'amplificateur sélectif pour amener  $F_2$  à la moyenne arithmétique de  $F_1$  et  $F_3$ .

Les performances de l'appareil sont liées à la stabilité des fréquences des oscillateurs HF et BF et à la précision du déclenchement de la levée de plume. La dérive de l'oscillateur à quartz étant inférieure à 100 Hz, elle introduit une translation d'ensemble du système de marqueurs qui, dans le cas le plus défavorable, n'est que d'un tiers de millimètre pour un enregistrement de format utile 18 x 25 cm. La stabilité de l'oscillateur et de l'amplificateur sélectif basse fréquence peut être estimée à 0,2%. Ceci correspond, pour les marqueurs marginaux, à un déplacement de l'ordre de 0,2 mm. Les dérives de fréquences n'introduisent donc pas d'erreur appréciable.

La précision du déclenchement de la levée de plume est fonction de la vitesse de balayage et de la distribution d'amplitude des marqueurs. La limitation en vitesse de balayage provient des temps de réponse des amplificateurs sélectifs (inversement proportionnel à leur bande passante) et du dispositif électromécanique de levée de plume (de l'ordre de 20 ms). Le seuil de déclenchement de l'électronique de commutation étant fixe, l'inégalité d'amplitude des différents marqueurs se traduit par un léger retard des levées de plume associées aux marqueurs les plus faibles.

Pour vérifier que ces défauts n'avaient pas un caractère rédhibitoire, nous avons effectué l'enregistrement de la figure 23. En voie X est appliqué un signal de balayage synchrone du signal de wobulation de la fréquence  $F$ ; en voie Y nous appliquons la tension obtenue après la seconde détection (sortie oscillo-contrôle de la figure 21). Les enregistrements 1 et 2 sont obtenus respectivement avec et sans levée de plume ;

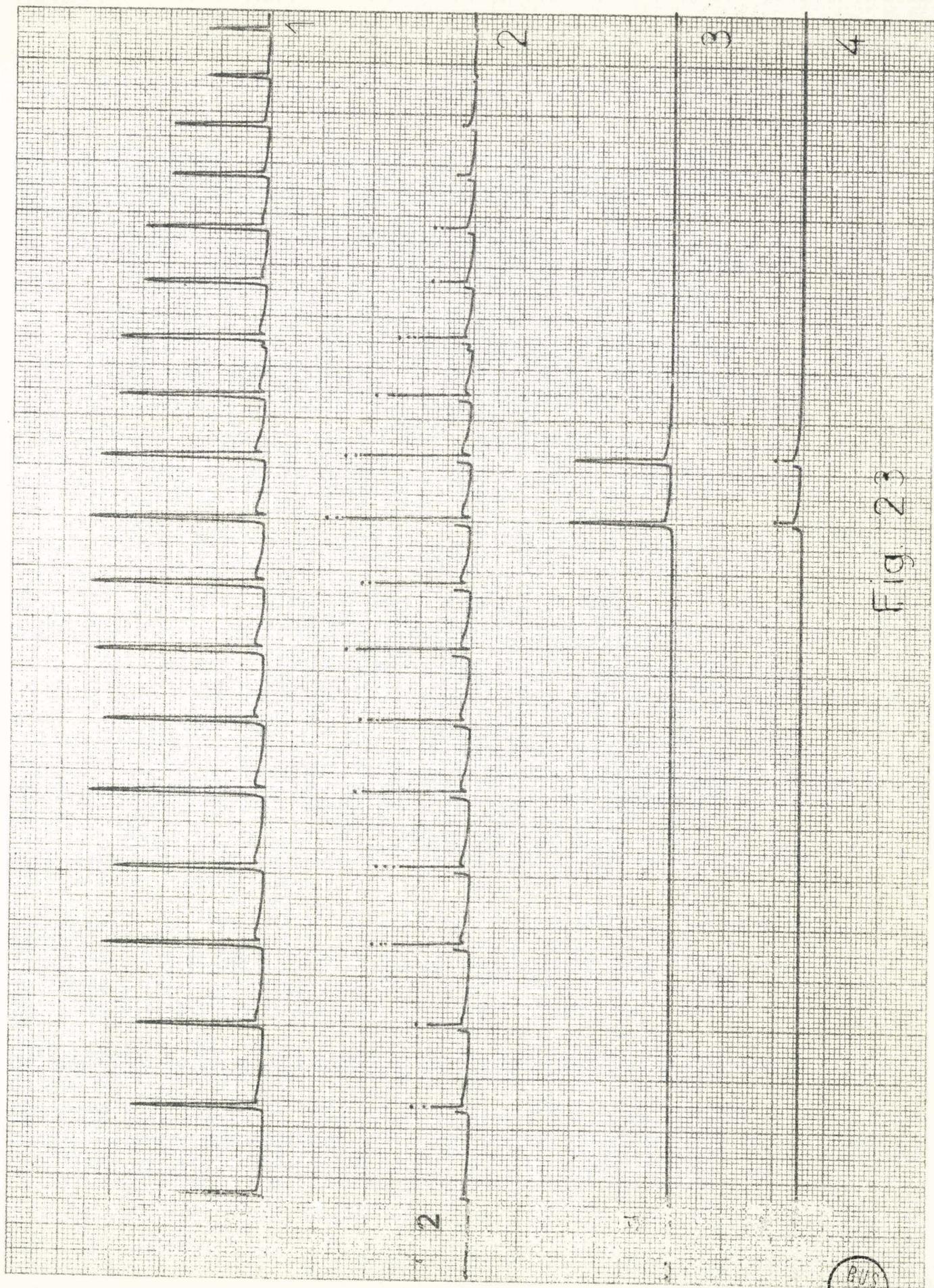


Fig. 23

BUS  
LIFE

les enregistrements 3 et 4 leur correspondent lorsque l'oscillateur BF est mis hors service de façon à ne conserver que les marqueurs centraux. L'écart maximal entre la pointe du marqueur et le centre de la levée de plume est de 0,5 mm : valeur tout à fait acceptable.

La figure 24 reproduit un détail d'enregistrement marqué en fréquence à l'aide de notre appareillage et démontre sa souplesse d'emploi.

## VI - PRECISION DES MESURES

Grâce à cette technique de mesure des fréquences balayées et en raison des faibles vitesses de balayage utilisées, les seules limitations à la précision des mesures sont les instabilités des fréquences fixes et la non-monochromaticité des sources. Analysons successivement ces deux points.

Les instabilités peuvent affecter les fréquences :

- $f_p$  de l'étalon du laboratoire
- $f$  de l'étalon 5 MHz secondaire
- $f_1$  du synchrinateur Dymec
- $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_0$  du fréquencemètre.

Toutes les autres fréquences utilisées sont dérivées de celle-là par transposition ou multiplication. Lorsque le klystron Ferisol, oscillateur pilote dans l'asservissement du carcinotron, est utilisé à fréquence fixe, la fréquence  $f_1$  est choisie égale à celle  $F_0$  du fréquencemètre sur lequel une sortie est prévue à cet effet. Nous avons reproduit sur un tableau les estimations des stabilités relatives des diverses fréquences. On en déduit les instabilités  $\Delta v$  et  $\Delta v'$  qui en résultent, dans le cas le plus défavorable, sur les fréquences  $v$  et  $v'$  du klystron et du carcinotron.

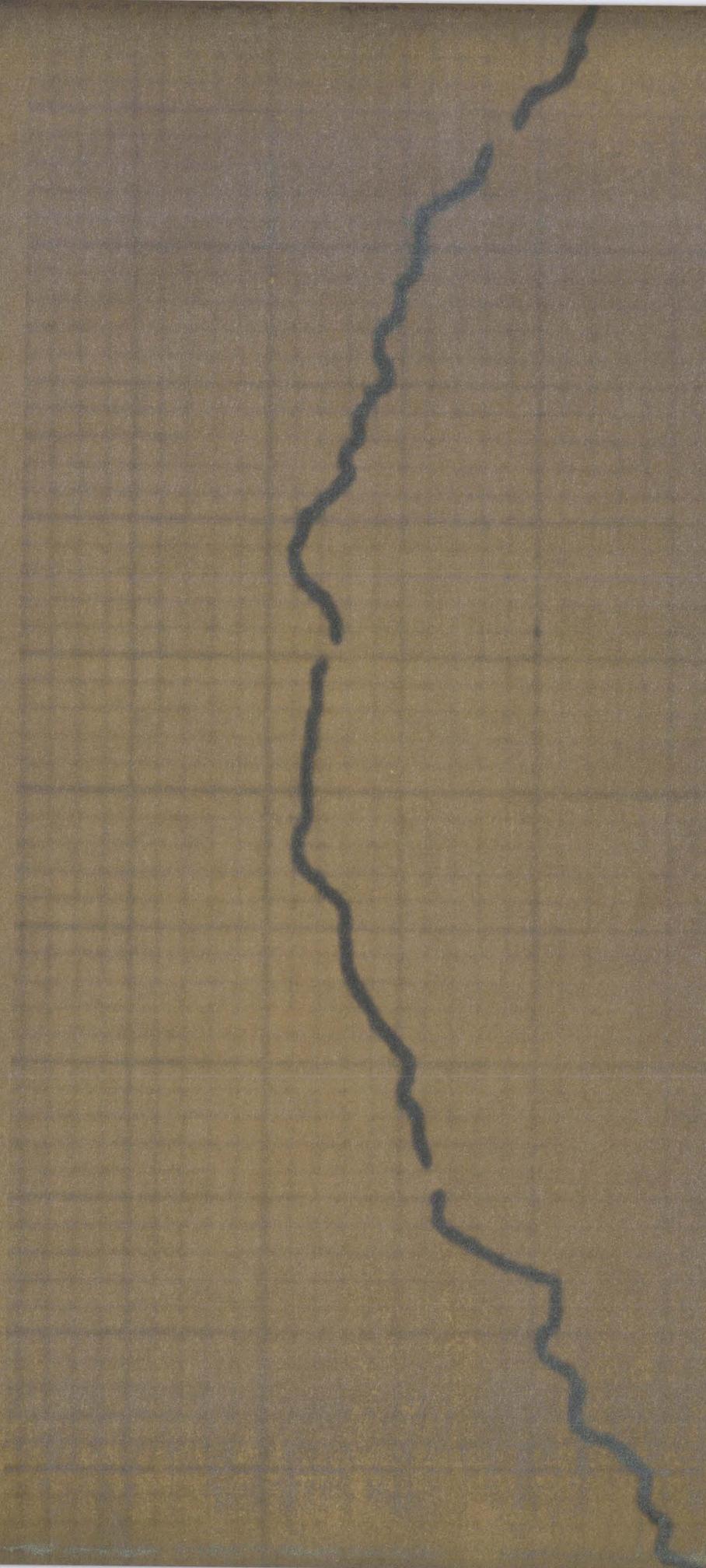


fig. 24

BUS  
LILLE

Fréquences	Stabilité relative	absolue	$\Delta\nu$ (kHz)	$\Delta\nu'$ (kHz)
$f_P$	$10^{-8}$ /jour	0,05	0,2	0,6
$f$	$2 \cdot 10^{-8}$ /minute	0,1	0,4	néant
$F_Q$	$10^{-6}$ /heure	10	0,03	0,5
$F_1$	$5 \cdot 10^{-3}$ /mois	40	0,1	3,5
$F_2$	$5 \cdot 10^{-3}$ /mois	150	0,4	7,5

Les diverses stabilités ont été évaluées sur les intervalles de temps séparant deux mesures successives des fréquences correspondantes. Notons que dans les expériences à fréquences balayées, les incertitudes sur  $F_1$  et  $F_2$  restent inférieures aux incertitudes de pointé, la densité des marqueurs ayant été calculée en conséquence.

Les mesures précises de fréquence sont toujours effectuées sur l'hyperfréquence fixe connue à 600 Hz près.

La deuxième limitation à la précision des mesures des fréquences est la largeur du spectre d'émission des sources stabilisées (klystron et carbinotron). Cette largeur a pour origine la non-monochromaticité des tubes et le bruit dont sont affectés les étalons introduits dans la chaîne d'asservissement. Nous avons vérifié la qualité spectrale de nos sources asservies. A cet effet, on analyse le battement entre l'étalon et la source qu'il asservit. La fréquence centrale de ce battement est égale à la fréquence intermédiaire  $F_i$  du synchronisateur de phase et son spectre est une transposition de celui de la source. En balayant la fréquence  $F_i$  à l'aide du wobulateur 9-11 MHz associé au générateur très basse fréquence, on obtient à la sortie d'un récepteur à bande étroite (Hammarlund SP 600) le spectre de la source asservie.

Pratiquement, nous avons rassemblé sur un même enregistrement (fig. 25) trois courbes obtenues en balayant un intervalle  $F_i$  de l'ordre de

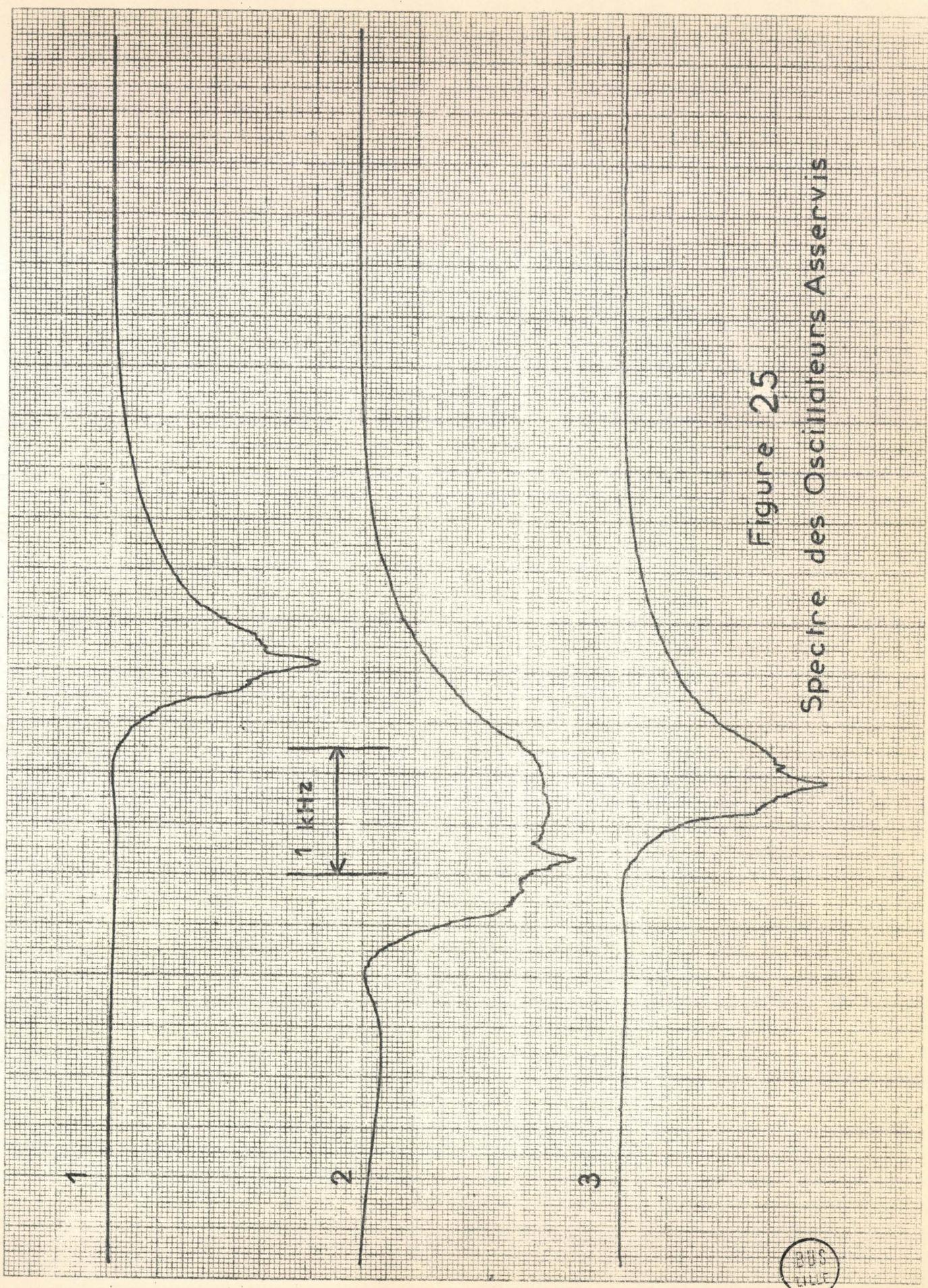


Figure 25  
Spectre des Oscillateurs Asservis

BUS  
LIFE

10 kHz. La courbe 1 nous sert de test ; elle est obtenue en appliquant directement le signal issu du wobulateur à l'entrée du récepteur et caractérise en quelque sorte la résolution de l'analyseur de spectre ainsi réalisé. Les courbes 2 et 3 sont relatives au spectre du klystron et du carcinotron respectivement. Les largeurs spectrales de ces sources sont obtenues par confrontation des diverses courbes. On peut attribuer aux courbes 1, 2 et 3 les demi-largeurs à mi-hauteur 320 Hz, 840 Hz et 360 Hz respectivement. En admettant une composition quadratique des largeurs, on en déduit les largeurs approximatives  $\Delta v$  et  $\Delta v'$  des spectres d'émission du klystron et du carcinotron asservis :

$$\Delta v = 800 \text{ Hz} \quad ; \quad \Delta v' = 160 \text{ Hz}$$

La largeur plus importante du spectre du klystron asservi doit être attribuée à l'étalon de la chaîne de stabilisation qui est obtenu par multiplication, le spectre naturel du klystron étant plus étroit que celui du carcinotron.

En rapprochant les résultats relatifs à la stabilité et à la pureté spectrale, on peut attribuer aux déterminations des fréquences du carcinotron et du klystron des précisions de 800 Hz et de 1,4 KHz. Pratiquement on peut mettre en évidence des modifications sensibles de la figure d'absorption pour une variation de la fréquence de sonde de 1 KHz (figure 40). Les précisions annoncées ne sont donc pas illusoire.

D - ETUDE THEORIQUE DU POMPAGE POUR UN  
SYSTEME A TROIS NIVEAUX.

---

On peut montrer facilement (38) qu'une théorie semi-classique basée sur les populations des niveaux ne permet pas d'expliquer l'obtention d'un phénomène sur un intervalle supérieur à la largeur de la raie de pompe et, a fortiori, bien supérieur à la largeur de la raie de sonde.

Reprenons à cet effet les calculs de populations effectués dans l'étude préliminaire du paragraphe (B. II), mais en écartant toutefois l'hypothèse d'une saturation totale. Il n'y a plus alors égalité des populations des niveaux 1 et 2 connectés par le signal de pompe de pulsation  $\omega'$  et l'on montre (12) que cette fois :

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

Dans cette relation,  $\omega'_0$  est la pulsation du signal de pompe correspondant au centre de la transition  $6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$ ,  $\tau$  la durée de vie d'un niveau et  $x'$  le paramètre caractérisant l'efficacité du pompage que nous avons défini en (B. II,3). Les autres relations (B. II,1) concernant les populations des niveaux restent évidemment valables, c'est à dire que :

$$n_1 + n_2 = n_1^0 + n_2^0 \quad \text{et} \quad n_3 = n_3^0$$

Ceci nous permet d'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 :

$$\xi' = \frac{4|x'|^2 \tau^2}{1 + (\omega' - \omega'_0)^2 \tau^2 + 4|x'|^2 \tau^2}$$

Nous pouvons alors en déduire les absorptions  $A_0$  et  $A$  de sonde pour une même fréquence  $\nu$  en absence et en présence de pompage, la relation entre ces coefficients devient :

$$\frac{A(\nu)}{A_0(\nu)} = \frac{2\nu_0 + \xi' \nu'_0}{2\nu_0}$$

d'où

$$A(\nu) - A_0(\nu) = \frac{\nu'_0}{2\nu_0} \xi'(\nu') \cdot A_0(\nu)$$

Dans ces deux relations,  $A(\nu)$  et  $[A(\nu) - A_0(\nu)]$  apparaissent comme des produits de deux fonctions ne dépendant respectivement que de  $\nu$  et  $\nu'$  et présentent des maximums relatifs pour  $\nu$  égal à  $\nu_0$  quel que soit  $\nu'$  et  $\nu'$  égal à  $\nu'_0$  quel que soit  $\nu$ . Il n'y aurait donc, contrairement aux premiers résultats expérimentaux, aucune relation entre les fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  des signaux de sonde et de pompe correspondant à un maximum du phénomène. En sonde balayée et pompe stabilisée, le phénomène observé est directement proportionnel à  $A(\nu)$ . Lorsqu'on écarte la fréquence de pompe  $\nu'$  de la valeur centrale  $\nu'_0$ , l'amplitude maximale est réduite de moitié pour un écart  $\Delta\nu'$  précisément égal à la demi-largeur à mi-hauteur de la raie de pompe :

$$\Delta\nu' = \frac{1}{2\pi\tau} \sqrt{1 + 4|x'|^2\tau^2}$$

En pompe balayée et sonde stabilisée, le phénomène observé est proportionnel à  $[A(\nu) - A_0(\nu)]$ . Son amplitude maximale est réduite de moitié lorsque  $\nu$  est écartée de  $\nu_0$  d'une quantité  $\Delta\nu$  égale à la demi-largeur à mi-hauteur de la raie de sonde :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} \sqrt{1 + 4|x|^2\tau^2}$$

Expérimentalement, au contraire, nous avons pu obtenir un phénomène sur un intervalle de fréquence supérieur à la largeur de la raie de pompe et, par conséquent, bien supérieur à la largeur de la raie de sonde.

Comme dans le cas du maser à trois niveaux (12), la théorie semi-classique ne permet 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 avait assignée JAVAN et que nous avons exploitée nous-mêmes dans notre étude préliminaire.

Pour une interprétation détaillée des résultats expérimentaux il est nécessaire de recourir à un traitement quantique simplifié du système moléculaire, les champs électromagnétiques de pompe et de sonde étant traités classiquement (52). MACKE (53) a mis l'accent sur l'intérêt qu'il y avait à utiliser l'opérateur d'évolution d'un système quantique pour le calcul des probabilités de transition en champ fort. Ses calculs ont porté sur un système à deux niveaux et il a montré (39) que la même technique pouvait être appliquée au calcul des probabilités de transitions dans un système à trois niveaux dans le cas où la relation [1] était satisfaite.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la relation [1] est une loi approchée, valable uniquement en dehors de la raie de sonde. Dans le cadre d'une étude des phénomènes liés à la double irradiation au voisinage des fréquences de Bohr des transitions, nous avons été amenés à faire dans un cas plus général le calcul complet de l'opérateur d'évolution du système quantique à trois niveaux. Ce calcul nous permettra non seulement d'interpréter nos résultats expérimentaux, mais de plus, le calcul des différents éléments de matrice de l'opérateur aura l'avantage d'offrir un aperçu immédiat de l'influence des processus physiques de transition à un et deux quanta intervenant concurremment dans l'absorption globale.

## I - ACTION D'UN CHAMP ELECTROMAGNETIQUE VARIABLE SUR UNE MOLECULE

L'hamiltonien d'une molécule en présence d'un champ électromagnétique défini par son potentiel vecteur  $\vec{A}(t, \vec{r})$  et son potentiel scalaire  $\phi(\vec{r})$  peut s'exprimer sous la forme :

$$H = \sum_k \frac{1}{2m_k} \left[ \vec{p}_k - q_k \vec{A}(t, \vec{r}_k) \right]^2 + q_k \phi(\vec{r}_k) + V$$

Comme nous l'avons indiqué auparavant, nous allons traiter le problème dans le cadre de l'approximation semi-quantique de sorte que dans la relation précédente  $\vec{p}_k$  est l'opérateur moment conjugué de la particule de rang  $k$ , de charge  $q_k$ , située au point repéré par l'opérateur de position  $\vec{r}_k$ . Le terme  $V$  représente le potentiel responsable de l'interaction des particules chargées constituant la molécule, et le champ électromagnétique défini par  $\vec{A}$  et  $\phi$  garde sa forme classique non quantifiée.

En développant l'expression de ce hamiltonien, on obtient :

$$H = \sum_k \frac{1}{2m_k} |\vec{p}_k|^2 + V - \sum_k \frac{q_k}{2m_k} \left[ \vec{p}_k \cdot \vec{A}(t, \vec{r}_k) + \vec{A}(t, \vec{r}_k) \cdot \vec{p}_k \right] \dots$$

$$+ \sum_k \frac{q_k^2}{2m_k} |\vec{A}(t, \vec{r}_k)|^2 + \sum_k q_k \phi(\vec{r}_k)$$

En tenant compte du fait que l'on a :

$$\vec{A}(t, \vec{r}_k) \cdot \vec{p}_k + \vec{p}_k \cdot \vec{A}(t, \vec{r}_k) = 2 \vec{A}(t, \vec{r}_k) \cdot \vec{p}_k - i \hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A}(t, \vec{r}_k)$$

et que l'on peut en l'absence de champ électrostatique exprimer le champ électromagnétique dans une jauge où :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(t, \vec{r}_k) = 0 = \phi$$

H peut s'écrire :

$$H = \sum_k \frac{1}{2m_k} |\vec{p}_k|^2 + V - \sum_k \frac{q_k}{m_k} \vec{A}(t, \vec{r}_k) \cdot \vec{p}_k$$

en négligeant le terme  $|\vec{A}|^2$  devant  $\vec{A}$ . Ceci revient à admettre que, l'intensité du champ de rayonnement gardant une valeur assez faible, le terme en  $|\vec{A}|^2$  se comporte comme un infiniment petit du second ordre que l'on peut négliger en première approximation.

On peut écrire :

$$H = H_0 + H'_1$$

où  $H_0 = \sum_k \frac{1}{2m_k} |\vec{p}_k|^2 + V$  est l'hamiltonien indépendant du temps dont les valeurs propres peuvent être déterminées par la méthode de Born-Oppenheimer, et

$$H'_1 = - \sum_k \frac{q_k}{m_k} \vec{A}(t, \vec{r}_k) \cdot \vec{p}_k$$

est l'hamiltonien dépendant du temps ne contenant que les termes linéaires en A.

Les rayonnements électromagnétiques utilisés en spectroscopie hertzienne ayant des longueurs d'ondes bien plus grandes que la plus grande dimension de la molécule, on peut considérer que toutes les particules constituant cette dernière sont soumises au même champ électromagnétique. Dans cette approximation quasi-stationnaire, on peut prendre par exemple le champ régnant au centre de gravité de la molécule. En désignant par  $\vec{A}(t, G)$  le potentiel vecteur de ce champ,  $H'_1$  peut s'écrire :

$$H'_1 \approx H' = - \vec{A}(t, G) \cdot \sum_k \frac{q_k}{m_k} \vec{p}_k$$

En écrivant  $\vec{A}(t, G)$  sous la forme :

$$\vec{A}(t, G) = \vec{A}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

$H'$  prend la forme

$$H' = H'' (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

où

$$H'' = - \vec{A}_0 \cdot \sum_k \frac{q_k}{m_k} \vec{p}_k$$

Dans la suite, nous allons être amenés à étudier le comportement de la molécule sous l'influence du champ électromagnétique. Lors de l'étude des phénomènes liés à une transition entre deux états propres de l'hamiltonien  $H_0$ , soient par exemple les états a et b, il est nécessaire de calculer

l'élément de matrice de  $H'$  (et par suite de  $H''$ ) correspondant à la transition  $b \rightarrow a$ .

Cet élément de matrice peut s'écrire :

$$H''_{ab} = \langle a | H'' | b \rangle = - \vec{A}_0 \langle a | \sum_k \frac{q_k}{m_k} \vec{p}_k | b \rangle$$

$| a \rangle$  et  $| b \rangle$  sont les vecteurs propres de  $H_0$  correspondant aux valeurs propres  $E_a$  et  $E_b$  respectivement. Pour simplifier l'expression de  $H''_{ab}$ , il y a intérêt à utiliser le commutateur  $[H_0, \vec{r}_k]$  ; compte tenu du fait que  $H_0$  est un opérateur hermitique et que l'on a :

$$\begin{cases} H_0 | a \rangle = E_a | a \rangle \\ H_0 | b \rangle = E_b | b \rangle \end{cases}$$

on tire immédiatement :

$$\langle a | [H_0, \vec{r}_k] | b \rangle = (E_a - E_b) \langle a | \vec{r}_k | b \rangle$$

De plus les relations de commutation entre  $\vec{r}_k$  et  $\vec{p}_k$  donnent :

$$p_{l\alpha} r_{m\beta} - r_{m\beta} p_{l\alpha} = -i \hbar \delta_{lm} \delta_{\alpha\beta}$$

$\alpha$  et  $\beta$  étant choisis parmi les coordonnées X Y et Z liées aux axes d'un référentiel en translation avec la molécule et de directions fixes. Le potentiel d'interaction  $V$  s'exprimant uniquement en fonction des coordonnées des particules, l'opérateur correspondant commute avec  $\vec{r}_k$  quel que soit  $k$  ; les seuls termes non nuls de  $[H_0, \vec{r}_k]$  sont donc de la forme :

$$\frac{1}{2 m_k} \begin{bmatrix} 2 & & & 2 \\ p_{k\alpha} & r_{k\alpha} & - & r_{k\alpha} & p_{k\alpha} \end{bmatrix}$$

et en vertu des relations de commutation précédentes on obtient :

$$[H_0, \vec{r}_k] = -i \hbar \sum_k \frac{\vec{p}_k}{m_k}$$

Il vient alors :

$$(E_a - E_b) \langle a | \vec{r}_k | b \rangle = -i \mathcal{V} \langle a | \sum_k \frac{\vec{p}_k}{m_k} | b \rangle$$

soit aussi :

$$\langle a | \sum_k \frac{q_k}{m_k} \vec{p}_k | b \rangle = - \frac{E_a - E_b}{i \mathcal{V}} \langle a | q_k \vec{r}_k | b \rangle$$

En posant :  $\frac{E_b - E_a}{\mathcal{V}} = \omega_{ba}$  (pulsation de Bohr relative à la transition  $a \rightarrow b$ ) et  $\langle a | q_k \vec{r}_k | b \rangle = \vec{\mu}_{ab}$  (élément de matrice de l'opérateur vectoriel moment dipolaire électrique pris entre les états  $| b \rangle$  et  $| a \rangle$ ),  $H''_{ab}$  prend la forme simple :

$$\langle a | H'' | b \rangle = H''_{ab} = i \omega_{ba} \vec{A}_0 \cdot \vec{\mu}_{ab}$$

La pulsation du champ électromagnétique appliqué étant voisine de la valeur  $\omega_{ba}$  relative à la transition envisagée et la relation classique de définition du champ électrique nous donnant :

$$\vec{E}_0(\vec{r}) = - \frac{\partial \vec{A}(t, \vec{r})}{\partial t} = -i \omega \vec{A}_0$$

il vient finalement :

$$\langle a | H'' | b \rangle = - \vec{E}_0 \cdot \vec{\mu}_{ab}$$

Dans l'approximation dipolaire électrique, l'hamiltonien d'une molécule en présence d'un champ électromagnétique peut donc s'écrire sous la forme :

$$H = H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}$$

dans laquelle  $\vec{\mu}$  désigne l'opérateur vectoriel moment dipolaire électrique.

En vertu des propriétés de linéarité des équations de Maxwell, on peut considérer  $\vec{\mathcal{E}}$  comme étant le champ électrique résultant dans le cas où plusieurs rayonnements électromagnétiques seraient appliqués au système de particules.

En particulier, dans les expériences de double-irradiation, la matière est en interaction avec les rayonnements électromagnétiques de

sonde et de pompe. Si les champs électriques correspondants sont de la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin \omega t \quad \text{et} \quad \vec{E}' = \vec{E}'_0 \sin \omega' t$$

l'hamiltonien du système deviendra :

$$H = H_0 - \vec{\mu} (\vec{E}_0 \sin \omega t + \vec{E}'_0 \sin \omega' t)$$

## II - CALCUL DE L'OPERATEUR D'EVOLUTION D'UN SYSTEME A TROIS NIVEAUX.

### 1) Position du problème

L'hamiltonien d'une molécule peut s'écrire :

$$H = H_0 + V(t)$$

$H_0$  est l'hamiltonien de la molécule isolée et  $V(t)$  le terme d'interaction associé aux rayonnements électromagnétiques de pompe et de sonde. Ainsi qu'il a été établi précédemment,  $V(t)$  est une interaction de caractère dipolaire électrique :

$$V(t) = - \vec{\mu} (\vec{E}_0 \sin \omega t + \vec{E}'_0 \sin \omega' t)$$

où  $\omega$  et  $\omega'$  sont les pulsations des signaux de sonde et de pompe respectivement,  $E_0$  et  $E'_0$  les amplitudes des champs électriques correspondants et  $\vec{\mu}$  l'opérateur moment dipolaire électrique de la molécule.

Connaissant l'état dynamique d'une molécule à l'instant initial  $t_0$ , le problème consiste à déterminer son état à un instant  $t$  après l'application des champs électromagnétiques. A l'hamiltonien  $H$  on associe l'opérateur d'évolution  $U(t, t_0)$  dont l'équation du mouvement est :

$$i \hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = [H_0 + V(t)] U(t, t_0)$$

avec

$$U(t_0, t_0) = 1$$

On montre facilement (54) que cette équation différentielle admet une solution de la forme :

$$U(t, t_0) = U_0(t, t_0) \cdot U'(t, t_0)$$

dans laquelle  $U_0(t, t_0)$  est la solution de l'équation différentielle correspondant à l'hamiltonien  $H_0$ , c'est à dire que :

$$i \hbar \frac{d}{dt} U_0(t, t_0) = H_0 \cdot U_0(t, t_0)$$

avec  $U_0(t_0, t_0) = 1$

$H_0$  étant indépendant du temps, on a immédiatement :

$$U_0(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 (t - t_0)}$$

En portant cette valeur de  $U_0$  dans l'équation du mouvement de  $U$ , on obtient :

$$i \hbar \frac{d U'}{dt} = (U_0^\dagger \nabla U_0) U'$$

Compte tenu du caractère unitaire de l'opérateur  $U_0$ , on peut dire que  $U'(t, t_0)$  est l'opérateur d'évolution du système dans une représentation intermédiaire d'interaction déduite de la représentation de Schrödinger par la transformation unitaire  $U_0^\dagger(t, t_0)$ .

Dans les calculs qui vont suivre, pour alléger l'écriture nous poserons  $t_0 = 0$ . Ceci ne modifie en rien la généralité du traitement du problème étant donné que le choix de cette origine particulière ne revient en fait qu'à multiplier les vecteurs d'états par un facteur de phase constant.

Il est possible de se placer dans l'espace à 3 dimensions défini par la base  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  et  $|3\rangle$  des vecteurs propres de  $H_0$  associés aux états 1, 2 et 3 respectivement :

$$\begin{aligned} H_0 |1\rangle &= E_1 |1\rangle \\ H_0 |2\rangle &= E_2 |2\rangle \\ H_0 |3\rangle &= E_3 |3\rangle \end{aligned}$$

Posons

$$\omega'_0 = \frac{E_2 - E_1}{\mathcal{H}} \qquad \omega_0 = \frac{E_3 - E_2}{\mathcal{H}}$$

$$x = - \frac{\mu_{23} E_0}{2 \mathcal{H}} \qquad x' = - \frac{\mu_{12} E'_0}{2 \mathcal{H}}$$

$\mu_{23}$  et  $\mu_{12}$  étant les éléments de matrice des projections du moment dipolaire dans les directions des champs électriques de sonde et de pompe respectivement. Dans ces conditions, les matrices  $(V(t))$  et  $(U_0(t,0))$  prennent la forme :

$$(V(t)) = 2 \mathcal{H} \begin{pmatrix} 0 & x' \sin \omega' t & 0 \\ x'^* \sin \omega' t & 0 & x \sin \omega t \\ 0 & x^* \sin \omega t & 0 \end{pmatrix}$$

$$(U_0(t,0)) = \begin{pmatrix} e^{-\frac{iE_1 t}{\mathcal{H}}} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\frac{iE_2 t}{\mathcal{H}}} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\frac{iE_3 t}{\mathcal{H}}} \end{pmatrix}$$

Posons  $\alpha = \omega - \omega_0$  et  $\alpha' = \omega' - \omega'_0$  en éliminant les termes non résonnants en  $(\omega + \omega_0)$  et  $(\omega' + \omega'_0)$  il vient :

$$(U_0^+) (V) (U_0) = \frac{\mathcal{H}}{i} \begin{pmatrix} 0 & x' e^{i\alpha' t} & 0 \\ -x'^* e^{-i\alpha' t} & 0 & x e^{i\alpha t} \\ 0 & -x^* e^{-i\alpha t} & 0 \end{pmatrix}$$

La matrice  $(U'(t,0))$  est donc définie par l'équation différentielle : 2

$$\frac{d(U')}{dt} + \begin{pmatrix} 0 & x' e^{i\alpha't} & 0 \\ -x' x^* e^{-i\alpha't} & 0 & x e^{i\alpha t} \\ 0 & -x^* e^{-i\alpha t} & 0 \end{pmatrix} (U') = 0$$

avec la condition initiale :

$$(U'(0,0)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La résolution de l'équation 2 se ramène à la résolution de 9 équations différentielles que l'on peut avantageusement regrouper en 3 systèmes de 3 équations différentielles à 3 inconnues. Désignons par  $u'_{lj}$  les éléments de matrice de  $(U')$  ; il vient :

$$\text{[3]} \begin{cases} \frac{du'_{23}}{dt} + u'_{33} x e^{i\alpha t} - u'_{13} x' x^* e^{-i\alpha't} = 0 \\ \frac{du'_{33}}{dt} - u'_{23} x^* e^{-i\alpha t} = 0 \\ \frac{du'_{13}}{dt} + u'_{23} x' e^{i\alpha't} = 0 \end{cases}$$

$$\text{[4]} \begin{cases} \frac{du'_{22}}{dt} + u'_{32} x e^{i\alpha t} - u'_{12} x' x^* e^{-i\alpha't} = 0 \\ \frac{du'_{32}}{dt} - u'_{22} x^* e^{-i\alpha t} = 0 \\ \frac{du'_{12}}{dt} + u'_{22} x' e^{i\alpha't} = 0 \end{cases}$$

$$\boxed{5} \left\{ \begin{array}{l} \frac{du'_{21}}{dt} + u'_{31} x e^{i\alpha t} - u'_{11} x' e^{-i\alpha' t} = 0 \\ \frac{du'_{31}}{dt} - u'_{21} x' e^{-i\alpha' t} = 0 \\ \frac{du'_{11}}{dt} + u'_{21} x' e^{i\alpha' t} = 0 \end{array} \right.$$

Prenons par exemple le système  $\boxed{4}$  qui contient l'élément  $u'_{22}$  relié au niveau 2 commun aux deux transitions, on peut poser de façon générale :

$$u'_{lj} = A_{lj} e^{i(\lambda + \chi_{lj})t} \quad \boxed{6}$$

avec  $\chi_{22} = 0 \qquad \chi_{32} = -\alpha \qquad \chi_{12} = \alpha'$

En substituant dans  $\boxed{4}$  les solutions harmoniques de la forme  $\boxed{6}$  on obtient une équation séculaire du troisième degré en  $\lambda$  :

$$\lambda^3 + \lambda^2 (\alpha' - \alpha) - \lambda(\alpha\alpha' + |x|^2 + |x'|^2) + \alpha|x'|^2 + \alpha'|x|^2 = 0 \quad \boxed{7}$$

2) Cas où  $|x|$  et  $|x'|$  sont quelconques

L'équation  $\boxed{7}$  ne peut alors être résolue littéralement dans le cas où les puissances de pompe et sonde sont quelconques que si l'on a entre  $\alpha$  et  $\alpha'$  la relation

$$\alpha + \alpha' = 0$$

compte tenu de la définition de  $\alpha$  et  $\alpha'$  cela revient à

$$(v - v_0) + (v' - v'_0) = 0 \quad \boxed{1}$$

qui n'est autre que la relation  $\boxed{1}$  dont nous avons discuté la signification en (B, III).



Dans ce cas, les solutions de [7] sont :

$$\lambda = \alpha \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{\alpha}{2} \pm \gamma$$

où l'on a posé

$$\gamma = \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} + |x|^2 + |x'|^2}$$

L'expression générale d'un coefficient  $u'_{\ell j}$  est une combinaison linéaire des solutions correspondant aux trois valeurs de  $\lambda$  possibles soit :

$$u'_{\ell j} = e^{i\lambda_{\ell j} t} \sum_{k=1}^3 A_{\ell j k} e^{i\lambda_k t}$$

On obtient la solution générale du système en fonction de 3 constantes inconnues (A), la condition initiale :

$$u'_{\ell j} = \delta_{\ell j}$$

permet de calculer ces quantités et d'explicitier les éléments de matrice de l'opérateur  $U'(t, 0)$ . On obtient finalement après résolution de [3] [4] et [5] :

$$u'_{11} = \frac{e^{-\frac{i\alpha t}{2}}}{2\gamma (|x|^2 + |x'|^2)} \left[ 2\gamma |x|^2 e^{\frac{i\alpha t}{2}} + 2\gamma |x'|^2 \cos \gamma t + i\alpha |x'|^2 \sin \gamma t \right]$$

$$u'_{12} = -\frac{x' \sin \gamma t}{\gamma} e^{-\frac{i\alpha t}{2}}$$

$$u'_{13} = \frac{\alpha x' e^{-\frac{i\alpha t}{2}}}{2\gamma (|x|^2 + |x'|^2)} \left[ 2\gamma e^{\frac{i\alpha t}{2}} - 2\gamma \cos \gamma t - i\alpha \sin \gamma t \right]$$

$$u'_{21} = \frac{x'^* \sin \gamma t}{\gamma} e^{\frac{i\alpha t}{2}}$$

$$u'_{22} = \frac{e^{\frac{i\alpha t}{2}}}{2\gamma} \left[ 2\gamma \cos \gamma t - i\alpha \sin \gamma t \right]$$

$$u'_{23} = -\frac{x \sin \gamma t}{\gamma} e^{\frac{i\alpha t}{2}}$$

$$u'_{31} = \frac{x^* x'^* e^{-\frac{i\alpha t}{2}}}{2\gamma(|x|^2 + |x'|^2)} \left[ 2\gamma e^{\frac{i\alpha t}{2}} - 2\gamma \cos \gamma t - i\alpha \sin \gamma t \right]$$

$$u'_{32} = \frac{x^* \sin \gamma t}{\gamma} e^{-\frac{i\alpha t}{2}}$$

$$u'_{33} = \frac{e^{-i\alpha t/2}}{2\gamma(|x|^2 + |x'|^2)} \left[ 2\gamma |x'|^2 e^{\frac{i\alpha t}{2}} + 2\gamma |x|^2 \cos \gamma t + i\alpha |x|^2 \sin \gamma t \right]$$

3) Cas où  $|x|$  est petit devant  $|x'|$

On peut également résoudre l'équation [2] dans le cas où  $\alpha$  et  $\alpha'$  ont des valeurs quelconques si l'on admet que  $|x|$  est très petit devant  $|x'|$ . Ceci revient à supposer que la puissance de pompe est nettement supérieure à la puissance de sonde ; cette condition de travail étant naturellement celle que nous recherchons dans nos expériences il est intéressant d'expliciter la matrice de l'opérateur  $U'(t,0)$  dans ce cas.

En reprenant la méthode générale de résolution appliquée au système [4], si  $|x| \ll |x'|$  l'équation séculaire [7] du troisième degré en  $\lambda$  admet une solution au premier ordre en  $|x|$ .

Les racines de [7] sont, dans ce cas :

$$\lambda = \alpha \quad \text{et} \quad \lambda = -\frac{\alpha'}{2} + \gamma \quad \text{où cette fois}$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{\alpha'^2}{4} + |x'|^2}$$

Dans les mêmes conditions que précédemment, on obtient pour les éléments  $u'_{lj}$  en posant :

$$\Omega = \alpha + \frac{\alpha'}{2}$$

$$u'_{11} = \frac{e^{i\alpha't/2}}{2\gamma} \left[ 2\gamma \cos \gamma t - i\alpha' \sin \gamma t \right]$$

$$u'_{12} = - \frac{x' \sin \gamma t}{\gamma} e^{-\frac{i\alpha't}{2}}$$

$$u'_{13} = \frac{xx' e^{i\alpha't/2}}{2\gamma(\Omega^2 - \gamma^2)} \left[ 2\gamma \cos \gamma t + 2i\Omega \sin \gamma t - 2\gamma e^{i\Omega t} \right]$$

$$u'_{21} = \frac{x' \sin \gamma t}{\gamma} e^{-\frac{i\alpha't}{2}}$$

$$u'_{22} = \frac{e^{-i\alpha't/2}}{2\gamma} \left[ 2\gamma \cos \gamma t + i\alpha' \sin \gamma t \right]$$

$$u'_{23} = \frac{ix' e^{-i\alpha't/2}}{2\gamma(\Omega^2 - \gamma^2)} \left[ 2\gamma(\alpha + \alpha') e^{i\Omega t} - 2\gamma(\alpha + \alpha') \cos \gamma t - \dots \right. \\ \left. \dots i(2\gamma^2 + \alpha'\Omega) \sin \gamma t \right]$$

$$u'_{31} = \frac{xx' e^{-i\Omega t}}{2\gamma(\Omega^2 - \gamma^2)} \left[ 2\gamma \cos \gamma t + 2i\Omega \sin \gamma t - 2\gamma e^{i\Omega t} \right]$$

$$u'_{32} = \frac{ix' e^{-i\Omega t}}{2\gamma(\Omega^2 - \gamma^2)} \left[ 2\gamma(\alpha + \alpha') (\cos \gamma t - e^{i\Omega t}) + i(2\gamma^2 + \alpha'\Omega) \dots \right. \\ \left. \dots \sin \gamma t \right]$$

$$u'_{33} = 1$$

4) Remarques

Les opérateurs que nous venons d'expliciter sont en fait, associés à un hamiltonien

$$V' = U_0^+ V U_0$$

et l'opérateur d'évolution associé à l'hamiltonien H de la molécule est donné par :

$$U(t,0) = U_0(t,0) U_0'(t,0)$$

Compte tenu de la forme de la matrice de  $U_0$  dans la base choisie, on peut écrire immédiatement, pour les éléments de matrice de l'opérateur d'évolution initial  $U(t,0)$  :

$$\boxed{8} \quad u_{\ell j} = e^{-\frac{iE_{\ell}t}{\hbar}} u'_{\ell j} \quad (\ell, j = 1, 2, 3)$$

Les quantités  $u_{\ell j}$  et  $u'_{\ell j}$  ne diffèrent donc que d'un facteur de phase et comme nous le verrons, ce sont les carrés des modules de ces quantités qui interviennent dans le calcul des probabilités de transitions; il n'y a donc pas lieu d'expliciter plus avant l'expression des  $u_{\ell j}$  en fonction des  $u'_{\ell j}$ .

L'utilisation de l'opérateur d'évolution nous permet d'abord d'établir globalement des résultats dont certains ont été obtenus par ailleurs (12) (13) par une méthode totalement différente. De plus, cette technique a l'avantage de faire apparaître ces résultats sans hypothèse particulière sur l'état initial de la molécule ; ceci est d'autant plus intéressant que nous utilisons l'hypothèse des collisions fortes pour l'interprétation de nos phénomènes de double irradiation.

### III - CALCUL DES ABSORPTIONS

#### 1) Probabilités de transition

Nous nous sommes placés dans l'espace à trois dimensions défini par la base des vecteurs propres de l'hamiltonien non perturbé de la molécule et n'avons retenu dans l'établissement de l'équation [2] que les termes résonnants (en  $\alpha$  et en  $\alpha'$ ).

Nous pouvons admettre que dans nos expériences, seuls interviennent les mécanismes d'absorption entre états connectés par les transitions de pulsations voisines de  $\omega_0$  et  $\omega'_0$ . L'approximation correspondante se ramène à celle habituellement faite dans toutes les études théoriques sur le sujet (4) (6) (12) et semble parfaitement légitime dans le domaine hertzien.

Une molécule qui, à l'instant initial  $t_0$  se trouve dans l'état  $|3\rangle$  a une probabilité  $P_{32}$  d'effectuer une transition vers l'état  $|2\rangle$  à l'instant  $t$  et l'on a :

$$P_{32}(t - t_0) = |\langle 2 | U(t - t_0) | 3 \rangle|^2 = |u_{23}(t - t_0)|^2 = |u'_{23}(t - t_0)|^2$$

On retrouve d'ailleurs facilement que  $P_{32} = P_{23}$ .  
 Considérons encore une molécule qui, à l'instant  $t_0$  immédiatement après une collision, serait dans l'état  $|3\rangle$ ; au bout d'un certain temps, et de par la présence du champ de pulsation  $\omega$ , elle se trouvera dans un état représenté par un mélange des états  $|2\rangle$  et  $|3\rangle$ . Mais la présence du champ de pompe à la pulsation  $\omega'$  risque de connecter un tel état à l'état  $|1\rangle$  avant la collision suivante. Ainsi une molécule qui initialement se trouve en  $|3\rangle$  a une probabilité non négligeable d'effectuer une transition vers  $|1\rangle$  (et inversement) suivant un processus à deux quantums (55).

Cette probabilité de transition est donnée par :

$$P_{31}(t - t_0) = |\langle 1 | U(t - t_0) | 3 \rangle|^2 = |u_{13}(t - t_0)|^2 = |u'_{13}(t - t_0)|^2$$

(avec toujours  $P_{31} = P_{13}$ )

Dans le cas où  $\alpha + \alpha' = 0$  et  $|x|$  et  $|x'|$  quelconques, on obtient :

$$P_{32}(t - t_0) = \frac{|x|^2 \sin^2 \gamma (t - t_0)}{\gamma^2}$$

$$P_{31}(t - t_0) = \frac{|x x'|^2}{(\gamma^2 - \frac{\alpha^2}{4})^2} \left[ 1 + \cos^2 \gamma (t - t_0) + a^2 \sin^2 \gamma (t - t_0) - \right. \\ \left. (1 - a) \cos \left( \gamma + \frac{\alpha}{2} \right) (t - t_0) + (1 + a) \cos \left( \gamma - \frac{\alpha}{2} \right) (t - t_0) \right]$$

où l'on a posé  $a = \frac{\alpha}{2\gamma} = -\frac{\alpha'}{2\gamma}$

Dans le cas où  $|x| \ll |x'|$  si l'on pose  $a = -\frac{\alpha'}{2\gamma}$ , il vient :

$$P_{32}(t - t_0) = |x|^2 \left\{ \left( \frac{1+a}{\gamma-\Omega} \right)^2 \sin^2(\gamma-\Omega) \frac{t-t_0}{2} + \left( \frac{1-a}{\gamma+\Omega} \right)^2 \sin^2(\gamma+\Omega) \frac{t-t_0}{2} \right. \\ \left. - \frac{1-a^2}{\gamma^2-\Omega^2} \cos \gamma (t - t_0) - \frac{1-a^2}{2(\gamma^2-\Omega^2)} \left[ \cos(\gamma-\Omega)(t-t_0) + \cos(\gamma+\Omega)(t-t_0) \right] \right\}$$

$$P_{31}(t - t_0) = \frac{|x x'|^2}{2} \left\{ \frac{\sin^2(\gamma-\Omega) \frac{t-t_0}{2}}{(\gamma-\Omega)^2} + \frac{\sin^2(\gamma+\Omega) \frac{t-t_0}{2}}{(\gamma+\Omega)^2} \right. \\ \left. + \frac{\cos^2 \gamma (t - t_0)}{\gamma^2 - \Omega^2} - \frac{1}{2(\gamma^2 - \Omega^2)} \left[ \cos(\gamma-\Omega)(t-t_0) + \cos(\gamma+\Omega)(t-t_0) \right] \right\}$$

## 2) Puissances absorbées

Les expressions des probabilités de transition que nous venons d'établir vont nous permettre, dans l'hypothèse des collisions fortes, de déterminer les puissances absorbées dans les processus à un et deux quanta.

Dans les conditions expérimentales de la spectroscopie hertzienne gazeuse, la pression est suffisamment basse pour que les molécules puissent être considérées comme isolées pendant le laps de temps qui s'écoule entre deux collisions ; la distance moyenne entre molécules voisines est infiniment plus grande que le domaine d'action des forces intermoléculaires. La durée d'une collision étant petite devant les périodes des champs en présence, les phases de ces derniers peuvent être considérées comme constantes pendant le temps d'une collision. Chaque collision perturbe suffisamment les molécules pour qu'il n'existe aucune relation entre le mouvement avant et après le choc ; après une collision, le gaz se retrouve donc à l'équilibre thermodynamique compte tenu de la valeur instantanée du champ électrique (56).

Les probabilités de transitions sont des fonctions du temps mais aussi de l'instant  $t_0$  correspondant à la dernière collision. Pour éliminer cette dernière variable, il suffit de faire la moyenne sur toutes les valeurs possibles de  $t_0$ . Si la dernière collision a eu lieu à un instant  $t_0 = t - \theta$ , on intègre par rapport à  $\theta$  en admettant une distribution de Poisson correspondant à la valeur moyenne  $\tau$  de l'intervalle qui sépare deux chocs.

On a donc pour les processus à 1 quantum, une puissance absorbée

$$P_1 = (n_2^0 - n_3^0) \frac{h\nu}{\tau^2} \int_0^\infty P_{23}(\theta) e^{-\theta/\tau} d\theta$$

et pour les processus à deux quantaux :

$$P_2 = (n_1^0 - n_3^0) \frac{h\nu}{\tau^2} \int_0^\infty P_{13}(\theta) e^{-\theta/\tau} d\theta$$

Cas où  $\alpha + \alpha' = 0$  (et  $|x|$  et  $|x'|$  quelconques)

Après intégration, il vient :

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

$$P_2 = (n_1^{\circ} - n_3^{\circ}) \frac{2 \text{ h} \nu |xx'|^2}{\tau(\gamma^2 - \alpha^2/4)^2} \left\{ \frac{1 + (3 + \alpha^2) \gamma^2 \tau^2}{1 + 4 \gamma^2 \tau^2} \dots \dots \dots \frac{1 + \gamma^2 \tau^2 + 3/4 \alpha^2 \tau^2}{[1 + (\gamma^2 - \frac{\alpha^2}{4}) \tau^2]^2 + \alpha^2 \tau^2} \right\}$$

Cas où  $|x| \ll |x'|$  (et  $\alpha$  et  $\alpha'$  quelconques)

Il vient cette fois :

$$P_1 = (n_2^{\circ} - n_3^{\circ}) \text{ h} \nu |x|^2 \tau \left\{ \frac{(1 - \frac{\alpha'}{2\gamma})^2}{2 + 2(\gamma - \Omega)^2 \tau^2} + \frac{(1 + \frac{\alpha'}{2\gamma})^2}{2 + 2(\gamma + \Omega)^2 \tau^2} + \frac{(1 - \frac{\alpha'^2}{4\gamma^2}) [1 - (\gamma^2 - \Omega^2) (2\gamma^2 \tau^2 + 1) \tau^2]}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2) [1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2] [1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]} \right\}$$

$$P_2 = (n_1^{\circ} - n_3^{\circ}) \frac{\text{ h} \nu |xx'|^2}{\gamma^2 \tau} \left\{ \frac{1}{2 [1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2]} + \frac{1}{2 [1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]} + \frac{(\gamma^2 - \Omega^2) (2\gamma^2 \tau^2 + 1) \tau^2 - 1}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2) [1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2] [1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]} \right\}$$

### 3) Absorption globale

Les phénomènes de double-irradiation observés en voie de sonde correspondent à l'absorption totale c'est-à-dire à une puissance absorbée :

$$P = P_1 + P_2$$

L'utilisation des résultats précédents à la discussion de nos problèmes est beaucoup plus commode si l'on introduit des paramètres réduits

de puissance et de fréquence définis comme suit :

- dans le cas où  $|x|$  et  $|x'|$  sont quelconques, donc si la relation  $\alpha + \alpha' = 0$  est vérifiée, il y a intérêt à utiliser les variables réduites :

$$z = \alpha \tau = -\alpha' \tau \quad ; \quad m^2 = (|x|^2 + |x'|^2) \tau^2$$

$$P_0 = \frac{2 (n_1^{\circ} - n_3^{\circ}) h\nu |xx'|^2}{|x|^2 + |x'|^2} \quad ; \quad k^2 = \frac{\nu'_0}{\nu_0 + \nu'_0}$$

$$\text{d'où :} \quad P = P_0 \left[ \frac{m^2 + 1}{z^2 + (m^2 + 1)^2} - \frac{k^2}{z^2 + 4m^2 + 1} \right]$$

c'est cette forme qui a été utilisée à la discussion de nos premiers résultats (38).

Cas où  $|x| \ll |x'|$

On a cette fois intérêt à poser

$$z = \alpha \tau \quad z' = \alpha' \tau \quad m^2 = |x'|^2 \tau^2$$

$$\text{et} \quad P_0 = 2 (n_2^{\circ} - n_3^{\circ}) h\nu |x|^2 \tau$$

( $P_0$  représente ici la puissance absorbée sur le signal de sonde en absence de pompage)

$$\text{avec} \quad \rho = \frac{n_1^{\circ} - n_3^{\circ}}{n_2^{\circ} - n_3^{\circ}} = \frac{\nu_0 + \nu'_0}{\nu_0} \quad , \quad \text{on obtient :}$$

$$P_1 = P_0 \frac{(1+z'^2+3m^2)(z+z')^2 + m^2 z' (z+z') + z'^2 + (m^2+1)^2}{(1+4m^2+z'^2) [z^2(z+z')^2 - 2z (m^2-1)(z+z') + z'^2 + (m^2+1)^2]}$$

9

$$P_2 = P_0 \frac{\rho m^2 z (z+z') + \rho m^2 z'^2 + 3 \rho m^2 (m^2+1)}{(1+4m^2+z'^2) [z^2(z+z')^2 - 2z(m^2-1)(z+z') + z'^2 + (m^2+1)^2]} \quad [10]$$

et [11] :

$$P = P_0 \frac{(1+z'^2+3m^2)(z+z')^2 + m^2(\rho z+z')(z+z') + z'^2(1+\rho m^2) + (m^2+1)^2+3\rho m^2(m^2+1)}{(1+4m^2+z'^2) [z^2(z+z')^2 - 2z(m^2-1)(z+z') + z'^2 + (m^2+1)^2]}$$

#### IV - EXPLOITATION DES RESULTATS THEORIQUES

L'objet de nos expériences étant principalement d'étudier les modifications de l'absorption de sonde apportées par le pompage, nous avons exploité numériquement les résultats reportés en [9] [10] et [11]. Dans ces formules  $\alpha$  et  $\alpha'$  (donc  $v$  et  $v'$ ) sont sans relation entr'eux et la seule condition de validité est de respecter l'inégalité  $|x| \ll |x'|$  ce que nous pouvons toujours réaliser en maintenant le signal de sonde en deça du seuil de saturation. Le centre de calcul de la Faculté des Sciences de Lille s'est chargé des programmations et des tabulations nécessaires aux études à effectuer (sur machine Bull M 40).

##### 1°) Etude à fréquence de sonde fixe

L'absorption est alors une fonction de la variable  $z'$  précisée par les deux paramètres indépendants  $z$  et  $m^2$ . Elle présente son maximum pour une valeur de  $z'$  fonction de ces deux paramètres et qui a fait l'objet de notre premier programme de calcul. Les courbes de la figure 26 sont relatives aux fréquences de ce maximum. On remarque que la loi asymptotique [1] ( $z + z' = 0$ ) est bien vérifiée pour des valeurs modérées du paramètre de pompage ( $m^2 = 0,1$ ). C'étaient les conditions de nos premiers travaux (38). Pour  $m^2$  égal à 1, on note un passage dans le premier quadrant avec cependant

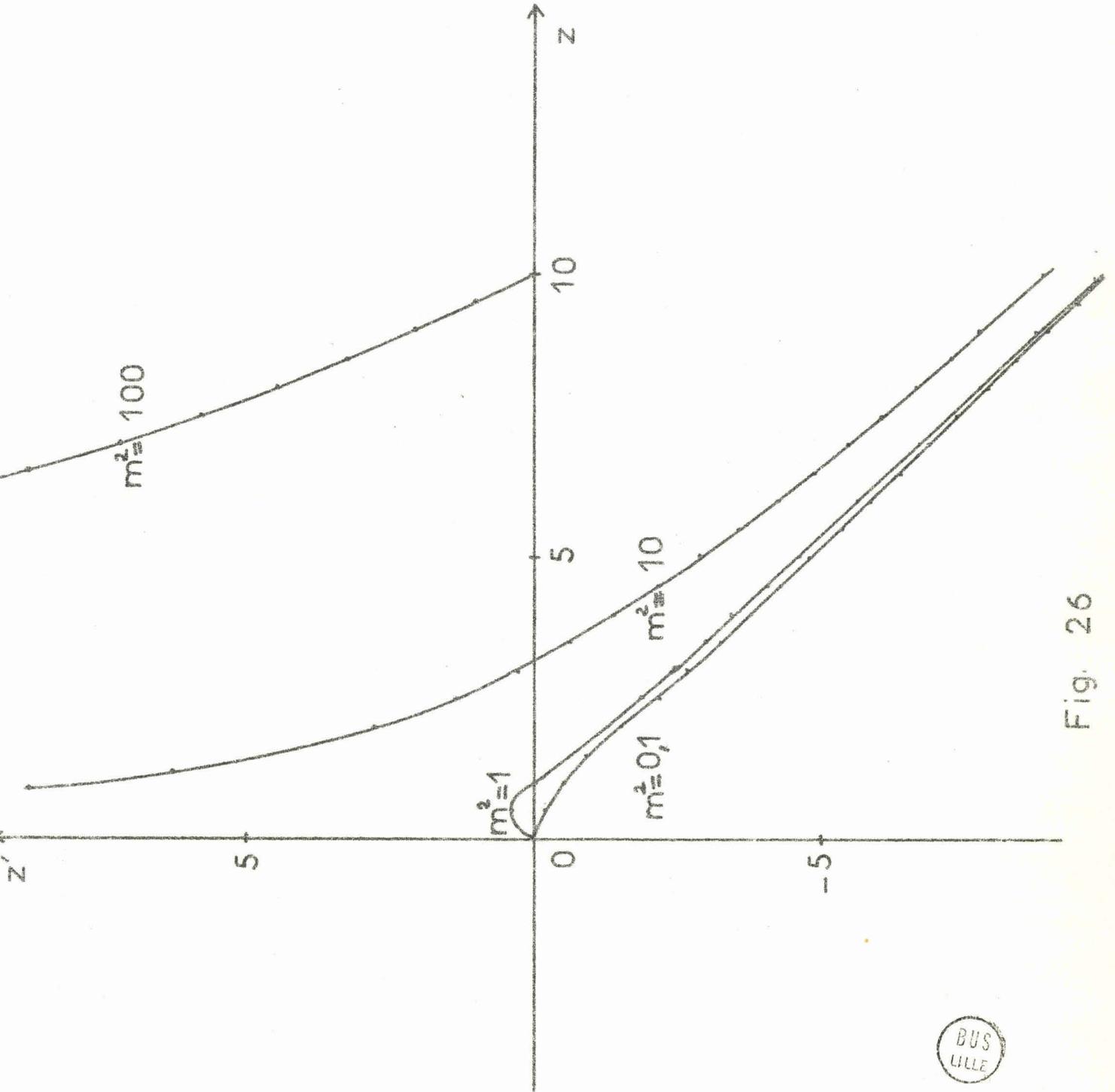


Fig. 26



des écarts modérés par rapport à la loi [1]. En revanche, pour des pompages importants, ( $m^2 = 10$  ;  $m^2 = 100$ ), les courbes restent dans le domaine exploré assez loin de la droite asymptote correspondante et s'éloignent nettement de l'origine.

Les courbes 27 sont relatives aux amplitudes des maximums en fonction de la fréquence fixe de sonde. Notons que, hormis le cas du faible pompage, le maximum absolu d'absorption ne correspond pas à la condition de double résonance ( $v = v_0$  ;  $v' = v'_0$ ) mais à des fréquences qui s'en éloignent d'autant plus que le pompage est plus important. Lorsque la fréquence de sonde est fixée égale à  $v_0$ , l'absorption présente toujours un extrêmun à l'origine ( $z' = 0$  soit  $v' = v'_0$ ) mais cet extrêmun est tantôt un maximum (faible pompage) tantôt un minimum (fort pompage).

La figure 26 montre que le "renversement" s'effectue pour une valeur de  $m^2$  comprise entre 1 et 10. En effet, pour des valeurs du paramètre  $m^2$  inférieures ou égales à l'unité, on voit nettement que les courbes passent par l'origine alors qu'il n'en est plus de même pour les courbes correspondant à des valeurs de  $m^2$  supérieures ou égales à 10. Un programme d'optimisation de la fonction  $P(0, z')$  montre que la courbe présentant un réplat à l'origine est obtenue pour

$$m^2 = 1,96 \pm 0,01$$

Comme nous le verrons dans l'exposé des résultats expérimentaux (cf : E), l'association de la puissance de pompage et de la pression conduisant à cette valeur de  $m^2$  est facilement réalisable et reproductible. Nous avons donc calculé le réseau de courbes correspondant (Fig. 28). On notera la valeur parfaitement constante obtenue lorsque la fréquence de sonde est celle de la résonance  $v_0$  ; l'absorption correspondante est évidemment celle qui est obtenue en l'absence de pompage.

Nous avons volontairement limité notre étude aux valeurs de  $z$  positives car les diagrammes sont tous symétriques par rapport à l'origine des coordonnées du fait de l'invariance de l'absorption (57) dans la transformation

↑ Amplitude du max.

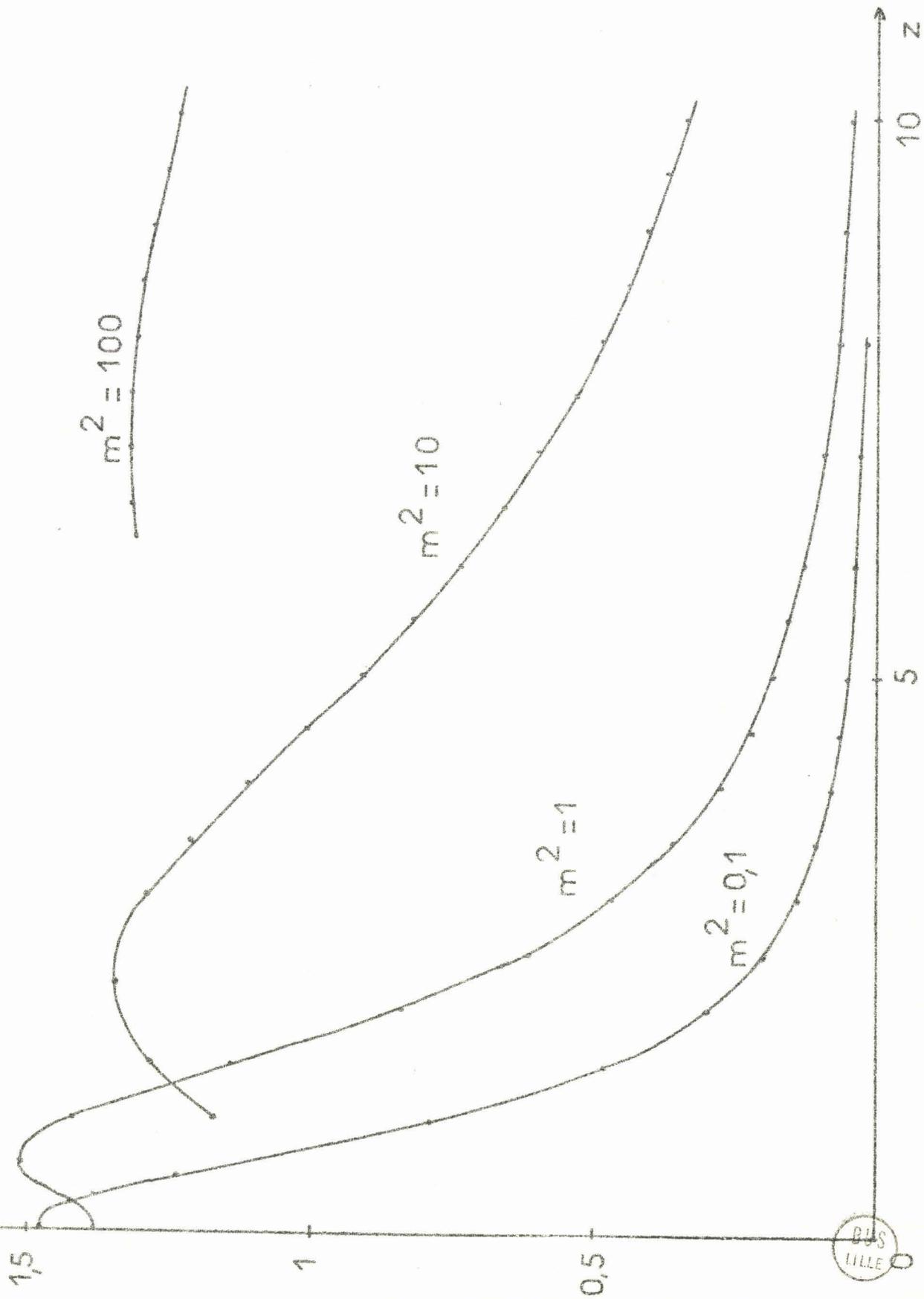


Fig. 27

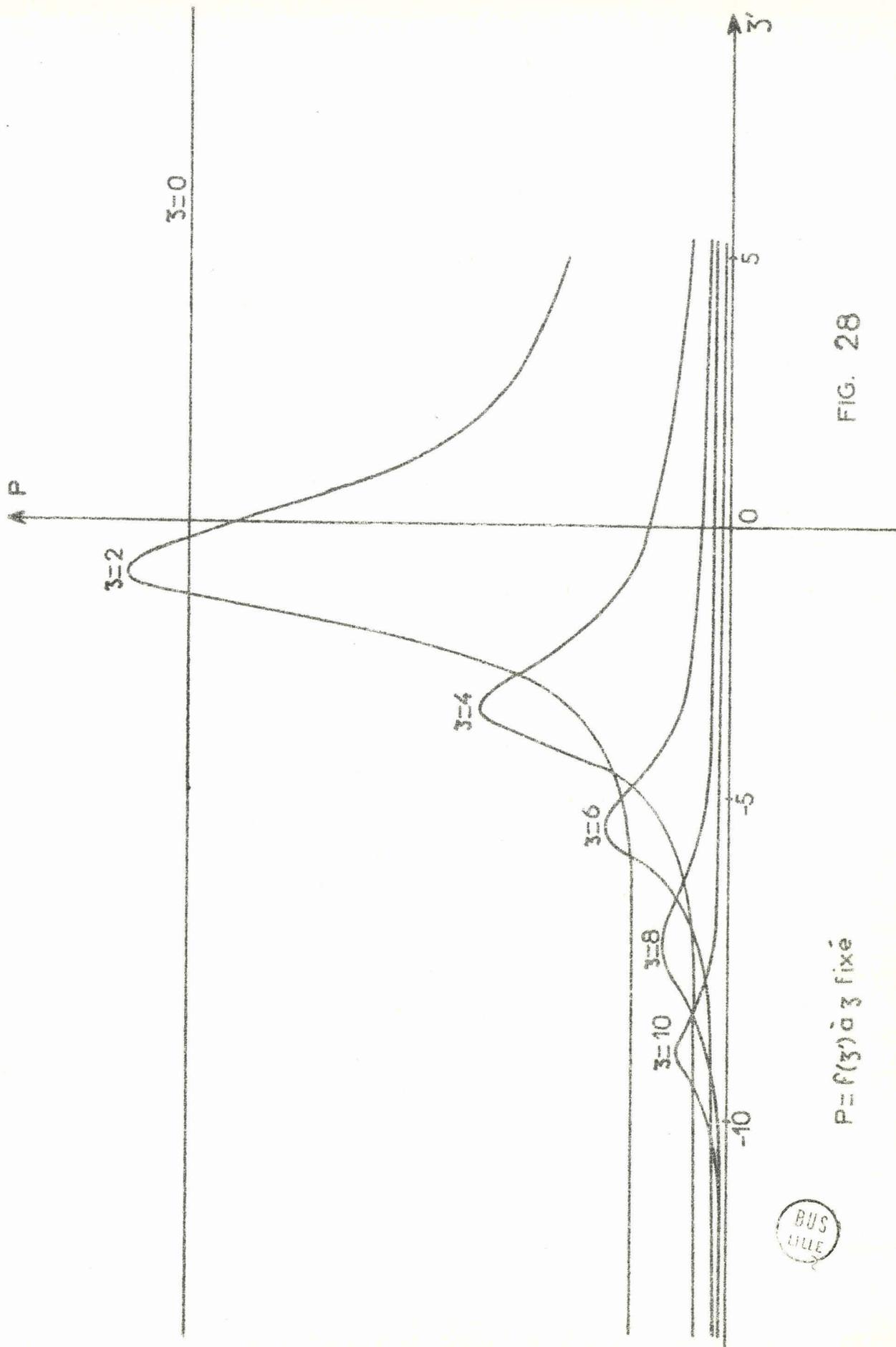


FIG. 28

$P = f(z)$  à  $z$  fixé



$$\left\{ \begin{array}{l} (\nu - \nu_0) \rightarrow - (\nu - \nu_0) \\ (\nu' - \nu'_0) \rightarrow - (\nu' - \nu'_0) \end{array} \right. \quad \boxed{12}$$

2°) Etude à fréquence de pompe fixe

Pour diverses valeurs de  $z'$  et de  $m^2$ , nous avons tabulé la fonction  $P(z)$ ; parmi tous les calculs effectués, nous avons reproduit (fig. 29 à 32) à titre documentaire les diagrammes obtenus en prenant une fréquence de pompe égale à 5 (en unités réduites). Cette valeur permet à la fois de conserver aux absorptions une amplitude appréciable tout en évitant le mélange des phénomènes se produisant respectivement autour de la fréquence de résonance et autour de la fréquence définie par la loi  $\boxed{1}$ . Pour les faibles pompages ( $m^2 = 0,1$ ), on observe peu de modifications de l'absorption de sonde qui présente un maximum unique à la résonance de sonde ( $\nu = \nu_0$ ) (fig. 29). En revanche, dès que la puissance de pompe devient suffisante pour saturer la transition  $1 \rightarrow 2$  de façon appréciable ( $m^2 > 1$ ), la figure d'absorption comporte deux maximums dont les abscisses sont de signe opposé. Lorsque le pompage est modéré ( $m^2 \approx 1$ ), le maximum d'abscisse positive se situe au voisinage de la résonance ( $z \approx 0$ ), c'est le "maximum central" et l'autre maximum est nettement éloigné de la résonance, c'est "l'extra-absorption" (fig. 30). Nous conserverons ces désignations adoptées dans les travaux antérieurs bien qu'elles soient impropres dans le cas des forts pompages (fig. 31 et 32), où l'on ne peut pas parler de "maximum central", sa fréquence étant très éloignée de la fréquence de résonance.

On note de plus dans le cas des forts pompages, une forte divergence entre la fréquence de l'extra-absorption et celle qui est donnée par la loi  $\boxed{1}$ . On peut rapprocher cet écart et le déplacement du maximum central. Des figures 30, 31 et 32 il résulte qu'en première approximation, ces quantités sont égales et opposées.

Pour préciser cette loi importante, nous avons réalisé un calcul portant exclusivement sur la recherche des fréquences des maximums. Dans

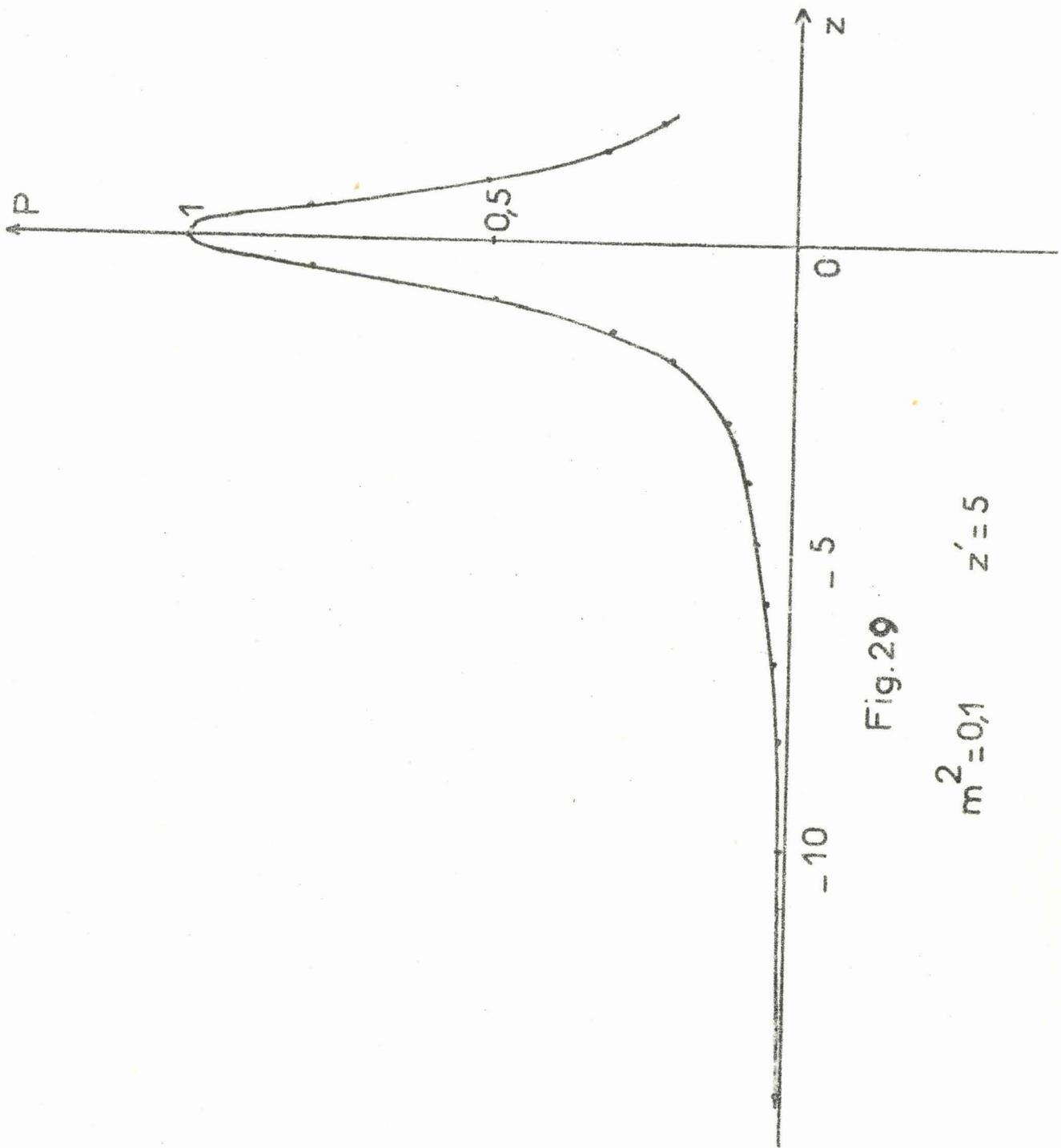


Fig.29

$$m^2 = 0,1 \quad z' = 5$$



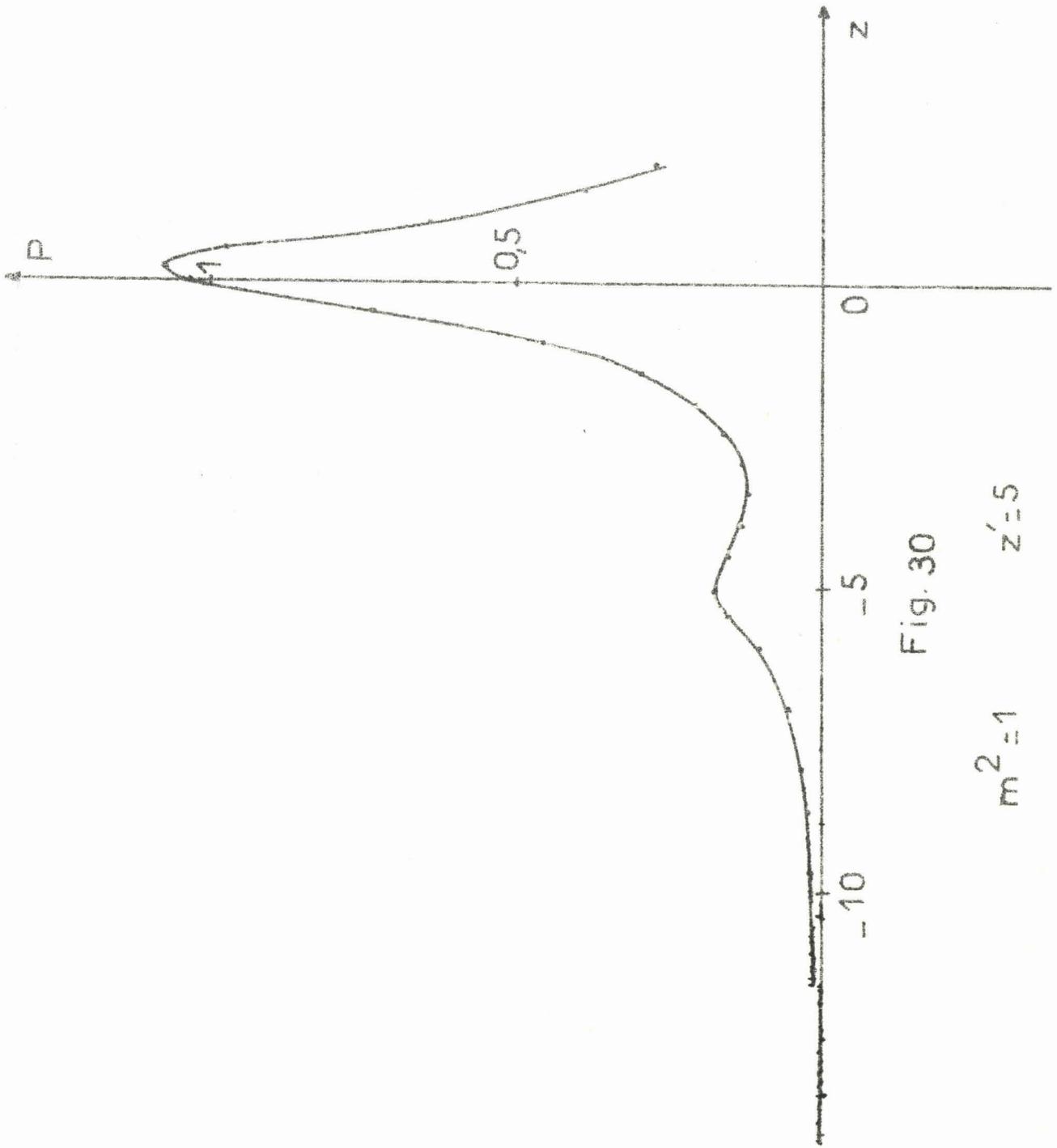


Fig. 30

$$m^2 = 1 \quad z' = 5$$

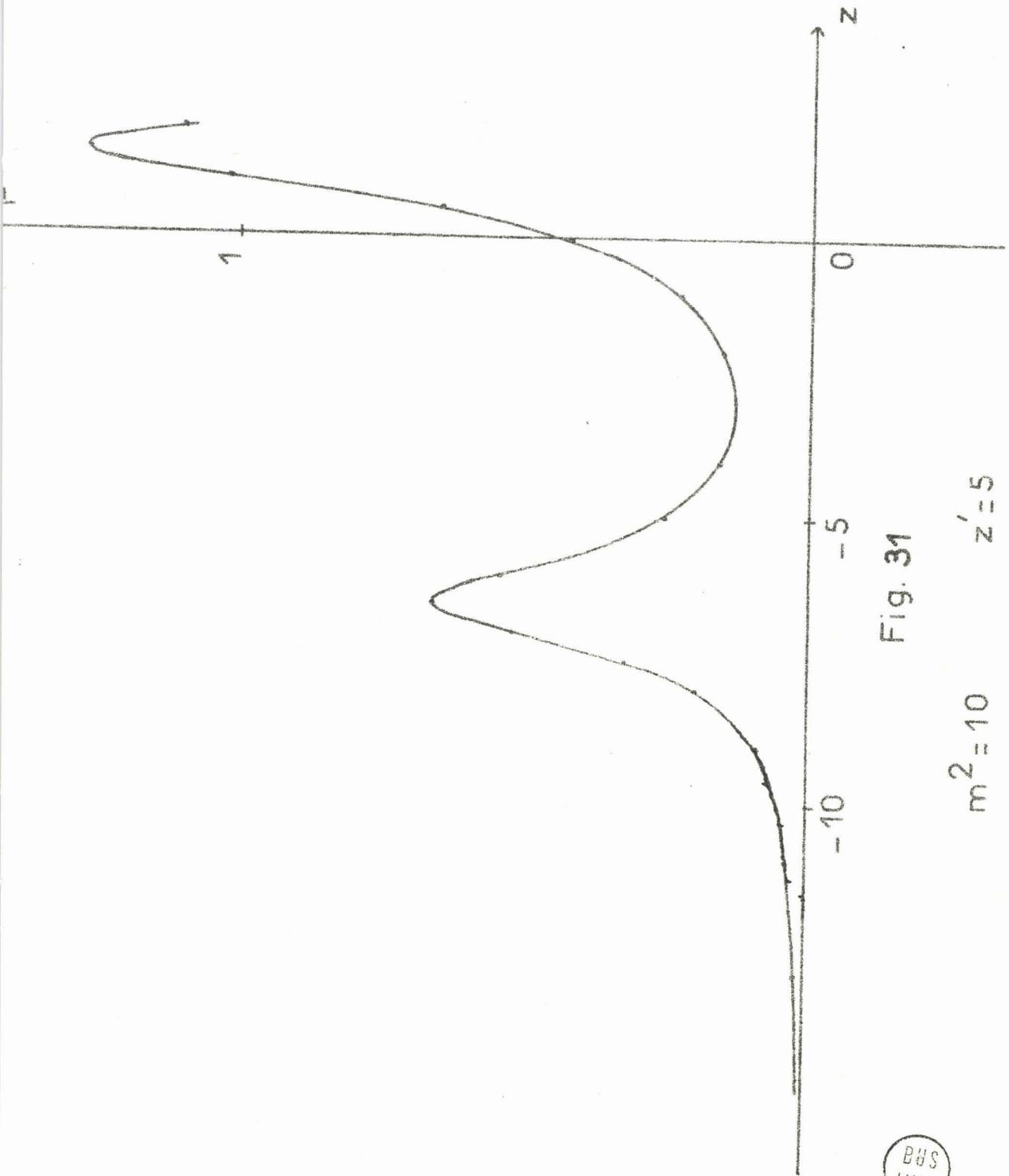


Fig. 31

$$m^2 = 10 \quad z' = 5$$



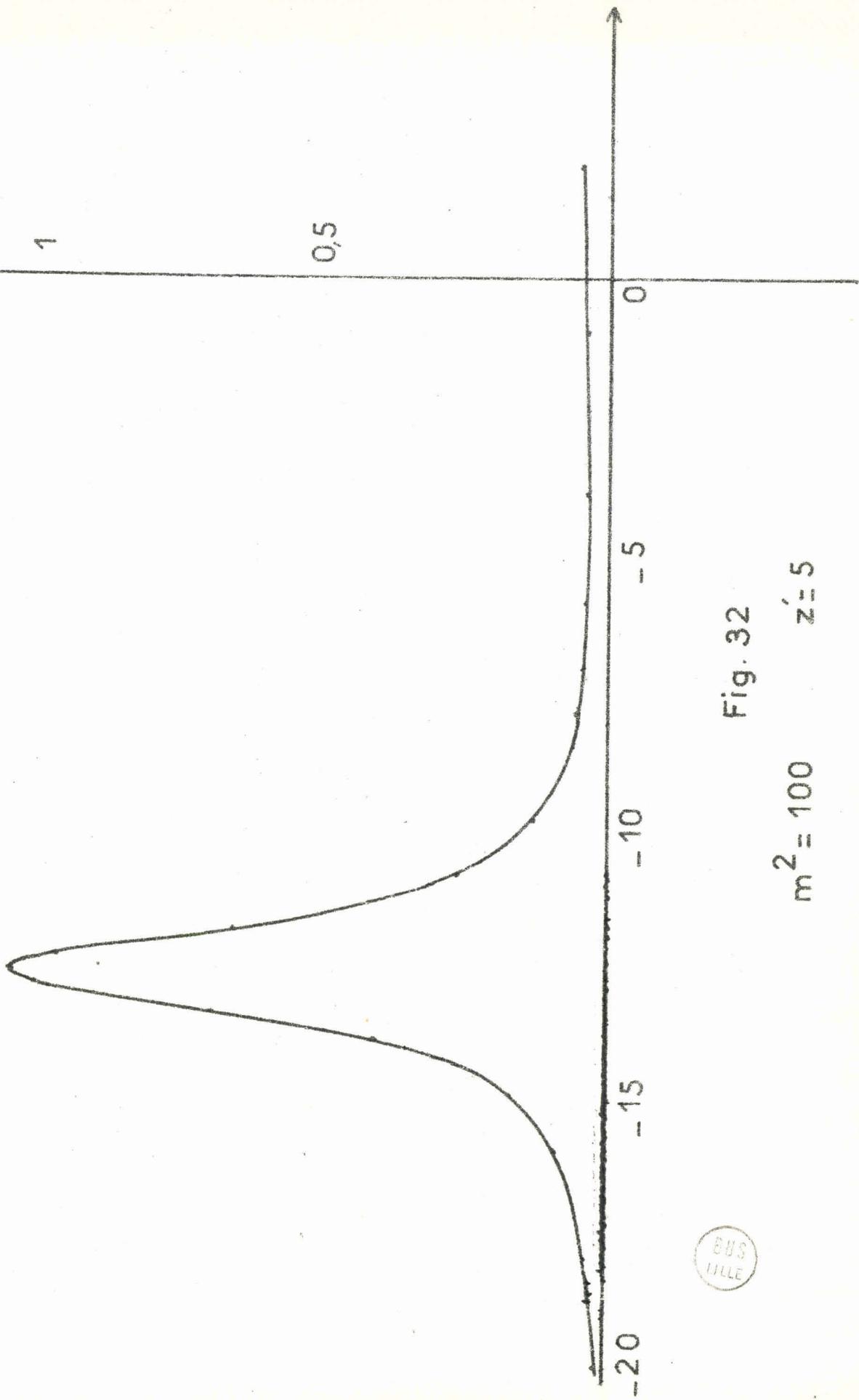


Fig. 32

$$m^2 = 100 \quad z' = 5$$



le cas des faibles pompages ( $m^2 = 0,1$  - Fig. 33), le maximum central se produit pratiquement à la résonance et l'extra-absorption n'apparaît que pour des valeurs importantes de  $z'$  ( $z' = 10$ ), son amplitude est dans ce cas très faible ( $\approx 0,01$ ) et on observe un entraînement de sa fréquence vers celle du maximum central d'amplitude beaucoup plus importante. Dans le cas  $m^2 = 1$  (fig. 34), le maximum central ne se produit plus à la résonance ; il entraîne légèrement la fréquence de l'extra-absorption qui satisfait dans ce cas à la loi [1] avec une très bonne précision. En revanche, pour de forts pompages (Fig. 35 et 36), on note que les fréquences du maximum central et de l'extra-absorption s'éloignent respectivement de part et d'autre de la fréquence de résonance et de celle donnée par la loi [1]. Les modules des écarts correspondants ont des valeurs d'autant plus voisines que le pompage est plus important.

### 3°) Contributions relatives des processus à un et deux quantaux.

Il est intéressant de faire apparaître dans l'absorption globale  $P$  les importances relatives des termes  $P_1$  et  $P_2$  à un et deux quantaux respectivement.

Dans le cas des faibles pompages (fig. 37), la contribution du terme à deux quantaux est négligeable et le terme à un quantum se réduit pratiquement à la raie d'absorption de sonde.

Lorsque ce pompage est caractérisé (fig. 38), on remarque que c'est essentiellement le terme à deux quantaux qui est responsable de l'extra-résonance, le terme à un quantum étant prépondérant au voisinage du maximum central. Ces résultats sont conformes aux théories qui attribuent l'extra-résonance à un processus à deux quantaux  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  présentant son maximum lorsque la somme des fréquences de sonde et de pompe est égale à la fréquence de la transition  $1 \rightarrow 3$  interdite. Ces théories n'expliquent cependant pas les écarts importants affectant les fréquences des maximums.

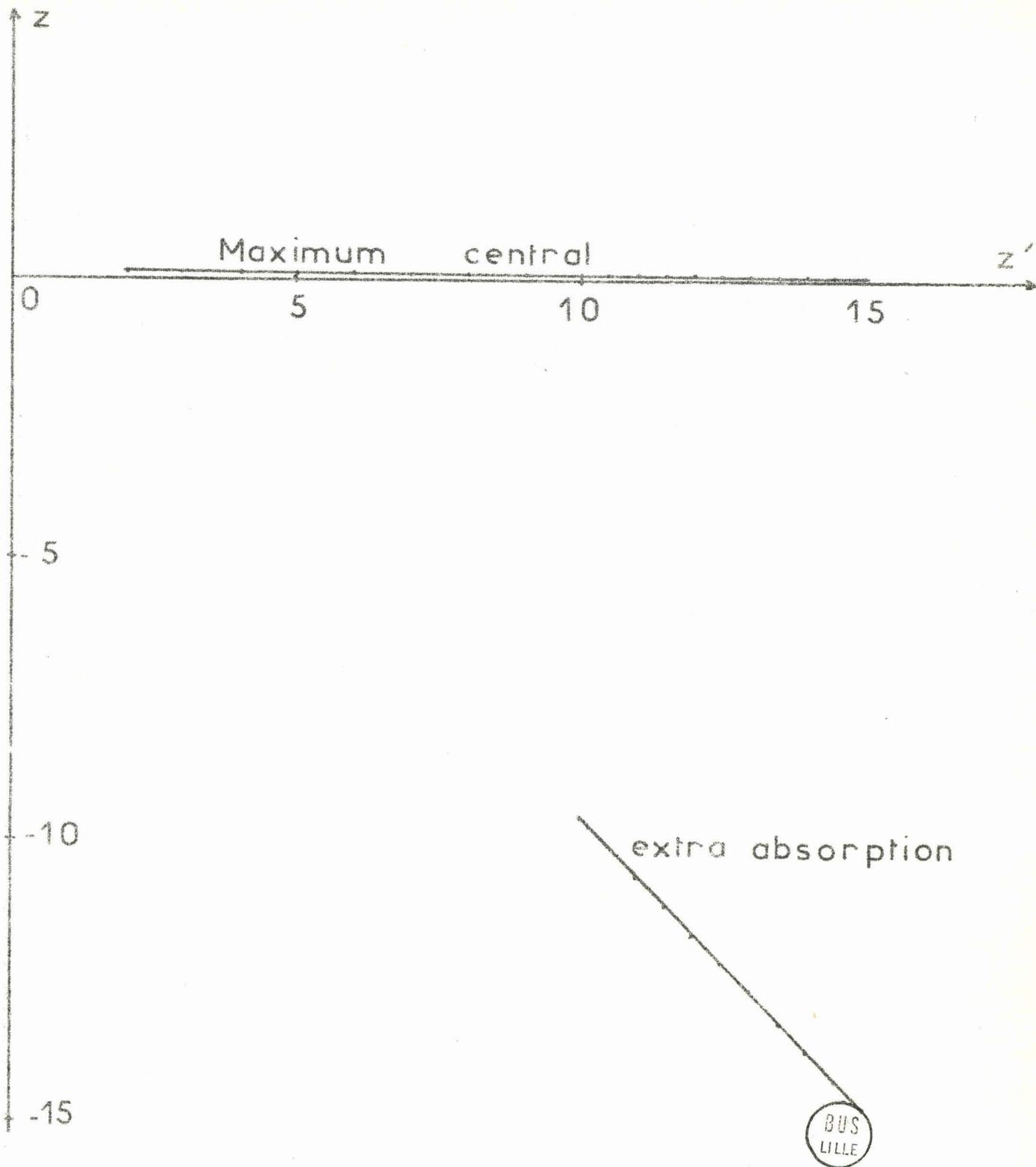


Fig. 33

$$m^2 = 0,1$$

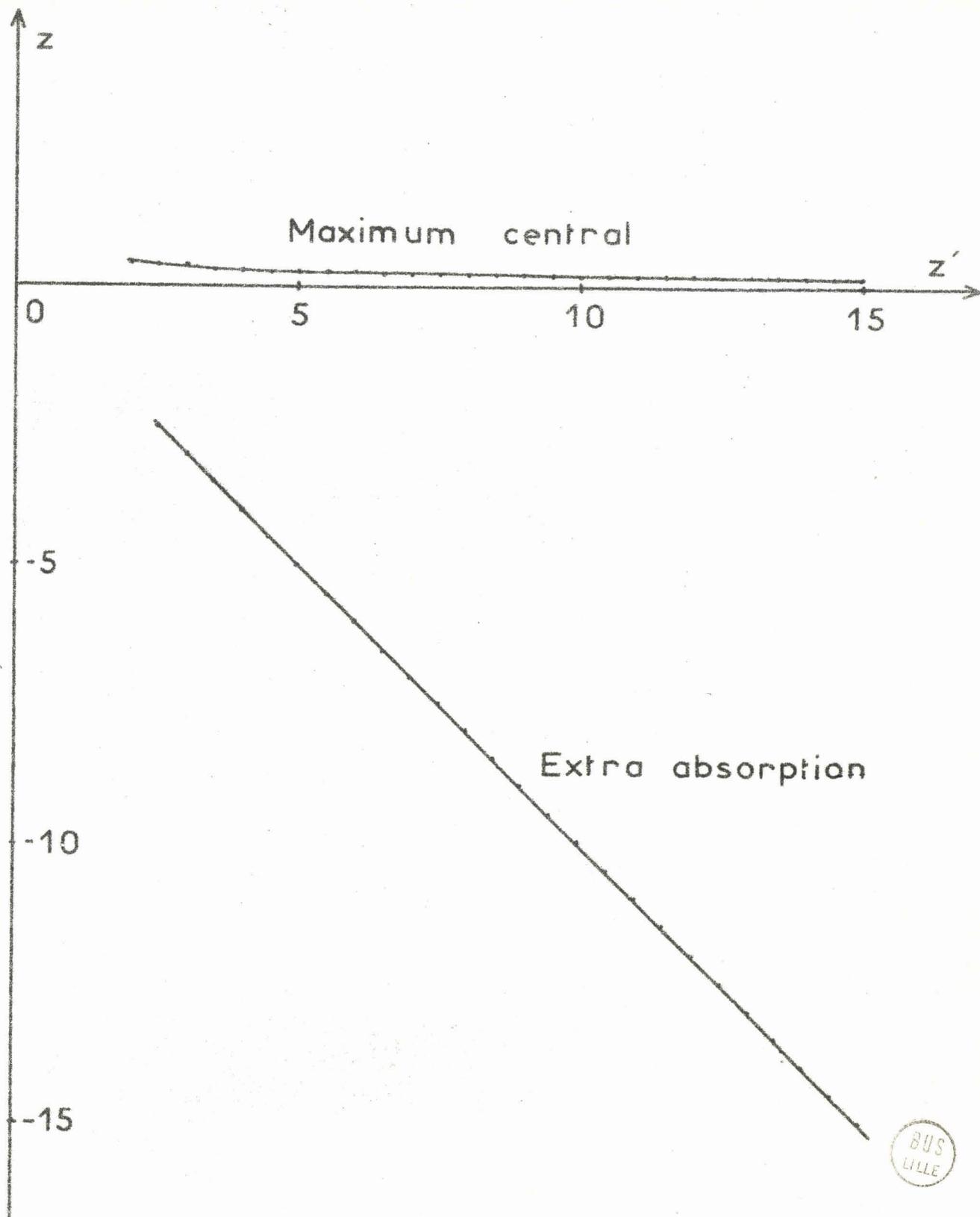


Fig. 34

$$m^2 = 1$$

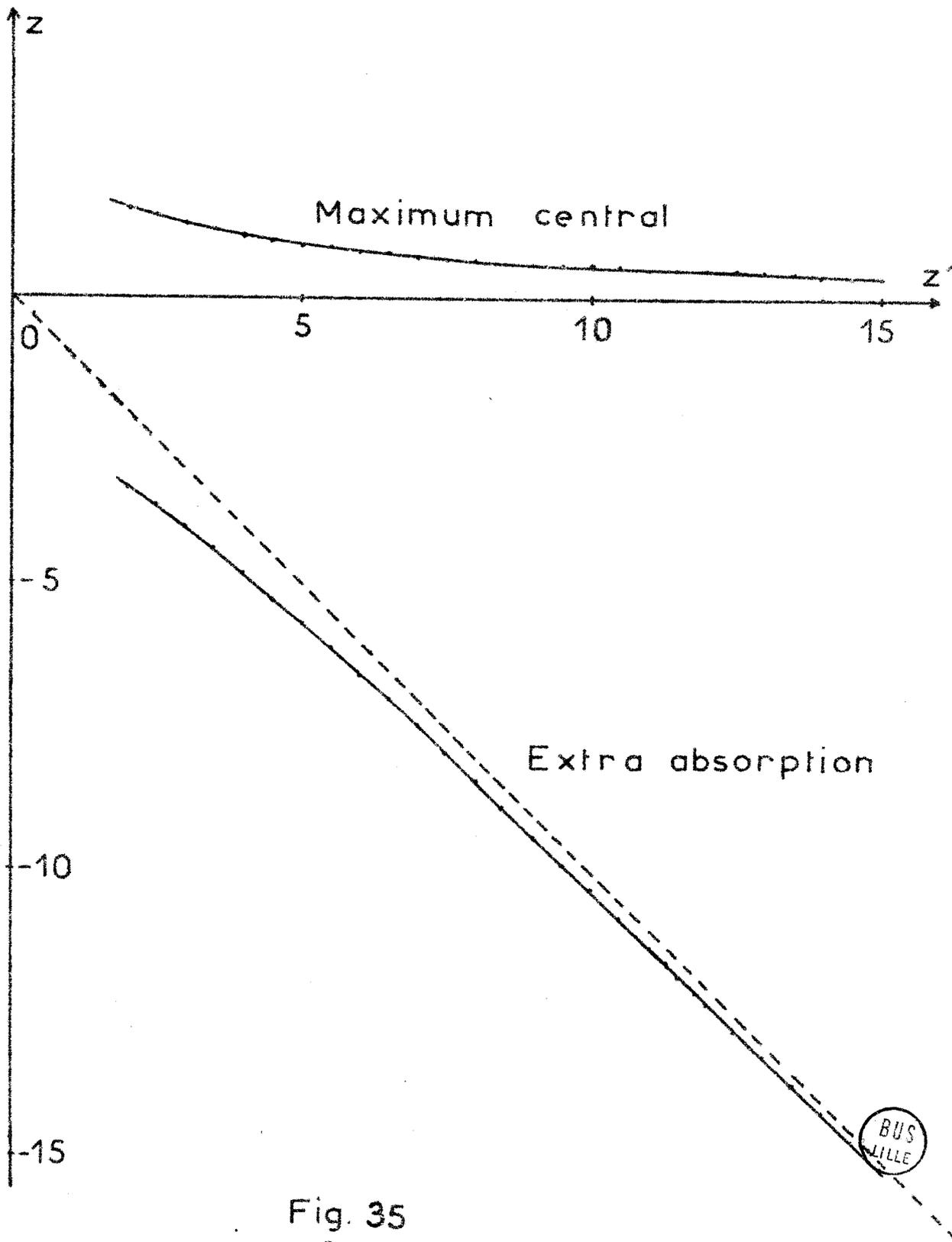


Fig. 35  
 $m^2 = 5$

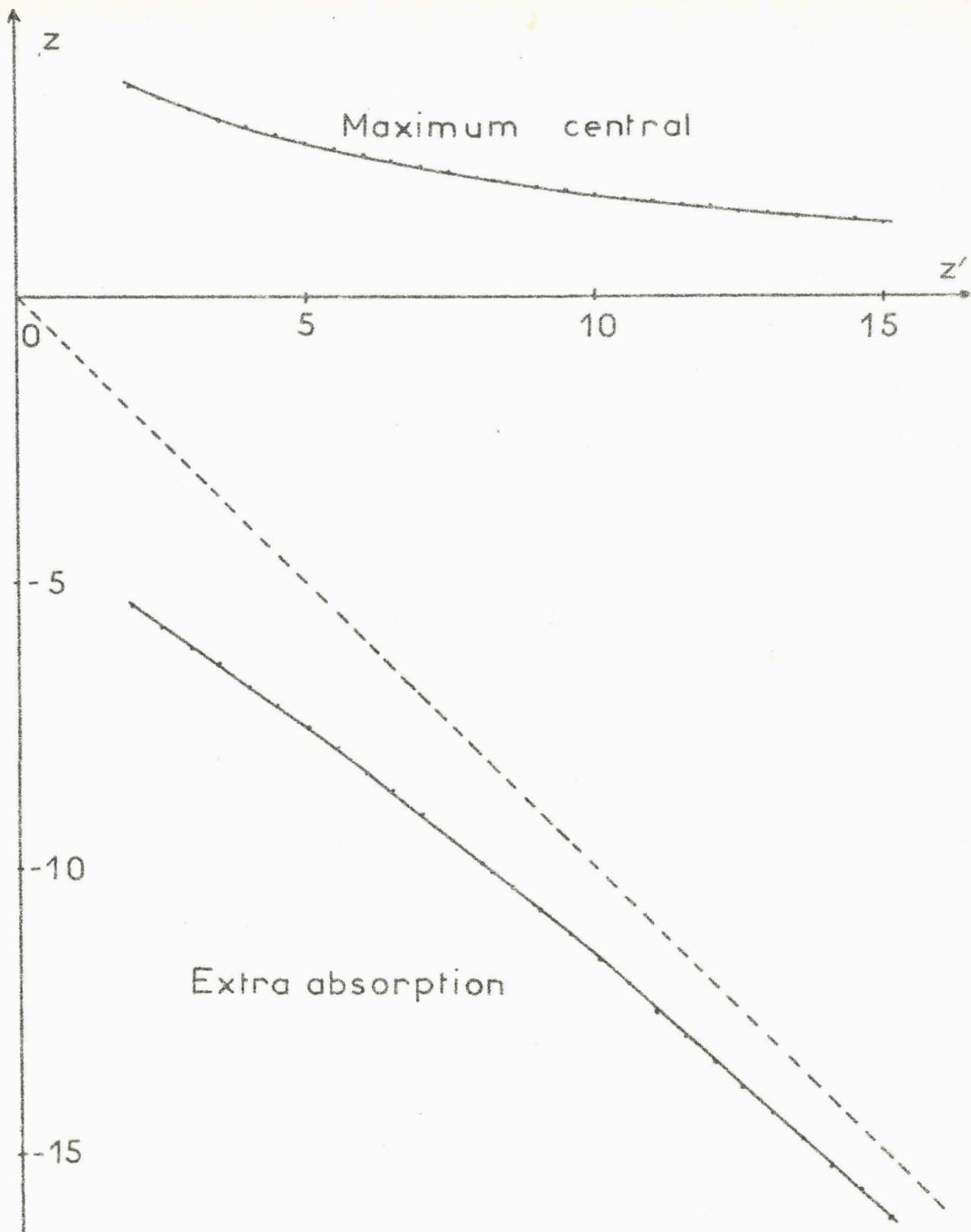


Fig. 36

$m^2 = 20$



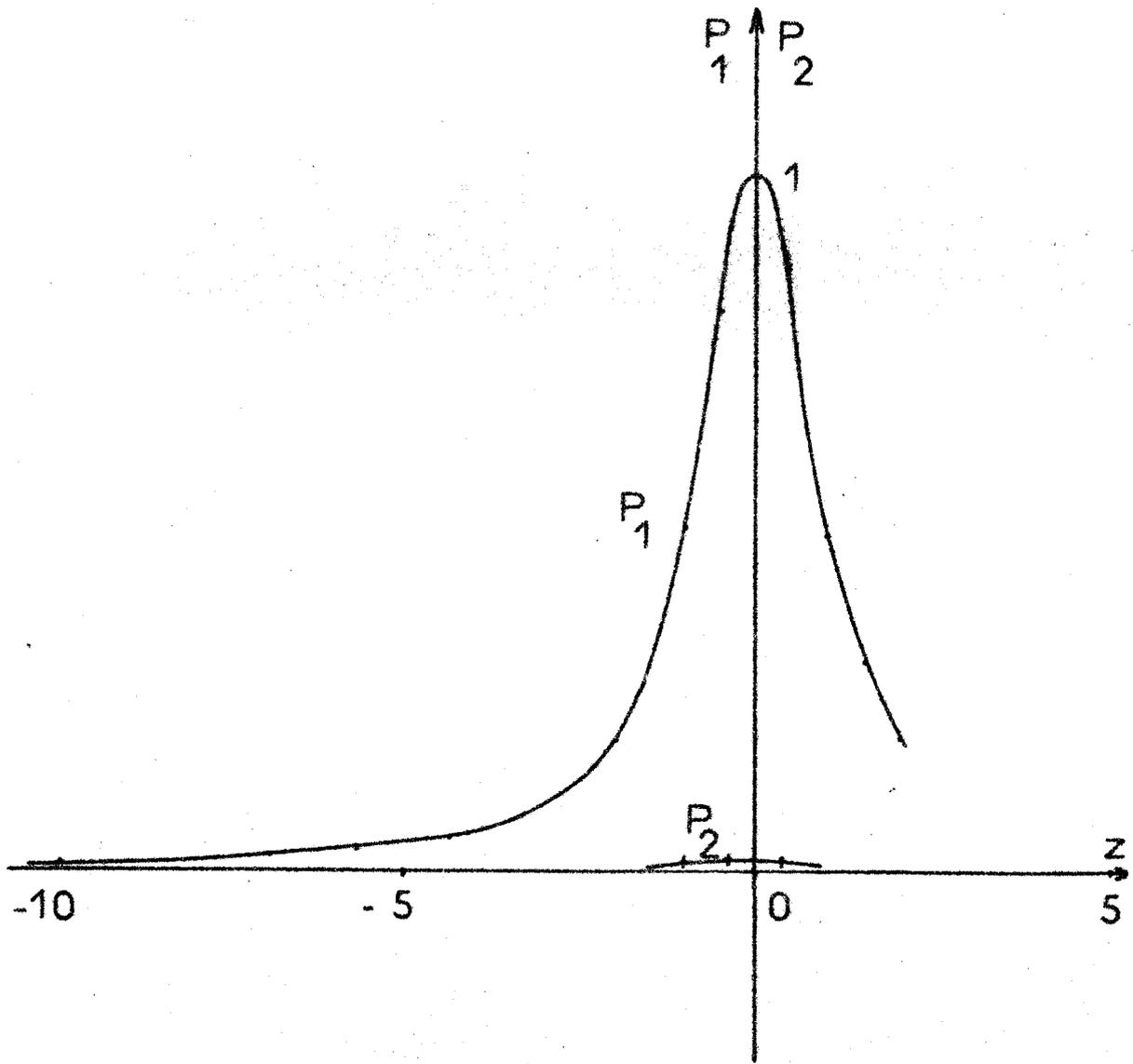
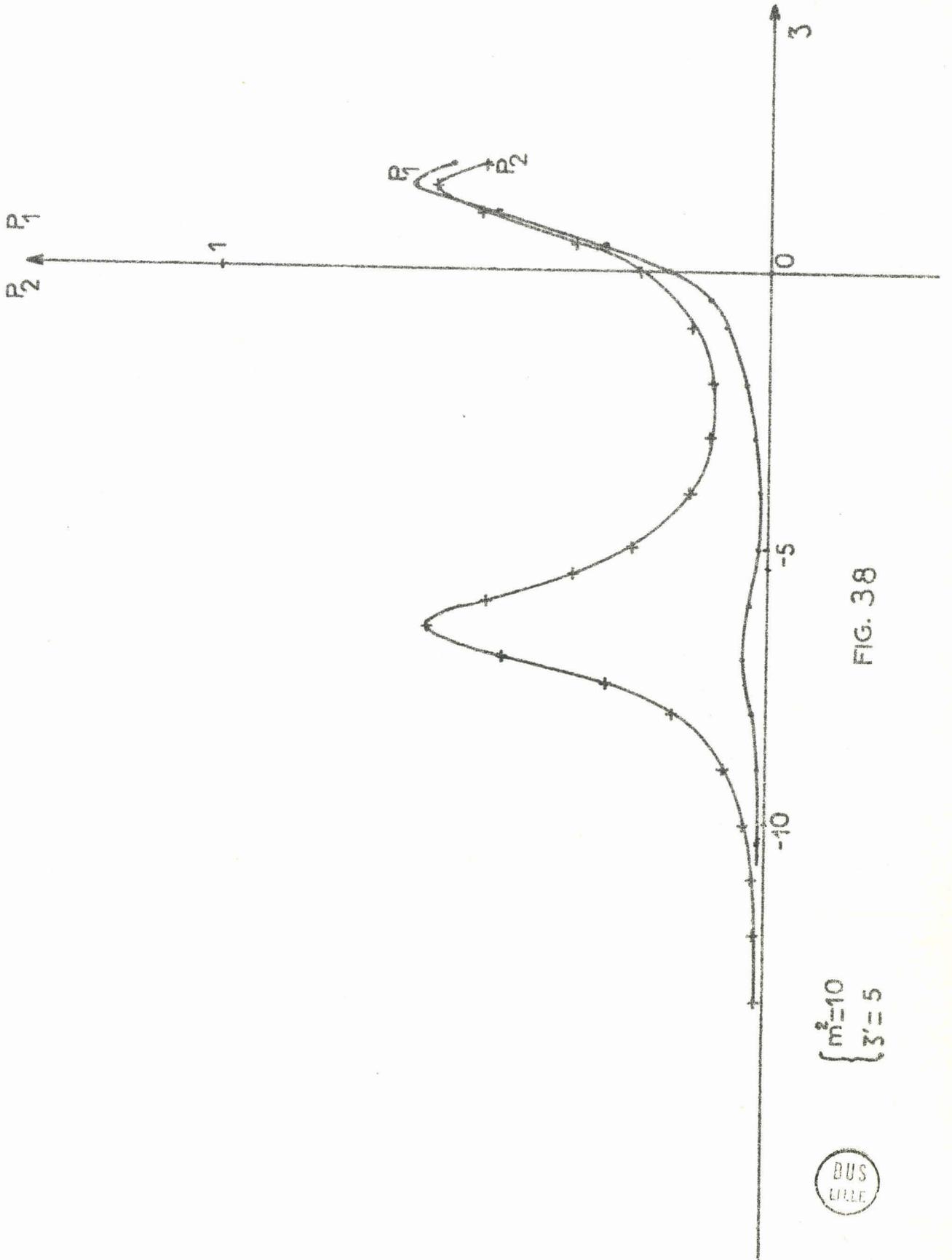


Fig. 37

$$m^2 = 0,1$$

$$z' = 5$$





$$\begin{cases} m^2 = 10 \\ \gamma' = 5 \end{cases}$$

FIG. 38



Dans le cadre de l'étude entreprise en 1°) (fréquence de sonde fixe), nous avons repris le programme de recherche des fréquences des maximums d'absorption en le complétant par deux programmes de même nature relatifs à  $P_1$  et  $P_2$ . Lorsque les deux termes sont d'un ordre de grandeur comparable ( $m^2 = 5$ ), on obtient les courbes de la figure 39.

Ces courbes font apparaître que le comportement asymptotique de l'absorption globale est pratiquement dû exclusivement au terme à deux quanta. Ceci explique assez bien l'identité des résultats asymptotiques (loi [1]) dans des conditions notablement différentes (Etudes du 1° et du 2°). En revanche, c'est le terme à un quantum qui fixe le comportement à l'origine et qui est responsable, en particulier, de l'existence d'un minimum central pour les pompes caractérisés ( $m^2 > 1,96$ ).

En conclusion de cette étude théorique, il apparaît que les expériences à fréquence de sonde fixe, quoique toujours délaissées dans les travaux antérieurs, présentent un intérêt indéniable. Du point de vue théorique, elles permettent de mettre en évidence les mécanismes d'absorption au même titre que les expériences habituellement réalisées. Le peu d'intérêt qu'elles ont suscité ne semble être dû qu'à une plus grande complexité des calculs correspondants.

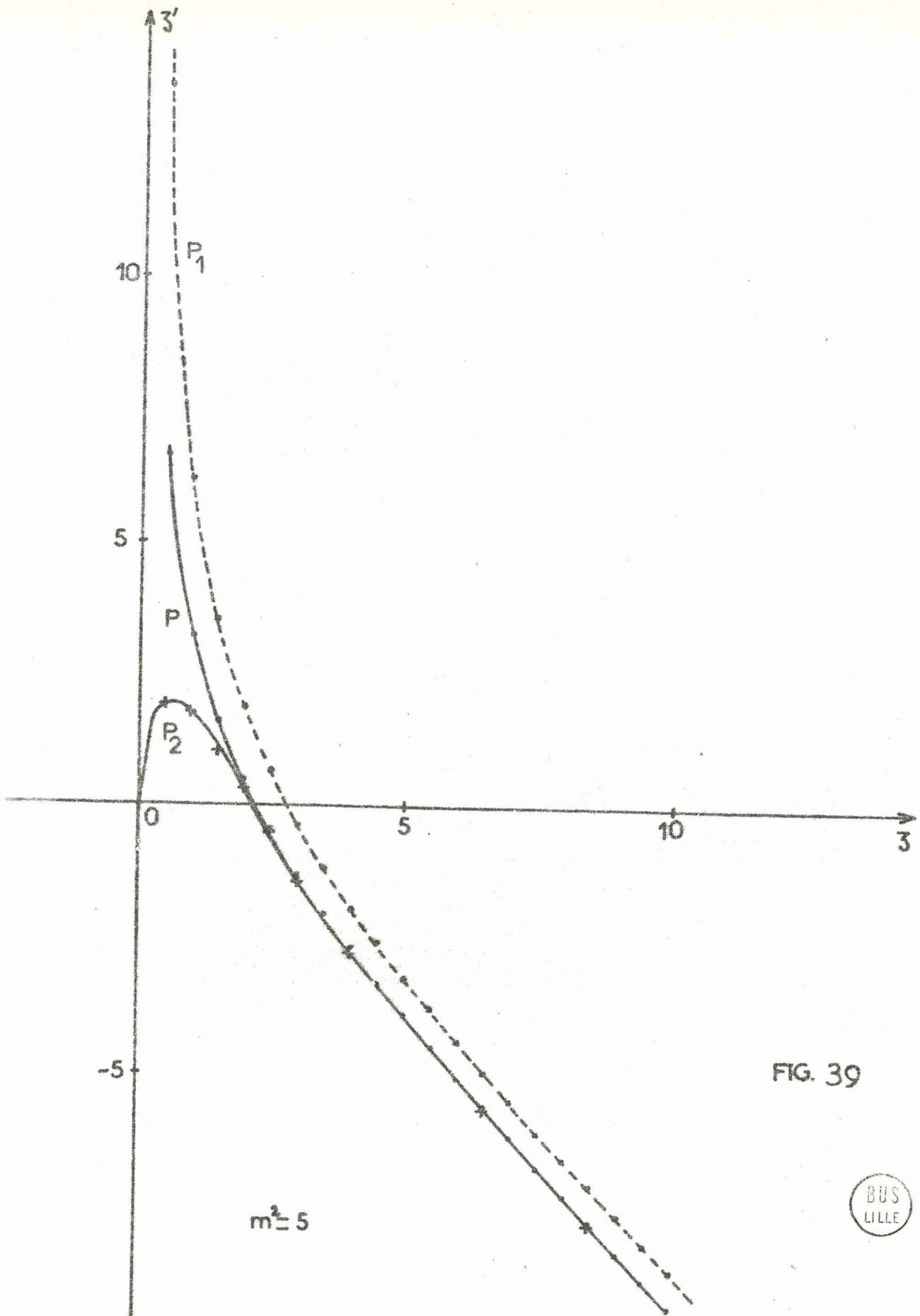


FIG. 39



## E - RESULTATS EXPERIMENTAUX

---

Notre technique expérimentale différant sensiblement des techniques utilisées par d'autres dans le même domaine, nous exposerons d'abord les caractéristiques du spectromètre et le moyen de détermination des paramètres expérimentaux. Nous donnerons ensuite les résultats obtenus à fréquence de sonde fixe et fréquence de pompe balayée et vice-versa. Un dernier paragraphe sera consacré aux études où ces deux fréquences sont simultanément balayées (cf. C. III.3).

### I - CARACTERISTIQUES DU SPECTROMETRE

Les spectromètres utilisés dans les autres laboratoires se consacrant aux études de double résonance utilisent une double modulation de la fréquence de sonde : une modulation rapide de faible excursion et un balayage lent. Cette technique, sous certaines réserves, fournit la figure d'absorption de sonde sous forme différenciée. Elle présente cependant les défauts de la spectroscopie Vidéo où la forme du signal peut être gravement perturbée par les phénomènes d'ondes stationnaires. Ces défauts sont d'autant plus importants que les signaux à détecter ont une valeur relative faible et que leur largeur en fréquence est comparable à celle des phénomènes d'ondes stationnaires. Ce cas défavorable est malheureusement celui des expériences de double résonance où l'on est amené à utiliser une puissance de sonde aussi petite que possible (signaux faibles) et où le pompage élargit considérablement la figure d'absorption (signaux larges).

Nous avons de ce fait abandonné ce type de spectromètre pour réaliser un spectromètre à modulation d'absorption qui élimine ces inconvénients.

L'absorption de sonde étant fonction de la puissance de pompe, en modulant par tout ou rien cette puissance, on détecte un signal proportionnel à la différence des absorptions de sonde en présence et en l'absence de pompage. Notre spectromètre restitue donc en forme vraie les variations de cette différence qui représente la modification d'absorption introduite par le pompage. La raie de sonde n'est pas saturée et a une forme simple ; il est facile de déduire des courbes obtenues celles correspondant exclusivement à l'absorption en présence de pompage et qui ont fait l'objet de nos calculs théoriques. Dans le cas des expériences à fréquence de sonde fixe et à fréquence de pompe balayée, la modification se réduit d'ailleurs à une translation parallèle à l'axe des ordonnées.

### II - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES

Il est nécessaire pour une interprétation détaillée de nos expériences de préciser les fréquences  $\nu_0$  et  $\nu'_0$  des transitions, les valeurs du paramètre  $m^2$  de pompage et du temps de relaxation  $\tau$ .

#### 1°) Fréquences des transitions

Les expériences de double résonance permettent une détermination des fréquences  $\nu_0$  et  $\nu'_0$  plus précise que celle donnée habituellement en spectroscopie hertzienne. La mesure de ces fréquences utilise l'invariance de l'absorption dans la transformation

$$\left\{ \begin{array}{l} (\nu - \nu_0) \rightarrow -(\nu - \nu_0) \\ (\nu' - \nu'_0) \rightarrow -(\nu' - \nu'_0) \end{array} \right. \quad \boxed{12}$$

quelles que soient les puissances de pompe et de sonde. Lorsque l'on travaille à fréquence de sonde fixe, la courbe représentant les variations d'amplitude en fonction de la fréquence de pompe est généralement fortement dissymétrique (fig. 45). En vertu de la loi  $\boxed{12}$ , la courbe symétrique est obtenue lorsque la fréquence de sonde est celle de la résonance. Moyennant un choix convenable

des puissances de pompe et de sonde et de la pression, cette courbe symétrique peut présenter deux maximums dont les amplitudes diffèrent rapidement dès que l'on s'écarte légèrement de la résonance. Les enregistrements de la figure 40 sont obtenus à une pression de 5 millitorrs à laquelle ce basculement est particulièrement rapide. La courbe inférieure correspond à une fréquence voisine de celle donnée par les spectroscopistes (36) pour la transition de sonde. Les courbes moyenne et supérieure sont obtenues à des fréquences respectivement supérieure et inférieure de 10 kHz à cette fréquence. En effectuant l'interpolation sur la différence d'amplitude des maximums, on en déduit une valeur précise de  $\nu_0$ :

$$\nu_0 = 23\ 414\ 236\ \text{kHz}$$

En admettant que l'interpolation est faite à 1 mm près, on en déduit que  $\nu_0$  est connue à 2 kHz près. Pratiquement, en raison des variations de puissance des oscillateurs de sonde et de pompe, nous estimons l'incertitude absolue à 5 kHz (estimation pessimiste).

Pour la détermination précise de  $\nu'_0$ , nous réglons la fréquence de sonde sur la valeur de  $\nu_0$  précédemment déterminée et nous enregistrons (figure 41) la figure d'absorption en fonction de la fréquence de pompe pour divers pompages (de haut en bas : faible, moyen, fort). On en déduit par une interpolation sur les abscisses (entre deux marqueurs), la fréquence  $\nu'_0$  qui est celle de l'extrémum central. On obtient :

$$\nu'_0 = 68\ 972\ 132\ \text{kHz}$$

L'incertitude sur le pointé de l'extrémum peut être estimée à 3 mm soit sensiblement 30 kHz.

Nos déterminations de  $\nu_0$  et de  $\nu'_0$  sont évidemment à l'intérieur des domaines d'erreur annoncés pour ces fréquences dans l'étude du spectre hertzien de la molécule d'anhydride sulfuré (36).

Dans la suite de l'exposé, nous rapporterons les fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  aux fréquences  $\nu_0$  et  $\nu'_0$  en introduisant exclusivement les écarts  $\Delta\nu$  et

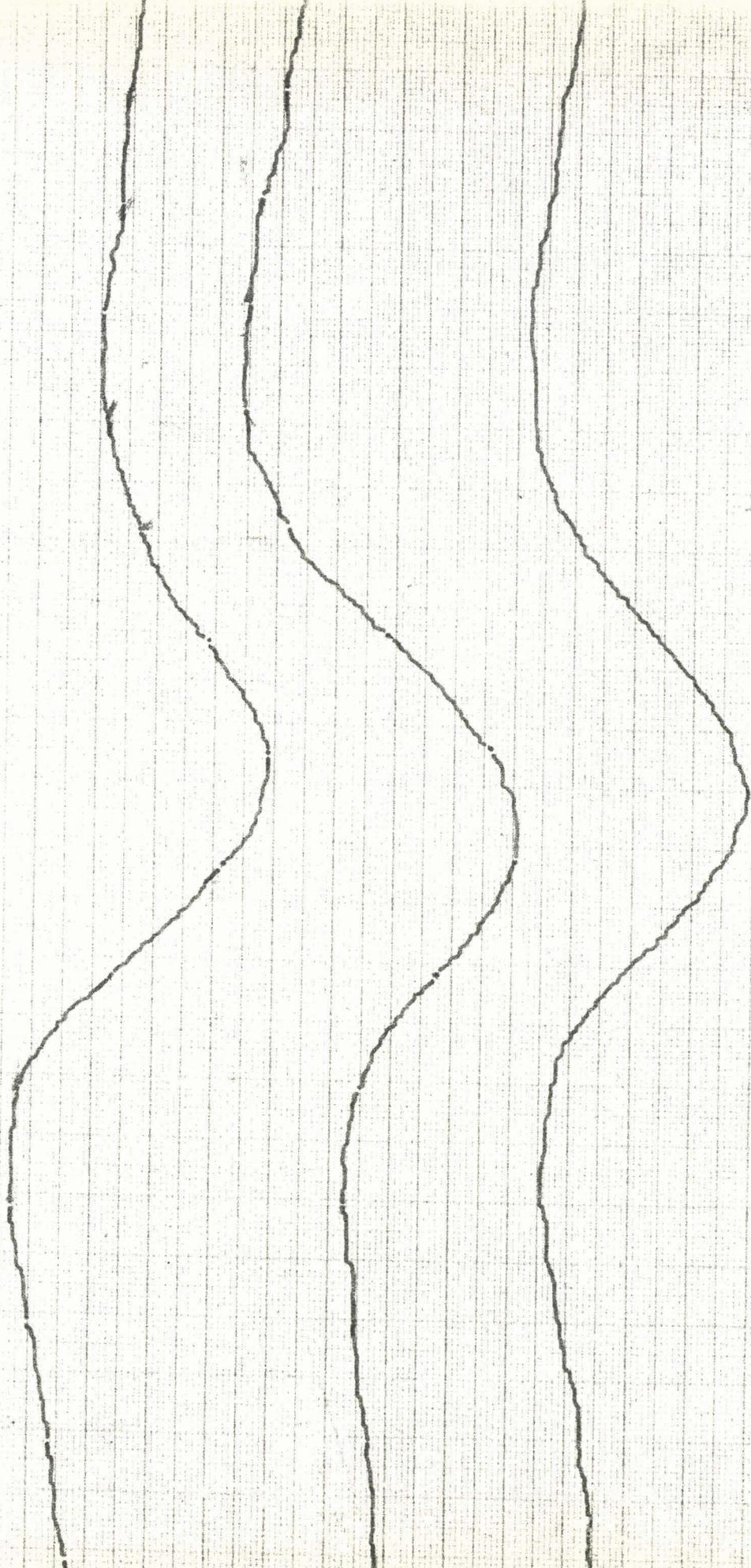
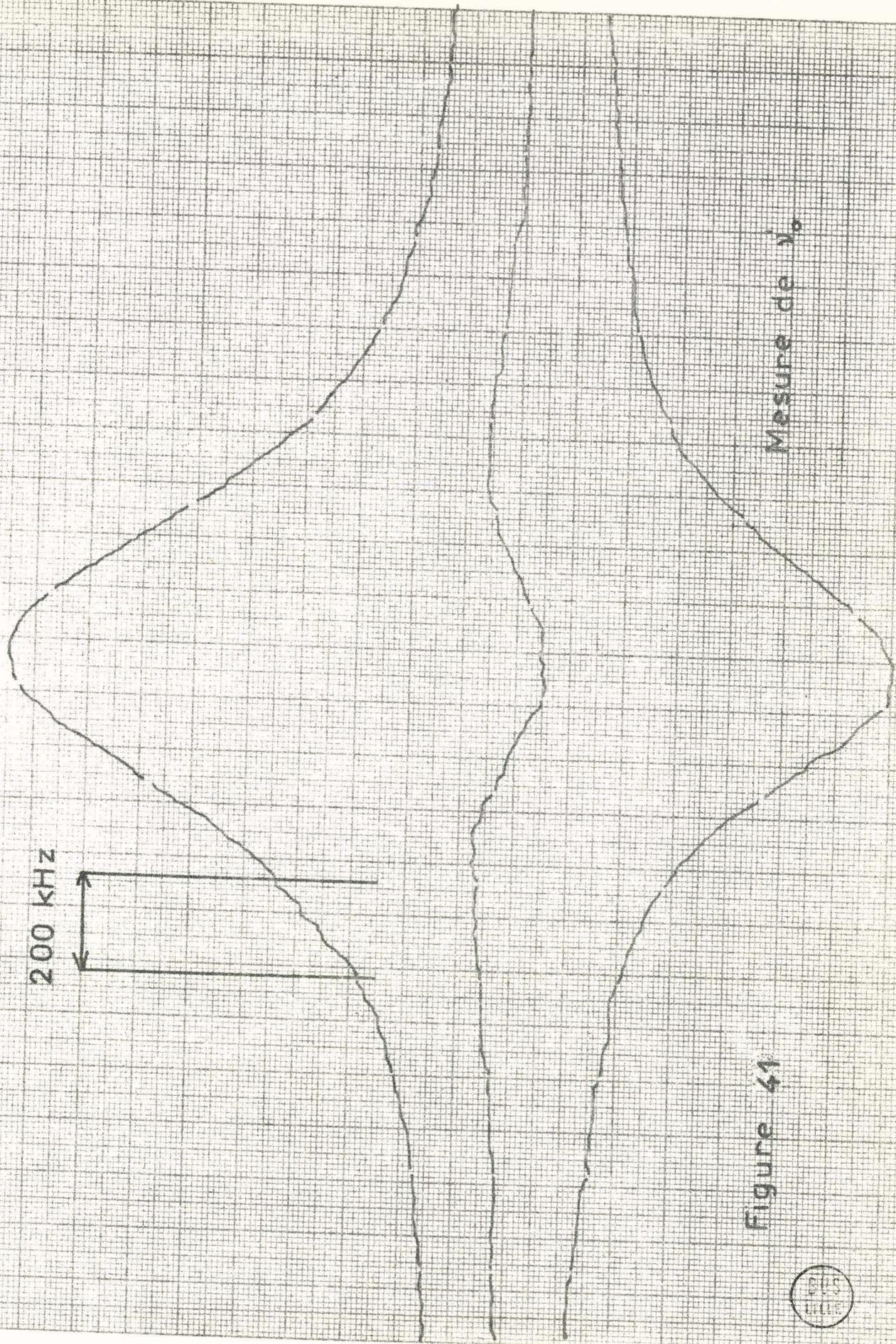


Figure 40

Mesure de  $\gamma$ .



200 KHZ



Mesure de  $\nu_0$

Figure 41



$\Delta v'$  ( $\Delta v = v - v_0$  ;  $\Delta v' = v' - v'_0$ ).

2°) Evaluation expérimentale du paramètre de pompage

L'expérience pratique montre qu'il n'est pas possible d'évaluer le paramètre  $m^2$  à partir des éléments entrent dans sa détermination. La puissance de pompage est en particulier assez mal définie et de plus n'est pas uniforme. En revanche, expérimentalement, on obtient une valeur moyenne de  $m^2$  qui permet une bonne interprétation des enregistrements effectués. On utilise à cet effet une remarque faite dans l'étude théorique (D. IV.1).

Lorsque les fréquences de sonde et de pompe sont égales respectivement à  $v_0$  et  $v'_0$ , l'absorption en présence de pompage est strictement égale à celle observée sans pompage pour une valeur de  $m^2$  égale à 1,96. Expérimentalement pour une pression donnée, il suffit donc de régler la puissance de pompe à une valeur annulant le signal détecté (cf. E.I). A l'aide de l'atténuateur étalonné, on peut ensuite donner au paramètre  $m^2$  une quelconque valeur choisie.

Il importe cependant de préciser l'importance relative des puissances de pompe et de sonde. A la double résonance ( $v = v_0$  ;  $v' = v'_0$ ) le signal détecté s'annule dans le cas général (38) pour des valeurs de  $|x|^2$  et  $|x'|^2$  liées par la relation

$$\left( |x'|^2 - 10,85 |x|^2 \right) \tau^2 = 1,96 \quad \boxed{13}$$

A l'aide d'expériences effectuées à une pression de 42 millitorrs, nous avons tracé (fig. 42) la courbe représentant la relation entre les puissances de pompe et de sonde correspondantes. Nous avons adopté comme référence (0 dB) les puissances maximums injectables dans la cellule. On voit que la quantité  $|x^2|$  reste inférieure au vingtième de la quantité  $|x'|^2$  tant que la différence entre les atténuations de sonde et de pompe est supérieure à 21 dB. Cette condition a été largement réalisée dans les études décrites en E. III) et (E. IV).

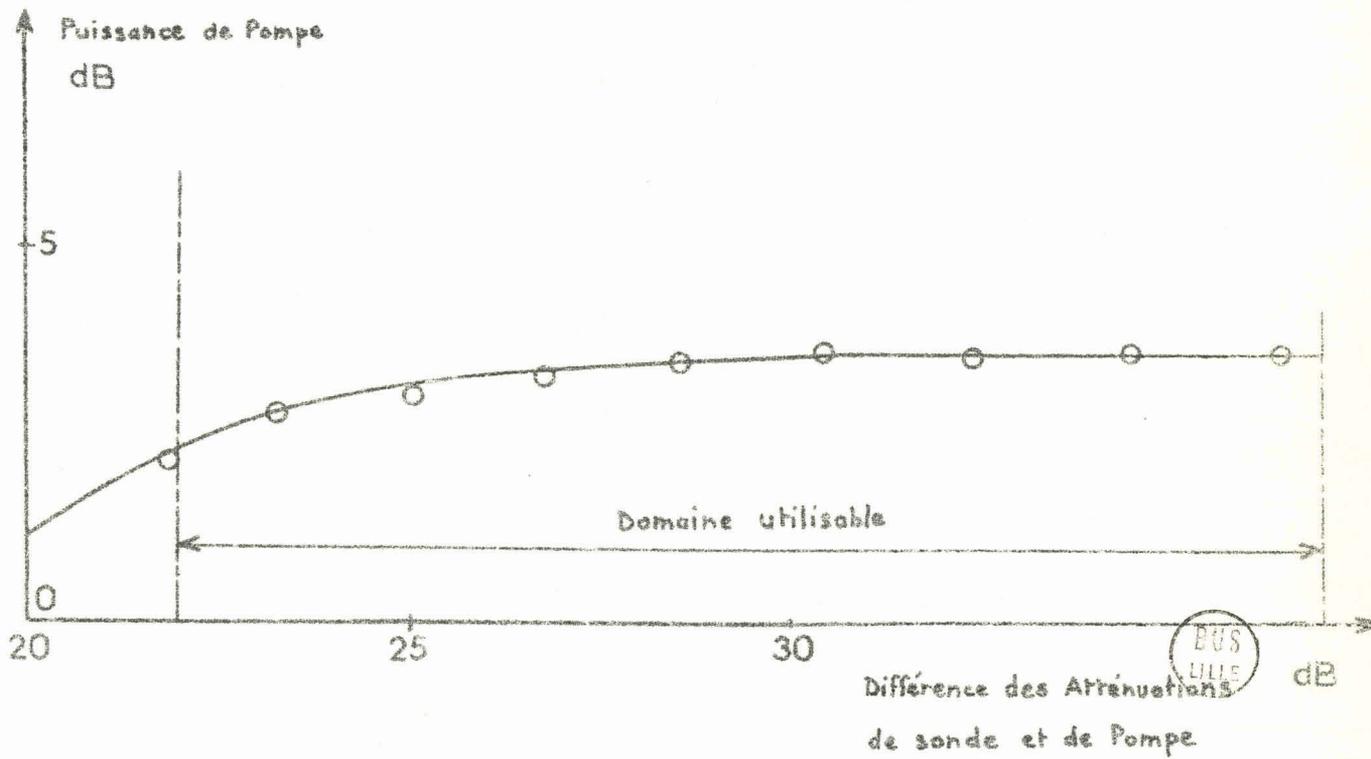
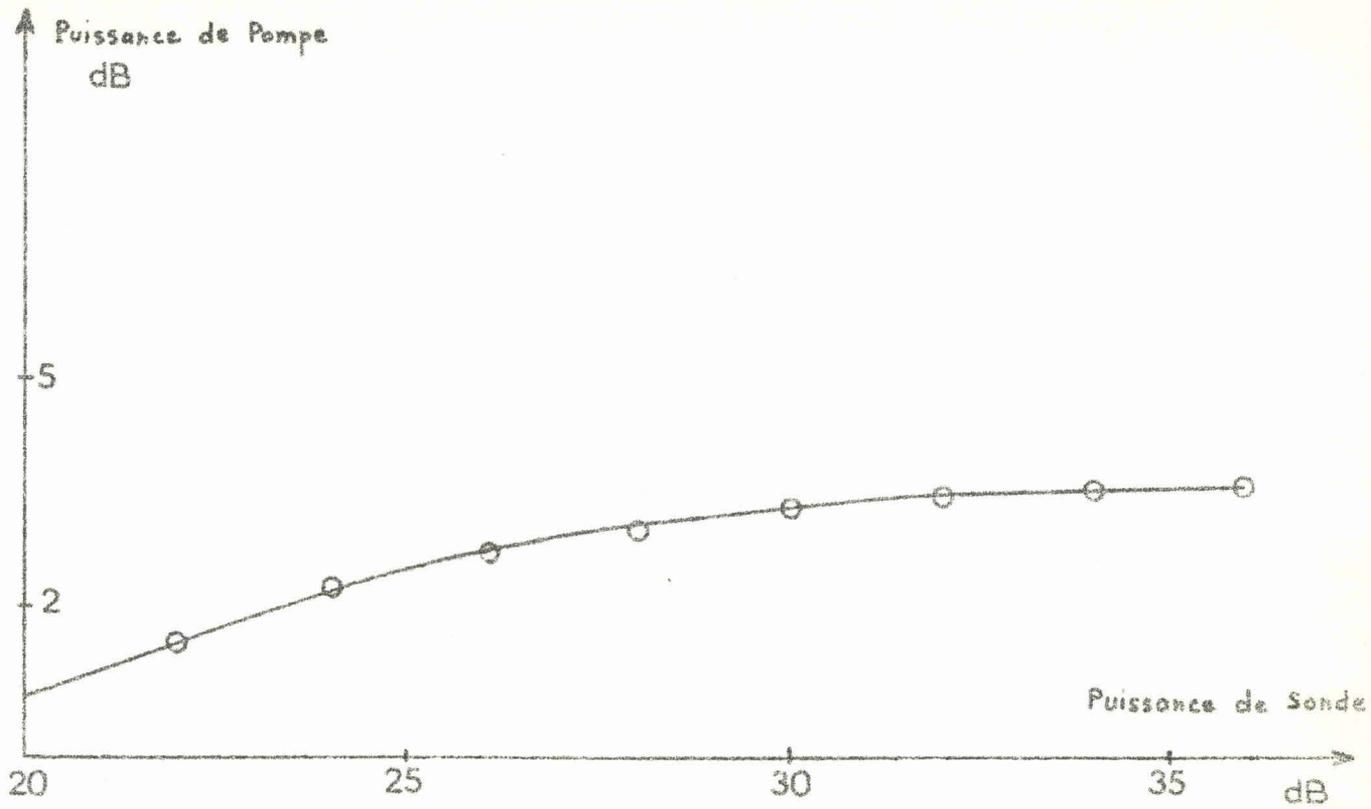


FIG. 42

Remarquons que la recherche de l'annulation du signal détecté a été complétée par celle de la puissance de pompe correspondant au maximum de signal détecté à la double résonance et à puissance de sonde faible. On montre facilement que ce maximum est obtenu pour :

$$m^2 = 0,32$$

La détermination expérimentale du rapport entre les puissances de pompe, associées respectivement au maximum ( $m^2 = 0,32$ ) et au zéro ( $m^2 = 1,96$ ) du signal détecté est en excellent accord avec le résultat théorique. Ceci confirme la validité de l'introduction d'un paramètre  $m^2$  moyen pour interpréter les résultats expérimentaux.

### 3°) Temps de relaxation

La détermination de  $\tau$  est indispensable pour le rapprochement des écarts de fréquences mesurés et des fréquences réduites

$z = 2 \pi (v - v_0) \tau$  ;  $z' = 2 \pi (v' - v'_0) \tau$   
introduites dans les calculs.

Le temps  $\tau$  ne dépend que de la pression ; nous l'avons mesuré en tirant parti des résultats théoriques (cf. D. IV.1°) et expérimentaux (cf : E. III) (fig. 43). Dans le domaine des pressions supérieures à 20 millitorrs, le produit  $p\tau$  est sensiblement constant ce qui traduit la prédominance des chocs intermoléculaires. Pour les pressions plus basses, le temps de relaxation  $\tau$  est inférieur à celui qui correspond aux seuls chocs intermoléculaires en raison de la contribution des chocs molécule-paroi. On peut craindre également que dans cette zone la condition de non saturation de la transition de sonde ( $|x|^2 \tau^2 \ll 1$ ) ne soit pas bien satisfaite.

## III - ETUDE A FREQUENCE DE SONDE FIXE

Comme il a été indiqué auparavant, les études à fréquence de sonde fixe sont particulièrement intéressantes du fait que le phénomène observé

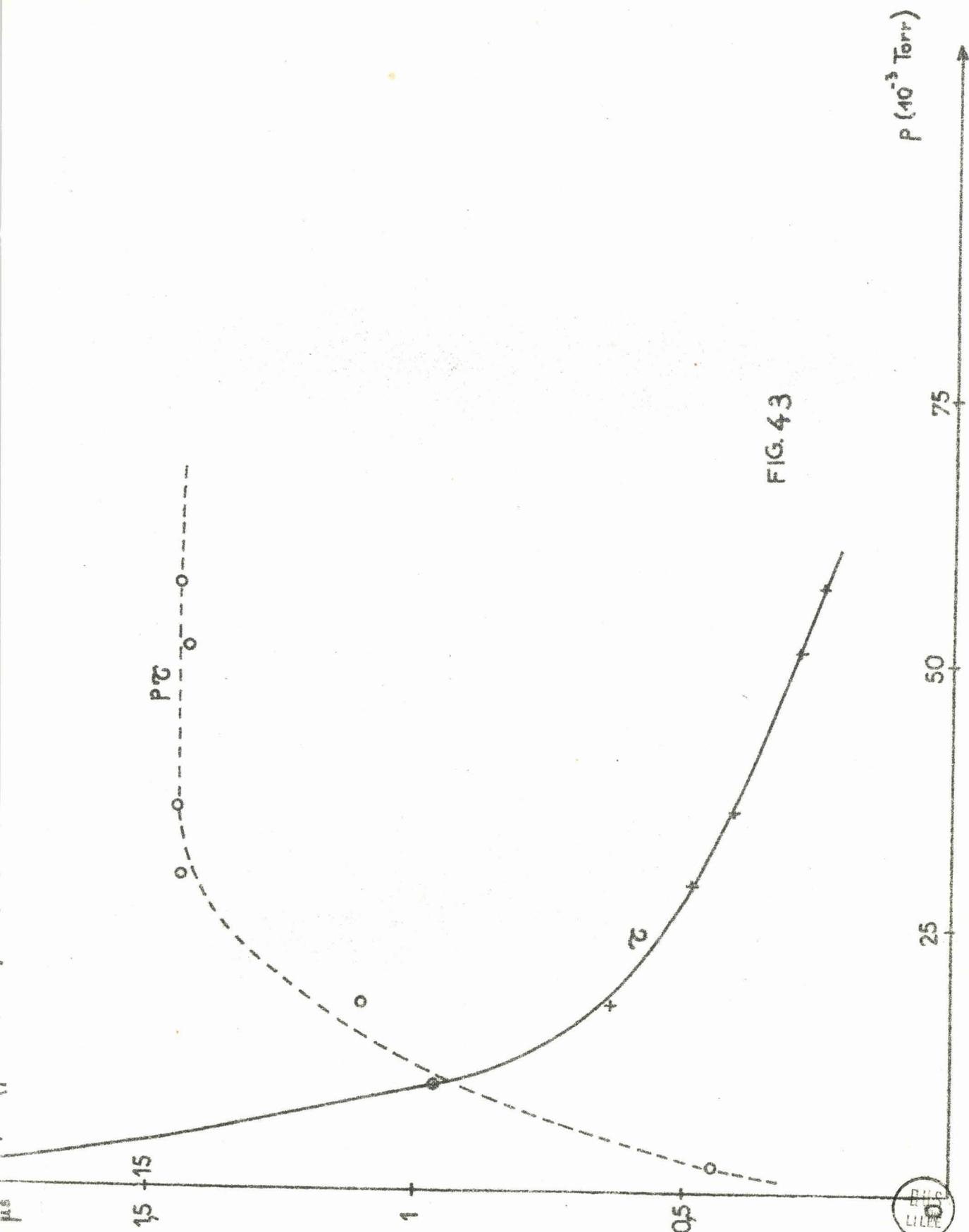


FIG. 43

$P$  ( $10^{-3}$  Torr)

LIBRARY

traduit en forme vraie les modifications apportées à l'absorption en voie de sonde par le pompage. Sur les enregistrements, par exemple, la raie de sonde n'apparaît que sous la forme d'un terme soustractif constant ne modifiant donc en rien les formes du phénomène.

### 1°) Allure des phénomènes

Les enregistrements de la figure 44 effectués dans des conditions moyennes de pompage permettent d'avoir un premier aperçu du déplacement du maximum de l'absorption en voie de sonde. Le balayage en fréquence du carci-notron (C. III.3) est tel qu'un déplacement de la gauche vers la droite sur l'enregistrement correspond au sens décroissant pour la fréquence  $\nu'$  balayée. La courbe centrale (2) correspond au phénomène obtenu pour une fréquence de sonde sensiblement égale à la fréquence centrale  $\nu_0$  de la transition  $2 \rightarrow 3$ . Le maximum de cette courbe correspond donc pratiquement à la fréquence centrale  $\nu'_0$  de la raie de pompe.

Les courbes (1) et (3) ont été obtenues en fixant la fréquence du klystron de sonde à 800 kHz environ de part et d'autre de  $\nu_0$ .

Pour la courbe (1) on a  $\nu \approx \nu_0 + 800$  kHz, les intervalles entre marqueurs obtenus par levée de plume étant égaux à 200 kHz on voit que le maximum de l'absorption correspond sensiblement à une fréquence  $\nu' = \nu'_0 - 900$  kHz.

La courbe (3) a été obtenue en fixant  $\nu \approx \nu_0 - 800$  kHz et dans ces conditions, le maximum du phénomène correspond à une fréquence  $\nu' = \nu'_0 + 900$  kHz. Pour des écarts  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$  et  $\Delta\nu' = \nu' - \nu'_0$  relativement importants, cette expérience nous montre déjà que la loi asymptotique (1) n'est pas encore tout à fait vérifiée.

Nos études à fréquence de sonde fixe nous ont amené à réaliser de nombreuses expériences du même type que précédemment. En faisant successivement varier la fréquence  $\nu$  du klystron de sonde on obtient des diagrammes tels que ceux de la figure 45 ; ces enregistrements confirment bien les

Figure 44

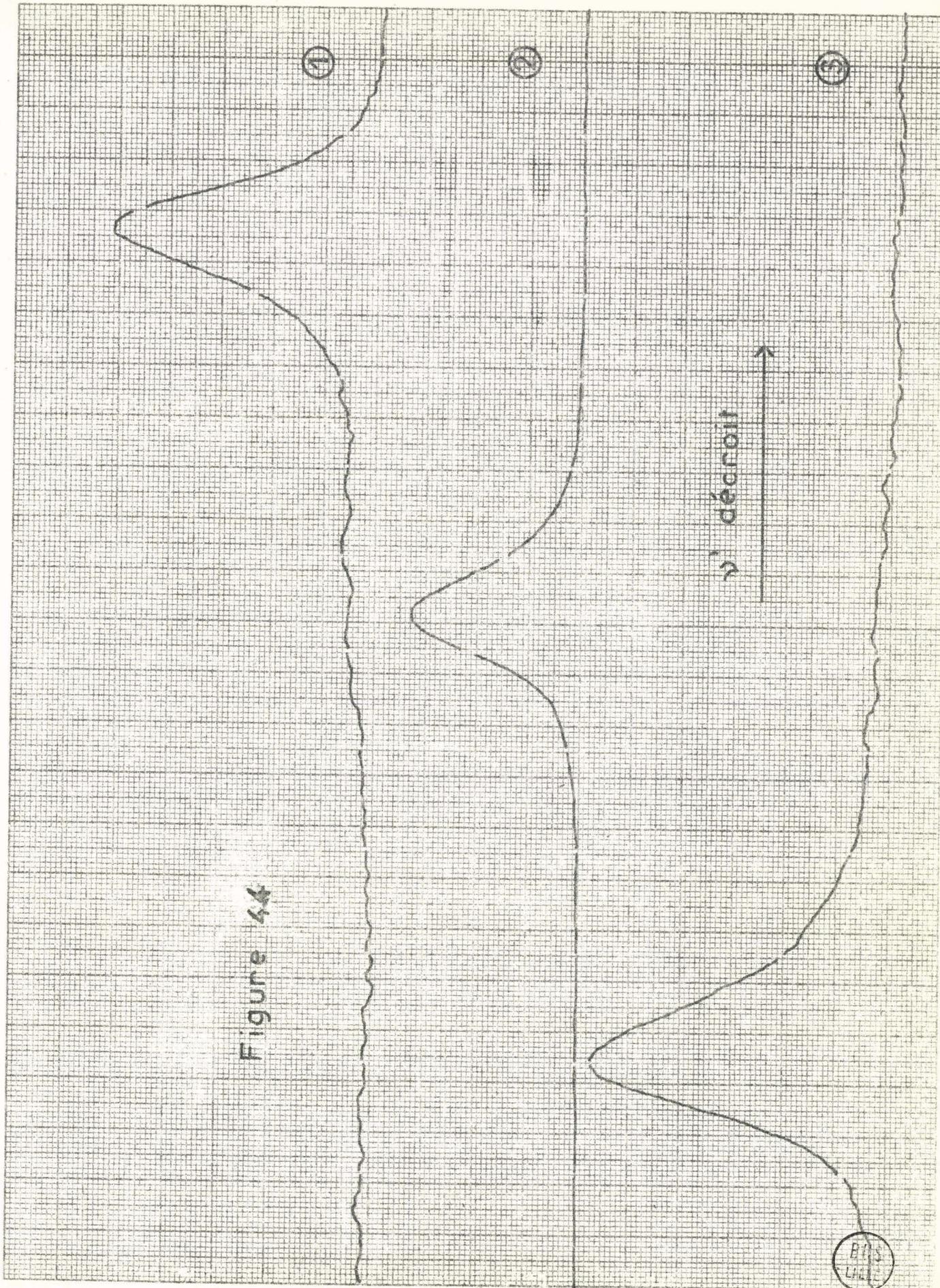
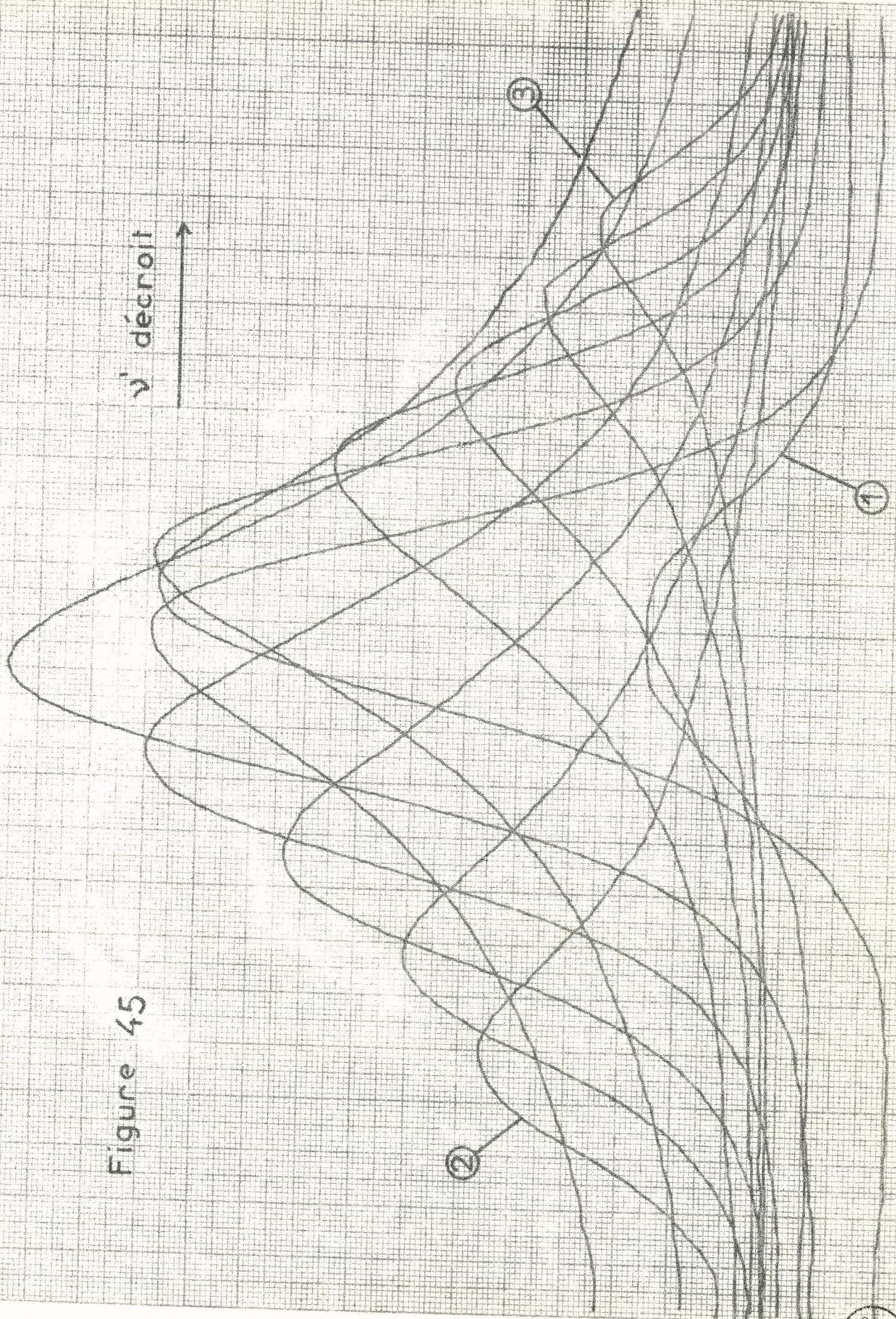


Figure 45

$v'$  décroît  $\rightarrow$



BUS

prévisions théoriques du chapitre précédent (D. IV.1 - Fig. 28). La courbe centrale (1) de la figure 45 est obtenue pour la valeur  $\nu_0$  de la fréquence de sonde et les différentes courbes du réseau représentent les variations de l'absorption lorsque l'on écarte  $\nu$  de part et d'autre de  $\nu_0$ . Les courbes extrêmes (2) et (3) correspondent respectivement à des fréquences de sonde situées à  $- 2,8$  MHz et  $+ 2,8$  MHz respectivement de  $\nu_0$ .

Les écarts importants avec la loi [1] sont particulièrement bien visibles sur la figure 46 concernant une expérience dans laquelle ont été étudiées les variations d'absorption au voisinage de  $\nu_0$ .

Le tableau ci-dessous résume les données de l'expérience et les résultats immédiats que l'on peut en tirer quant au comportement des écarts en fréquence des maximums d'absorption.

Courbe	$\Delta\nu$	$\Delta\nu'$
1	0	Nul
2	117 kHz	Positif de l'ordre de 400 kHz
3	234 kHz	Positif de l'ordre de 300 kHz
4	468 kHz	Positif de l'ordre de 100 kHz
5	702 kHz	Négatif de l'ordre de 100 kHz
6	936 kHz	Négatif de l'ordre de 250 kHz

Cet examen rapide de la figure 46 nous montre bien qu'au voisinage de la raie de sonde la relation  $\Delta\nu + \Delta\nu' = 0$  n'est pas du tout vérifiée.

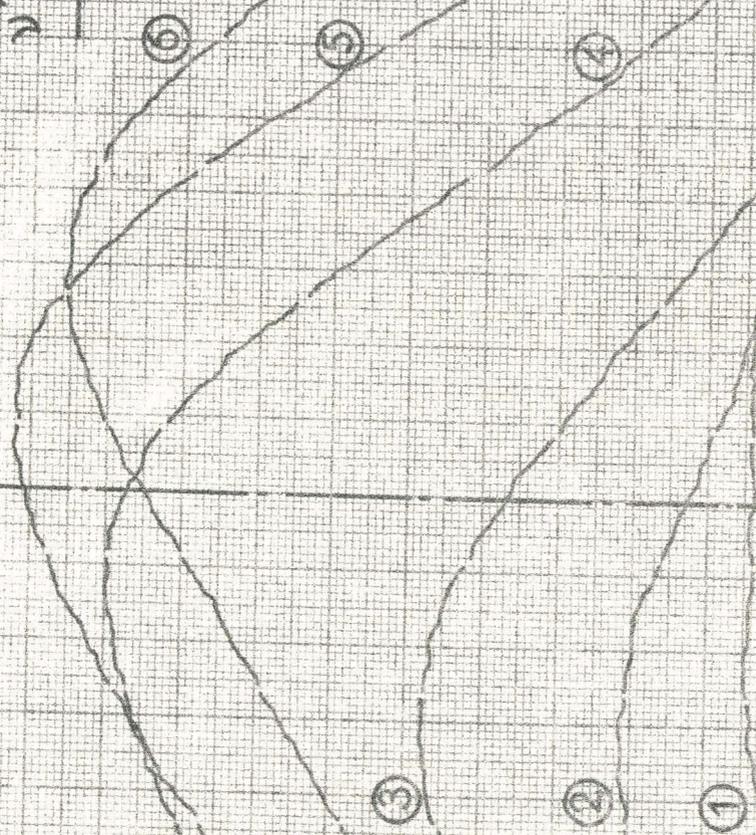
## 2°) Exploitation des expériences

Le dépouillement de nombreux enregistrements analogues à ceux que nous venons de présenter nous a permis de mesurer de façon précise les fréquences de sonde et de pompe correspondant aux maximums des absorptions.

Figure 46

$\gamma'$  décroît

$\gamma = \gamma_0$



BHS  
LILL

Les fréquences de sonde fixes sont connues à 5 kHz près avec notre dispositif de stabilisation en phase (C.VI) et en utilisant au mieux notre dispositif de marquage en fréquence, la fréquence  $\nu'$  variable peut être déterminée à 30 kHz près. Les courbes des figures 47, 48 et 49 représentent les relations entre les écarts  $\Delta\nu'$  et  $\Delta\nu$  relatifs aux maximums d'absorption pour diverses valeurs du paramètre de pompage  $m^2$ .

La courbe de la figure 47 a été obtenue pour une pression du gaz égale à 0,12 torr et une puissance modérée de pompage assurant ainsi une valeur de  $m^2$  faible de l'ordre de 0,1.

La courbe de la figure 48 correspond à une forte puissance de pompage injectée dans le gaz à faible pression, de l'ordre de 15 millitorrs, ce qui donne  $m^2$  de l'ordre de 10. La courbe de la figure 49 a été obtenue dans le cas où  $m^2 = 1,96$ , la valeur de ce paramètre ayant été fixée au moyen des techniques citées précédemment. Elle représente le cas d'un pompage modéré situé entre les 2 cas précédents. Toutes ces courbes sont en parfait accord avec les prévisions théoriques de la figure 26. Dans le cas où  $m^2 = 1,96$  nous avons relevé en point par point l'amplitude des maximums d'absorption ; la mesure a été effectuée à l'aide d'un millivoltmètre de précision placé à la sortie de la chaîne de détection. L'utilisation de la courbe 49 nous a permis de réaliser des pointés très précis en stabilisant les oscillateurs sur les fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  correspondant aux maximums de l'absorption. La courbe reportée sur la figure 50 représente les variations de l'amplitude du maximum du phénomène en fonction de l'écart de fréquence  $\Delta\nu$  entre la fréquence du klystron de sonde et celle du centre de la transition  $2 \rightarrow 3$ . Les résultats traduits par cette courbe sont encore en bon accord avec les diagrammes théoriques de la figure 27.

En reprenant la courbe 49 relative au cas  $m^2 = 1,96$ , on peut tirer la valeur du temps  $\tau$  représentant la durée moyenne entre deux collisions à la pression considérée et qui était égale à 57 millitorrs dans les conditions de l'expérience. La courbe recoupe l'axe des abscisses pour une valeur  $\Delta\nu_1$

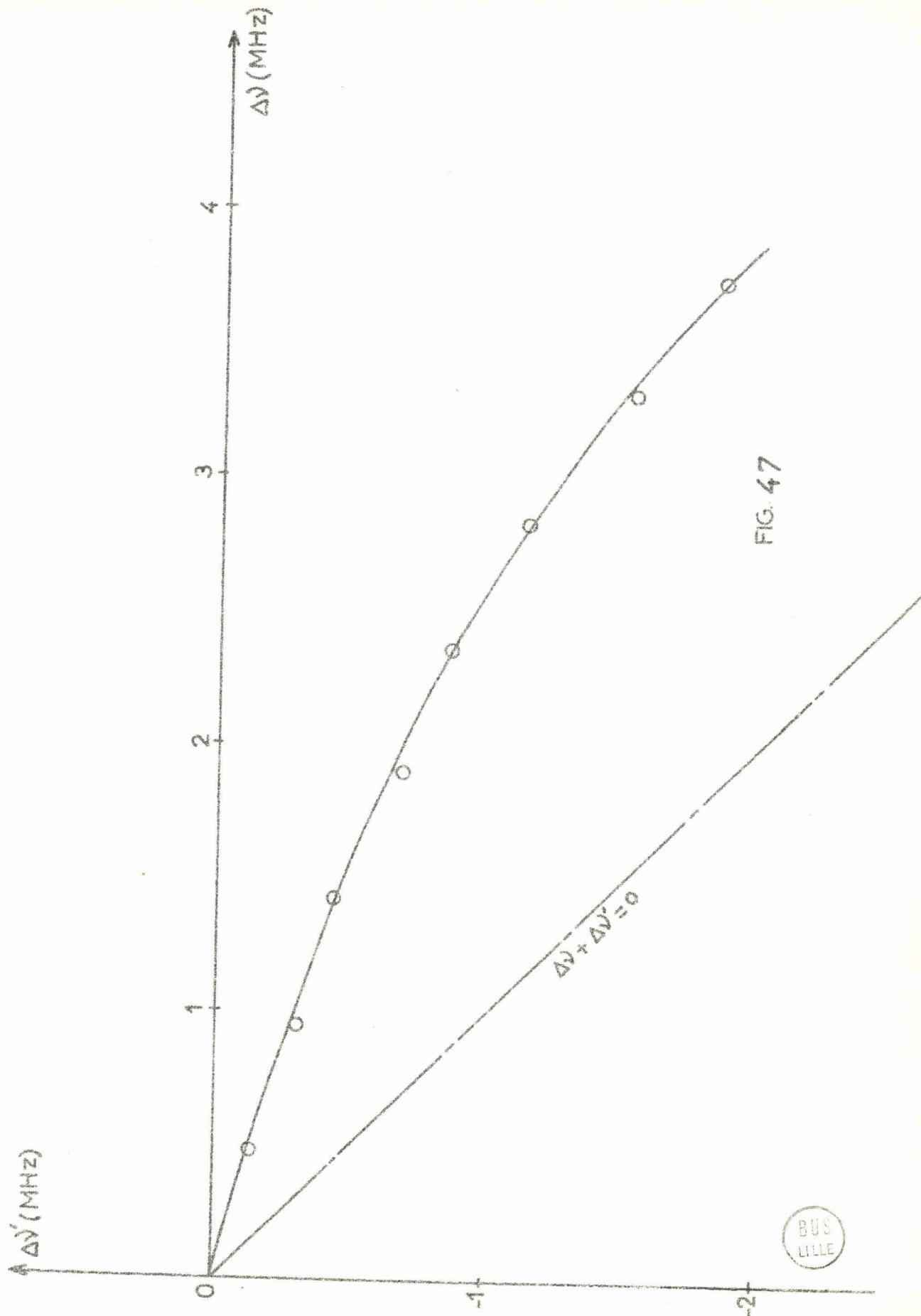


FIG. 47

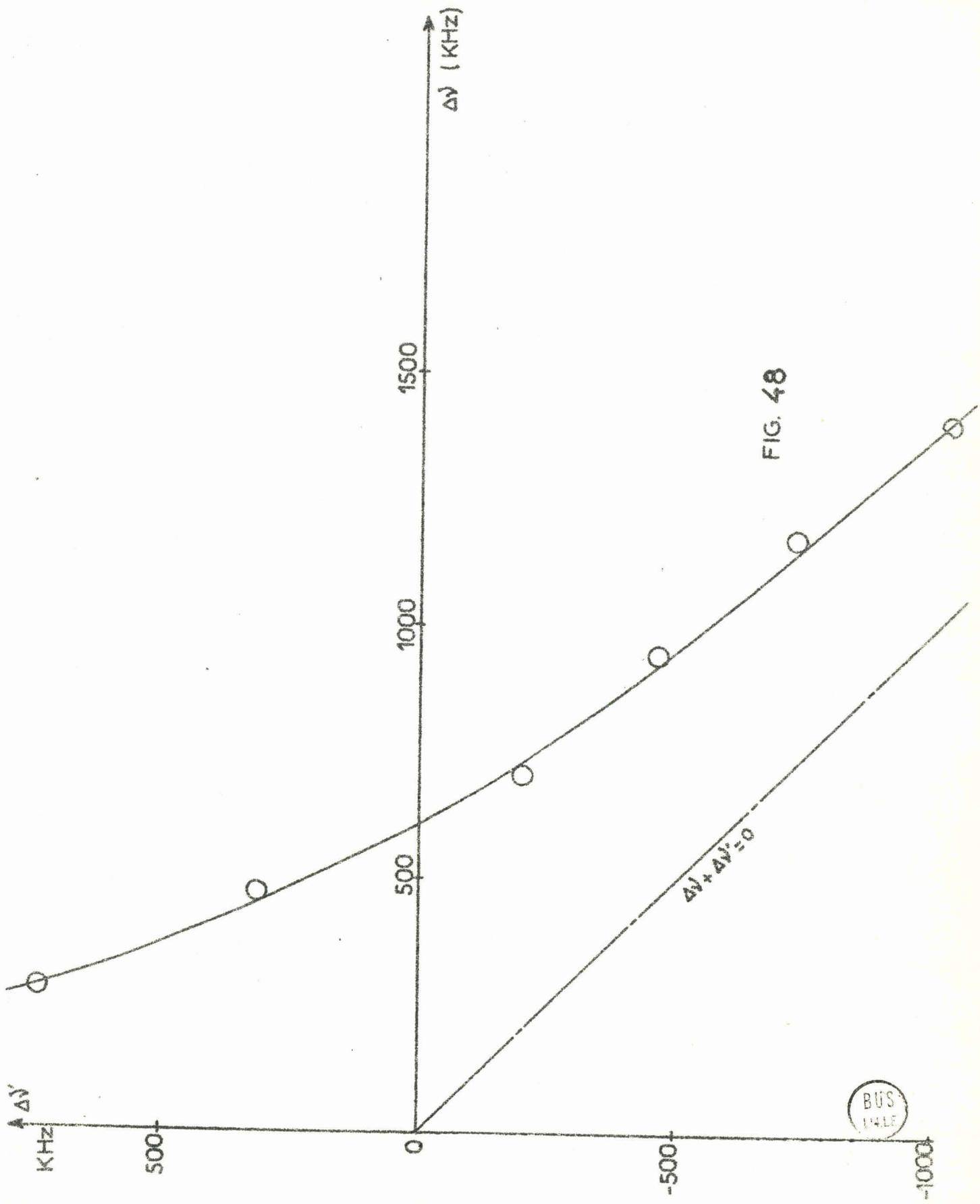


FIG. 48

BUS  
TABLE

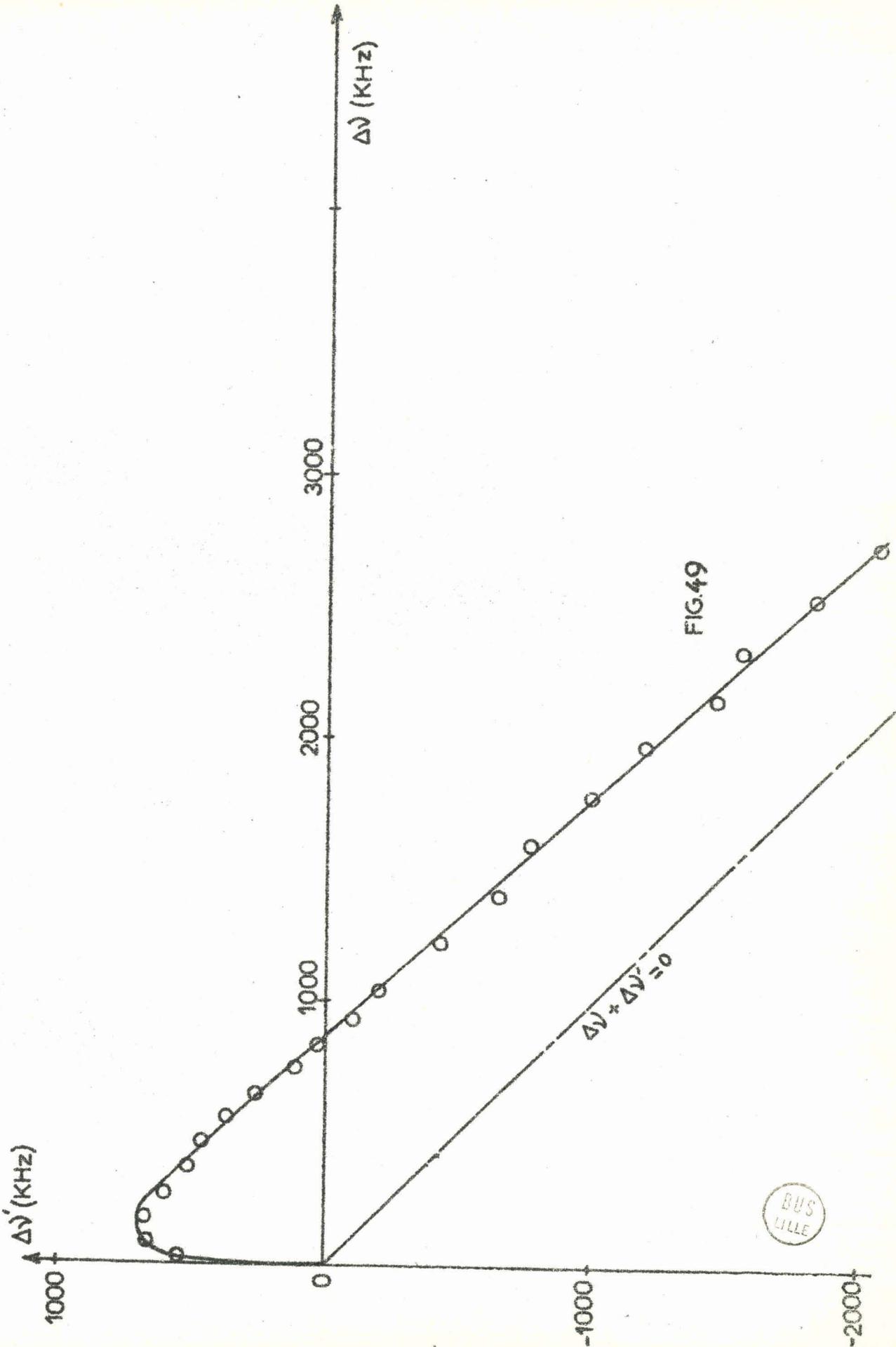


FIG.49



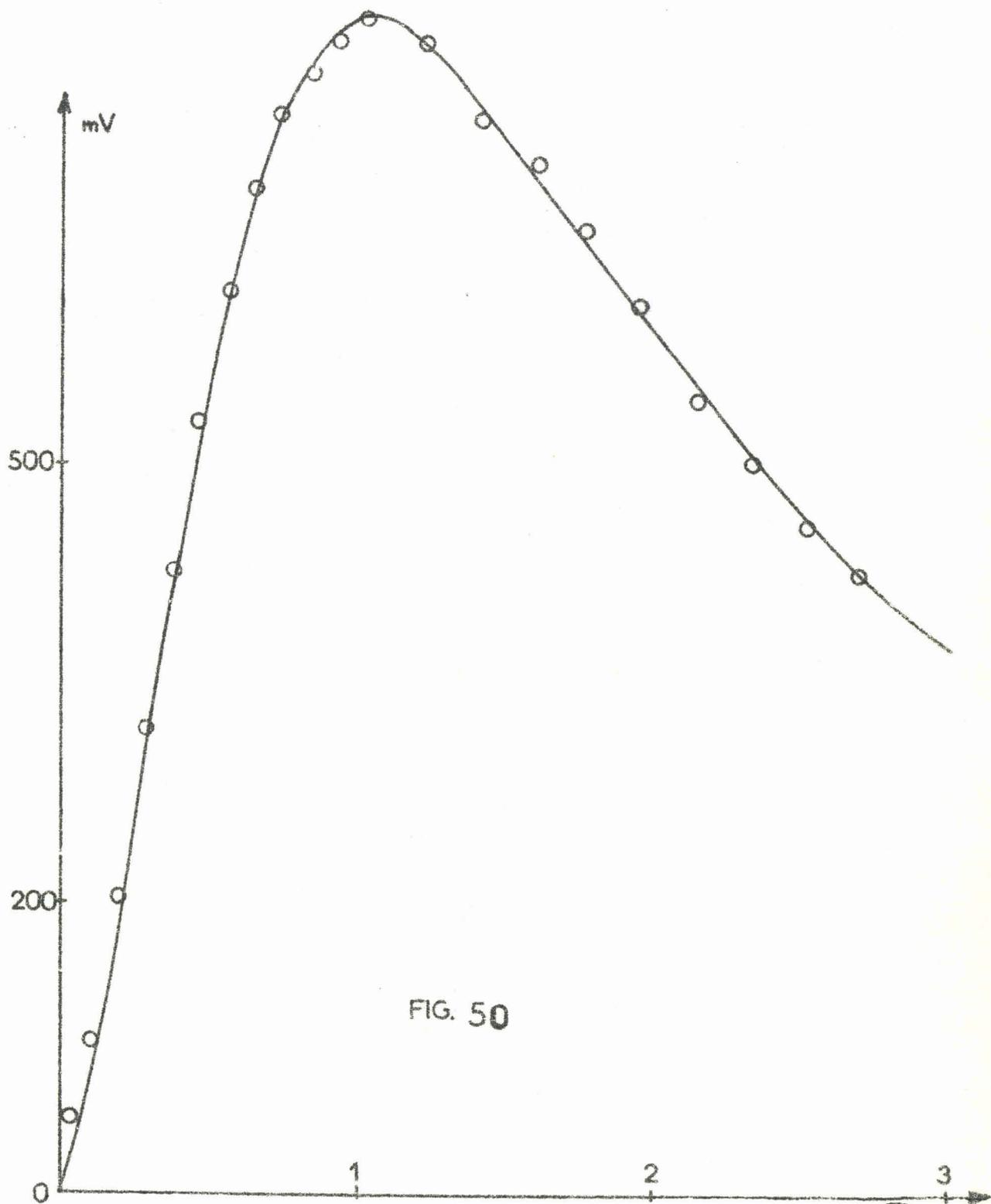


FIG. 50



donnée par les mesures. Nous avons établi un programme de calcul analogue au premier programme exposé en (D. IV.1) et dans lequel  $m^2$  était fixé à la valeur 1,96. L'étude numérique montre qu'un maximum d'absorption est obtenu pour  $z' = 0$  pour la valeur  $z_1 = 1,4$  ; sachant que :

$$z_1 = \alpha_1 \tau = 2 \pi \tau \Delta \nu_1 \quad \text{on obtient :}$$

$$\tau = \frac{1,4}{2 \pi \Delta \nu_1} \quad \boxed{14}$$

En faisant varier la puissance de pompage, on peut étudier le cas où  $m^2 = 1,96$  à différentes pressions du gaz contenu dans la cellule. Nous pouvons tirer les valeurs de  $\tau$  correspondant aux différentes pressions en comparant les courbes théoriques aux courbes expérimentales et en utilisant la relation  $\boxed{14}$ . Ces études montrent également que pour des pressions  $p$  assez élevées, la loi  $p \times \tau = \text{constante}$  est bien vérifiée. Le tableau ci-dessous donne les écarts  $\Delta \nu_1$  correspondant à un maximum d'absorption pour  $\Delta \nu' = 0$ , les valeurs de  $\tau$  en microsecondes

( P millitorr	: $\Delta \nu_1$ kHz	: $\tau$ ( $\mu$ s)	: P x $\tau$	)
( 57	: 878	: 0,25	: 14,4	)
( 51	: 794	: 0,28	: 14,3	)
( 36	: 550	: 0,40	: 14,5	)
( 29	: 448	: 0,49	: 14,4	)
( 17,5	: 351	: 0,63	: 11	)
( 10	: 231	: 0,96	: 9,6	)
( 2,5	: 125	: 1,78	: 4,4	)
( :	:	:	:	)

et les valeurs du produit  $p \times \tau$  correspondantes.

Les résultats de cette étude confirment assez bien ceux qui peuvent être déduits de l'interprétation théorique de nos premières études (38).

#### IV - ETUDES A FREQUENCE DE POMPE FIXE

##### 1) Allure des phénomènes

Dans ce type d'expériences, la fréquence du carcinotron est fixe et le dispositif de stabilisation de phase nous permet de connaître sa valeur à 5 kHz près (C. VI). La fréquence du klystron de sonde peut être balayée de deux façons (C. III.3) suivant la nature des expériences envisagées et la précision qu'elles requièrent. Le balayage du pilote, de fréquence 5 MHz (48), permet l'étude des modifications de l'absorption sur une plage très étendue (plusieurs mégahertz) ; dans le cas de la mesure précise d'un phénomène particulier il est par contre plus intéressant de laisser le pilote fixe et d'alimenter le comparateur de phase du synchroinateur FDS 30 à l'aide de l'oscillateur variable 10 MHz. Dans ce dernier cas, les erreurs de mesure proviennent des incertitudes de pointé sur les enregistrements marqués en fréquence par levée de plume (C. VI) ; on peut admettre que les mesures correspondantes sont effectuées à 30 kHz près.

La courbe enregistrée sur la figure 51 a été obtenue à une pression de l'ordre de 15 millitorrs et pour la puissance de pompage maximale admissible avec notre dispositif. La fréquence du carcinotron a été fixée à environ + 2 MHz de la fréquence centrale de la transition  $1 \rightarrow 2$ . La partie (A) de la courbe représente le phénomène d'extra-résonance dû aux processus à deux quanta. La partie (B) représente la différence entre la modification de l'absorption en voie de sonde et la raie d'absorption correspondant à la transition  $2 \rightarrow 3$ , qui apparaît ici du fait du balayage de la fréquence du klystron.

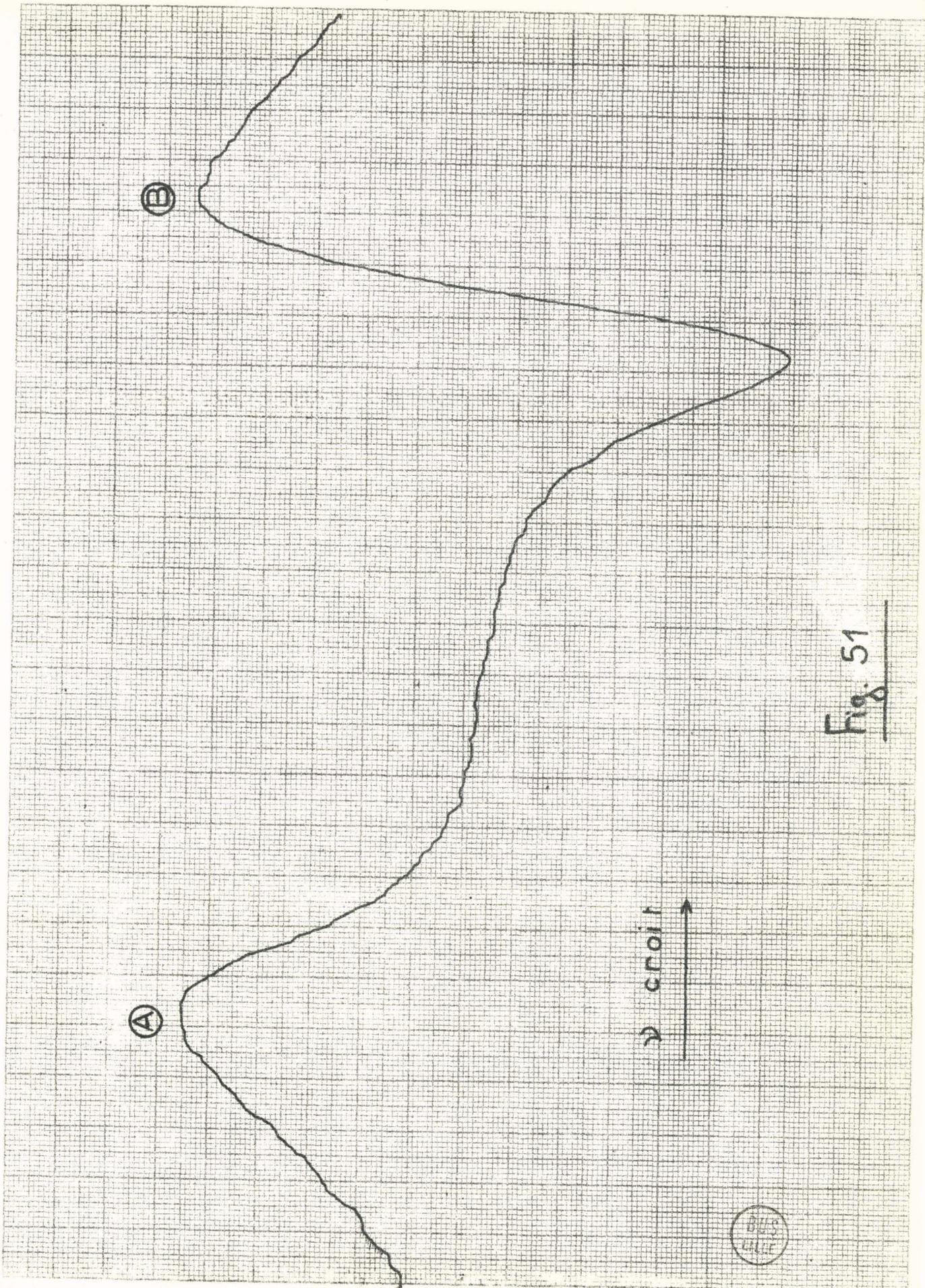
(A)

(B)

$\gamma$  croit  $\rightarrow$

DIVS  
CALC

Fig. 51



Le balayage en fréquence de la sonde est tel que, dans ce type d'expériences, la fréquence  $\nu$  croît lorsque l'on se déplace de la gauche vers la droite de l'enregistrement. On peut déjà constater que le maximum de l'extra-résonance produite par un pompage à une fréquence  $\nu' > \nu'_0$  correspond à une fréquence  $\nu < \nu_0$ .

La forme des phénomènes est naturellement affectée de distorsions dues à la non linéarité du balayage de la fréquence du pilote, la comparaison des figures 51 et 52 en rend parfaitement compte. La courbe de la figure 52 a été obtenue en traçant point par point les variations d'absorption ; nous avons ici fixé la fréquence du carcinotron à  $(\nu'_0 - 2 \text{ MHz})$  et opéré sensiblement dans les mêmes conditions de pompage que précédemment.

La figure 53 reproduit l'allure du phénomène obtenu en pompant sur deux fréquences  $\nu'$  situées de part et d'autre de  $\nu'_0$  de façon symétrique. La courbe (2) est obtenue en fixant à  $\nu'$  la valeur  $(\nu'_0 - 1,5 \text{ MHz})$  et la courbe (1) correspond à  $\nu' = \nu'_0 + 1,5 \text{ MHz}$ .

Il est intéressant de remarquer que les enregistrements de la figure 53 ainsi que ceux des figures 44 et 45 (qui furent obtenus à fréquence de sonde fixe) reflètent bien l'invariance des phénomènes étudiés dans la transformation donnée par les formules 12.

## 2°) Exploitation des expériences

Il était intéressant d'étudier de façon précise la relation reliant les écarts de fréquence  $\Delta\nu$  et  $\Delta\nu'$  correspondant au maximum du phénomène d'extra-absorption. La fréquence  $\nu$  à laquelle ce dernier se produit varie de façon caractérisée suivant la fréquence à laquelle est fixée la pompe. Les enregistrements de la figure 54 illustrent l'allure générale de ces variations ; les différentes courbes correspondent aux données suivantes :

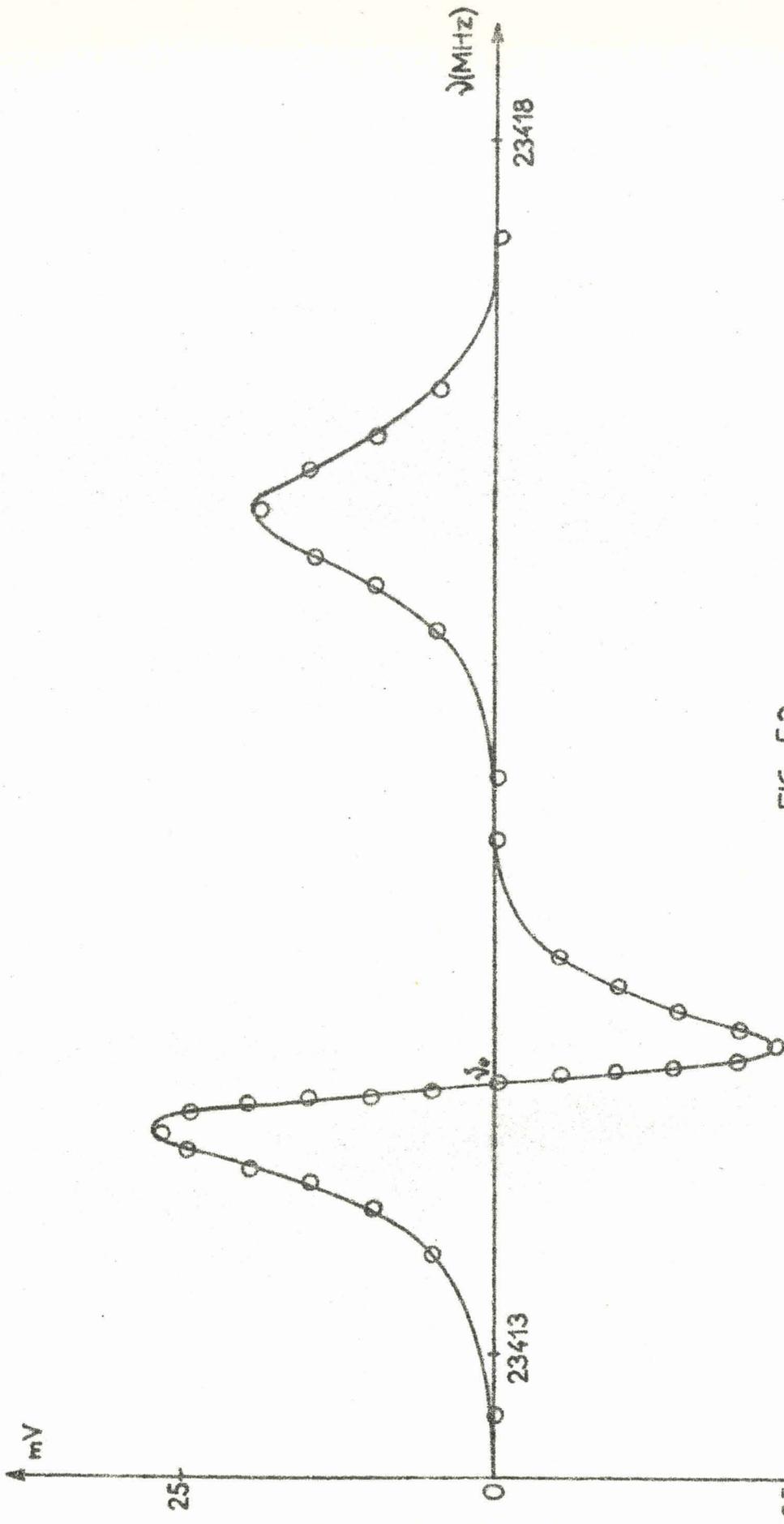
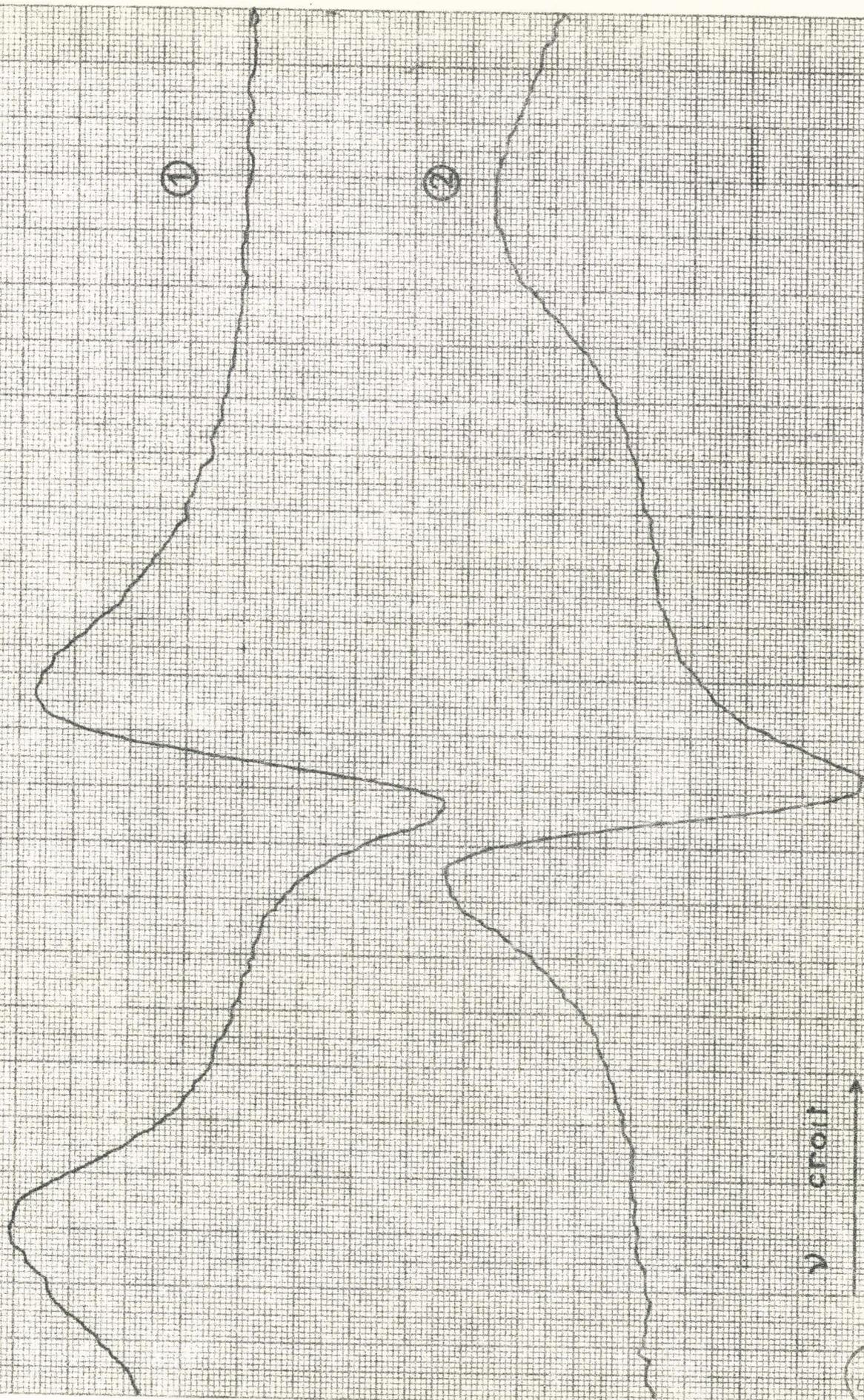


FIG. 52





①

②

Fig 53

HP  
1023

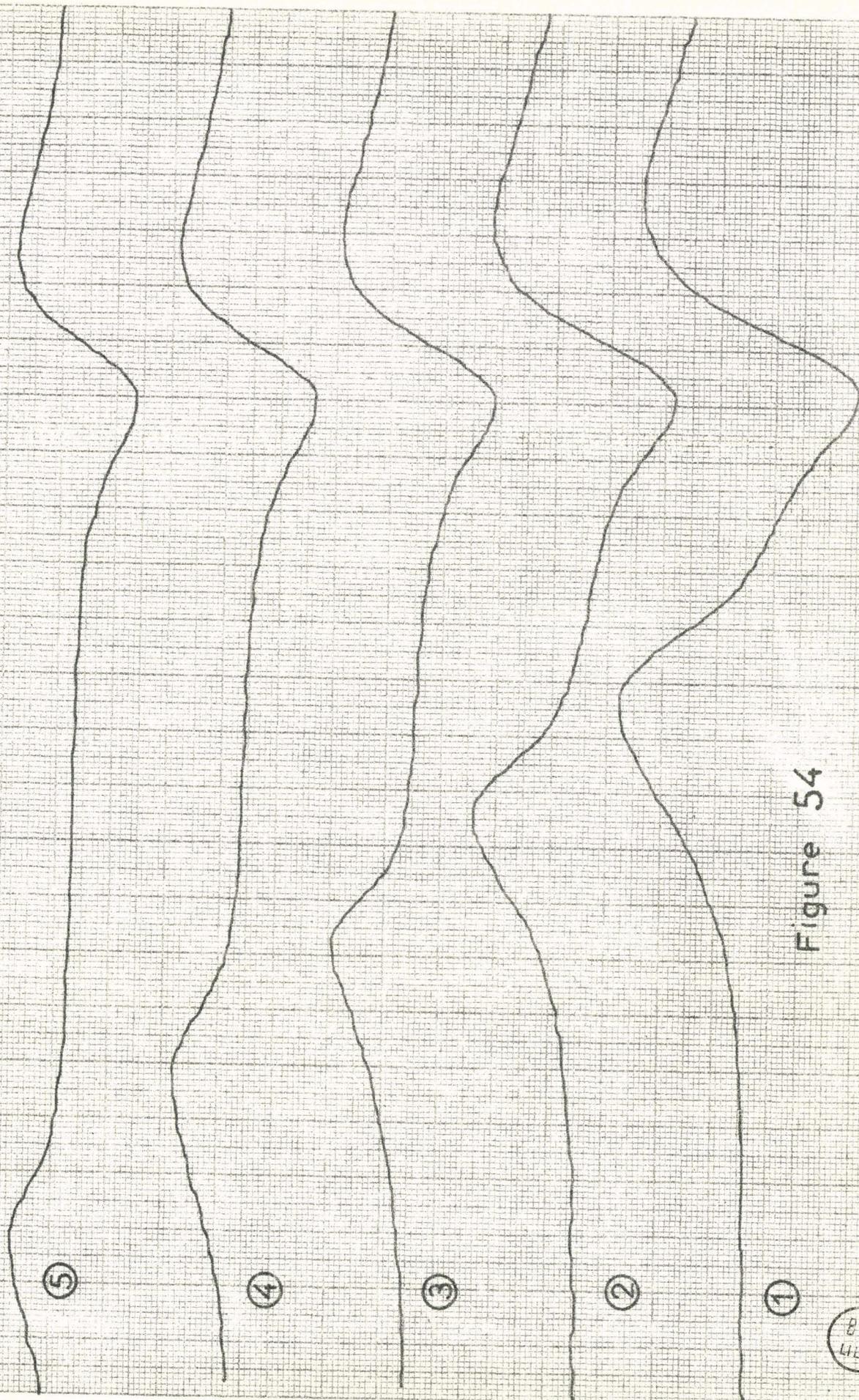


Figure 54

Courbes	Fréquences de pompe
1	$\nu'_0 + 540 \text{ kHz}$
2	$\nu'_0 + 1\ 080 \text{ kHz}$
3	$\nu'_0 + 1\ 620 \text{ kHz}$
4	$\nu'_0 + 2\ 160 \text{ kHz}$
5	$\nu'_0 + 2\ 720 \text{ kHz}$

Pour exploiter de façon précise l'étude de ces variations, nous avons évidemment réalisé de nombreuses expériences dans lesquelles nous avons réduit l'amplitude du balayage du klystron au minimum de façon à n'explorer que le voisinage du maximum de l'extra-absorption. Le balayage étant assuré par les variations du 10 MHz de comparaison du synchro-oscillateur FDS 30 nous avons pu exploiter au mieux les possibilités du marquage en fréquence.

Nous avons reproduit sur la figure 55 la courbe traduisant la relation entre les écarts  $\Delta\nu$  et  $\Delta\nu'$  relatifs au maximum de l'extra-résonance dans le cas où le paramètre de pompage  $m^2$  est fixé à la valeur 1,96 comme il a été indiqué précédemment. On peut constater que ces écarts vérifient assez bien les prévisions théoriques (D. IV.2, fig. 30, 31 et 32) concernant l'extra-absorption.

L'utilisation de ce diagramme nous a permis d'effectuer une étude précise en point par point des variations d'amplitude du maximum de l'extra-absorption. La courbe de la figure 56 traduit l'allure de ces variations : on peut constater que les processus à deux quanta donnent lieu à des modifications d'absorption non négligeables jusqu'à des fréquences distantes de 8 MHz des fréquences centrales des transitions utilisées.

#### V - BALAYAGE SIMULTANÉ DES DEUX OSCILLATEURS

En utilisant la technique expérimentale détaillée en (C. III.3), nous sommes en mesure d'assurer le balayage des deux oscillateurs de telle

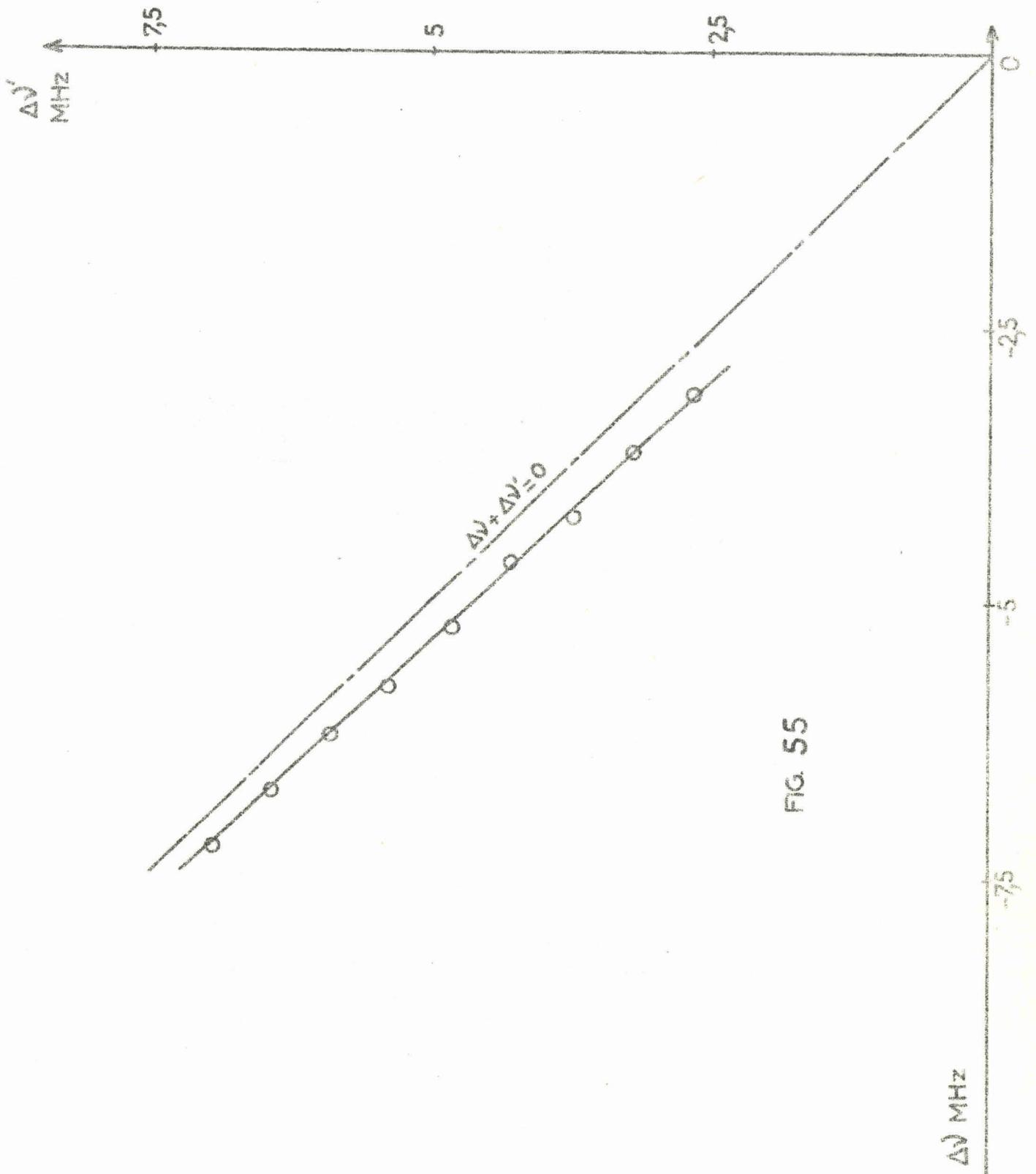


FIG. 55

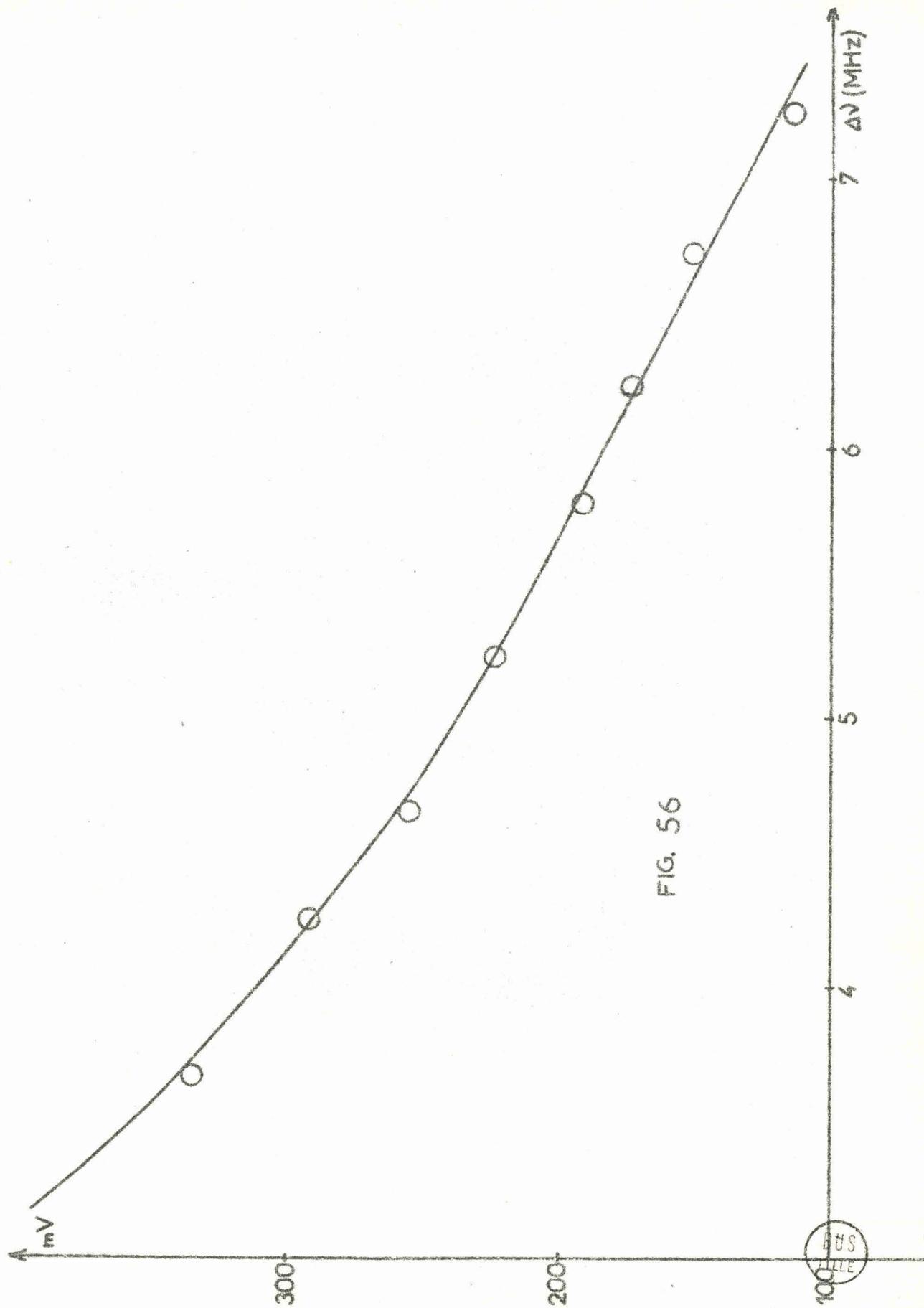


FIG. 56

SAS  
FILE

façon que leurs fréquences  $\nu$  et  $\nu'$  satisfassent à la relation [1]

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

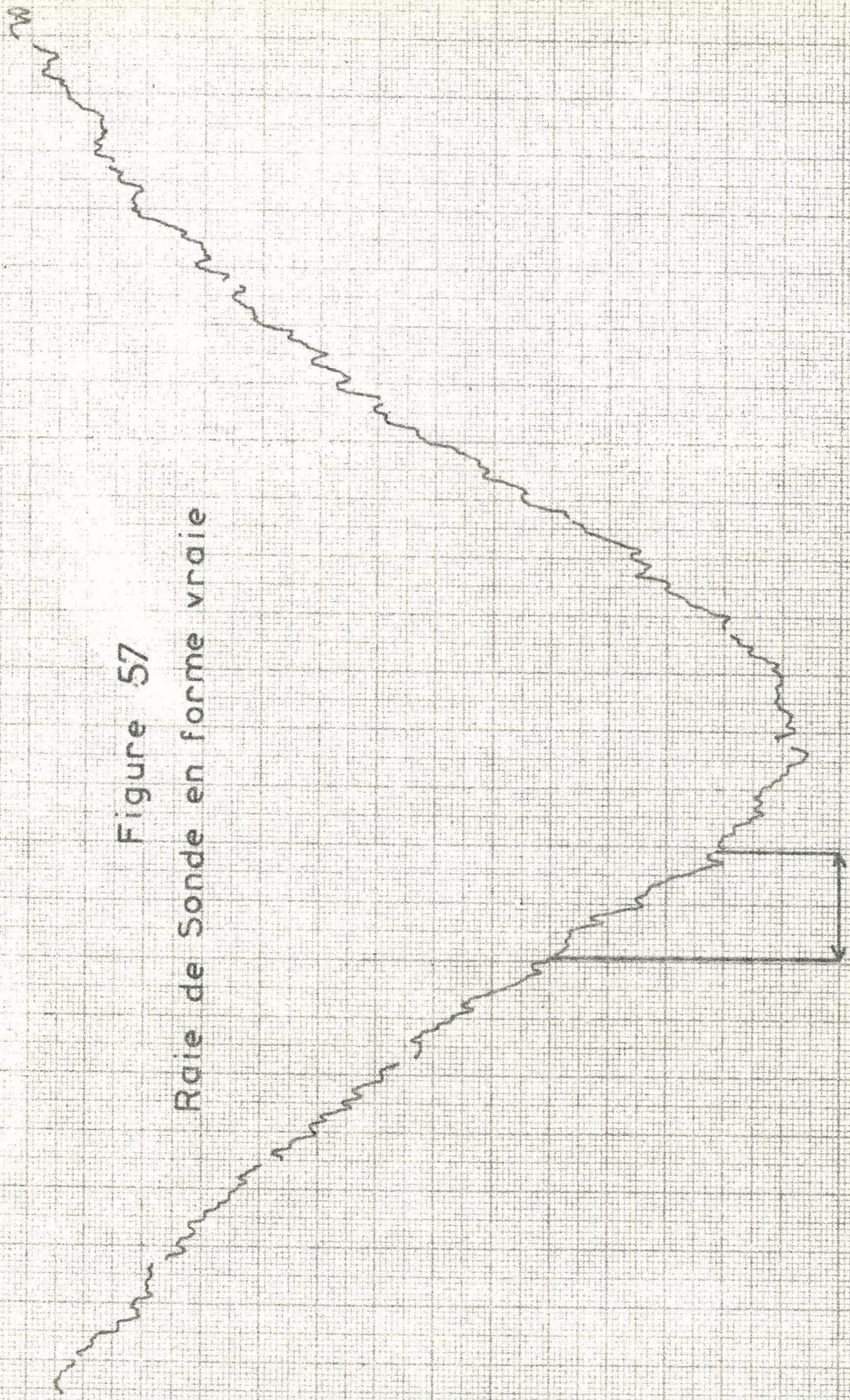
Comme l'indique la théorie, on peut alors calculer exactement (D. I.2) les effets du pompage dans un système à trois niveaux quels que soient les ordres de grandeur des puissances de sonde et de pompe utilisées. En injectant une puissance de pompage élevée, le phénomène d'absorption lié à la double irradiation s'étend sur une large plage de fréquences, nettement supérieure en largeur aux raies de pompe et a fortiori de sonde. En balayant dans les conditions [1] les deux oscillateurs au voisinage de  $\nu_0$  et de  $\nu'_0$ , il nous a été possible d'extraire en forme vraie la raie correspondant à la transition de sonde du signal détecté en voie 1,25 cm.

L'enregistrement de la figure 57 a été réalisé à une pression de 6 millitorrs en injectant le maximum de la puissance pouvant être fournie par le carcinotron. L'atténuation introduite en voie de sonde étant de l'ordre de 35 dB, nous sommes assurés de ne pas saturer la transition  $2 \rightarrow 3$  et, profitant de l'élargissement considérable apporté par le pompage au phénomène de double-irradiation, on peut considérer que la courbe donne la forme vraie de la raie de sonde dans les conditions expérimentales correspondantes.

Les calculs théoriques relatifs au cas où la relation [1] est satisfaite peuvent être menés de façon exacte quelle que soit la puissance injectée en voie de sonde ; ceci doit permettre une étude de formes de raie et de phénomènes de saturation à l'aide d'expériences analogues à celle qui correspond à la figure 57.

Figure 57

Raie de Sonde en forme vraie



44,6 kHz

BUS  
1966

## CONCLUSION

---

A partir de nos premières études de double irradiation nous avons pu mettre en évidence les principales exigences imposées par le but de l'étude entreprise. Nous avons ainsi été amenés à réaliser une installation spectrométrique fonctionnant sur des principes originaux que la progression des techniques expérimentales mises en oeuvre a permis de dégager au fur et à mesure des expériences menées à bien dans le laboratoire.

Les premières étapes de l'étude ont essentiellement servi à mettre en évidence l'insuffisance des performances de spectromètres classiques, qu'ils soient de type Vidéo, à effet Stark ou à double modulation, dans les domaines de la sensibilité ou de la précision imposées par une étude fine des phénomènes de double-irradiation. Les mises en place successives de nos dispositifs de stabilisation en phase des oscillateurs de sonde puis de pompe ont contribué à doter notre installation de possibilités métrologiques inhabituelles en spectroscopie hertzienne. Les résultats expérimentaux finalement obtenus nous ont permis de montrer l'intérêt qu'il y avait à utiliser, pour les études de double irradiation en spectroscopie hertzienne gazeuse, un dispositif spectrométrique à modulation d'absorption tel que celui que nous avons été amenés à mettre au point et qui repose sur une modulation par tout ou rien de la puissance de la pompe. L'absence totale de l'influence des phénomènes d'ondes stationnaires permet non seulement une étude des formes des absorptions mises en évidence mais également l'utilisation d'une chaîne de détection dotée d'une grande sensibilité. Il nous a été possible de travailler jusqu'à des pressions inférieures au millitorr avec un rapport "signal/bruit" plus que satisfaisant. L'enregistrement reproduit sur la figure 58

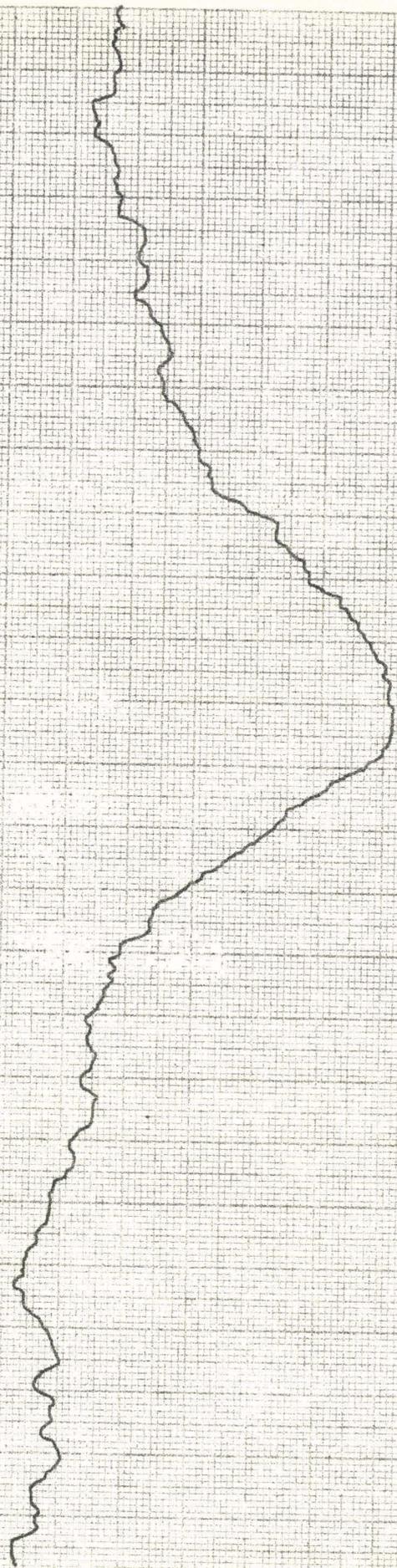


Figure 58

Etude de la sensibilité du spectromètre.  
Enregistrement à 0,4 millimètre.

BUS  
LILLE

permet aisément d'en témoigner ; la courbe représente les modifications d'absorption observées en voie de sonde, à fréquence de pompe balayée et fréquence de sonde fixée, pour la puissance de pompage maximale réalisable avec notre matériel et à une pression égale à 0,4 millitorr. Les installations généralement utilisées antérieurement ne permettaient pas d'effectuer des études pour des pressions inférieures à 10 millitorrs.

La métrologie associée à notre spectromètre nous a permis de mener à bien des études précises des phénomènes liés à la double-irradiation à l'intérieur même des raies relatives aux transitions de sonde et de pompe utilisées c'est à dire dans un domaine qui n'aurait jamais pu être exploré avec les installations classiques employées par ailleurs. L'utilisation d'un carcinotron millimétrique de puissance comme oscillateur de pompage a rendu possible l'étude de phénomènes d'extra-absorption, liés à des processus de transition à double-quantum, pour une large gamme de pressions régnant dans la cellule.

Nous avons montré également que, dans certaines conditions expérimentales, l'étude précise des variations de forme des phénomènes liés à la double-irradiation permettait la détermination de la fréquence d'une transition avec une précision inhabituelle en spectroscopie hertzienne. Ceci peut permettre de préciser des effets d'ordre élevés dans les phénomènes de distorsion centrifuge ou d'interaction rotation-vibration intervenant au niveau des énergies rotationnelles des molécules. Nos dispositifs de stabilisation en phase des différents oscillateurs nous ont permis en outre de réaliser des études très précises en point par point des variations d'amplitude des phénomènes liés à la double-irradiation.

L'application de l'opérateur d'évolution à l'étude théorique des effets du pompage dans un système à trois niveaux nous a permis de calculer les absorptions intervenant dans nos expériences en séparant les effets liés aux processus à un et deux quanta. Cette méthode de calcul a de plus

l'avantage de donner les probabilités de transition en champ fort sans hypothèse particulière sur les conditions initiales relatives aux molécules soumises aux deux rayonnements électromagnétiques et en ne considérant que les 3 niveaux d'énergie connectés par ces rayonnements.

La confrontation des prévisions théoriques avec les résultats expérimentaux est très satisfaisante et a permis des études précises des décalages des niveaux pompés, confirmant des écarts importants avec les lois et processus généralement admis dans une première approximation qui reste valable loin des fréquences centrales des deux transitions. L'exploitation de ces études permet en outre d'obtenir des renseignements précis sur les temps de relaxation et les contributions apportées par les processus à deux quanta dans les phénomènes liés à la double irradiation.

Ayant mis au point la technique de balayage simultané des deux oscillateurs respectant la relation entre fréquences [1] fournie par la théorie, nous avons pu obtenir des raies d'absorption en forme vraie ; ceci ne devrait pas manquer d'apporter des renseignements intéressants sur les phénomènes de saturation et d'élargissement qui s'y rapportent.

Les progrès récents réalisés dans la technologie des modulateurs hyperfréquences doit permettre à la fois d'utiliser au maximum la puissance délivrée par le carnotron et d'accroître la sensibilité de notre installation grâce à l'augmentation de la fréquence de modulation. Ceci pourrait conduire à des études ultérieures dans des domaines de pressions encore plus étendus que ceux qu'il nous a été donné d'explorer. Les phénomènes de collisions moléculaires pourraient alors être étudiés systématiquement de façon plus précise et permettre de ce fait des études concernant l'absorption de gaz non polaires.

La réalisation de cavités hyperfréquences résonnant simultanément sur deux fréquences, actuellement en cours dans le laboratoire, devrait apporter des précisions intéressantes concernant les phénomènes de double

irradiation en présence d'effets Stark ou Zeeman. Notre dispositif spectro-  
métrique à modulation d'amplitude est ajustable à des études en régime tran-  
sitoire dont on peut espérer tirer des renseignements intéressants sur la  
durée de vie des niveaux de rotation des molécules.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne du Département de Physique de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur WERTHEIMER. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans ce Laboratoire au sein duquel j'ai pu accomplir ma formation de chercheur en bénéficiant de ses conseils et de ses suggestions.

Je remercie Monsieur le Professeur TILLIEU qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury et Monsieur le Professeur FOURET qui a accepté d'en être membre.

J'accorde toute ma reconnaissance à l'équipe du Laboratoire et en particulier à mes amis Bruno MACKÉ et Jean LEGRAND dont la collaboration sincère m'a été des plus précieuse pour surmonter les nombreuses difficultés expérimentales rencontrées tout au long de l'étude.

Le traitement numérique de nos résultats théoriques a été réalisé au Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille et je remercie Monsieur VERMEULEN qui s'est chargé de l'établissement et de l'exploitation des programmations nécessaires.

Je remercie le Personnel Technique du Département de Physique et notamment Messieurs ROSSEELS et VANHOUTTE pour l'aide matérielle qu'ils m'ont accordée dans la réalisation de l'appareillage électronique.

Ce travail a été en partie réalisé avec l'aide de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais qui, au titre du contrat 131/65, a permis au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de disposer d'importants moyens financiers sans lesquels cette étude n'aurait pu être menée à bien.

BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) - BATTAGLIA A., GOZZINI A. et POLACCO E. - Nuovo Cimento, 1959, 14, 1076.
- (2) - SHIMODA K. - J. Phys. Soc. Japan, 1959, 14, 954.
- (3) - COX A.P., FLYNN G.W. et WILSON E.B. Jr - J. Chem. Physics, 1965, 42, 3094.
- (4) - BATTAGLIA A., DI GIACOMO A. et SANTUCCI S. - Nuovo Cimento, 1966, 43, 89.
- (5) - WOODS R.C., BONN A.M. et WILSON E.B. Jr - Rev. Sc. Instruments, 1966, 37-7, 927.
- (6) - KARPLUS R. et SCHWINGER J. - Phys. Rev. 1948, 73, 1020.
- (7) - SNYDER H.S. et RICHARDS P.J. - Phys. Rev. 1948, 73, 1178.
- (8) - DI GIACOMO A. - Nuovo Cimento 1959, 14, 1082.
- (9) - YAJIMA T. et SHIMODA K. - J. Phys. Soc. Japan, 1960, 15, 1668.
- (10) - YAJIMA T. - J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 1594.
- (11) - YAJIMA T. - J. Phys. Soc. Japan, 1961, 16, 1709.
- (12) - JAVAN A. - Phys. Rev. 1957, 107-6, 1579.
- (13) - FANG-LI-ZHI et LI-TIE-CHENG - Acta Physica Sinica, 1964, 20-12, 1199.
- (14) - CLOGSTON A.M. - J. Phys. Chem. Solids, 1958, 4, 271.
- (15) - BLOEMBERGEN N. et SHEN Y.R. - Phys. Rev. 1964, 133, 37.
- (16) - BLOEMBERGEN N. - Phys. Rev. 1956, 104, 324.
- (17) - SERDOBOLSKI V.Y. - JETP URSS, 1962, 43, 2114.
- (18) - PAUL H. - Annalen der Physik, 1963, 7, 411.

- (19) - YATSIV S. - Phys. Rev. 1959, 113, 1522.
- (20) - SEMITZKY B. et CUTLER S. - Microwave Journal, Janv. 64, 62.
- (21) - BASOV N.G. et PROKHOROV A.M. - JETP, URSS, 1955, 28, 249.
- (22) - BASOV N.G. et PROKHOROV A.M. - U.F.N. 1955, 57, 485.
- (23) - YATSIV S. - Phys. Rev. 1959, 113, 1538.
- (24) - PANTELL R.H. et SMITH R.G. - I.E.E.E. Transactions 1963, Sept. 317.
- (25) - SHIMODA K. - J. Phys. Soc. Japan 1959, 14, 966.
- (26) - BATTAGLIA A., GOZZINI A. et POLLACCO E. - Bulletin Ampère Fasc. Spéc.  
1960, 173.
- (27) - DE WIJN H.W. - Thèse Amsterdam 1963.
- (28) - TOWNES C.H. et SCHAWLOW A. - Microwave Spectroscopy Mc. Graw Hill.
- (29) - WERTHEIMER R. - Thèse - Editions de la Revue d'Optique Th. et exp. 1956.
- (30) - FOREST H. - Thèse de 3ème cycle, Lille 1962.
- (31) - MESSELYN J. et WERTHEIMER R. - C.R. Acad. Sc. Paris 1964, 258, 4473.
- (32) - BAUER A., BELLET J., POUZET P. et REMY A. - C.R. Acad. Sc. Paris 1963,  
257, 314<sup>9</sup>.
- (33) - BAUER A. et BELLET J. - C.R. Acad. Sc. Paris 1964, 258, 873.
- (34) - MACKÉ B. et MESSELYN J. - Société Franc. de Phys. Bul. 3, 1965.
- (35) - MACKÉ B., MESSELYN J. et WERTHEIMER R. - L'Onde Electrique 1966, p 123.
- (36) - BELLET J. - Thèse - Annales de Physique 1965, 10, 827.
- (37) - MULLIKEN R.S. - Phys. Rev. 1941, 59, 373.
- (38) - MACKÉ B., MESSELYN J. et WERTHEIMER R. - Journ. de Phys. 1966, 27, 579.
- (39) - MACKÉ B. - Thèse de 3ème cycle, Lille 1966.
- (40) - MILLER S.E. - B.S.T.J. 1954, 33, 661.

- (41) - MILLER S.E. et MUMFORD W.W. - PIRE, 1952, 44, 1071.
- (42) - COOK J.S. - B.S.T.J. July 1955.
- (43) - Fiches techniques Philips Quasi-Optics.
- (44) - MEIER G. - Zeitschrift für Angewandte Physik 1964, 16-6, 466.
- (45) - MECKE W. - Zeitschrift für Angewandte Physik 1962, 14-7, 428.
- (46) - BENJAMINSON - Microwave Journal 1964, 7, 65.
- (47) - TULLER W.G. et al. - Proceedings of the IRE 1946, 36, 794.
- (48) - VAN HOUTTE J.C. - Mémoire d'Ingénieur du CNAM - A paraître.
- (49) - WERTHEIMER R. et al. - Journal de Physique 1963, 24, 9 A.
- (50) - MAJCHRAK J. - D.E.S. Lille 1963.
- (51) - LEGRAND J. - Rapport de D.E.A., Lille Juillet 1966.
- (52) - SHIRLEY J. - Phys. Rev. 1965, 133, 66.
- (53) - MACKE B. - C.R. Acad. Sc, Paris 1966, 262, 1517.
- (54) - MESSIAH A. - Mécanique Quantique, Dunod Paris.
- (55) - HUGHES V. et GRABNER L. - Phys. Rev. 1950, 79, 829.
- (56) - VAN VLECK J.H. et WEISSKOPF V.F. - Rev. Mod. Phys. 1945, 17, 227.
- (57) - LEGRAND J., MACKE B. et MESSELYN J. - C.R. Acad. Sc, Paris 1967, 264, 60.
- (58) - BUSSEY H.E. - Thèse - Université du Colorado 1964.
- (59) - TAKESHI OKA - J. Chem. Phys. 1966, 45, 752 et 754.
- (60) - UNLAND U.L., WEISS V. et FLYGARE W.H. - J. Chem. Phys. 1965, 42, 2138.
- (61) - BAUER A. - Thèse de 3ème cycle - Lille 1964.
- (62) - SMITH W.E. - Austr. J. Phys. 1959, 12, 109.
- (63) - Microwave Transmission Circuits - Vol. 9, Radiation Laboratory Series,  
Mc. Graw Hill.



SECONDE THESE

---

Propositions données par la Faculté

THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRREVERSIBLES

Vu et Approuvé

Lille, le 8 Janvier 1968

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille,

Pour le Doyen empêché

L'Assesseur

J. HEUBEL