

50376
1970
157

N° d'ordre 218

50376
1970
157

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Bruno MACKE



Dispersion et Saturation
dans les expériences de double résonance
Hertzien - Hertzien

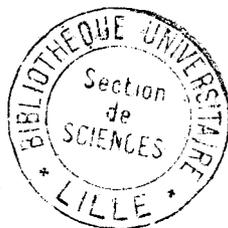


Soutenue le 24 Octobre 1970, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. TILLIEU	Président
WERTHEIMER	Examineur
CONSTANT	Examineur
THÉOBALD	Membre invité

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES



DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

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

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. LILLE
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale

M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques

.../...

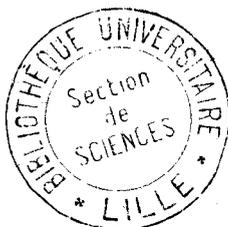
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
M ^{lle} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M ^{me} LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M ^{me} MORLAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M ^{me} ZINN Justin Nicole	Mathématiques.

ERRATA

Page	ligne	
1	19	Lire "mais il" au lieu de "mail il"
4	0	Ajouter en tête de page le titre : I - 1 - Calcul Théorique de l'Absorption.
8		Antépénultième : Lire "z différente" au lieu de "z' différente".
16	19	Lire "des divers champs" au lieu de "de divers champs".
22	21	Lire " $\delta(t)$ " au lieu de " (t) ".
24	4 et 5	Lire " X'_1, X''_1, X'_2, X''_2 " au lieu de " X'_1, X''_1, X'_2, X''_2 ".
31	22	Lire "d'une part" au lieu de "d'une part d'une part".
	28	Lire "entreprise" au lieu de "entreprises"
	29	Lire "Schomandl" au lieu de "Schromandl".
39	12	Lire "parallèle" au lieu de "paralèlle".
	24	Lire "double modulation" au lieu de "modulation".
46	23	Lire "dissymétries" au lieu de "disymétries".
48	7	Lire "au niveau" au lieu de "du niveau".
56	10	Lire "dissymétrie" au lieu de "disymétries".
	25	Lire "avantagé" au lieu de "avantagée".
61	16	Lire "fonction de $H_0 + H_I$ " au lieu de "fonction de $H_R + H_I$ ".
66	21/22	Lire "+ i sin ωt " au lieu de "- i sin ωt ".
	Eq.(33)	Lire " $\frac{2}{\sqrt{n}}$ " au lieu de " $\frac{1}{\sqrt{n}}$ " (2 fois)
69	11	Lire \hbar au lieu de h (2 fois).
	Eq.(56)	Lire : 2μ au lieu de μ (2 fois).
	Eq.(57)	Lire : $2\mu'$ au lieu de μ' (2 fois).
	Eq.(59)	Lire : $P = 2xW\hbar\omega \text{ ImD}_{32}$; $\rho' = 2x'W\hbar\omega' \text{ ImD}_{21}$ (59)

"où $D(m)$ est un opérateur qui n'agit qu'à l'intérieur du sous-espace défini par les kets propres de (H_O, H_R, J_Z) correspondant à la valeur propre m de J_Z . J_m désigne la valeur maximum du nombre quantique pour les trois états propres de H_S concernés par la double résonance. On doit remarquer que, sauf dans le cas où ces états ont même nombre quantique J , tous les sous-espaces S_m ne sont pas de dimension 3. On peut cependant, dans un souci de traitement général, écrire toutes les matrices $D(m)$ sous la forme de matrices 3×3 à condition de poser que les éléments de matrice $\langle \dots, J, m \mid D(m) \mid \dots, J', m \rangle$ sont nuls si m est supérieure à J ou J' . L'opérateur \hat{u}^+ commute avec J_Z et peut donc également s'écrire sous la forme (70). La relation (32) devient :

$$\overline{\langle \hat{u}^+ a^+ \rangle} = \text{Tr}_B D \hat{u}^+ a^+ = \sum_m \text{Tr} D(m) \hat{u}^+ (m) a^+ \quad (71)''$$



INTRODUCTION

Les études d'irradiation simultanée d'un gaz à faible pression par deux rayonnements hertziens ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux qui s'inscrivent dans le prolongement de celles des amplificateurs et masers moléculaires.

Phénoménologiquement, les effets observés sont dus à un comportement non linéaire du gaz; en envoyant un signal de fréquence ν' , on peut dans certains cas modifier l'absorption et l'indice du gaz à une fréquence ν différente de ν' . Par une extension naturelle du langage employé dans l'étude du maser, ν et ν' sont appelés fréquences de sonde et de pompe. Les effets observés sont de nature très différente de celle des effets non linéaires dans les solides; en particulier le couplage de la molécule avec les champs appliqués est suffisamment faible pour être traité par une théorie de perturbation au premier ordre. On n'observe donc pas de génération d'harmoniques ni d'addition de fréquences.

Dans toutes les expériences de double irradiation, la sonde est dite résonnante, c'est-à-dire que la fréquence ν de sonde est voisine de la fréquence ν_0 d'une transition du gaz. En revanche, nous avons mis récemment en évidence des phénomènes de double irradiation avec une pompe non résonnante mais il s'agit d'effets très faibles observés sur certaines molécules (SO_2 , NH_3).

La plupart des études de double irradiation sont en fait des études de double résonance où les fréquences ν et ν' de sonde et de pompe sont toutes deux voisines de fréquences de transition du gaz (ν_0 et ν'_0). OKA et d'autres auteurs ont étudié le cas où les deux transitions ne présentent pas de niveau commun et ont ainsi obtenu des informations sur les transferts privilégiés d'énergie rotationnelle dus aux chocs molécules-molécules. L'étude théorique du problème est très complexe et semble devoir rester au stade semi-quantitatif.

En revanche, à condition d'adopter des modèles simples, on peut étudier théoriquement les cas où les transitions de pompe et de sonde ont un niveau commun. Les travaux dans ce domaine ont porté exclusivement sur l'étude de l'absorption et les traitements théoriques proposés ne permettaient pas de prendre en compte les phénomènes de saturation de sonde.

L'étude des phénomènes de dispersion n'est pas sans intérêt car elle permet d'obtenir des informations sur les processus de transitions virtuelles. Par ailleurs, la saturation de sonde affecte de façon différente l'absorption et la dispersion et cette propriété est assez couramment exploitée en résonance paramagnétique électronique et magnétique nucléaire. Il est donc nécessaire d'étudier les effets de saturation de sonde qui sont d'ailleurs très différents suivant la composante de l'absorption considérée et qui, de plus, sont inévitables aux basses pressions auxquelles s'effectue la mise en évidence du terme de dispersion.

Notre travail porte essentiellement sur l'étude de la dispersion et de la saturation dans les expériences de double résonance où les transitions de pompe et de sonde présentent un niveau commun. Quoiqu'incomplet en raison des difficultés expérimentales de mise en évidence de variations d'indice très faibles, il est entièrement original puisqu'aucun résultat théorique ou expérimental n'a été publié à notre connaissance sur ces deux sujets.

Après avoir rappelé les résultats acquis au début de notre étude, nous indiquerons comment s'est effectuée la première mise en évidence des effets de dispersion et nous proposerons une interprétation théorique de ces premiers résultats négligeant la saturation de sonde. Nous analyserons ensuite les transformations radicales apportées à l'appareillage et les résultats qu'elle a permis d'obtenir pour une grande variété de paramètres expérimentaux. Nous interprétons ces résultats grâce à une théorie basée sur le formalisme des opérateurs "habillés" qui permet de s'affranchir de toute hypothèse sur les puissances relatives de pompe et de sonde. Nous concluerons par des indications sur les travaux en cours ou en projet.

RESULTATS ACQUIS AU DEBUT DE L'ETUDE

Les premières études de double résonance en spectroscopie hertzienne des gaz à basse pression semblent remonter à 1959 et se sont développées considérablement ces dix dernières années. Les deux publications les plus récentes sur le sujet [1] [2] donnent une bibliographie assez complète sur les aspects théoriques et expérimentaux de ces études. Rappelons rapidement le principe de ces expériences sur l'exemple particulier que nous avons étudié [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10]. Soient 1, 2 et 3, trois niveaux d'énergie de la molécule SO_2 d'anhydride sulfureux (respectivement niveaux 6_{06} , 6_{15} et 5_{24} dans la notation de Mulliken). Les transitions $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$ sont permises et sont définies par leurs fréquences ν'_0 et ν_0 respectivement ($\nu'_0 = 68.972 \text{ MHz}$; $\nu_0 = 23.414 \text{ MHz}$ [11]). La transition $1 \rightarrow 3$ est interdite (approximation dipolaire électrique). Les deux transitions $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 3$ ayant un niveau commun, on conçoit qu'une puissance envoyée à une fréquence ν' voisine de ν'_0 sur le gaz modifie son comportement aux fréquences ν voisines de ν_0 . Le gaz est donc soumis à une double irradiation à la fréquence ν' (pompe) d'une part et à la fréquence ν (sonde) d'autre part. La détection du signal dû à la double irradiation s'effectue à la seule fréquence ν grâce à un dispositif de filtres convenables. Toutes les études de ce type ont porté exclusivement sur l'absorption dans le cas limite où la puissance de sonde est très petite devant la puissance de pompe et, implicitement, en supposant qu'il n'y a pas d'élargissements des figures d'absorption dus à la puissance de sonde [12] [13]. Di Giacomo a fait un calcul sans approximation sur la puissance de sonde mais ce calcul est limité aux molécules linéaires [14]. Dans le cas particulier de l'anhydride sulfureux que nous étudions, Messelyn [2] [8] a obtenu des résultats théoriques et expérimentaux assez complets. Nous rappellerons ces résultats en distinguant dans l'étude expérimentale les expériences à fréquence de sonde balayée et à fréquence de pompe balayée. Ces résultats sont indispensables car nous utiliserons des éléments du calcul théorique pour effectuer un premier calcul de dispersion et parce que, dans l'étude expérimentale de la dispersion, celle-ci apparaît toujours en même temps que l'absorption.

La plupart des traitements théoriques de l'absorption sont effectués dans le formalisme de la matrice densité [13] [14] [15] [16] ou par la méthode de variation des constantes de Dirac [12] [6] [17] [18]. Le problème est résolu grâce aux simplifications suivantes :

- Traitement au premier ordre de l'interaction entre la molécule et les champs de rayonnement ,
- Ecriture classique des champs (approximation semi-quantique)
- Approximation résonnante, les termes non résonnants étant négligés [12] .
- Les effets de saturation de sonde sont négligés.
- Approximation des collisions fortes [19] .

En effectuant les mêmes hypothèses, Messelyn [2] [8] a utilisé une technique basée sur un calcul de l'opérateur d'évolution entre les chocs [10] [20] . L'hamiltonien de la molécule s'écrit dans ce cas :

$$H = H_0 + V(t) \quad (1)$$

où H_0 est l'hamiltonien de la molécule isolée et où $V(t)$ est le terme de couplage entre la molécule et les champs de pompe et de sonde. Au premier ordre, ce terme se réduit au terme dipolaire électrique. En admettant que les champs électriques de pompe et de sonde sont polarisés linéairement dans la même direction, il s'écrit :

$$V(t) = -\hat{\mu} (E_0 \sin \omega t + E'_0 \sin \omega' t) \quad (2)$$

où ω et ω' sont les pulsations de sonde et de pompe respectivement, E_0 et E'_0 les amplitudes des champs électriques correspondants et $\hat{\mu}$ l'opérateur composante du moment dipolaire électrique dans la direction des champs. On peut définir l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ du système qui satisfait à l'équation différentielle :

$$i \hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = [H_0 + V(t)] U(t, t_0) \quad (3)$$

Il est commode d'introduire l'opérateur d'évolution $U'(t, t_0)$ dans la représentation d'interaction définie par :

$$U(t, t_0) = U_0(t, t_0) U'(t, t_0) \quad (4)$$

où U_0 est l'opérateur d'évolution associé à la molécule isolée dont l'hamiltonien H_0 est indépendant du temps :

$$U_0(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 (t - t_0)} \quad (5)$$

On montre facilement que $U'(t, t_0)$ satisfait à l'équation différentielle :

$$i \hbar \frac{dU'}{dt'} = (U_0^\dagger V U_0) U' \quad (6)$$

Il est commode de résoudre cette équation dans la base des kets propres de H_0 . En négligeant les termes non résonnants, elle s'écrit :

$$\frac{dU'}{dt} + \begin{bmatrix} 0 & x' e^{i\alpha' t} & 0 \\ -x'^* e^{-i\alpha' t} & 0 & x e^{i\alpha t} \\ 0 & -x'^* e^{-i\alpha t} & 0 \end{bmatrix} U' = 0 \quad (7)$$

avec $\alpha' = \omega' - \omega'_0$; $\alpha = \omega - \omega_0$; $t_0 = 0$

$$x' = - \frac{\mu_{12} E'_0}{2 \hbar} \quad ; \quad x = - \frac{\mu_{23} E_0}{2 \hbar}$$

μ_{12} et μ_{23} sont les éléments de matrice de $\hat{\mu}$ associés aux transitions de pompe et de sonde caractérisées également par leurs pulsations ω'_0 et ω_0 . Le calcul des éléments de matrice de U' conduit à un système de neuf équations différentielles à neuf inconnues qui se ramène à trois systèmes identiques de trois équations à trois inconnues. On résout commodément ces systèmes dans l'hypothèse où $|x|$ est très petit devant $|x'|$. En posant $\Omega = \alpha + \frac{\alpha'}{2}$; $\gamma = (\frac{\alpha'^2}{4} + |x'|^2)^{1/2}$, on obtient les éléments de matrice de l'opérateur d'évolution $U'(t, 0)$ dans la représentation d'interaction.

$$u'_{11} = \frac{e^{i\alpha' t/2}}{2 \gamma} \left[2 \gamma \cos \gamma t - i \alpha' \sin \gamma t \right] \quad (8)$$

$$u'_{12} = - \frac{x' \sin \gamma t}{\gamma} e^{\frac{i \alpha' t}{2}} \quad (9)$$

$$u'_{13} = \frac{xx' e^{i\alpha' t/2}}{2 \gamma (\Omega^2 - \gamma^2)} \left[2 \gamma \cos \gamma t + 2 i \Omega \sin \gamma t - 2 \gamma e^{i\Omega t} \right] \quad (10)$$

$$u'_{21} = \frac{x'^* \sin \gamma t}{\gamma} e^{-\frac{i \alpha' t}{2}} \quad (11)$$

$$u'_{22} = \frac{e^{-i \alpha' t/2}}{2 \gamma} \left[2 \gamma \cos \gamma t + i \alpha' \sin \gamma t \right] \quad (12)$$

$$u'_{23} = \frac{i x e^{-i \alpha' t/2}}{2 \gamma (\Omega^2 - \gamma^2)} \left[2 \gamma (\alpha + \alpha') e^{i \Omega t} - 2 \gamma (\alpha + \alpha') \cos \gamma t - i (2 \gamma^2 + \alpha' \Omega) \sin \gamma t \right] \quad (13)$$

$$u'_{31} = \frac{x^* x'^* e^{-i \Omega t}}{2 \gamma (\Omega^2 - \gamma^2)} \left[2 \gamma \cos \gamma t + 2 i \Omega \sin \gamma t - 2 \gamma e^{i \Omega t} \right] \quad (14)$$

$$u'_{32} = \frac{i x^* e^{-i \Omega t}}{2 \gamma (\Omega^2 - \gamma^2)} \left[2 \gamma (\alpha + \alpha') (\cos \gamma t - e^{i \Omega t}) + i (2 \gamma^2 + \alpha' \Omega) \sin \gamma t \right] \quad (15)$$

$$u'_{33} = 1 \quad (16)$$

Les éléments de matrice de $U(t, 0)$ s'en déduisent immédiatement ; ils ne diffèrent de ceux de $U'(t, 0)$ que par un coefficient de phase.

Il existe deux processus conduisant à une absorption à la fréquence ν , un processus à un quantum auxquelles sont associées les probabilités de transition P_{32} et P_{23} et un processus à deux quanta correspondant aux probabilités de transition P_{31} et P_{13} . La transition $1 \rightarrow 3$ étant interdite, P_{13} correspondent en effet à l'absorption simultanée d'un photon $h\nu$ et d'un photon $h\nu'$.

$$P_{32} = P_{23} = |u'_{23}|^2 ; \quad P_{31} = P_{13} = |u'_{13}|^2$$

Dans l'approximation des collisions fortes, on peut en déduire les puissances absorbées par unité de volume de gaz dans les processus à un et deux quanta (P_1 et P_2).

$$P_1 = (n_2^0 - n_3^0) h\nu |x|^2 \tau \left\{ \frac{(1 - \frac{\alpha'}{2\gamma})^2}{2 + 2(\gamma - \Omega)^2 \tau^2} + \frac{(1 + \frac{\alpha'}{2\gamma})^2}{2 + 2(\gamma + \Omega)^2 \tau^2} + \frac{(1 - \frac{\alpha'^2}{4\gamma^2}) \left[1 - (\gamma^2 - \Omega^2)(2\gamma^2 \tau^2 + 1) \tau^2 \right]}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2) \left[1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2 \right] \left[1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2 \right]} \right\} \quad (17)$$

$$P_2 = (n_1^0 - n_3^0) \frac{h\nu |xx'|}{\gamma^2} \tau^2 \left\{ \frac{1}{2 \left[1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2 \right]} + \frac{1}{2 \left[1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2 \right]} + \frac{(\gamma^2 - \Omega^2)(2\gamma^2 \tau^2 + 1) \tau^2 - 1}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2) \left[1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2 \right] \left[1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2 \right]} \right\} \quad (18)$$

Dans ces expressions n_1° désigne le nombre de molécules par unité de volume qui se trouvent dans l'état d'énergie E_1° de H_0 en l'absence de rayonnement ; τ est le temps moyen séparant deux chocs subis par la molécule. Expérimentalement, il est impossible de séparer les absorptions à un et deux quanta et on observe l'absorption globale P ($P = P_1 + P_2$). Les figures d'absorption sont très différentes suivant que l'on effectue une étude en fonction de la fréquence de pompe ou de celle de sonde. Nous indiquons dans les deux paragraphes suivants les formes typiques des figures d'absorption rencontrées. Les résultats présentés ont été obtenus par exploitation numérique des formules théoriques mais ils ont fait l'objet d'une bonne vérification expérimentale par Messelyn.

I - 2 Etude de l'absorption à fréquence de pompe fixe

On peut caractériser l'efficacité du pompage par un paramètre sans dimensions M'

$$M' = |\kappa' \tau|^2$$

Si les fréquences de pompe et de sonde sont égales aux fréquences des transitions correspondantes ($\alpha = \alpha' = 0$), on montre facilement qu'un faible pompage augmente l'absorption alors qu'un fort pompage la diminue. Il existe une valeur particulière de M' différente de zéro pour laquelle l'absorption en présence de pompage est égale à celle qui est observée en son absence. Cette valeur remarquable de M' (1.96 dans notre cas) établit une frontière entre les expériences à fort pompage ($M' > 1.96$) et à faible pompage ($M' < 1.96$).

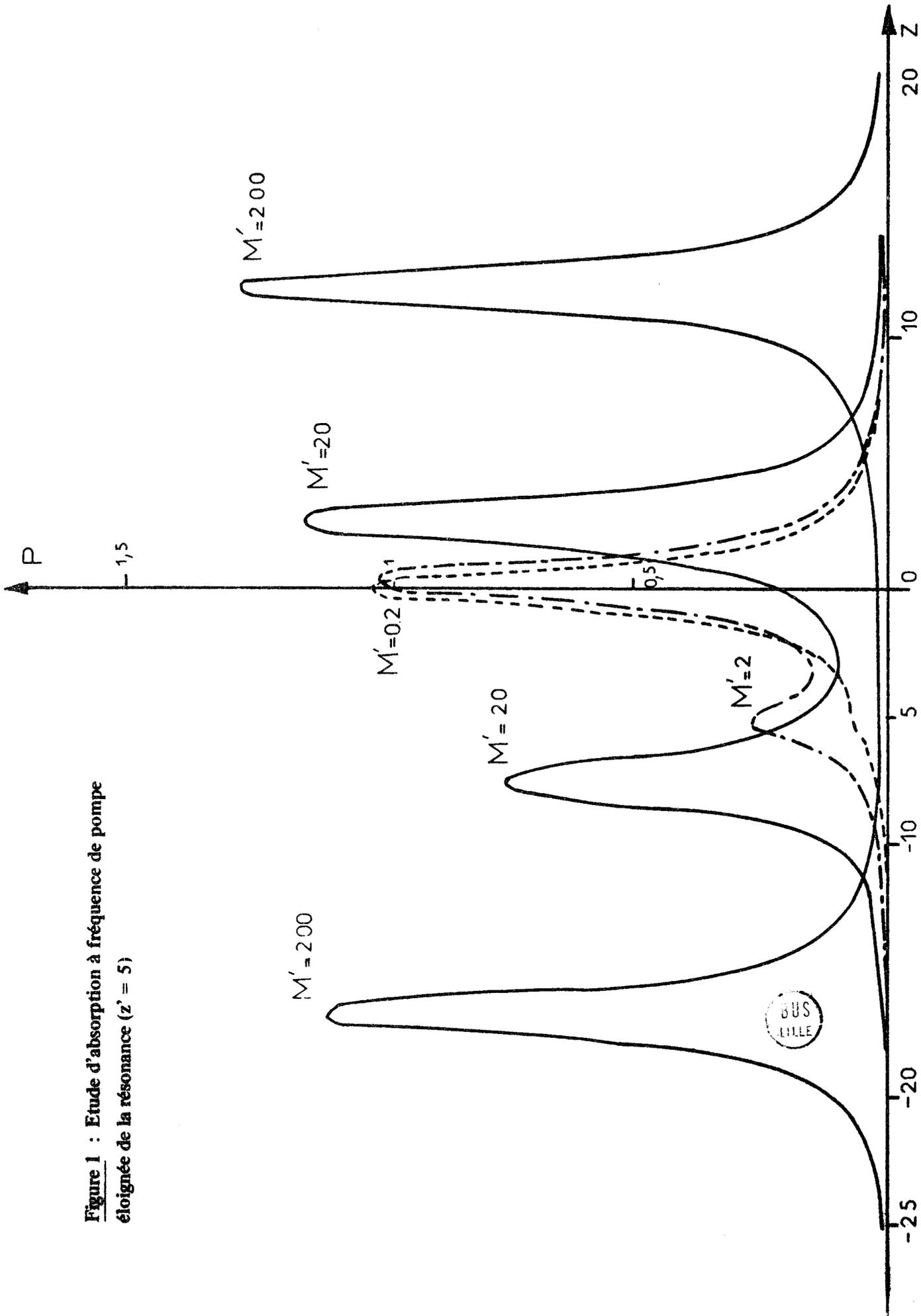
De même, il est avantageux de définir les écarts de fréquences par des grandeurs sans dimensions. On introduit :

$$z = \alpha \tau \quad ; \quad z' = \alpha' \tau$$

Ceci revient à exprimer les écarts $\nu - \nu_0$ et $\nu' - \nu'_0$ en adoptant comme unité la demi-largeur à mi-hauteur des raies de sonde et de pompe non saturées.

Les études les plus intéressantes sont réalisées en adoptant une fréquence de pompe ν' assez éloignée de la fréquence ν'_0 de la transition. La figure 1 donne l'aspect des résultats obtenus pour un écart z' égal à 5. Pour un paramètre de pompage modéré ($M' = 2$), la figure d'absorption comporte deux composantes : une composante de fréquence ν_c voisine de ν_0 ou résonance centrale et une composante de fréquence ν_E ou extra-pic.

Figure 1 : Etude d'absorption à fréquence de pompe éloignée de la résonance ($z' = 5$)



ν_E est voisin de ν_{E0} tel que :

$$\nu_{E0} + \nu' = \nu_0 + \nu'_0 \quad (19)$$

ν_{E0} est la fréquence de sonde correspondant à la résonance sur la transition interdite $1 \rightarrow 3$. Ce résultat est fondamental et s'interprète en associant à l'extra-pic les processus à deux quanta. A fort pompage ($M' = 20$; $M' = 200$), la résonance centrale et l'extra-pic s'éloignent considérablement l'une de l'autre et on observe une augmentation sensible de l'amplitude de l'extra-pic. En effectuant une étude complète portant exclusivement sur les fréquences des maximums d'absorption, Messelyn a montré que le déplacement $\nu_E - \nu_{E0}$ de l'extra-pic était égal et opposé à celui affectant la résonance centrale. Ce résultat vient d'être retrouvé récemment par une méthode tout à fait différente [21] (p. 426). A faible pompage ($M' = 0.2$), l'extra-pic disparaît.

I - 3 Etude de l'absorption à fréquence de sonde fixe

Ces études sont moins délicates au point de vue expérimental que les précédentes car on se prémunit beaucoup plus facilement des signaux parasites dans une détection à fréquence fixe. Mais rappelons les résultats obtenus à pompage moyen ($M' = 1.96$) et l'aspect qualitatif des résultats obtenus dans le cas des pompages forts et faibles.

La figure 2 donne les figures d'absorption dans le cas où M' est égal à 1.96. On remarque que l'absorption est indépendante de la fréquence de pompe lorsque la fréquence ν de sonde est égale à ν_0 ($z = 0$). L'absorption correspondante est évidemment égale à celle qui est obtenue en absence de pompage. Ce résultat est lié à une disposition particulière des niveaux d'énergie ($\nu'_0 \sim 3\nu_0$). Pour les autres valeurs de la fréquence de sonde, on observe des figures d'absorption fortement dissymétriques et dont le maximum est défini par une fréquence ν' qui satisfait très grossièrement à la relation déjà rencontrée :

$$\nu + \nu' = \nu_0 + \nu'_0$$

Une étude plus fine a montré que cette loi très approximative n'était pas satisfaite même qualitativement pour les faibles écarts $\nu - \nu_0$. On constate dans ce cas que le maximum d'absorption correspond à une fréquence ν' telle que $\nu - \nu_0$ et $\nu' - \nu'_0$ soient de même signe. Il existe donc une valeur de z' différente de zéro pour laquelle le maximum d'absorption est obtenu pour $z' = 0$. Un programme de calcul portant sur la fréquence des maximums a montré que la valeur de z correspondante est égale à 1.4.

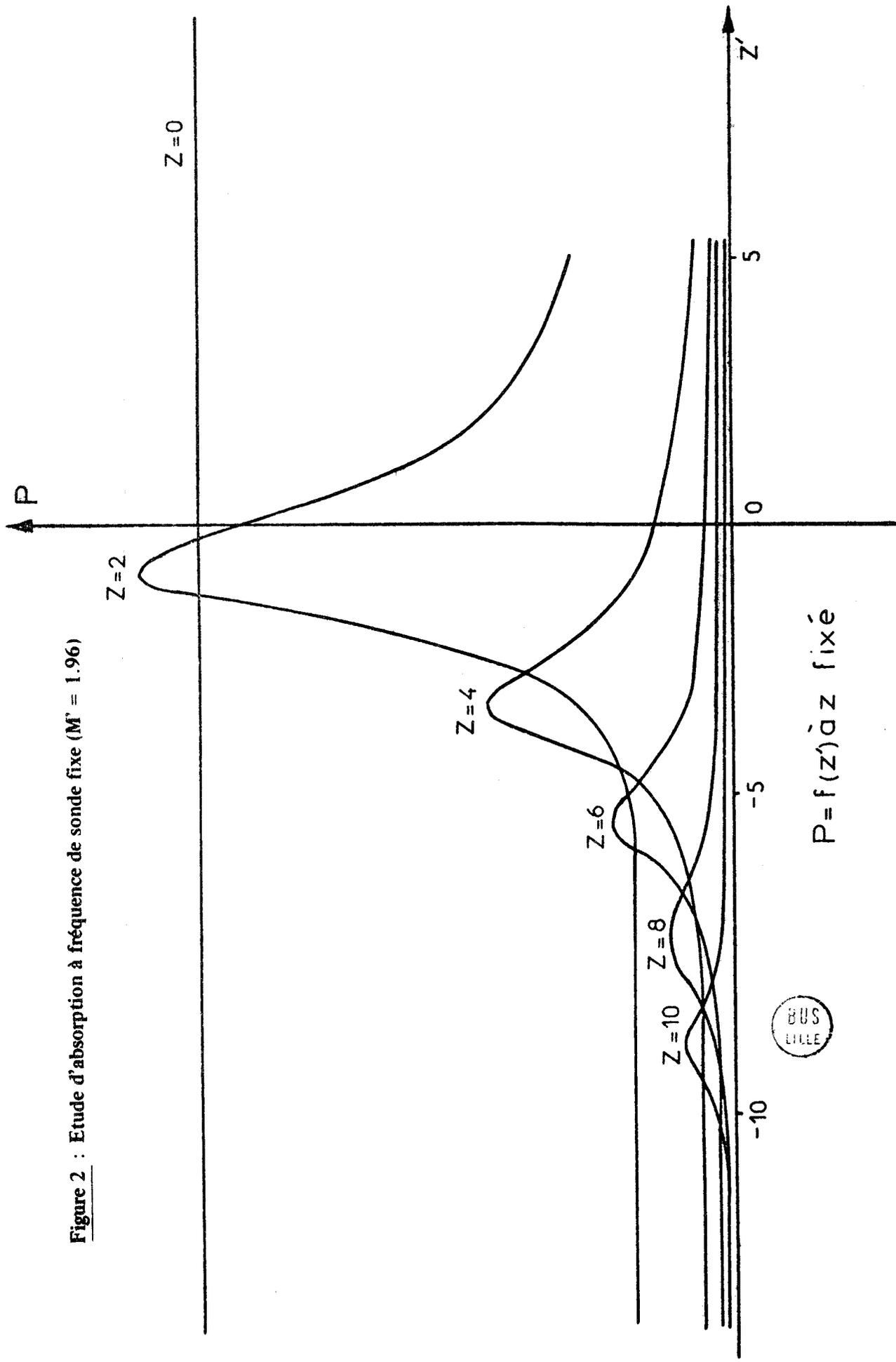


Figure 2 : Etude d'absorption à fréquence de sonde fixe ($M' = 1.96$)

$P = f(z') \text{ à } z \text{ fixé}$



Cette propriété est importante car elle permet une détermination du temps de relaxation τ dans les conditions mêmes d'expérience. La figure 3 donne le résultat d'une étude expérimentale pour M' égal à 1.96. La valeur 1.4 de z est obtenue pour un écart $\nu - \nu_0$ de 900 kHz environ ; le temps de relaxation τ correspondant est donc de l'ordre d'un quart de microseconde. Au prix d'une étude assez longue, on peut par ce procédé étudier les variations du temps de relaxation avec la pression [2] [8].

Ayant effectué une étude à M' égal à 1.96, on peut facilement réaliser des expériences pour d'autres valeurs de M' bien repérées à condition de disposer d'une mesure relative des puissances de pompe (atténuateur calibré). A faible pompage, on observe des figures d'absorption analogues à celles rencontrées dans le cas précédent avec les différences suivantes :

- A la résonance de pompe, on observe une figure à maximum central
- La loi $\nu + \nu' = \nu_0 + \nu'_0$ donne la fréquence du maximum avec plus de précision.
- L'amplitude du maximum décroît plus rapidement avec l'écart $\nu - \nu_0$.

A fort paramètre de pompage, les figures d'absorption sont plus complexes. Pour les faibles écarts $\nu - \nu_0$, elles sont retournées. On retrouve l'aspect des résultats obtenus pour M' égal à 1.96 dans le cas des grands écarts $\nu - \nu_0$; on observe des figures d'amplitude notable pour des écarts $\nu - \nu_0$ d'autant plus importants que le pompage est plus énergétique.

En résumé, nous disposons au début de notre travail :

- d'un calcul complet de l'opérateur d'évolution de la molécule entre les chocs en supposant la puissance de sonde négligeable et son application au calcul de l'absorption du gaz.
- d'une bonne connaissance des figures d'absorption observées à très faible puissance de sonde dans les expériences à fréquence de pompe fixe d'une part et dans les expériences à fréquence de sonde fixe d'autre part.

Ces résultats nous ont été particulièrement précieux car les éléments du calcul de l'opérateur d'évolution nous serviront dans un premier calcul du terme de dispersion. Par ailleurs, dispersion, absorption et saturation apparaissent toujours simultanément et une bonne connaissance des figures d'absorption est indispensable pour interpréter correctement les enregistrements expérimentaux relatifs aux études de dispersion.

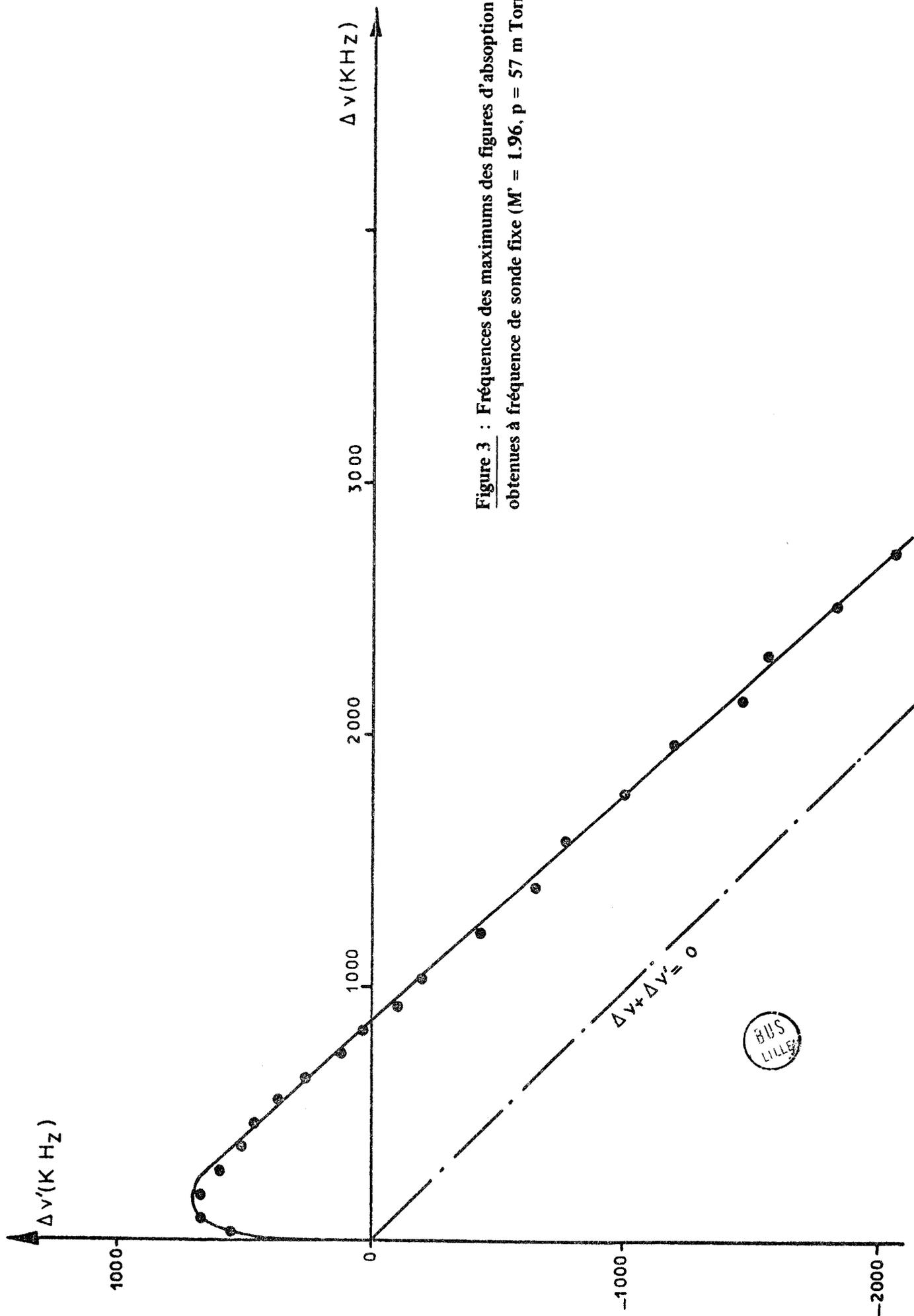


Figure 3 : Fréquences des maximums des figures d'absorption obtenues à fréquence de sonde fixe ($M' = 1.96$, $p = 57$ m Torr)

II - Mise en évidence expérimentale et calcul du terme de dispersion

La variation d'indice du gaz dans une expérience de double résonance est très faible. Nous indiquerons d'abord comment s'est effectuée sa mise en évidence et nous estimerons son ordre de grandeur dans les conditions de l'expérience réalisée. Nous proposerons ensuite un calcul théorique négligeant les effets de saturation de sonde du terme de dispersion et son application aux systèmes à trois niveaux d'énergie. Une exploitation numérique nous permettra de confronter les premiers résultats théoriques et expérimentaux. Quoique les effets de double résonance soient des effets non linéaires, nous montrerons enfin qu'on peut définir un système linéaire permettant de lier absorption et dispersion par des relations de Kramers-Kronig. Nous conclurons ce chapitre en indiquant le programme des études expérimentales et théoriques entreprises à la suite de ces premiers résultats.

II - 1 Mise en évidence expérimentale des effets de dispersion

La plupart des études de dispersion en spectroscopie hertzienne des gaz ont été effectuées à des pressions relativement élevées [22] [23] [24] [25] [26] [27] au voisinage d'une résonance car, à basse pression, les variations d'indice deviennent trop faibles pour être mises en évidence facilement. Dans les expériences de double résonance sur des gaz à basse pression, les phénomènes de dispersion n'ont jamais été étudiés mais on peut penser qu'ils sont du même ordre de grandeur. Il est donc peu probable de voir ces phénomènes dans des études à fréquence de sonde balayée ; absorption et dispersion n'étant pas indépendants, on peut craindre en effet que la dispersion soit entièrement masquée par l'absorption. En revanche, en effectuant des études en fonction de la fréquence de pompe, on peut espérer observer les phénomènes de dispersion et d'absorption à des fréquences différentes. C'est effectivement, dans le cadre d'études de ce type que nous avons mis en évidence la dispersion [28] .

A des pressions inférieures à dix millitorrs, nous avons observé que les enregistrements des figures d'absorption comportaient la composante prévue théoriquement au voisinage de la fréquence ν' telle que :

$$\nu + \nu' = \nu_0 + \nu'_0$$

et une autre composante au voisinage de ν'_0 . Cette deuxième composante était très peu reproductible.

La pression du gaz ainsi que les fréquences et les puissances de pompe étant rigoureusement contrôlées au cours de chaque expérience, il n'était pas possible d'attribuer de telles anomalies à une variation fortuite des paramètres expérimentaux. Une étude détaillée nous a conduit à admettre que ce résultat devait être attribué à une dispersion du gaz mise en évidence par le biais des effets d'ondes stationnaires qui dépendent de façon critique des dilatations de la cellule d'absorption dues aux variations de la température ambiante. Une variation de température de huit degrés centigrades suffit en effet pour entraîner une variation de longueur de notre cellule égale au quart de la longueur d'onde de sonde.

Pour vérifier notre hypothèse et effectuer éventuellement une première étude des phénomènes de dispersion, nous nous sommes efforcés d'augmenter systématiquement le taux d'ondes stationnaires de notre cellule. A cette fin, la cellule réalisée en guide R G 52 U est terminée à une extrémité par un court circuit et à l'autre par une transition pyramidale jouant également le rôle de court-circuit à la fréquence de sonde. Nous avons découpé la cellule des circuits d'admission du signal de sonde et de prélèvement du signal détectable autant que cela était possible sans trop altérer la sensibilité du spectromètre. Pratiquement, l'admission s'effectue à l'aide d'un coupleur 20 dB et le prélèvement au moyen d'un coupleur 10 dB. Grâce à ces aménagements, le taux d'ondes stationnaires à la fréquence de sonde est porté à dix. Nos expériences sont effectuées à une pression de 5 mtorr. La fréquence de sonde est fixée à une valeur

$$\nu = \nu_0 + 2,2 \text{ MHZ}$$

où ν_0 est la fréquence de transition de sonde. La puissance de sonde est maintenue en-deçà du seuil de saturation et à un niveau constant sur le détecteur de sonde. La sensibilité de la chaîne de détection est également maintenue constante. La fréquence ν' de la pompe est balayée sur un intervalle de 6 MHz environ autour de la fréquence ν'_0 de la transition de pompe. Un marquage en levée de plume des enregistrements permet la mesure précise de la fréquence variable [29]. Nous avons amené la puissance de pompe à une valeur conduisant à un paramètre de pompage M' égal à 1,96 facilement reproductible. Dans ces conditions expérimentales, l'absorption est négligeable au voisinage de ν'_0 .

Pour régler la fréquence de résonance de la cellule, il suffit de faire varier sa longueur. Nous avons obtenu ce résultat en chauffant une partie de la cellule ; ce procédé a l'avantage de ne pas affecter les conditions de couplages à l'entrée et à la sortie de la cellule.

Dans une première expérience, on ajuste la fréquence de résonance de la cellule à la fréquence ν choisie. La transmission T de la cellule est alors stationnaire par rapport à l'indice n du gaz et l'enregistrement 1 de la figure 4 ne fait apparaître que l'absorption à la fréquence ν' prévue par la loi.

$$(\nu' - \nu'_0) + (\nu - \nu_0) = 0$$

Dans une deuxième expérience, on utilise une puissance de sonde double de la précédente et l'on chauffe la cellule pour augmenter sa fréquence de résonance et ramener ainsi le signal détecté au niveau antérieur s_0 . Une variation d'indice Δn se traduit alors par une variation de la transmission T de la cellule et, par conséquent, du signal détecté. Cette variation est de la forme :

$$\Delta s = s_0 \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right) \Delta n.$$

L'enregistrement 2 obtenu dans ces conditions fait apparaître, d'une part l'absorption autour de la fréquence $\nu' = \nu'_0 + \nu_0 - \nu$ et, d'autre part, une dispersion autour de la fréquence ν'_0 . Nous avons choisi nos conditions expérimentales pour bien séparer les deux effets.

Pour vérifier cette analyse, il est intéressant de régler la fréquence de résonance de la cellule à une valeur symétrique de celle correspondant à l'enregistrement 2, par rapport à la fréquence ν de sonde. Pour obtenir ce résultat, il suffit de refroidir la cellule jusqu'à ce que le niveau du signal détecté soit le même que précédemment. En prenant toujours soin de ne pas modifier la puissance d'entrée de sonde, la seule modification produite sera un changement de signe de la pente $(\partial T / \partial n)$ et l'on doit observer le même signal de dispersion que précédemment mais retourné. Ces faits sont nettement mis en évidence sur l'enregistrement 3.

On peut estimer valablement les pentes $(\partial T / \partial n)$ obtenues au cours des enregistrements 2 et 3 en étudiant, au voisinage de la fréquence ν , la transmission T de la cellule en fonction de la fréquence de sonde. On en déduit la valeur Δn de la variation d'indice qui se produit lorsque la fréquence ν' de pompe est égale à la fréquence ν'_0 de la transition correspondante. Les mesures effectuées nous donnent

$$\Delta n = - 1,3.10^{-8}.$$

Nous avons complété les enregistrements précédents par des enregistrements obtenus à puissance de pompe plus faible. Les courbes 5 et 4 correspondent respectivement aux courbes 2 et 3 mais avec un paramètre de pompage dix fois plus petit.

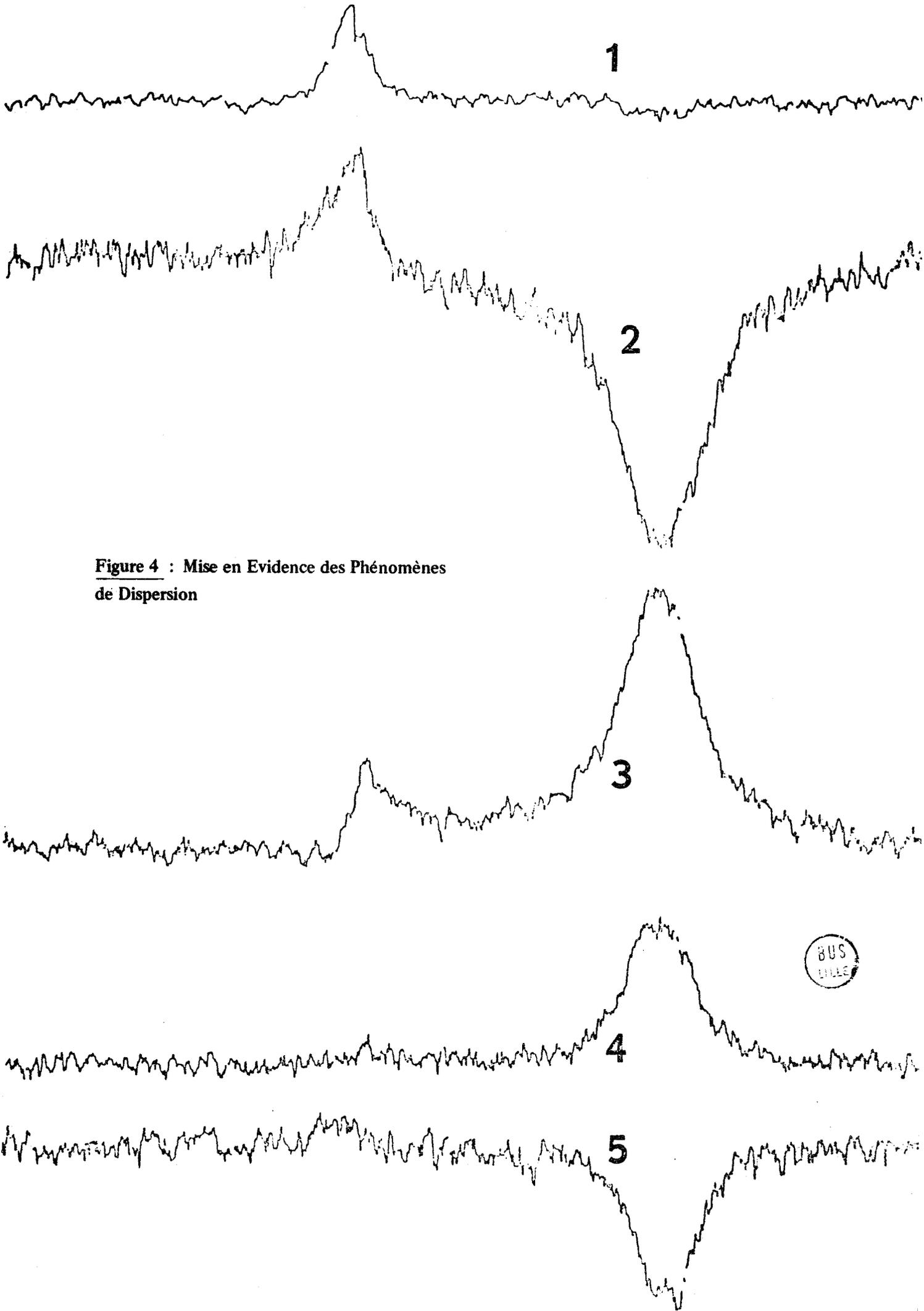


Figure 4 : Mise en Evidence des Phénomènes de Dispersion

Le terme d'absorption disparaît pratiquement dans le bruit alors que le terme de dispersion n'est réduit que de moitié. En revanche, à forte puissance de pompe, on a avantage considérablement le terme d'absorption par rapport au terme de dispersion.

On peut remarquer que le succès de cette première expérience est dû essentiellement à une circonstance expérimentale très favorable qui est la bonne séparation des effets d'absorption et de dispersion. Cette circonstance correspond malheureusement à des signaux extrêmement faibles. Un calcul théorique montre que l'amplitude du maximum d'absorption dans les conditions de l'expérience (Enregistrements 1, 2, 3) est environ 70 fois plus faible que celle de la raie de sonde. C'est pour cette raison sans doute que la dispersion conduisant à un signal du même ordre de grandeur n'avait pas été mise en évidence précédemment. La rotation de phase correspondant à la variation d'indice observée est de l'ordre du millième de seconde par centimètre de propagation. Ce résultat est meilleur que celui qui est obtenu avec les meilleurs réfractomètres optiques [30] [31]. La variation de fréquence de résonance de la cellule correspondante est de l'ordre de 300 Hz.

Il est évident que le procédé de réglage du chemin optique de la cellule rend les expériences précédentes particulièrement longues et délicates. Il est donc nécessaire de mettre au point un appareillage mieux adapté et, si possible, plus sensible. Avant d'effectuer cette mise au point, nous avons essayé de donner une interprétation de ces premiers résultats.

II - 2 Traitement théorique de la dispersion

Les traitements théoriques explicites de la dispersion sont généralement faits sur des systèmes à deux niveaux d'énergie [16] [17] ou soumis à une seule irradiation [15]. Les études effectuées sur les systèmes à trois niveaux d'énergie ne comportent pas de calcul du terme de dispersion [12] [2] [13] [14] ou ne s'appliquent pas au problème particulier étudié [32] [33]. Karplus et Schwinger [15] ont montré que le formalisme de la matrice densité [36] [37] s'applique à ce problème et ont établi l'équation à laquelle satisfait l'opérateur densité $\rho(t)$:

$$\rho(t) = \rho_0(t) + D(t) \quad (1)$$

$$\rho_0(t) = \frac{\exp[-H(t)/kT]}{\text{Tr} \{ \exp[-H(t)/kT] \}} \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T} \right) D(t) = - \frac{i}{\hbar} [H(t), D(t)] - \frac{\partial \rho_0}{\partial t} \quad (3)$$

$\rho_0(t)$ est l'opérateur densité correspondant à l'hamiltonien perturbé $H(t)$ pour un temps figé. $D(t)$ est un opérateur hermitique de trace nulle représentant le déséquilibre par rapport à la distribution $\rho_0(t)$. L'équation (3) est l'équation usuelle à laquelle satisfait l'opérateur densité complétée par le terme de relaxation $\frac{D(t)}{T}$.

Pour résoudre l'équation (3) dans le cas des études de double résonance, on se place habituellement dans la base des kets propres de l'hamiltonien H_0 de la molécule isolée [13] [14] et on effectue une décomposition en série de Fourier de l'opérateur $D(t)$:

$$D(t) = \sum_{\rho, \sigma = -\infty}^{+\infty} \exp [i (\rho \omega + \sigma \omega')] D^{\rho \sigma} \quad (4)$$

On se limite pratiquement aux sept composantes D^{00} , $D^{\pm 1, 0}$, $D^{0, \pm 1}$ et $D^{\pm 1, \pm 1}$ de fréquence 0 , $\pm \omega$; $\pm \omega'$ et $\pm(\omega + \omega')$.

La valeur moyenne de la composante du moment dipolaire électrique selon la direction des champs électriques appliqués est alors donnée par :

$$\langle \mu \rangle = \text{Tr } \rho(t) \hat{\mu} = \text{Tr} (\rho_0 + D) \hat{\mu}$$

Seul D contribue notablement à la valeur de $\langle \mu \rangle$. ρ_0 donne une faible contribution qui oscille en phase avec les champs électriques appliqués et qui n'est pas résonnante. La composante de $\langle \mu \rangle$ à la fréquence ω peut donc s'écrire :

$$\langle \mu_\omega \rangle = \text{Tr } \hat{\mu} [D^{-1, 0} e^{-i\omega t} + D^{1, 0} e^{i\omega t}] \quad (5)$$

On conçoit que, malgré les simplifications dues à l'hermiticité de D (qui entraîne $[D^{\rho, \sigma}]^\dagger = D^{-\rho, -\sigma}$), les calculs à entreprendre pour extraire les éléments de matrice utiles de $D^{1, 0}$ des 63 éléments de matrice $D_{i,j}^{\rho, \sigma}$ introduits soient particulièrement lourds. On obtient un calcul beaucoup plus simple par une démarche totalement différente qui permet notamment de faire apparaître rapidement le terme de dispersion. [34] [35]

Soit H_0 l'hamiltonien de la molécule isolée et $V(t)$ le terme d'interaction dipolaire électrique entre la molécule et le champ électromagnétique appliqué. On étudie le problème dans le sous-espace défini par les fonctions propres $|i\rangle$ de H_0 correspondant aux niveaux d'énergie E_i^0 , connectés par les transitions considérées.

Soit t_0 l'instant de la dernière collision subie par la molécule. Entre deux chocs, la valeur moyenne de la composante du moment dipolaire suivant le champ électrique appliqué s'écrit

$$\langle \mu \rangle = \text{Tr} [\rho(t) \mu_s] \quad (6)$$

μ_s désigne l'opérateur composante du moment dipolaire dans le point de vue de Schrödinger et $\rho(t)$ la matrice densité. En exploitant les lois de transformation de la matrice densité et l'invariance de la trace dans une transformation unitaire, (6) peut encore s'écrire :

$$\langle \mu \rangle = \text{Tr} [U(t, t_0) \rho(t_0) U^\dagger(t, t_0) \mu_s] = \text{Tr} [\rho(t_0) \mu_H(t)] \quad (7)$$

où $U(t, t_0)$ désigne l'opérateur d'évolution associé à $H_0 + V(t)$ et où $\mu_H(t)$ désigne l'opérateur correspondant à μ_s dans le point de vue de Heisenberg. [38] L'opérateur $\rho(t_0)$ est défini par

$$\rho(t_0) = \frac{e^{-\frac{H(t_0)}{kT}}}{\text{Tr} \left[e^{-\frac{H(t_0)}{kT}} \right]} \quad (8)$$

La présence de $V(t)$ introduit dans $\rho(t_0)$ des termes non diagonaux qui jouent un rôle important dans le calcul de Karplus et Schwinger.

Dans notre problème, l'expression générale de $\langle \mu \rangle$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle &= \sum_{i,j} \langle i | \rho(t_0) | j \rangle \langle j | \mu_H(t, t_0) | i \rangle \\ &= \sum_i \langle i | \rho(t_0) | i \rangle \langle i | \mu_H(t, t_0) | i \rangle \\ &+ \sum_{i \neq j} \langle i | \rho(t_0) | j \rangle \langle j | \mu_H(t, t_0) | i \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

Les éléments diagonaux et non diagonaux de $\mu_H(t, t_0)$ sont du même ordre de grandeur ; en revanche, les termes diagonaux et non diagonaux de $\rho(t_0)$ diffèrent d'un ordre de grandeur par rapport à la perturbation $V(t)$ [15]. Dans un calcul au premier ordre, il est donc légitime de négliger le deuxième terme de l'équation (9) et d'écrire :

$$\langle \mu \rangle = \sum_i \langle i | \rho(t_0) | i \rangle \langle i | \mu_H(t, t_0) | i \rangle = \text{Tr} \rho_0 \mu_H(t, t_0) \quad (10)$$

où ρ_0 est l'opérateur densité associé à l'hamiltonien H_0 de la molécule isolée. On retrouve l'approximation effectuée par Javan [12] dans le calcul de l'absorption. Dans le cas du système à deux niveaux d'énergie, nous avons calculé explicitement la contribution au moment dipolaire ainsi négligée et montré que cette approximation était parfaitement justifiée. Le calcul correspondant est reproduit dans l'appendice I.

Il faut remarquer que l'opérateur μ_s est de trace nulle ; il en est donc de même de μ_H qui se déduit de μ_s par une transformation unitaire. Dans l'estimation de la trace (10), il est donc possible d'éliminer un des éléments de matrice diagonal de $\mu_H(t, t_0)$ et d'exprimer le moment dipolaire à partir des différences de population $\langle i | \rho_0 | i \rangle - \langle j | \rho_0 | j \rangle = p_i - p_j$.

L'étape suivante du calcul consiste à tenir compte des phénomènes de chocs. L'écriture des équations (1) (2) (3) dans le formalisme de Karplus et Schwinger ou de l'équation (7) qui leur correspond suppose admise l'hypothèse des collisions fortes [19]. La durée d'interaction est très courte par rapport à la période des champs appliqués et, juste après le choc, la molécule peut occuper ses différents niveaux d'énergie ; la probabilité d'occupation de chaque niveau est donnée par la matrice densité associée à la valeur instantanée $H(t_0)$ de l'hamiltonien perturbé. On admet de plus que la distribution des chocs est une distribution de Poisson caractérisée par la durée moyenne τ séparant deux chocs (molécule-molécule ou molécule-paroi). En posant $\theta = t - t_0$, la valeur moyenne $\overline{\mu(t)}$ du moment dipolaire compte-tenu des chocs s'écrit :

$$\overline{\mu(t)} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} e^{-\theta/\tau} \langle \mu(t, t-\theta) \rangle d\theta \quad (11)$$

En général, l'expression (11) fait apparaître des réponses aux fréquences de divers champs appliqués. Pour chacun de ces fréquences, les termes en phase et en quadrature avec le champ électrique définissent respectivement la dispersion et l'absorption du gaz à cette fréquence.

Il faut remarquer que le formalisme précédent nécessite une connaissance explicite de l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ associé à l'hamiltonien perturbé $H(t)$ et que l'essentiel de la mise en oeuvre de ce formalisme réside dans le calcul de $U(t, t_0)$. C'est précisément parce que nous disposons déjà des résultats de ce calcul [8] que son application à notre problème est particulièrement commode.

II - 3 Application au système à trois niveaux d'énergie

Nous avons rappelé dans le chapitre I les expressions des éléments de matrice de l'opérateur d'évolution $U'(t, 0)$ dans le point de vue d'interaction. Il est nécessaire dans un calcul de susceptibilité diélectrique où la phase joue un rôle important de disposer de ces éléments de matrice pour un instant t_0 de choc quelconque. En effectuant le calcul de la perturbation dans le point de vue d'interaction pour t_0 différent de zéro, on montre facilement que l'équation (7) devient :

$$\frac{d U'}{d\theta} + \begin{bmatrix} 0 & x' e^{i(\alpha'\theta + \omega't_0)} & 0 \\ -x'^* e^{-i(\alpha'\theta + \omega't_0)} & 0 & x e^{i(\alpha\theta + \omega t_0)} \\ 0 & -x^* e^{-i(\alpha\theta + \omega t_0)} & 0 \end{bmatrix} U' = 0 \quad (12)$$

Cette équation se déduit de l'équation (7) par la transformation :

$$t \rightarrow \theta ; x' \rightarrow x' e^{i\omega't_0} ; x \rightarrow x e^{i\omega t_0} \quad (13)$$

Les éléments de matrice de $U'(t, t_0)$ se déduisent des équations I(8) à I(16) par la même transformation.

En vertu des règles de sélection indiquées précédemment, la matrice de l'opérateur composante du moment dipolaire suivant la direction des champs appliqués s'écrit, dans le point de vue de Schrödinger :

$$\mu_s = \begin{pmatrix} 0 & \mu' & 0 \\ \mu'^* & 0 & \mu \\ 0 & \mu^* & 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

où μ' et μ sont des notations abrégées des éléments de matrice μ_{12} et μ_{23} . La matrice du moment dipolaire dans le point de vue de Heisenberg s'écrit :

$$\mu_H(t, t_0) = U^\dagger(t, t_0) \mu_s U(t, t_0) = U'^\dagger(t, t_0) U_0^\dagger(t, t_0) \mu_s U_0(t, t_0) U'(t, t_0) \quad (15)$$

Dans la base choisie, $U_0(t, t_0)$ est une matrice diagonale dont les éléments de matrice s'écrivent :

$$\langle i | U_0(t, t_0) | i \rangle = \exp\left(-\frac{iE_i\theta}{\hbar}\right) \quad (16)$$

Des équations (15) et (16), on déduit les éléments de matrice diagonaux de $\mu_H(t, t_0)$ seuls utiles dans notre calcul :

$$\langle 1 | \mu_H(t, t_0) | 1 \rangle = 2\text{Re} \left[\mu' e^{-i\omega'_0\theta} u'_{21} u'_{11}^* + \mu e^{-i\omega_0\theta} u'_{31} u'_{21}^* \right] \quad (17)$$

$$\langle 2 | \mu_H(t, t_0) | 2 \rangle = 2\text{Re} \left[\mu' e^{-i\omega'_0\theta} u'_{22} u'_{12}^* + \mu e^{-i\omega_0\theta} u'_{32} u'_{22}^* \right] \quad (18)$$

$$\langle 3 | \mu_H(t, t_0) | 3 \rangle = 2\text{Re} \left[\mu' e^{-i\omega'_0\theta} u'_{23} u'_{13}^* + \mu e^{-i\omega_0\theta} u'_{33} u'_{23}^* \right] \quad (19)$$

L'application de l'équation (10) conduit à l'expression suivante du moment dipolaire moyen :

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle = p_1 \langle 1 | \mu_H | 1 \rangle + p_2 \langle 2 | \mu_H | 2 \rangle + p_3 \langle 3 | \mu_H | 3 \rangle \quad (20)$$

Par ailleurs, les éléments de matrice de $\mu_H(t, t_0)$ satisfont à l'équation générale :

$$\langle 1 | \mu_H | 1 \rangle + \langle 2 | \mu_H | 2 \rangle + \langle 3 | \mu_H | 3 \rangle = 0 \quad (21)$$

que l'on peut d'ailleurs vérifier explicitement dans ce cas particulier à partir de (17)(18)(19). Ceci nous permet d'éliminer le terme $\langle 3 | \mu_H | 3 \rangle$ de l'équation (20) pour faire apparaître les différences de populations entre les niveaux 2 et 3, d'une part, et 1 et 3, d'autre part :

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle = (p_1 - p_3) \langle 1 | \mu_H | 1 \rangle + (p_2 - p_3) \langle 2 | \mu_H | 2 \rangle \quad (22)$$

Ce procédé a l'avantage de séparer les contributions des termes relatifs aux processus à un et deux quanta, comme il est habituel de le faire. Il faut cependant remarquer qu'il ne s'agit ici que d'un artifice de calcul.

Par ailleurs, on peut montrer que le premier terme des éléments de matrices de $\mu_H(t, t_0)$ correspondent à la composante de $\langle \mu(t, t_0) \rangle$ à la fréquence de pompe ω' . Si on se limite aux phénomènes observés à la fréquence de sonde, on écrit :

$$\langle 1 | \mu_H^\omega(t, t_0) | 1 \rangle = 2 \operatorname{Re} \left[\mu e^{-i\omega_0 t} u'_{21}^* u'_{31} \right] \quad (23)$$

$$\langle 2 | \mu_H^\omega(t, t_0) | 2 \rangle = 2 \operatorname{Re} \left[\mu e^{-i\omega_0 t} u'_{22}^* u'_{32} \right] \quad (24)$$

où $\mu_H^\omega(t, t_0)$ représente la partie de l'opérateur μ_H correspondant à la réponse à la fréquence ω . Compte-tenu des expressions I.(8) à I(16) des éléments de matrice u'_{ij} et de la transformation II.(13), on peut, au prix d'un calcul assez pénible, obtenir les formes explicites de

$$\begin{aligned} & \langle 1 | \mu_H^\omega(t, t_0) | 1 \rangle \text{ et de } \langle 2 | \mu_H^\omega(t, t_0) | 2 \rangle . \\ & \langle 1 | \mu_H^\omega(t, t_0) | 1 \rangle = - \frac{|\mu|^2 E}{\hbar \gamma^2} \cdot \frac{|x'|^2}{(\Omega^2 - \gamma^2)} \sin \gamma \theta \left[\gamma (\cos \gamma \theta - \cos \Omega \theta) \cos \omega t \right. \\ & \left. + (\Omega \sin \gamma \theta - \gamma \sin \Omega \theta) \sin \omega t \right] \quad (25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 2 | \mu_H^\omega(t, t-\theta) | 2 \rangle &= - \frac{|\mu|^2 E}{4 \hbar \gamma^2} \frac{\cos \omega t}{(\Omega^2 - \gamma^2)} \{ 2 \alpha' \gamma (\alpha + \alpha') \sin \gamma \theta (\cos \gamma \theta - \cos \Omega \theta) \\
 &+ [2 \gamma (\alpha + \alpha') \sin \Omega \theta - (2 \gamma^2 + \alpha' \Omega) \sin \gamma \theta] 2 \gamma \cos \gamma \theta \} \\
 &- \frac{|\mu|^2 E}{4 \hbar \gamma^2} \cdot \frac{\sin \omega t}{(\Omega^2 - \gamma^2)} \{ 4 \gamma^2 (\alpha + \alpha') \cos \gamma \theta (\cos \gamma \theta - \cos \Omega \theta) \\
 &- \alpha' \sin \gamma \theta [2 \gamma (\alpha + \alpha') \sin \Omega \theta - (2 \gamma^2 + \alpha' \Omega) \sin \gamma \theta] \} \quad (26)
 \end{aligned}$$

Dès ce stade du calcul, on voit apparaître dans les éléments de matrices de $\mu_H^\omega(t, t-\theta)$ deux composantes respectivement en quadrature et en phase avec le champ électrique de sonde. Ce résultat se retrouve dans l'expression de $\langle \mu(t, t-\theta) \rangle$ (et également dans celle de $\bar{\mu}(t)$). En effet, $\bar{\mu}(t)$ se déduit de $\langle \mu(t, t-\theta) \rangle$ par un calcul de moyenne effectué sur la seule variable θ et chacun des termes de (25) et (26) apparaît comme un produit d'une fonction ne dépendant que de t par une fonction ne dépendant que de θ .

En raison du choix effectué sur l'origine des phases des champs électriques, les termes en quadrature et en phase sur le champ de sonde sont respectivement les termes en $\cos \omega t$ et en $\sin \omega t$ des expressions (25) (26). Les premières permettent de retrouver les résultats relatifs à l'absorption et les seconds que nous noterons $\langle 1 | \mu_\phi^\omega | 1 \rangle$ et $\langle 2 | \mu_\phi^\omega | 2 \rangle$ sont responsables des phénomènes de dispersion. La valeur moyenne $\langle \mu_\phi \rangle$ de la composante du moment dipolaire en phase avec le champ électrique de sonde s'écrit :

$$\langle \mu_\phi(t, t-\theta) \rangle = (p_1^0 - p_3^0) \langle 1 | \mu_\phi^\omega | 1 \rangle + (p_2^0 - p_3^0) \langle 2 | \mu_\phi^\omega | 2 \rangle \quad (27)$$

Les deux termes de (27) font apparaître les contributions à la dispersion, des processus à deux quanta et à un quantum. Le calcul de la moyenne $\bar{\mu}_\phi(t)$ sur les chocs s'effectue à l'aide de l'équation (11) et ne présente pas de difficulté de principe. On en déduit facilement les contributions χ'_1 et χ'_2 des processus à un et deux quanta à la partie réelle χ' de la susceptibilité diélectrique :

$$\begin{aligned}
 \chi'_1 = - (n_2^0 - n_3^0) \frac{|\mu|^2}{2 \hbar \epsilon_0 D} \tau \{ \{ 2(\alpha + \alpha') \tau [I + (I + 2\gamma^2 \tau^2) (\Omega^2 - \gamma^2) \tau^2] + \dots \\
 + \alpha' \tau \{ \Omega \alpha' \tau^2 [2 + (\Omega^2 - \gamma^2) \tau^2] \\
 + 2 [\gamma^2 \Omega^2 \tau^4 - (I + \gamma^2 \tau^2)^2] \} \} \} \quad (28)
 \end{aligned}$$

$$x'_2 = - (n_1^0 - n_3^0) \frac{2 |u|^2 |x'|^2 \Omega_T^4 [2 + (\Omega^2 - \gamma^2) \tau^2]}{\hbar \epsilon_0 D}, \quad (29)$$

avec

$$D = (1 + 4 \gamma^2 \tau^2) [1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2] [1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2] \quad (30)$$

et où n_i^0 représente le nombre de molécules par unité de volume occupant le niveau d'énergie E_i^0 à l'équilibre thermodynamique en l'absence de champs électriques.

L'indice N d'un gaz à basse pression étant très voisin de l'unité, la variation d'indice ΔN due au pompage peut s'écrire :

$$\Delta N = \frac{1}{2} (x'_1 + x'_2) \quad (31)$$

Les équations (28) (29) (30) montrent que cette variation d'indice est fonction des fréquences, des conditions de pompage et du temps de relaxation. Nous donnerons dans le paragraphe II.4 une exploitation numérique de ces équations dans des conditions voisines des conditions expérimentales II.1.

II - 4 Exploitation numérique des Calculs Théoriques

Les données expérimentales des études II.1 étant les suivantes :

$$M' = 0.2 - 2 \text{ et } 20 ; p = 5 \text{ mTorr} ; \nu - \nu_0 = 2,2 \text{ MHz}$$

A partir des deux dernières données, on peut estimer la valeur du paramètre réduit z [2] [8] :

$$z = 25$$

la tabulation de l'absorption P et de la variation d'indice ΔN se font également sur des grandeurs réduites P/P_0 et $\Delta N/\Delta N_0$. Par convention, P_0 est l'absorption correspondant au maximum de la raie de sonde en l'absence de pompage. Dans la même condition, la courbe de dispersion associée à la raie de sonde présente un maximum et un minimum situés de part et d'autre de la fréquence ω_0 de la transition. ΔN_0 est le module de la variation de l'indice entre ces deux extremums :

$$P_0 = 2(n_2^0 - n_3^0) \hbar \nu |x|^2 \tau ; \Delta N_0 = (n_2^0 - n_3^0) \frac{|u|^2 \tau}{2 \hbar \epsilon_0} \quad (32)$$

Pour alléger les notations, nous désignerons usuellement P/P_0 et $\Delta N/\Delta N_0$ par P et N car la confusion n'est guère possible.

La figure 5 donne les résultats de l'exploitation numérique dans les cas $M' = 0.2$ et $M' = 1.96$ correspondant respectivement aux enregistrements 4,5 et 1,2,3 de la figure 4.

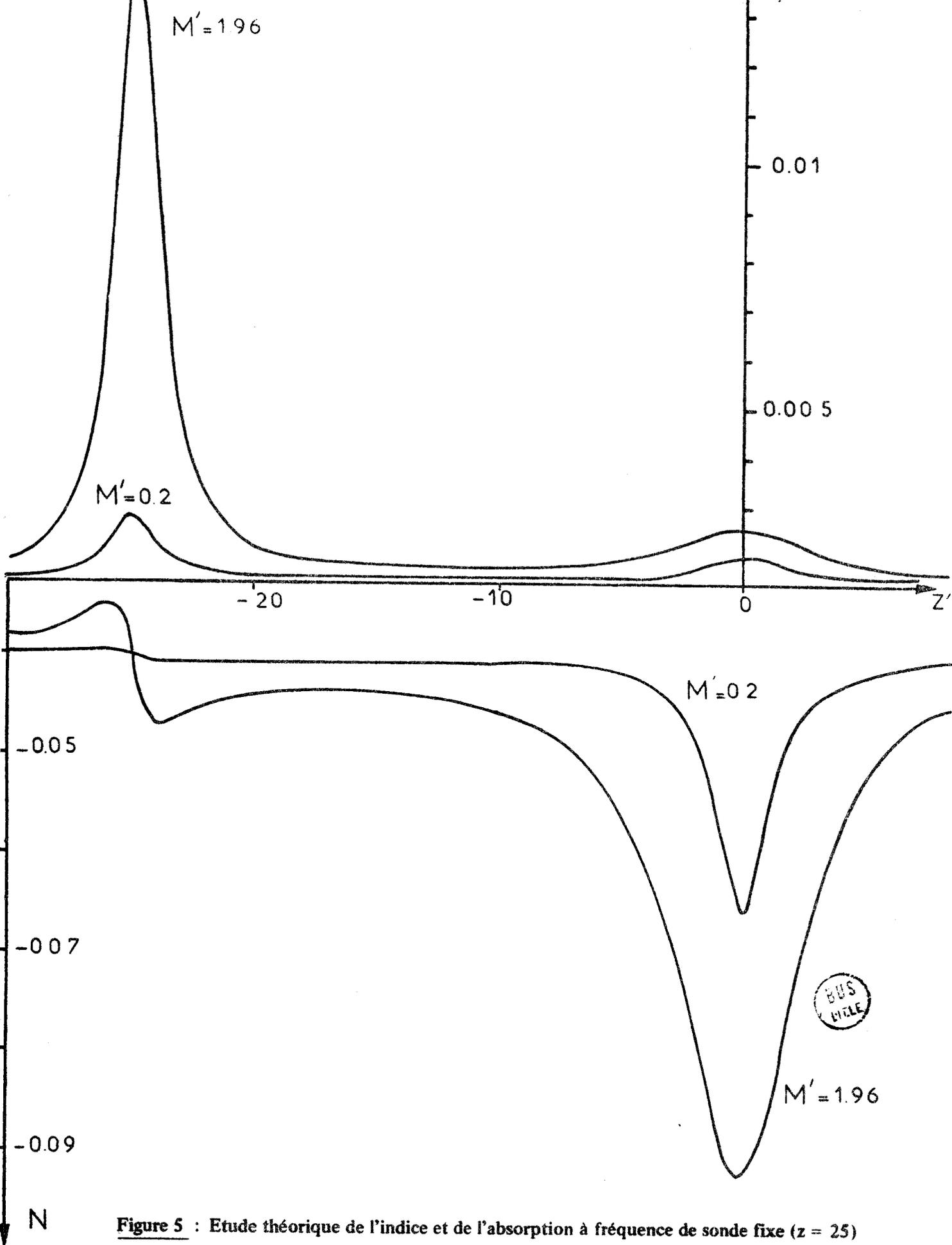


Figure 5 : Etude théorique de l'indice et de l'absorption à fréquence de sonde fixe ($z = 25$)
 Cas des pompages moyen et faible.

La correspondance entre résultats théoriques et expérimentaux est bonne. Le phénomène de dispersion le plus important est bien observé au voisinage de ω'_0 . Le rapport entre l'amplitude des phénomènes de dispersion pour les deux valeurs de M' est du même ordre que le rapport expérimental et on vérifie conformément aux enregistrements 4 et 5 qu'à faible paramètre de pompage le terme de dispersion diminue beaucoup moins rapidement que le terme d'absorption. Ceci explique que l'absorption disparaisse dans le bruit alors que la dispersion est encore nettement visible. Il faut noter cependant sur les courbes théoriques l'existence d'un faible effet de dispersion au voisinage de la fréquence z' égale à $-z$. Sur les enregistrements expérimentaux, cet effet est masqué par l'absorption qui se produit à la même fréquence dans le cas $M' = 1.96$ et disparaît dans le bruit dans le cas $M' = 0.2$. Une étude expérimentale plus approfondie devrait nous permettre de mettre en évidence cet effet.

A fort paramètre de pompage ($M' = 20$), l'absorption augmente considérablement alors que l'amplitude du terme de dispersion ne varie guère. La figure 6 met en évidence ce phénomène. Pour faciliter les comparaisons, nous avons adopté le même rapport entre les échelles P et N que précédemment. On conçoit que les phénomènes de dispersion soient entièrement masqués par l'absorption. On peut cependant constater que c'est dans ces conditions que les effets de dispersion au voisinage de $z' = -z$ sont les plus importants.

Il faut remarquer que les études précédentes sont des études en fonction de la fréquence de pompe de l'indice du gaz à la fréquence de sonde. Dans ce cas, il n'y a, à priori, aucune relation entre figures d'absorption et de dispersion. Ceci nous a permis d'observer des effets de dispersion importants pour des fréquences de pompe associées à de faibles absorptions et vice-versa. En revanche, dans les études en fonction de la fréquence de sonde, les deux phénomènes sont intimement liés ; on peut notamment espérer les connecter par une extension des relations de Kramers-Kronig à notre problème.

II - 5 Relation de Kramers-Kronig.

On peut facilement exprimer l'indice n du gaz et la puissance absorbée par unité de volume en fonction des parties réelles χ' et χ'' de la susceptibilité diélectrique χ .

$$n = 1 + \chi'/2 \quad ; \quad P = \frac{\epsilon_0 \omega}{2} \chi'' E^2 \quad (33)$$

où E et ω sont l'amplitude et la fréquence du champ appliqué.

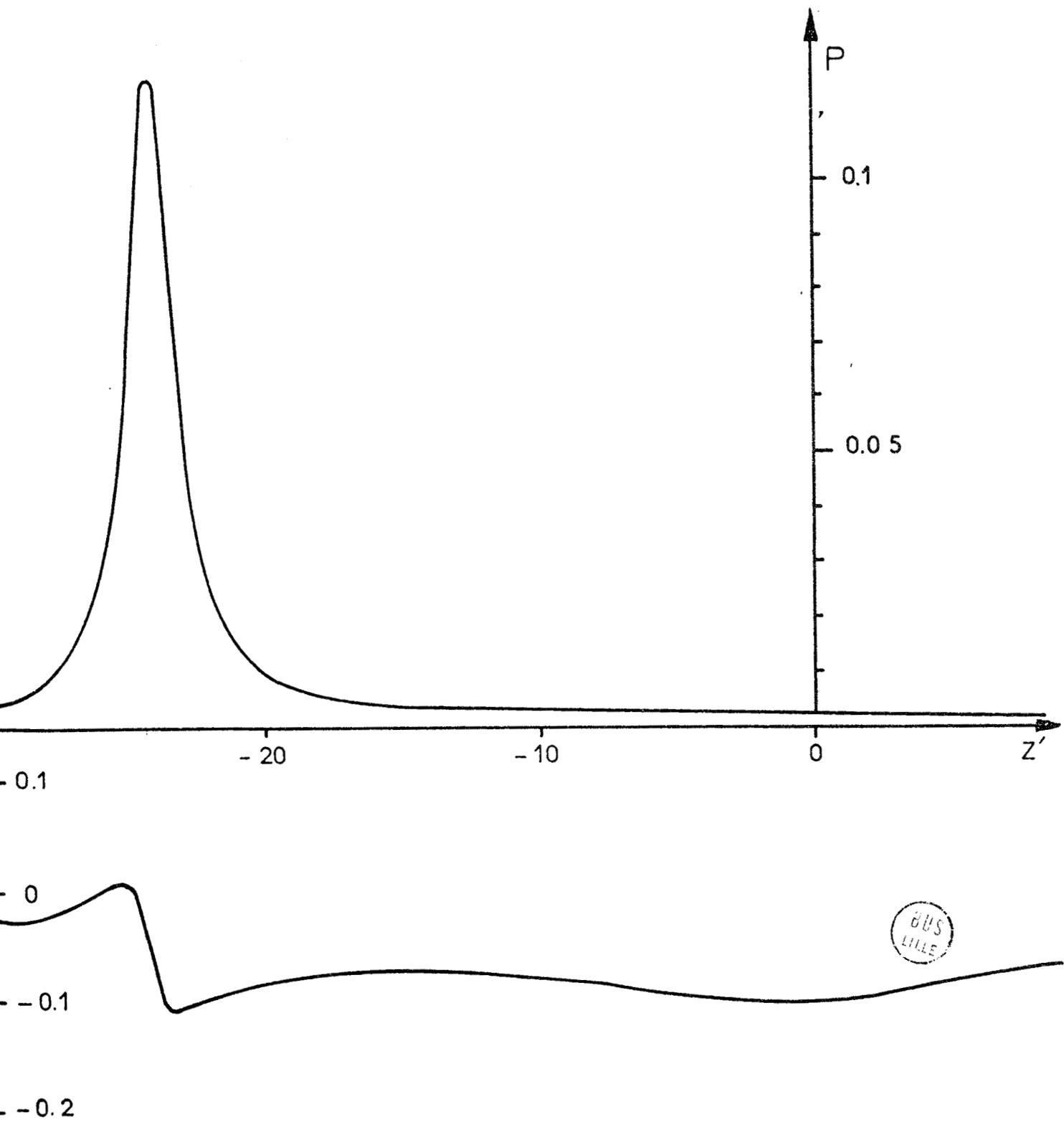


Figure 6 : Etude théorique de l'indice et de l'absorption à fréquence de sonde fixe ($z = 25$). Cas du pompage fort.

N

Ces relations supposent (n-1) petit et la susceptibilité magnétique du gaz négligeable. On peut imaginer de lier la puissance absorbée et l'indice par l'intermédiaire d'une relation de dispersion entre χ'' et χ' . De manière générale, une relation de dispersion ou relation de Kramers-Kronig [39] [40] est une relation intégrale de la forme :

$$\operatorname{Re} f(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega_1 \operatorname{Im} f(\omega_1)}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1 \quad (34)$$

entre les parties réelles et imaginaires d'une quantité dépendant de la fréquence [41]. Dans le cas particulier de la susceptibilité diélectrique, désignons par $E(t)$ l'amplitude du champ électrique et par $M(t)$ l'amplitude de la composante de la polarisation électrique suivant ce champ. On peut considérer $M(t)$ comme la réponse du système à l'excitation $E(t)$. [41] [42] [43]. En prolongeant $\chi(\omega)$ dans le domaine de fréquences négatives par la relation

$$\chi(-\omega) = \chi^*(\omega) \quad (35)$$

la relation de dispersion s'écrit [44] :

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega_1)}{\omega_1 - \omega} d\omega_1 \quad (36)$$

L'établissement de la relation (36) repose sur les hypothèses suivantes [43] :

A/ Linéarité du milieu : si $M_1(t)$ et $M_2(t)$ sont les réponses aux champs électriques $E_1(t)$ et $E_2(t)$ respectivement, la réponse au champ $E_1(t) + E_2(t)$ est égale à $M_1(t) + M_2(t)$.

B/ Les propriétés du gaz ne dépendent pas explicitement du temps. Si $T(t)$ est la réponse à une impulsion de Dirac $\delta(t)$ de champ électrique, la réponse à une impulsion $\delta(t - t_0)$ retardée de t_0 sera un signal $T(t - t_0)$ également retardé de t_0 . La réponse $M(t)$ à un signal quelconque $E(t)$ s'écrit donc [41] [42] :

$$M(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(t - t') E(t') dt' \quad (37)$$

C/ Hypothèse de causalité : le moment dipolaire du gaz ne peut pas apparaître avant le champ électrique qui l'induit. La fonction $T(\tau)$ est donc nulle pour τ négatif.

D/ La fonction $T(\tau)$ est de carré sommable

On peut remarquer que le calcul de la dispersion à une fréquence déterminée suppose la connaissance de la totalité du spectre d'absorption.

Pratiquement, les raies d'absorption ayant une largeur très faible devant la distance entre deux raies successives, on peut calculer la dispersion au voisinage de la fréquence ω_0 d'une transition en la considérant comme seule transition du spectre. Les termes ainsi négligés sont du même ordre que ceux négligés dans l'approximation résonnante.

Dans le cas des expériences de double résonance, les hypothèses nécessaires à l'écriture des relations de Kramers-Kronig ne paraissent pas a priori satisfaites. La polarisation diélectrique du gaz soumis à la double irradiation n'est pas la somme de celles qui sont créées séparément par la pompe et la sonde puisque précisément le champ de pompe introduit une modification de l'absorption de sonde. Bolton et Troup [45] ont étudié ce que devenaient les relations de Kramers-Kronig en présence d'effets non linéaires mais leurs résultats sont relatifs exclusivement à des raies lorentziennes élargies par saturation et ne peuvent s'étendre à notre cas qui nécessite un traitement direct.

Si on néglige les effets de saturation de sonde, on peut noter que le gaz se comporte comme un milieu linéaire par rapport au signal de sonde. On peut donc définir un système linéaire S qui serait constitué du gaz, du champ de pompe et d'un filtre qui éliminerait de la grandeur de sortie $M(t)$ la composante à la fréquence de pompe. Il faut remarquer qu'un tel filtre est effectivement employé dans la technique expérimentale. Le système S satisfait à toutes les hypothèses requises sauf éventuellement celle qui préconise l'indépendance explicite par rapport au temps. Cette hypothèse n'est satisfaite que dans la mesure où la réponse macroscopique du système à la perturbation de sonde ne dépend pas de l'origine de temps (ou de phase) adoptée pour le champ électrique de pompe. Cette condition est effectivement réalisée: un déphasage ϕ' du champ électrique E' de pompe a pour effet, dans le traitement résonnant de transformer x' en $x'e^{j\phi'}$. Les éléments de matrice de l'opérateur d'évolution dans le point de vue d'interaction ne diffèrent de ceux obtenus pour $\phi' = 0$ que par un facteur de phase qui n'affecte pas les probabilités de transition P_{31} et P_{32} correspondant aux processus à deux et un quantum :

$$P_{31} = |u'_{31}|^2 ; P_{32} = |u'_{32}|^2 \quad (38)$$

La propriété établie au niveau des processus élémentaires s'étend facilement à l'échelle macroscopique.

Il est donc possible d'écrire une relation de dispersion.

Théoriquement, cette relation permet de calculer l'indice du gaz à partir de la puissance absolue correspondant aux processus à un et deux quanta. Cependant, on peut se demander s'il n'est pas possible d'établir une correspondance entre les termes X'_1 et X''_1 associés au processus à un quantum et les termes X'_2 et X''_2 associés au processus à deux quanta. Il est bien évident que si l'on admet que ces termes correspondent à deux processus physiques disjoints, une telle séparation est possible. On doit noter cependant qu'expérimentalement il est impossible d'observer séparément les termes à un et deux quanta et que dans le calcul théorique de la dispersion, la séparation en termes à un et deux quanta relève de la pure convention. Pratiquement, X''_1 et X''_2 sont proportionnels aux différences de population $(n_2^0 - n_3^0)$ et $(n_1^0 - n_3^0)$ qui sont incommensurables. On peut sans ambiguïté faire correspondre ces termes aux termes de dispersion à un et deux quanta et écrire :

$$X'_1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{X''_1(\omega_1) d\omega_1}{\omega_1 - \omega} ; \quad X'_2 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{X''_2(\omega_1) d\omega_1}{\omega_1 - \omega} \quad (39)$$

On peut exprimer X''_1 et X''_2 à partir des puissances P_1 et P_2 absorbées par unité de volume en utilisant l'équation (33). A l'approximation résonnante, on peut dans cette relation confondre ω et ω_0 :

$$X''_1(\omega) = \frac{2 P_1(\omega)}{\epsilon_0 \omega_0 E^2} ; \quad X''_2(\omega) = \frac{2 P_2(\omega)}{\epsilon_0 \omega_0 E^2} \quad (40)$$

Des expressions I(17) et I(18) de P_1 et P_2 , on déduit immédiatement celle de X''_1 et X''_2 :

$$X''_1 = (n_2^0 - n_3^0) \frac{|\mu|^2 \tau}{2 \hbar \epsilon_0} \cdot \left\{ \frac{(1 - \frac{\alpha'^2}{2\gamma^2})^2}{2 + 2(\gamma - \Omega)^2 \tau^2} + \frac{(1 + \frac{\alpha'^2}{2\gamma^2})^2}{2 + 2(\gamma + \Omega)^2 \tau^2} + \frac{(1 - \frac{\alpha'^2}{4\gamma^2}) \left[1 - (\gamma^2 - \Omega^2) (2\gamma^2 \tau^2 + 1) \tau^2 \right]}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2) [1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2] [1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]} \right\} \quad (41)$$

$$X''_2 = (n_1^0 - n_3^0) \frac{|\mu|^2 \tau}{2 \hbar \epsilon_0} \times \frac{|x|^2}{\gamma^2} \times \left\{ \frac{1}{2 [1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2]} + \frac{1}{2 [1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]} + \frac{(\gamma^2 - \Omega^2) (2\gamma^2 \tau^2 + 1) \tau^2 - 1}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2) [1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2] [1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]} \right\} \quad (42)$$

On peut remarquer que $\frac{\chi''_1}{\omega_1^{-\omega}}$ et $\frac{\chi''_2}{\omega_1^{-\omega}}$ présentent les mêmes pôles tous simples définis par :

$$(\gamma \pm \Omega_1) \tau = \pm i ; \omega_1 = \omega \quad (43)$$

Soient a et b les pôles ayant une partie imaginaire strictement positive ; a₁ et b₁ les résidus correspondants de χ''₁, a₂ et b₂ les résidus correspondants de χ''₂. On peut écrire :

$$\begin{aligned} \chi'_n &= \frac{1}{\pi} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left\{ \int_{\omega-R}^{\omega-\rho} + \int_{\omega+\rho}^{\omega+R} \frac{\chi''_n(\omega_1)}{\omega_1 - \omega} d\omega_1 \right\} \\ &= \frac{1}{\pi} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left\{ \int_{(C)} - \int_{(\gamma)} - \int_{(r)} \frac{\chi''_n(\omega_1)}{\omega_1 - \omega} d\omega_1 \right\} \quad (n = 1, 2) \quad (44) \end{aligned}$$

où (C) est le contour fermé du plan complexe représenté sur la figure 7, (r) est le demi-cercle de rayon R parcouru dans le sens direct et (γ) le demi-cercle de rayon ρ parcouru dans le sens négatif. Par application du théorème des résidus, de la formule de Cauchy et du lemme de Jordan [48], le résultat précédent peut s'écrire :

$$\chi'_n(\omega) = i \left[2(a_n + b_n) + \chi''_n(\omega) \right] \quad (n=1,2) \quad (45)$$

Pratiquement, à l'approximation résonnante, il n'est pas nécessaire d'utiliser le prolongement analytique de χ(ω) dans le domaine des fréquences négatives.

Les pôles sont situés au voisinage de ω₀ et les résultats précédents sont valables si R >> |a-ω₀| ; |b-ω₀|. Ceci est facilement satisfait avec un rayon R très inférieur à ω₀. On peut sans modification appliquer les relations précédentes à la variable Ω :

$$\begin{aligned} \Omega &= (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} (\omega' - \omega'_0) ; \Omega_1 = (\omega_1 - \omega_0) + \frac{1}{2} (\omega' - \omega'_0) \\ \Omega_1 - \Omega &= \omega_1 - \omega ; \quad d\Omega_1 = d\omega_1 \quad (46) \end{aligned}$$

Les pôles s'écrivent alors :

$$a = -\gamma + \frac{i}{\tau} ; \quad b = \gamma + \frac{i}{\tau} \quad (47)$$

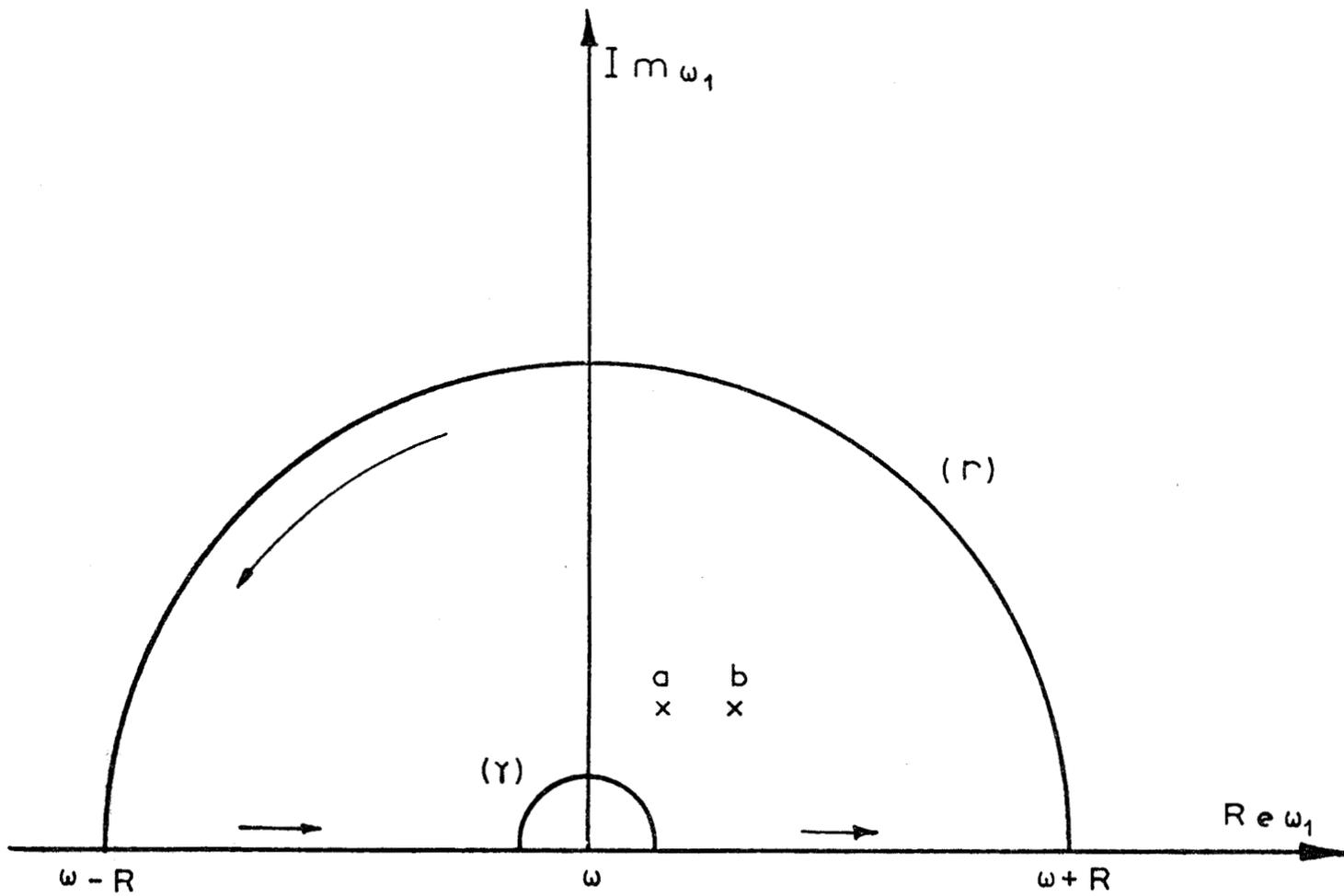


Figure 7 : Relation de Kramers-Kronig. Contour d'intégration dans le plan complexe.



Explicitons le calcul dans le cas du terme à deux quantums :

$$\chi''_2 = (n_1^o - n_3^o) \frac{|\mu|^2 \tau}{\hbar \epsilon_o} |x'|^2 \tau^2 \cdot \frac{3(1 + \gamma^2 \tau^2) + \Omega^2 \tau^2}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2) [1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2] [1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]}$$

(48)

$$a_2 = (n_1^o - n_3^o) \frac{|\mu|^2 \tau}{\hbar \epsilon_o} |x'|^2 \tau^2 \cdot \frac{1 + 2\gamma^2 \tau^2 - i\gamma\tau}{4i(1 + 4\gamma^2 \tau^2)(-i + \gamma\tau)\gamma\tau(-\tau\gamma + i - \Omega\tau)}$$

(49)

$$b_2 = (n_1^o - n_3^o) \frac{|\mu|^2 \tau}{\hbar \epsilon_o} |x'|^2 \tau^2 \cdot \frac{1 + 2\gamma^2 \tau^2 + i\gamma\tau}{4i(1 + 4\gamma^2 \tau^2)(i + \gamma\tau)\gamma\tau(\gamma\tau + i - \Omega\tau)}$$

(50)

$$2(a_2 + b_2) = - (n_1^o - n_3^o) \frac{|\mu|^2 \tau}{\hbar \epsilon_o} |x'|^2 \tau^2 \cdot \frac{3(1 + \gamma^2 \tau^2) + \Omega^2 \tau^2 + 2i\Omega\tau[-2 + (\gamma^2 - \Omega^2)\tau^2]}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2) [1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2] [1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]}$$

(51)

La partie réelle du double de la somme des résidus compense exactement la contribution du terme χ''_2 (Ω) et la partie imaginaire permet de retrouver la valeur de χ'_2 obtenu précédemment :

$$\chi'_2 = - (n_1^o - n_3^o) \frac{|\mu|^2 \tau}{\hbar \epsilon_o} |x'|^2 \tau^2 \cdot \frac{\Omega\tau [2 + (\Omega^2 - \gamma^2)\tau^2]}{D} \quad (52)$$

où D est défini par l'équation (30).

On peut bien entendu effectuer la même vérification sur les termes à un quantum.

Pour illustrer les relations de Kramers-Kronig, nous avons calculé, dans un cas particulier, les variations de l'indice et de la puissance absorbée en fonction de la fréquence de sonde. Nous adoptons une fréquence ν' de pompe assez différente de ν'_o ($z' = 5$) pour obtenir une bonne séparation de l'extra-absorption et de la résonance centrale.

Le paramètre de pompage est choisi de telle sorte que les amplitudes des deux maximums d'absorption soient du même ordre de grandeur ($M' = 100$). La figure 8 met en évidence la relation entre l'absorption et la dispersion liées aux processus à un quantum (P_1, N_1) d'une part et à deux quanta (P_2, N_2) d'autre part.

Pour chacun de ces processus, la figure de dispersion se compose de deux termes situés au voisinage de l'extra-pic et de la résonance centrale et dont l'amplitude est proportionnelle à celle du terme d'absorption correspondant.

Pour mettre en évidence les propriétés de la susceptibilité, il est assez usuel de la représenter par le diagramme obtenu en portant $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ respectivement en abscisse et en ordonnée [44] [46] [47]. Il s'agit d'une représentation paramétrique de la susceptibilité dans le plan complexe. Ce diagramme est caractéristique de la forme des raies ; pour une raie lorentzienne il se réduit à un cercle. C'est le cas précisément des raies rencontrées dans notre domaine expérimental en simple irradiation et en absence de saturation. La figure 9 donne le diagramme obtenu en double irradiation pour la susceptibilité totale $\chi (= \chi_1 + \chi_2)$ dans les conditions de la figure 8 ($z' = 5, M' = 100$). Le résultat fait apparaître deux cercles correspondant aux composantes de l'absorption ; ces deux cercles sont légèrement déformés en raison du recouvrement partiel de l'extra-pic et de la résonance centrale. On en déduit que le profil des deux composantes de l'absorption est pratiquement lorentzien ; nous montrerons ultérieurement que ces deux composantes sont affectées très différemment par une augmentation de la puissance de sonde.

II - 6 Conclusion et programme d'étude expérimentale

Dans une circonstance expérimentale particulière et en utilisant une puissance de sonde très faible, nous avons mis en évidence un phénomène lié à une variation d'indice du gaz due au pompage. Parallèlement, nous avons développé un calcul utilisant le formalisme de l'opérateur d'évolution. La concordance entre résultats théoriques et expérimentaux est très satisfaisante. Nous avons montré également que, moyennant une extension du système, on pouvait relier l'absorption et la dispersion par une relation de Kramers-Kronig.

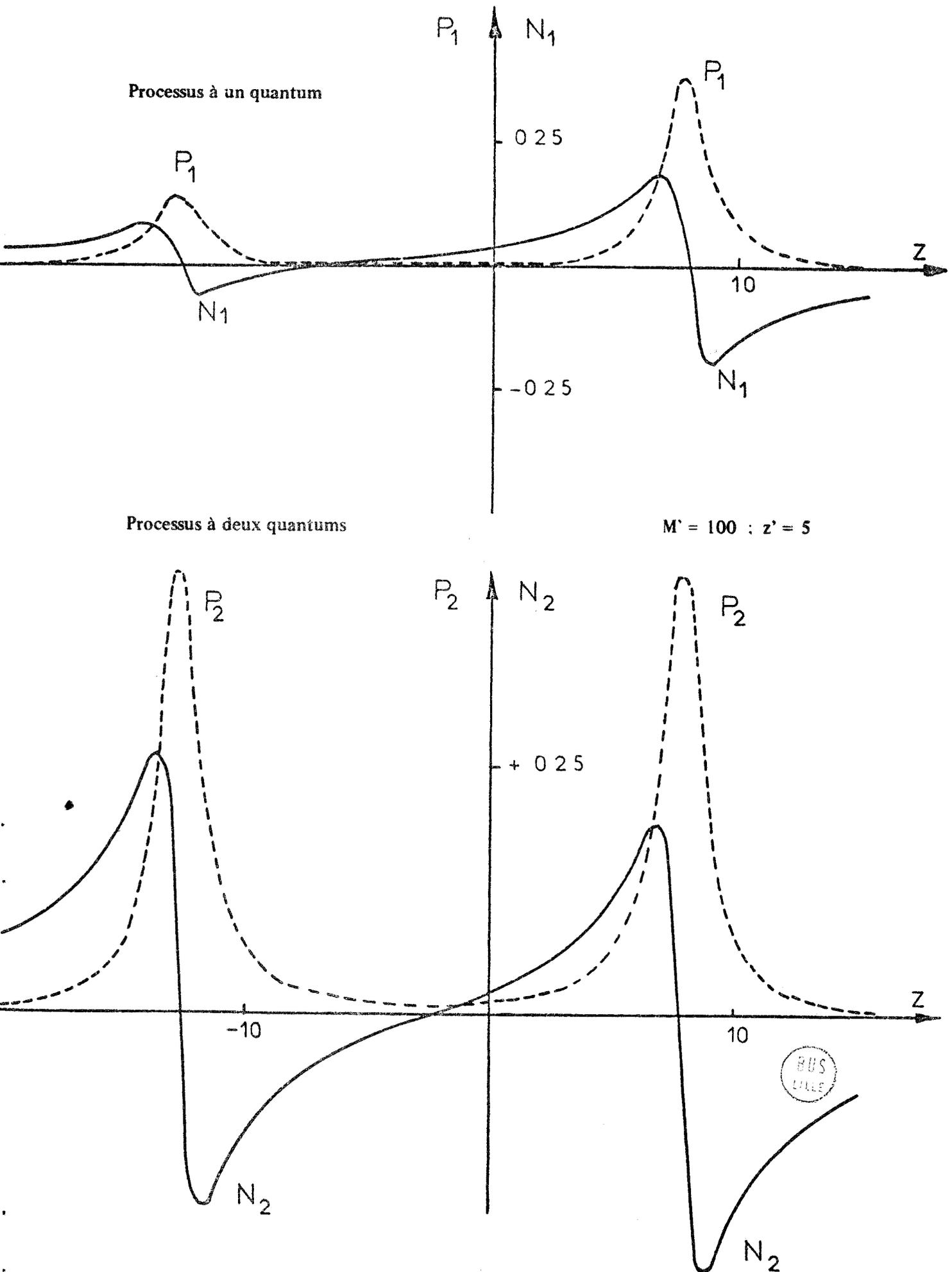


Figure 8 : Illustration des relations de Kramers-Kronig. Correspondance entre absorption (P_1, P_2) et dispersion (N_1, N_2)

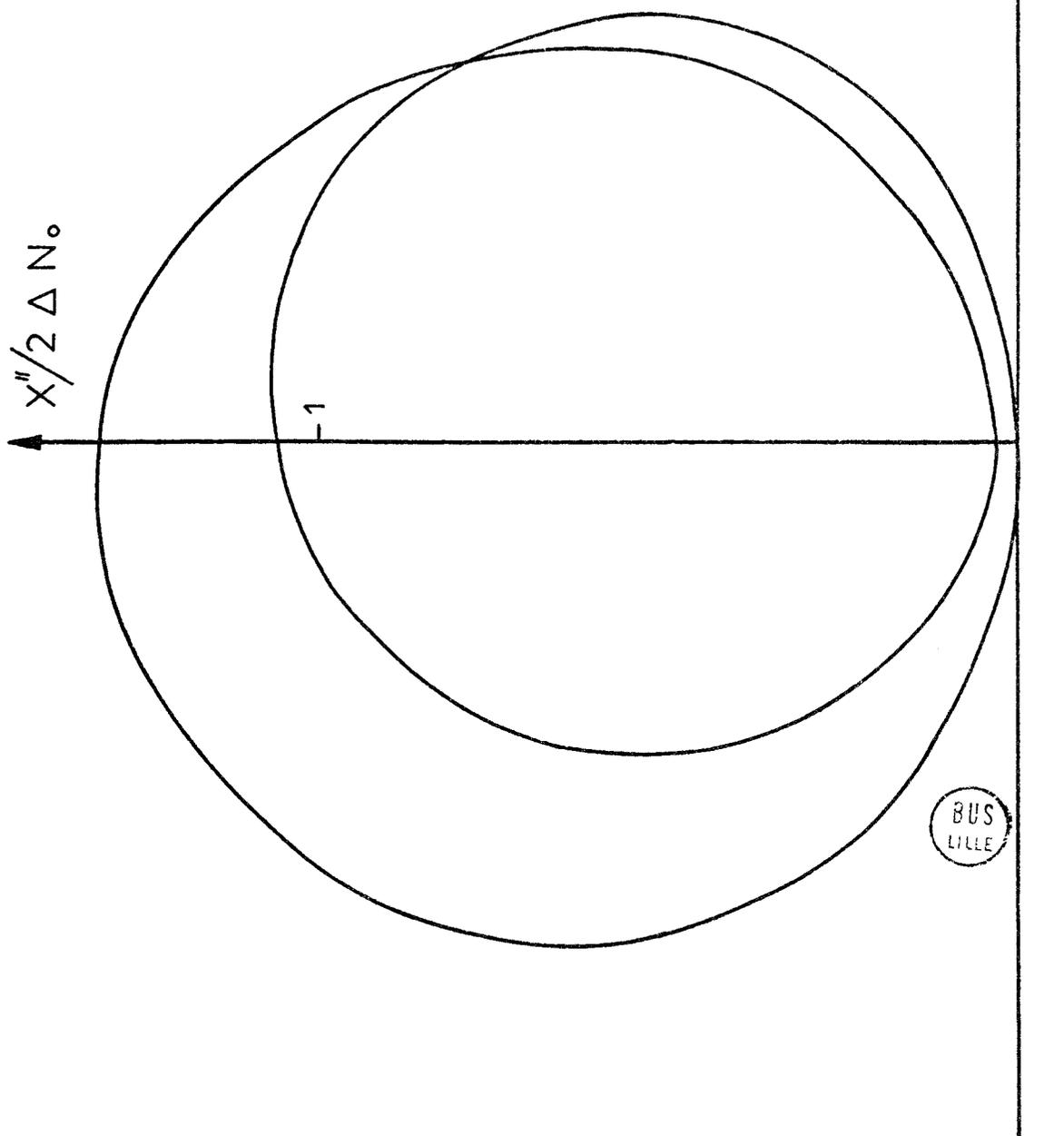


Figure 9 : Diagramme de Cole et Cole illustrant le caractère lorentzien des profils de l'extra-pic et de la résonance centrale.

Les résultats obtenus sont cependant très fragmentaires. Dans une première étape, nous les compléterons par des études des effets liés à la saturation de la transition de sonde. Dans une deuxième étape, nous essayerons d'étendre le domaine expérimental d'étude de la dispersion et de donner, en particulier, des résultats sur les phénomènes observés au voisinage des fréquences ν et ν' telles que :

$$\nu + \nu' = \nu_0 + \nu'_0$$

III - Etude expérimentale de la saturation et de la dispersion

Les études de dispersion dans les expériences de double résonance nécessitent la mise au point de techniques et de dispositifs nouveaux. Avant de les décrire, nous analyserons l'appareillage utilisé pour les études d'absorption et les résultats qu'il nous a permis d'obtenir sur les phénomènes dus à la saturation de sonde. Nous décrirons ensuite les modifications apportées à ce spectromètre pour l'étude de faibles variations d'indice et également un spectromètre à cavité bien adapté à un tel propos. Nous analyserons enfin les résultats sur la dispersion obtenus avec les deux types de spectromètres utilisés.

III - 1. Spectromètre pour étude d'absorption

Dans la plupart des spectromètres récents [1] [3] [13] [49] [50] [51] destinés aux études de double résonance, on satisfait aux exigences de sensibilité en réalisant une modulation de l'absorption et une démodulation synchrone du signal détecté à la fréquence de sonde. L'utilisation de balayage lent des fréquences impose dans ce cas l'utilisation de dispositifs de stabilisation des fréquences de pompe et de sonde [13] [51].

Dans le spectromètre décrit par Messelyn [3], la stabilisation des fréquences est assurée par des servomécanismes d'asservissement en phase. On module l'absorption grâce à une modulation par tout ou rien de la puissance de pompe. Nous avons également retenu ces procédés mais nous avons étendu nos possibilités expérimentales grâce à des techniques de traitement des signaux par échantillonnage et par détection superhétérodyne.

Nous décrirons les solutions pratiques apportées aux différents problèmes de réalisation posés par le montage hyperfréquence, l'asservissement en phase des oscillateurs, le balayage de leur fréquence, le traitement du signal et les mesures de fréquences. Nous indiquerons enfin les performances du spectromètre ainsi réalisé.

III - 1 - 1 Montage hyperfréquence

La cellule d'absorption est réalisée en guide 3 cm (RG52U) surdimensionné pour les fréquences de pompe et de sonde. Elle est constituée de quatre sections de 3 m assemblées à l'aide de coudes 180°. Nous avons choisi des coudes E avec lesquels les réflexions sont moins sensibles.

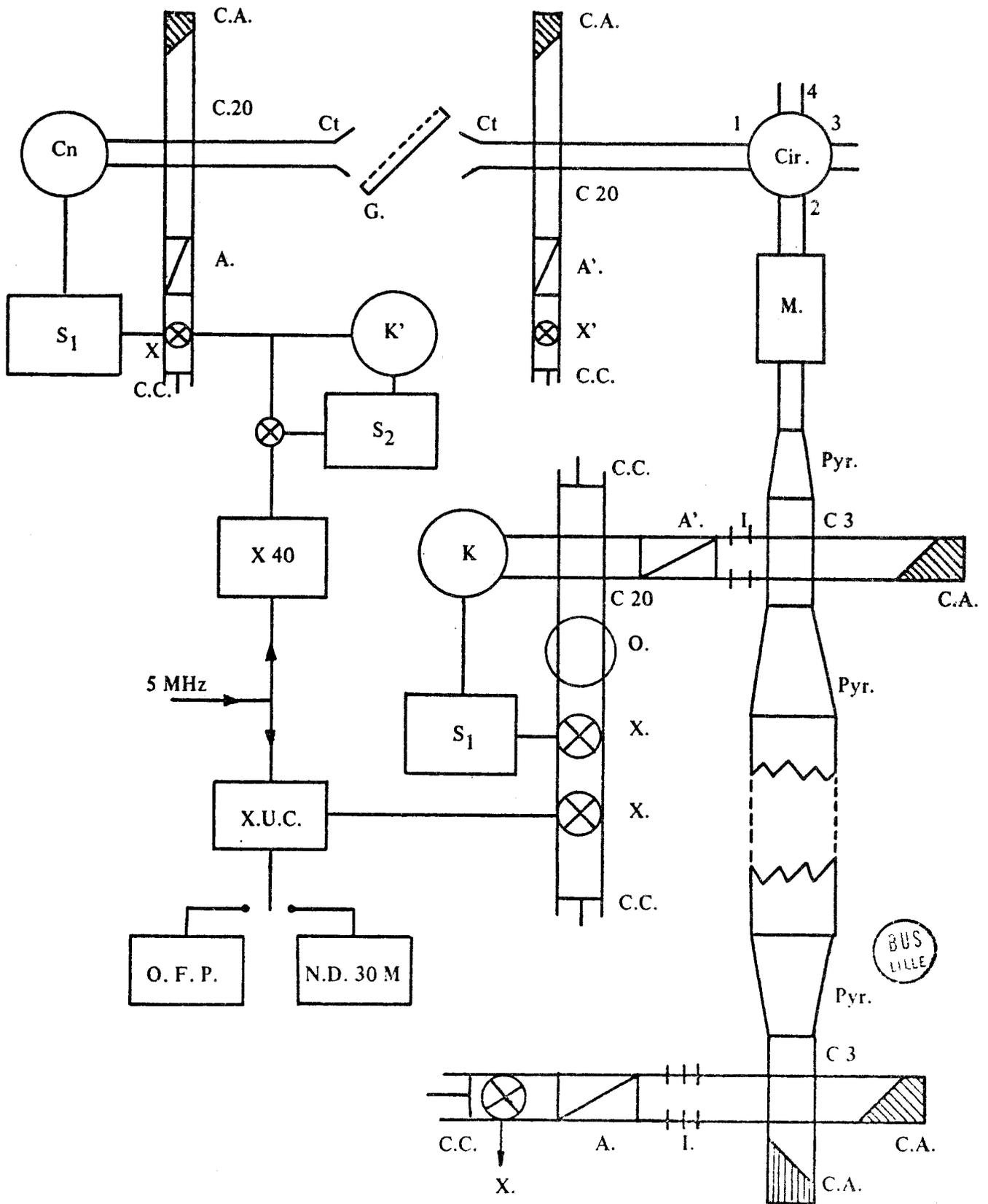
Les brides de ces coudes ont une gorge recevant un joint torique pour assurer l'étanchéité des raccords. L'étanchéité à l'entrée et à la sortie de la cellule est réalisée par deux fenêtres en mica d'épaisseur 50 μ serrées entre deux brides avec joints intermédiaires en indium. Le pompage s'effectue à une extrémité de la cellule par un groupe constitué d'une pompe secondaire à diffusion d'huile et d'une pompe primaire à palettes. La communication avec la cellule est assurée par un orifice de 2 cm² de section réalisé en abattant la paroi du guide sur son petit côté.

Ceci permet une grande vitesse de pompage et n'affecte pas trop la courbe de transmission de notre cellule. Le gaz est introduit à l'autre extrémité de la cellule et son admission est contrôlée par un robinet de fuite à aiguille de faible conicité (Hoke 1335 M4y). La plupart des expériences sont réalisées en régime d'écoulement, le gaz étant introduit et pompé en permanence. Ceci permet de garantir une bonne pureté du gaz aux pressions les plus basses utilisées (0,5 millitorr). La pression est ajustée en réglant le débit du robinet à fuite. Ce réglage est rendu plus facile en refroidissant la réserve d'anhydride sulfureux par un mélange réfrigérant carboglace-acétone, ce qui ramène sa pression de vapeur saturante à 200 millitorr. La pression est mesurée au milieu de la cellule à l'aide d'une jauge de McLeod et repérée par une jauge de Pirani.

La figure 10 donne un schéma d'ensemble du spectromètre. L'oscillateur de sonde est un klystron 1,25 cm (E.M.I. R9675), le pompage 5 mm étant effectué par un carcinotron (C.S.F. C O E 40 B). L'introduction des deux puissances s'effectue par des coupleurs directs 3dB en guide RG 53 U. Le signal de pompe introduit par la voie directe est partiellement piégé par la grille de couplage mais ceci n'a guère d'importance dans les études de saturation de sonde. Pour maîtriser la puissance importante issue du carcinotron (11 W au maximum) et découpler celui-ci de la charge, nous avons réalisé une propagation quasi-optique. La puissance est aisément contrôlée à l'aide de la grille à fils parallèles placée entre les deux cornets. Le cornet de réception est suivi d'un coupleur 20 dB. L'atténuateur calibré (HITACHI M1513), placé dans la voie latérale permet, en maintenant le signal du détecteur X' à un niveau constant, d'obtenir un repère précis de la puissance de pompe (donnée relative).

Nous disposons de la possibilité de moduler par tout ou rien la puissance de pompe. Pour éviter que cette modulation ne perturbe gravement le fonctionnement de la source hyperfréquence, nous avons abandonné le modulateur précédemment utilisé pour lui substituer un circulateur commutable. En l'absence d'excitation, ce circulateur fonctionne selon la séquence 1, 2, 3, 4 et, en lui appliquant une excitation convenable, il fonctionne selon la séquence inverse 4, 3, 2, 1.

Figure 10 : Spectromètre à ondes progressives pour étude des phénomènes de saturation d'absorption.



LEGENDE DE LA FIGURE 10

---:---:---:---:---:---:---:---

Spectromètre pour Etude d'Absorption

A	: Atténuateur
A'	: Atténuateur calibré
C 3	: Coupleur directif 3 dB
C 20	: Coupleur directif 20 dB
C.A.	: Charge Adaptée
C.C.	: Piston de Court-circuit
Cir.	: Circulateur Commutable
Cn	: Carcinotron 4 mm C.S.F. COE 40 B
Ct	: Cornet hyperfréquence 5 mm
G	: Grille Polarisante Philips
I	: Iris résonnant à la fréquence de sonde
K	: Klystron de sonde E.M.I.
K'	: Klystron Ferisol
M	: Modulateur C.S.F. 50-75 Mod.
NDM 30	: Synthétiseur de Fréquence 300 Hz/30 MHz Schomandl
O	: Ondemètre
O.F.P	: Oscillateur à fréquence programmable
Pyr.	: Transition Pyramidale
S ₁	: Synchrimateur de Phase Schomandl FDS 30
S ₂	: Synchrimateur de Phase Dymec
X, X'	: Cristaux détecteurs, mélangeurs ou multiplicateurs.
X 40	: Multiplicateur 5 MHz → 200 MHz
X.U.C.	: Synthétiseur de Fréquence 470 - 1 000 MHz
F	: Fenêtre de Mica.

En utilisant la transmission de 1 vers 2 en plaçant des charges adaptées (cornets) en 3 et 4, on réalise la commutation cherchée sans variation sensible de la puissance réfléchie vers la source.

La puissance de sonde est introduite par la voie dérivée du coupleur 3dB. Elle est contrôlée par un atténuateur calibré ; celui-ci est protégé des remontées de la puissance de pompe par un iris résonnant à la fréquence de sonde (fenêtre de 1,00 x 6,07 mm) qui assure une atténuation de l'ordre de 20 dB à la fréquence de pompe. Un coupleur 20 dB prélève la partie de la puissance de sonde nécessaire au détecteur à deux cristaux de la chaîne d'asservissement en phase du klystron.

Le signal utilisé pour l'asservissement en phase du carcinotron est prélevé à l'aide d'un coupleur 20 dB avant le dispositif quasi-optique. Le même cristal réalisant la multiplication et le mélange de fréquences, un atténuateur est nécessaire pour ajuster le niveau à l'optimum.

A l'extrémité de la cellule d'absorption, une charge adaptée 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 résonnant identiques à celui déjà décrit assure une protection de 60 dB contre la puissance de pompe qui traverse la grille du coupleur. Les deux atténuateurs placés devant le détecteur permettent, quelle que soit la puissance de sonde utilisée, de maintenir le courant continu détecté à une valeur constante. Ceci permet d'une part d'assurer une sensibilité constante et d'autre part d'obtenir un signal alternatif détecté directement proportionnel à la puissance relative absorbée. Ce point est particulièrement important dans les études de saturation.

III - 1 - 2 Asservissements en phase des oscillateurs de pompe et de sonde

Ils sont nécessaires en raison des stabilités et des précisions requises par l'étude entreprises [52] [71].¹² Ils sont réalisés à l'aide de synchroniseurs Schromandl FDS 30 dont la fréquence intermédiaire F_i est comprise dans la gamme 28-32 MHz. Suivant les expériences entreprises, on adopte une fréquence fixe de 30 MHz obtenue par multiplication de la fréquence d'un étalon de fréquence 5 MHz General Radio 1115 B ou une fréquence variable fournie par un oscillateur à fréquence programmable (O.F.P.). L'étalon radio-fréquence utilisé pour l'asservissement du klystron de sonde est un synthétiseur de fréquence XUC Rohde et Schwartz également piloté par l'étalon 5 MHz.

Ce synthétiseur fournit des fréquences discrètes de 10 MHz en 10 MHz entre 470 et 1000 MHz. Les fréquences intermédiaires entre ces fréquences discrètes peuvent être obtenues grâce à un interpolateur 20-30 MHz. Suivant les cas, cet interpolateur est constitué par un synthétiseur "Basse Fréquence" Schomandl ND30 M ou un oscillateur à fréquence programmable (Dans la suite du texte, nous désignerons les oscillateurs de ce type par leurs initiales O.F.P.).

L'étalon radiofréquence utilisé pour l'asservissement en phase du carcinotron de pompe est un klystron 2 - 4, 3 GHz (Férisol OS401) lui-même asservi en phase à l'aide du dispositif Dymec 2650 A. Cette première stabilisation utilise une radiofréquence de 200 MHz obtenue par multiplication (x40) de la fréquence de l'étalon 5 MHz et une fréquence intermédiaire f_i qui est réalisée de la même manière que la fréquence intermédiaire F_i .

III - 1 - 3 Balayage des Fréquences

Le balayage des fréquences de sonde ou de pompe est assuré par l'O.F.P. de la chaîne d'asservissement correspondante. Pour les faibles intervalles balayés (inférieur à 2 MHz), le balayage peut s'effectuer au niveau de la fréquence intermédiaire F_i du synchrimateur de phase. En revanche, pour des intervalles balayés plus importants (jusque 15 MHz), il est nécessaire d'agir au niveau de l'interpolateur du synthétiseur dans le cas d'un balayage de sonde et au niveau de la fréquence intermédiaire f_i du premier étage de la chaîne d'asservissement dans le cas d'un balayage de la pompe. Signalons les difficultés que nous avons rencontrées dans le balayage du carcinotron dans un large intervalle de fréquences ; nous avons remédié à ces difficultés en utilisant la technique de préconduite [53] généralement citée à propos des asservissements en fréquence. On applique à chaque instant sur la ligne du carcinotron la tension nécessaire pour annuler la tension d'erreur du servomécanisme d'asservissement. On obtient approximativement ce résultat en appliquant à la ligne une tension proportionnelle à celle appliquée à l'oscillateur programmable. Lorsque le coefficient de proportionnalité est correctement ajusté, la seule tension de correction apportée par le synchrimateur de phase est due aux défauts de linéarité tension/fréquence. Pratiquement en raison du fort courant de ligne du carcinotron, la tension de préconduite ne peut être appliquée directement. Elle est appliquée par l'intermédiaire d'un circuit passif à transistors qui est la reconduction de celui réalisé dans le synchrimateur et placé en série avec lui.

En raison des exigences de stabilité et de vitesse de balayage, les O.F.P. ont fait l'objet d'une étude particulière [54], les éléments remarquables le sont (figure 11) :

- L'oscillateur proprement dit de grande stabilité
- Le circuit de commande précédé d'un circuit correcteur améliorant la linéarité fréquence-tension.
- un circuit de régulation automatique du niveau de sortie.

L'oscillateur est du type "Clapp" qui est peu sensible aux variations des paramètres de l'élément actif de l'oscillateur. Le montage est stabilisé thermiquement et fonctionne sous de faibles tensions bien stabilisées.

La commande de fréquence est assurée par l'intermédiaire d'une diode "varicap" utilisée comme seule capacité d'accord. La tension appliquée à la diode "varicap" est la somme d'une tension de prépolarisation continue et d'une tension de programme extérieure. On améliore la linéarité du montage en formant le signal de programme dans un circuit correcteur à diode qui permet, suivant la polarité de la tension de commande, d'appliquer tout ou partie de cette tension à la diode "varicap". Pour garder la variation relative de fréquence indépendante de la fréquence centrale d'une part et pour conserver au circuit correcteur son efficacité sur toute la gamme des oscillateurs d'autre part, il faut éviter de modifier la capacité d'accord du circuit oscillant. Le réglage manuel de la fréquence centrale s'effectue en agissant sur la valeur de l'inductance qui est constituée d'une bobine déroulable. La figure 12 montre l'efficacité du circuit correcteur pour trois valeurs de la fréquence centrale. La régulation du niveau de sortie est réalisée par un transistor à effet de champ dont la résistance drain-source varie rapidement avec la tension drain-grille.

Les tensions de programme appliquées aux circuits de commande sont généralement fournies par un générateur de signaux triangulaires de période comprise entre une milliseconde et mille secondes (C.R. CGB 860). Les signaux triangulaires sont plus favorables pour un fonctionnement correct des chaînes d'asservissement en phase que les signaux en dents de scie. Le même générateur fournit éventuellement la tension de préconduite indispensable dans le cas de larges intervalles de fréquences balayés.

III - 1 - 4 - Traitement du signal détecté

Les expériences de double résonance se prêtent bien à la réalisation d'un spectromètre à modulation d'absorption.

N.B. Les valeurs des résistances sont en kilo-ohms
 Celles des condensateurs sont en nano-farads

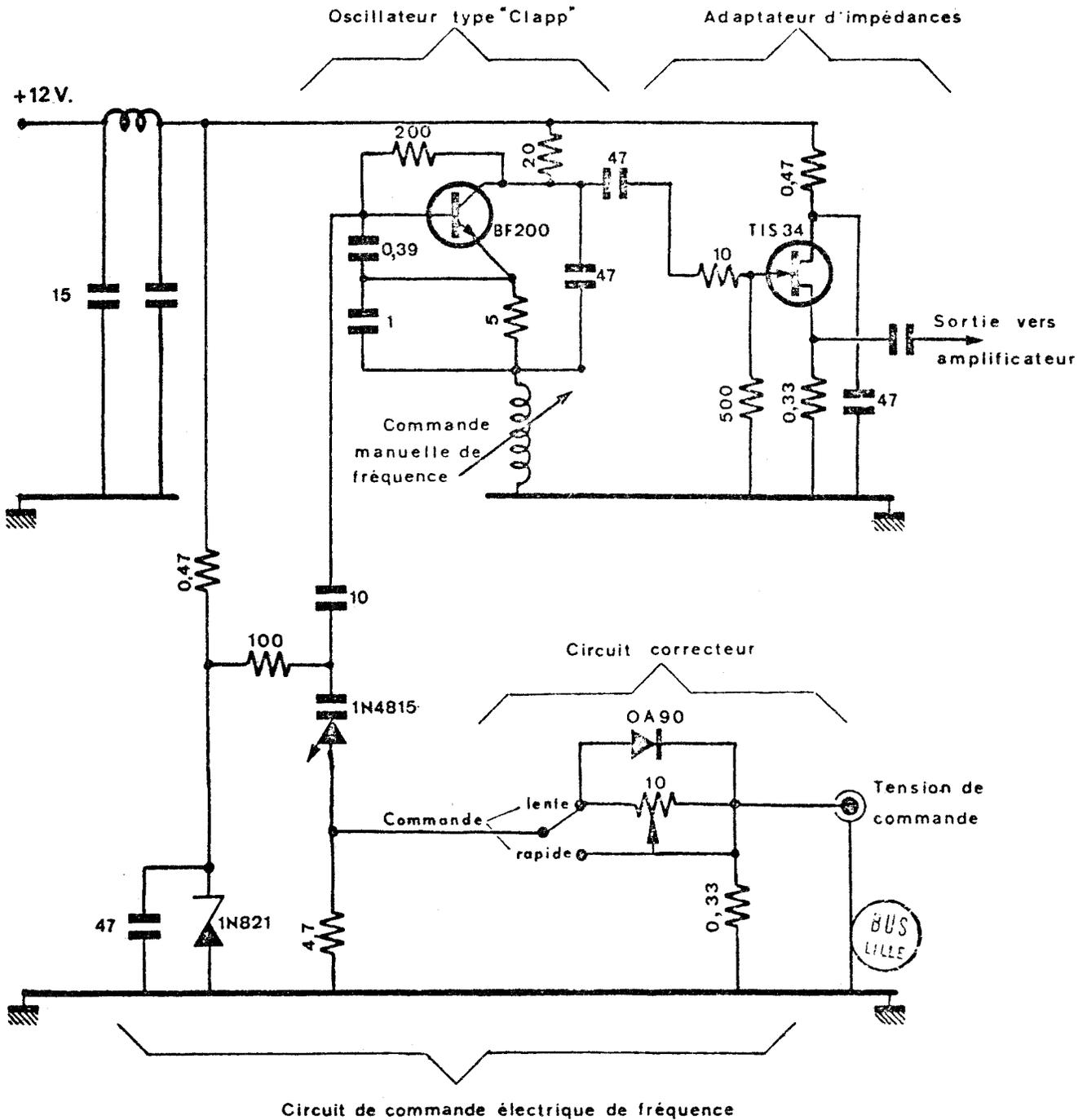


Figure 11 : Oscillateur et circuit de commande électrique des O.F.P.

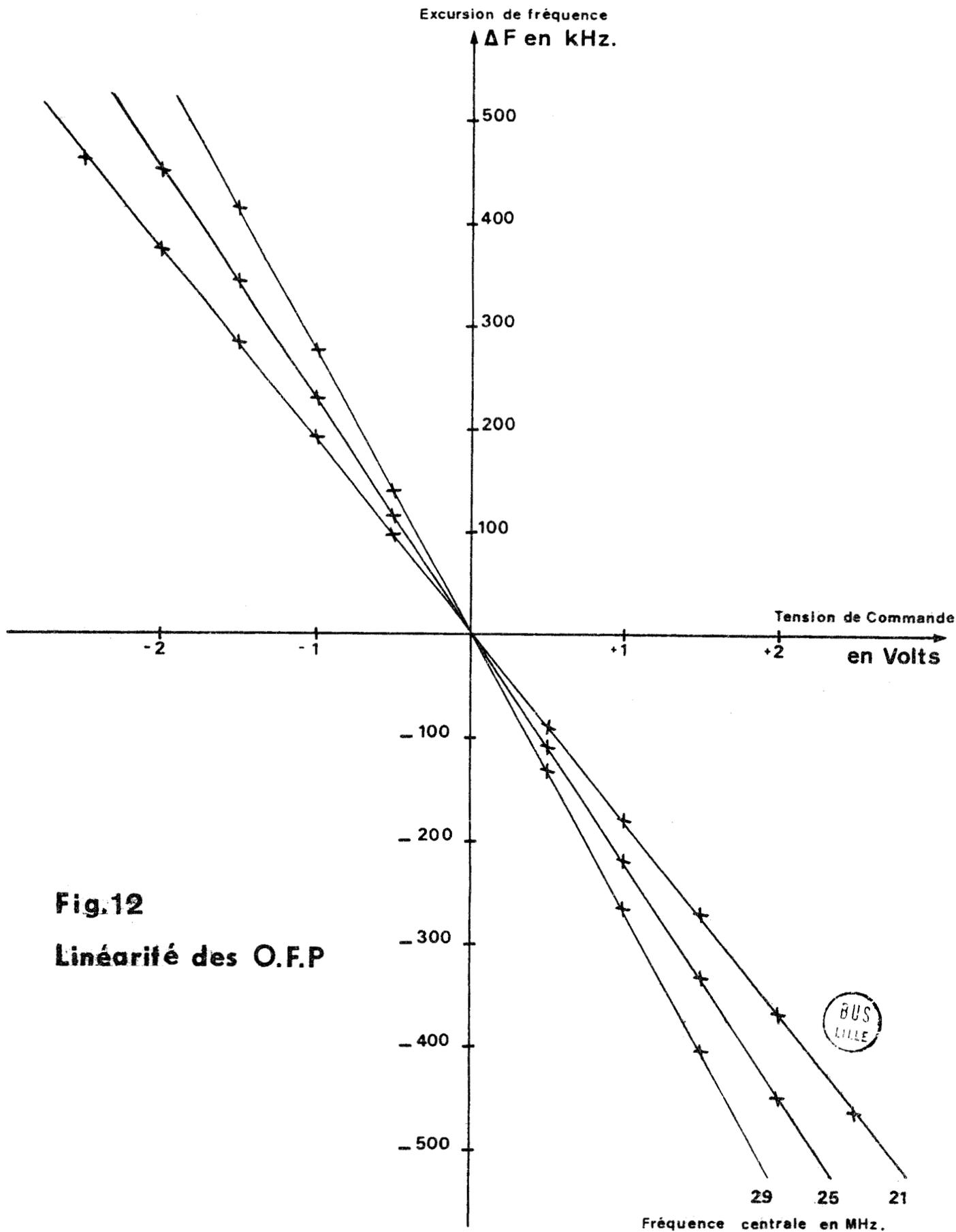


Fig.12
Linéarité des O.F.P

BUS
LILLE

On peut réaliser cette modulation en modulant par tout ou rien la puissance de pompe ou en balayant périodiquement la fréquence de pompe. A ces deux possibilités, correspondent deux traitements possibles du signal : la démodulation synchrone et l'échantillonnage.

Dans l'utilisation de la technique de démodulation synchrone, la puissance de pompe est hachée grâce au circulateur commutable T.R.G V162 commandé par son générateur Ferrite Driver T R G V 171 . La fréquence de commutation est de 4,5 kHz. Le signal issu du cristal d'extrémité de cellule est appliqué à un ensemble de détection de phase constitué d'un préamplificateur aperiodique à faible bruit et d'un détecteur synchrone P.A.R. 121. La référence nécessaire au détecteur synchrone (fonctionnement "externe") est prélevée directement sur la bobine d'excitation du circulateur.

Après ce traitement, on obtient un signal continu proportionnel à la différence des absorptions de sonde en présence et en absence de pompage. Bien entendu, en balayant lentement la fréquence de pompe ou de sonde, l'autre fréquence étant fixe, on peut faire des études de figures d'absorption. Généralement, nous avons utilisé une constante de temps de 100 à 300 ms et une durée de balayage de 50 à 200 secondes. Les signaux sont enregistrés sur un enregistreur graphique Hewlett Packard 7035 AM. Une difficulté rencontrée dans cette étude est la réjection parfois insuffisante du circulateur commutable. Cette réjection est de 26 dB et, de ce fait, on observe un signal proportionnel à la différence des absorptions de sonde en présence d'une puissance de pompe P' et en présence d'une puissance inférieure de 26dB ($P'/400$). Dans le cas de forts pompages, l'effet obtenu pour $P'/400$ peut être notablement différent au voisinage des fréquences ν_0 et ν'_0 de celui qui serait observé à puissance de pompe nulle. Ceci peut donc entraîner une difficulté d'interprétation de certains enregistrements. On peut y remédier partiellement en doublant le circulateur par un modulateur classique (C.S.F. 50-75 Mod) excité en synchronisme.

La technique d'échantillonnage ne présente pas de telles difficultés [55] [56] [57] [58] . Elle consiste à balayer périodiquement l'une des fréquences ν' ou ν et à intégrer la figure d'absorption sur un grand nombre de balayages. Pratiquement, le balayage de la fréquence de sonde ν n'est guère utilisable car le signal d'absorption est entièrement masqué par les variations de transmission de la cellule qui dépend de la fréquence. En revanche, en modulant la fréquence de pompe ν' pour une fréquence ν de sonde fixée, on ne module que l'absorption et la technique de traitement des signaux périodiques est bien adaptée.

Bien entendu, l'échantillonneur fournit un signal de valeur moyenne nulle mais on sait que, lorsque la fréquence ν' de pompe est suffisamment éloignée de la fréquence ν'_0 de la transition, l'absorption à la fréquence ν est la même que celle qui est observée en absence de pompage. Pratiquement, nous utilisons le waveform Eductor TDH-9 P.A.R. qui est un échantillonneur analogique à 100 canaux. La partie du signal étudiée est décomposée en cent intervalles de temps auxquels correspondent un échantillon. Ces échantillons étant toujours positionnés de la même manière par rapport au début du cycle de balayage, on réalise une intégration sur un très grand nombre n de cycles pour obtenir une amélioration du rapport signal sur bruit dont la valeur théorique est \sqrt{n} . Le choix de la période de balayage résulte d'un compromis ; le rapport signal/bruit est d'autant meilleur pour une constante d'intégration donnée, que cette période est plus petite. En revanche, aux grandes vitesses de balayage, on peut craindre des anomalies dans le fonctionnement de la chaîne d'asservissement en phase de la pompe et des déformations des figures d'absorption. Par ailleurs, il faut éviter des fréquences de balayage voisines de celle du réseau électrique et de ses harmoniques. Nous avons choisi une modulation de la fréquence ν' de pompe à une période de 14 millisecondes. Le signal de modulation étant triangulaire, l'échantillonnage est effectué sur une durée de 7 millisecondes correspondant au front montant ou descendant du triangle. Ceci est obtenu en déclenchant extérieurement la rampe de l'horloge de l'échantillonneur à l'aide d'impulsions fournies par le générateur de signaux triangulaires au début de chaque cycle. On utilise également ces impulsions pour déclencher le balayage de l'oscilloscope dont la durée de balayage est également réglée à 7 millisecondes (figure 13). Le générateur de signaux triangulaires fournissant deux tensions déphasées de π , on échantillonne sur le front montant ou descendant du triangle en appliquant l'une ou l'autre de ces tensions à l'O.F.P. de la chaîne d'asservissement. L'oscilloscope permet d'observer le signal avant et après échantillonnage dans le fonctionnement où la même rampe sert à l'introduction des signaux dans les mémoires et à leur lecture ("analyse et read out"). La figure 14 illustre l'amélioration spectaculaire du rapport signal sur bruit obtenu. La constante d'intégration est de 20 secondes. On doit noter que dans ce fonctionnement il n'y a aucun décalage en temps entre le signal échantillonné et le signal direct et ceci quelque soit les retards au déclenchement des rampes de l'échantillonneur et de l'oscilloscope. A un instant donné, le signal issu de l'échantillonneur correspond à celui qui est introduit au même moment à l'entrée de l'appareil. Ce point est particulièrement important pour les mesures de fréquence sur des signaux échantillonnés.

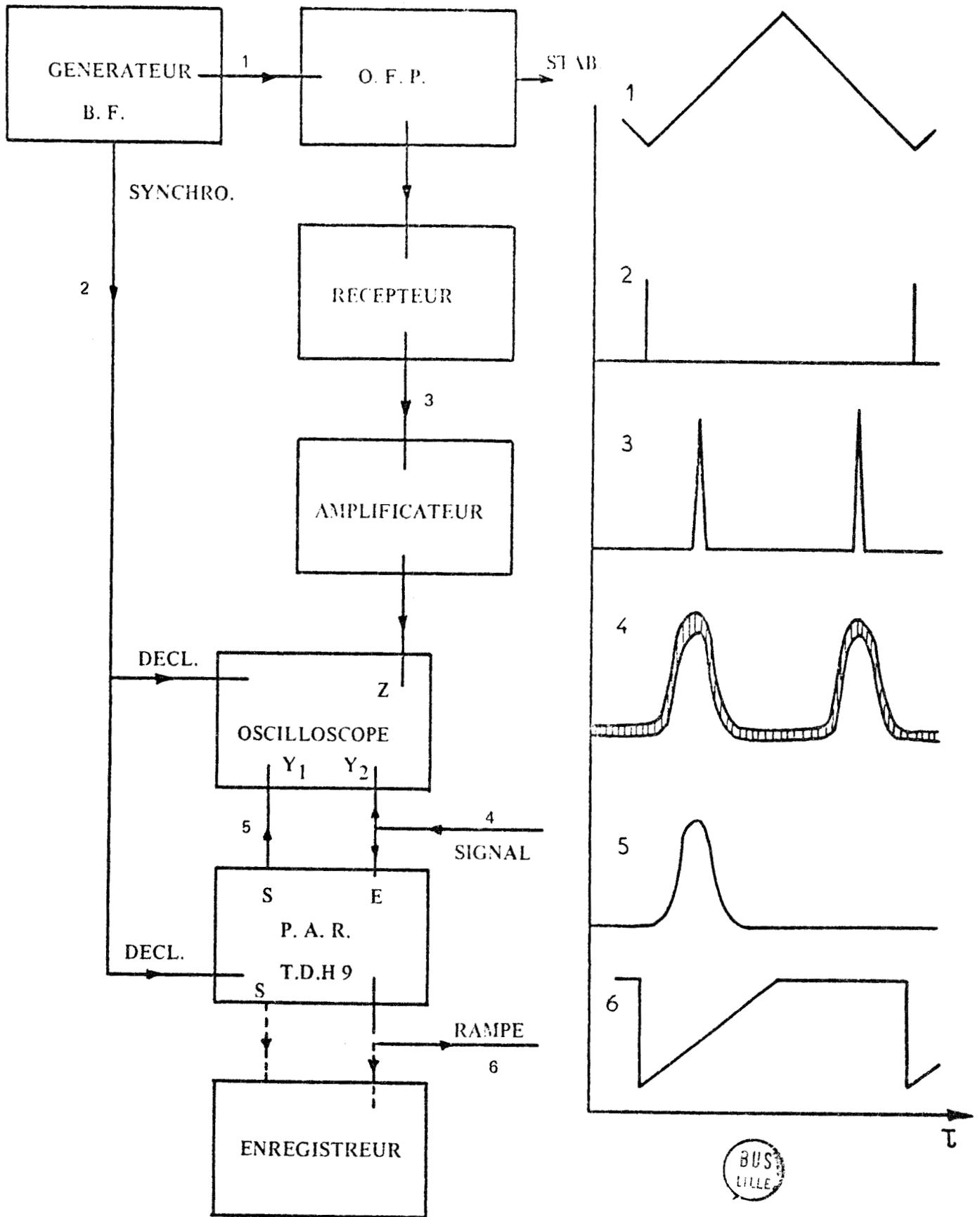


Figure 13 : Traitement des signaux par échantillonnage.

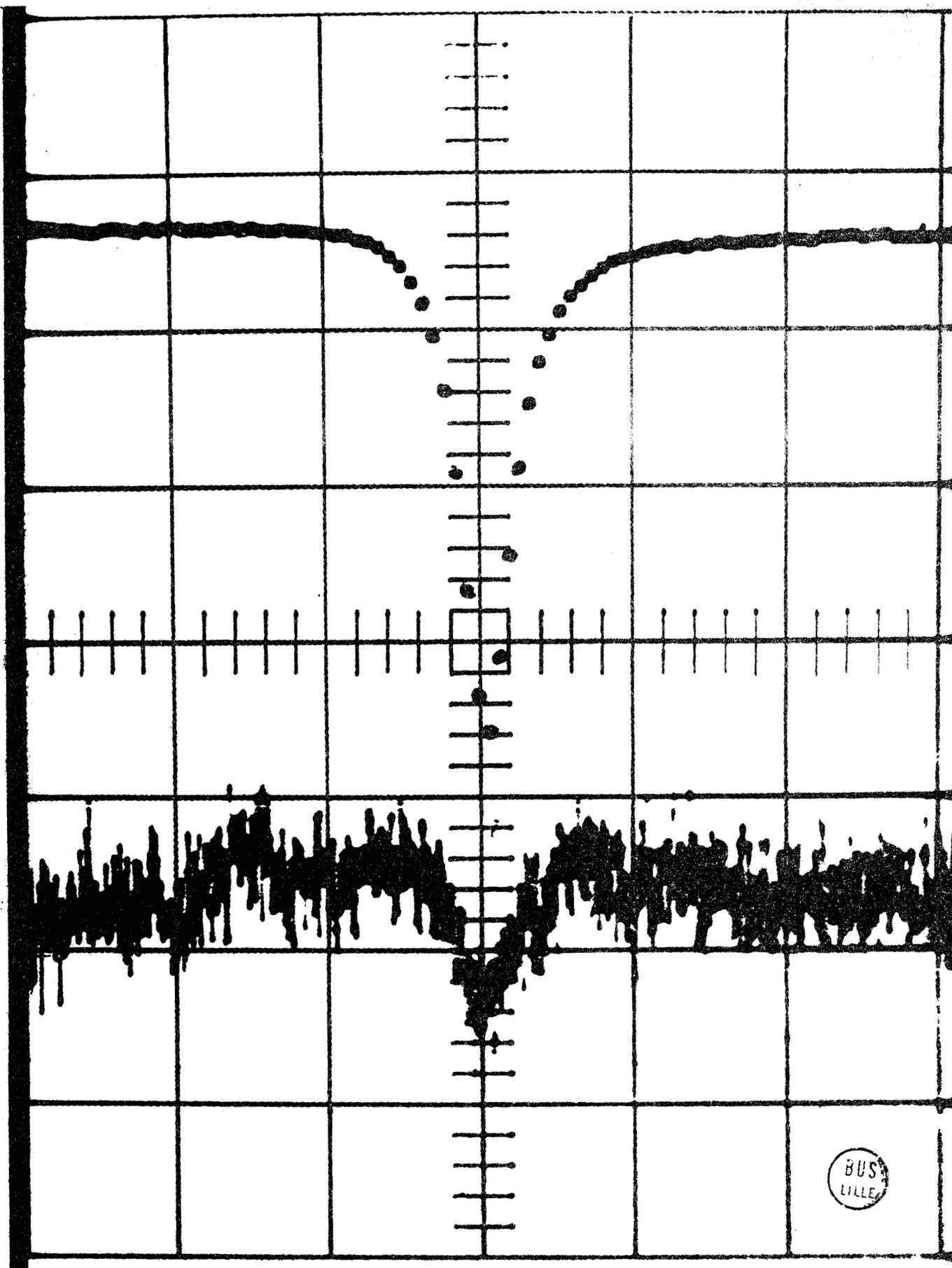


Figure 14: Amélioration du Rapport signal sur Bruit par échantillonnage
Trace inférieure: Signal avant échantillonnage.
Trace supérieure: Signal après échantillonnage.

Il est bien entendu possible de lire l'information stockée dans les mémoires à basse vitesse (fonctionnement : "read out only"). En adoptant une durée de lecture de 100 secondes et un déclenchement manuel, on peut ainsi obtenir des enregistrements graphiques des figures d'absorption observées à vitesse de balayage rapide.

Dans les domaines usuels de puissance de sonde, les sensibilités obtenues par les techniques de démodulation synchrone et d'échantillonnage sont du même ordre de grandeur et généralement largement suffisantes. La première technique est préférable lorsque l'on désire une bonne métrologie de fréquences et elle permet seule les études en fréquence de sonde balayée. La deuxième méthode permet d'éliminer les difficultés liées à la réjection insuffisante du circulateur commutable dans les expériences à forte puissance de pompe et d'étudier rapidement les variations de forme des signaux en fonction des divers paramètres expérimentaux. Pratiquement, nous avons fréquemment effectué la mise au point des programmes expérimentaux en utilisant l'échantillonneur, les enregistrements définitifs étant obtenus en démodulation synchrone.

Dans les expériences à très basse pression, on est amené, lorsque l'on désire éviter la saturation à employer des puissances de sonde très faibles (10 microwatts environ). Dans ce cas, la sensibilité des procédés de détection directe est insuffisante et l'on est amené à les utiliser en conjonction avec une détection superhétérodyne [53] [59] [60] [61] [62] [63]. La figure 15 donne un diagramme du montage réalisé [64] dans le cas où la deuxième détection est une détection synchrone. L'oscillateur local est un klystron E.M.I. R.9 602. Pour éviter tout effet microphonique dont les effets sont catastrophiques en regard à l'ordre de grandeur très petit des signaux utiles, nous avons proscrit tous les systèmes de refroidissement forcé par air ou par eau. Ceci est possible sans échauffement prohibitif du tube en utilisant une tension et un courant de cavité aussi réduits que possible ($V_c = 1250$ V ; $I_c = 4$ mA). Pour éviter des signaux parasites à 100 Hz, le chauffage des filaments des klystrons oscillateur local et sonde est effectué en courant continu. Pour se prémunir contre les boucles de masses qui sont à l'origine de signaux parasites à 50 Hz, le détecteur et l'oscillateur local sont soigneusement isolés de la cellule d'absorption.

Le signal issu du cristal est appliqué à un préamplificateur A.I.L. 13 341 à faible bruit (fréquence centrale : 30 MHz, bande passante 3 MHz, gain en puissance : 48 dB, facteur de bruit inférieur à 2 dB). Ce préamplificateur est suivi d'un amplificateur dont on ajuste le gain pour obtenir une tension fixée (1v) à la détection 30 MHz. Le signal issu de cette première détection est ensuite traité comme précédemment.

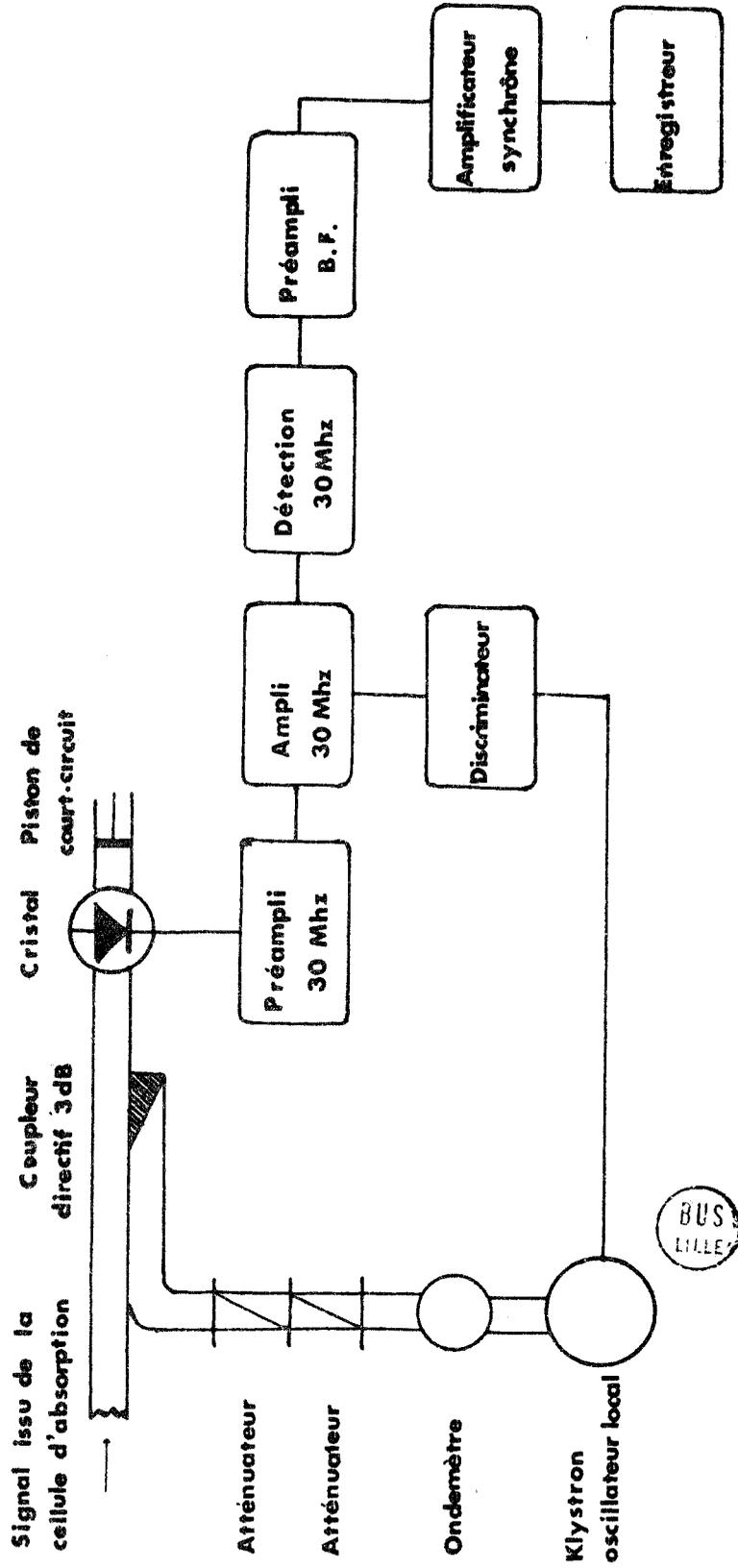


Diagramme d'ensemble de la détection superhétérodyne

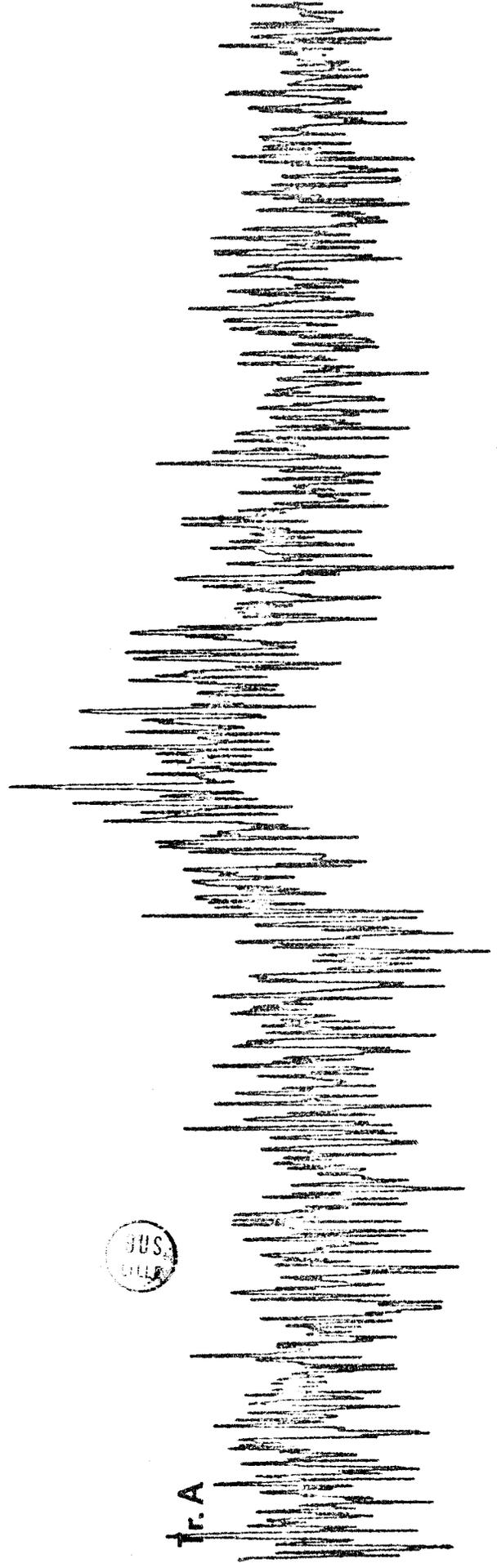
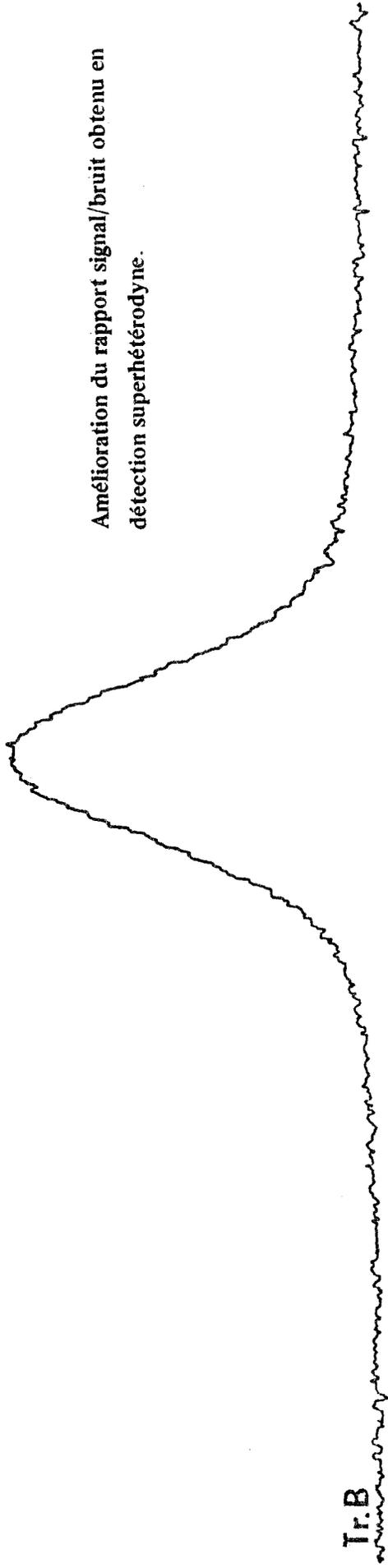
Pour obtenir un fonctionnement satisfaisant et sûr, il est indispensable de se prémunir contre de trop grandes fluctuations de la fréquence du battement entre la sonde et l'oscillateur local. A cette fin, on asservit la fréquence de battement à l'aide d'un discriminateur de fréquence qui reçoit de l'amplificateur un signal de fréquence n_1 voisine de 30 MHz (niveau : 3 mV). Cette liaison s'effectue par l'intermédiaire de circuits couplés pour éviter une boucle de masse supplémentaire. La fréquence n_1 est envoyée sur un discriminateur accordé sur 30 MHz qui fournit une tension d'erreur proportionnelle à $n_1 - 30$ MHz. Cette tension d'erreur amplifiée et filtrée est appliquée au réflecteur du klystron oscillateur local pour réduire l'excursion de fréquence correspondante.

Nous avons déjà signalé les précautions prises pour réduire les signaux parasites et particulièrement ceux à la fréquence du réseau. Les précautions sont indispensables car le signal utile correspond à une très faible modulation (10^{-3}) du battement 30 MHz recueilli. Dans ces conditions, il y a un risque important de saturer la chaîne de détection basse-fréquence sur des signaux parasites. Les autres précautions prises sont relatives aux alimentations de la chaîne d'amplification et du discriminateur 30 MHz qui doivent être particulièrement bien filtrées. Les conséquences d'un résidu de signal 100 Hz dans l'alimentation du discriminateur sont particulièrement graves ; ce résidu se retrouve en effet dans la tension d'erreur du discriminateur, est amplifié et introduit une modulation de fréquence de l'oscillateur local.

L'ajustement de la puissance de l'oscillateur local s'effectue en simulant le signal de double résonance par une légère modulation de la puissance de sonde. Ceci est obtenu en appliquant un signal carré sur un détecteur placé dans la voie latérale d'un Té hybride et permet d'effectuer ce réglage sans réaliser effectivement une expérience de double résonance. Le réglage optimum correspond bien sûr au cas où le rapport signal/bruit est aussi grand que possible. Pratiquement, aux puissances modérées de sonde, on vérifie que le montage superhétérodyne n'apporte guère d'amélioration. En revanche, l'amélioration est sensible aux faibles puissances de sonde ; la figure 16 donne l'enregistrement d'un phénomène de double résonance à une puissance de sonde de dix microwatts en détection directe sur la trace A et en détection superhétérodyne sur la trace B. Pour montrer que l'amélioration substantielle observée ne peut être attribuée à un point de fonctionnement du cristal détecteur particulièrement défavorable à la détection directe, l'enregistrement A a été effectué en appliquant extérieurement au cristal la polarisation continue conduisant au meilleur rapport signal/bruit.

FIG 16

Amélioration du rapport signal/bruit obtenu en
détection superhétérodyne.



III - I - 5 - Mesure des fréquences

Les techniques de mesure de fréquences sont tout à fait différentes selon le procédé de détection utilisé (ou de seconde détection avec une première détection superhétérodyne). Dans les deux cas, les fréquences fixes sont mesurées par simple comptage. Lorsque l'on utilise le procédé d'échantillonnage, le balayage est rapide et la mesure de fréquence s'effectue à l'aide d'un récepteur. Ce récepteur est attaqué par le signal issu de l'O.F.P. et fournit un marqueur chaque fois que la fréquence d'accord du récepteur est égale à celle de l'oscillateur. En appliquant ce marqueur sur la deuxième voie de l'oscilloscope d'observation du signal échantillonné, on peut, en ajustant la fréquence d'accord du récepteur (20 à 33 MHz), le placer successivement sur les différents points remarquable de la figure d'absorption et mesurer les fréquences correspondantes (figure 13). Pour éviter les décalages dus à l'oscilloscope ou aux vitesses de balayage, il est prudent d'utiliser un oscilloscope bicourbe à commutation plutôt qu'un oscilloscope à deux canons d'électrons et d'effectuer une moyenne des résultats obtenus en échantillonnant successivement sur les fronts montant et descendant du triangle de modulation. On évite également les décalages dus à l'oscilloscope en appliquant le marqueur convenablement amplifié à l'électrode de Wehnelt (figure 13). Suivant la polarité, le marqueur introduit un point lumineux ou sombre sur l'oscillogramme. Pratiquement, en raison des niveaux importants des signaux, de la nécessité d'adapter de façon précise la bande passante à la vitesse de balayage et de pouvoir définir rapidement la fréquence d'accord, nous avons été amenés à réaliser un récepteur conçu spécialement à cet effet [54]. Il s'agit d'un récepteur superhétérodyne de fréquence intermédiaire 100 KHZ sans réjection de la fréquence image et de bande passante continuellement réglable entre 1 et 20 KHZ. L'oscillateur local est du même type que ceux utilisés dans les O.F.P. (figure 11). Il est suivi d'un amplificateur séparateur qui fournit les signaux requis par le mélangeur et la mesure de fréquence au compteur numérique (Rochar A 1439).

Le réglage de la bande passante est obtenu en amortissant plus ou moins le circuit oscillant. Un réglage de gain couplé permet de corriger les variations de sensibilité qui en résultent.

Dans la technique de démodulation synchrone, la vitesse de balayage est très faible. On admet généralement [65] que, dans l'observation d'une raie en spectrométrie Stark, la durée de passage sur la demi-largeur à mi-hauteur doit être de l'ordre de vingt à cinquante fois la constante d'intégration.

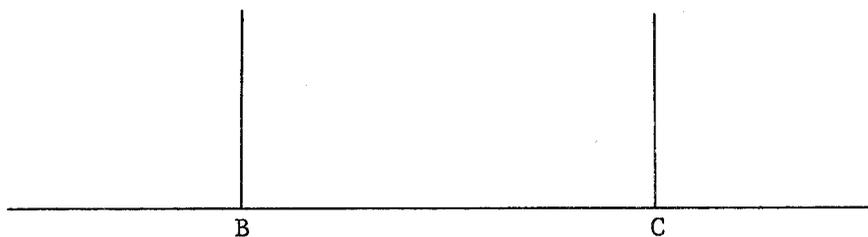
En raison de la complexité plus grande des figures d'absorption observées en double résonance et pour éviter les déplacements des maximums de ces figures, nous avons habituellement réalisé des balayages d'une durée de cent secondes pour une constance de temps d'intégration de trois cents millisecondes. Dans ces conditions, on effectue bien entendu des enregistrements graphiques. Le repérage de la fréquence balayée s'effectue grâce à des marqueurs appliqués en "modulation Z". Chaque marqueur se traduit par l'apparition d'un blanc sur la courbe enregistrée grâce à une courte levée de la plume de l'enregistreur. Le dispositif réalisé ayant fait l'objet d'une publication [66], nous nous contentons d'en indiquer ici l'utilisation. L'appareil fonctionne selon un cycle entièrement automatique schématisé sur le tableau I, il est associé à un compteur numérique et à une imprimante parallèle rapide.

Signalons la souplesse d'emploi de ce dispositif qui ne souffre pas des restrictions imposées par les techniques conventionnelles de génération de marqueurs [29]. Sous réserve que les fréquences restent dans un domaine accessible au compteur numérique, la fréquence centrale, l'intervalle balayé et le nombre de marqueurs peuvent être choisis arbitrairement.

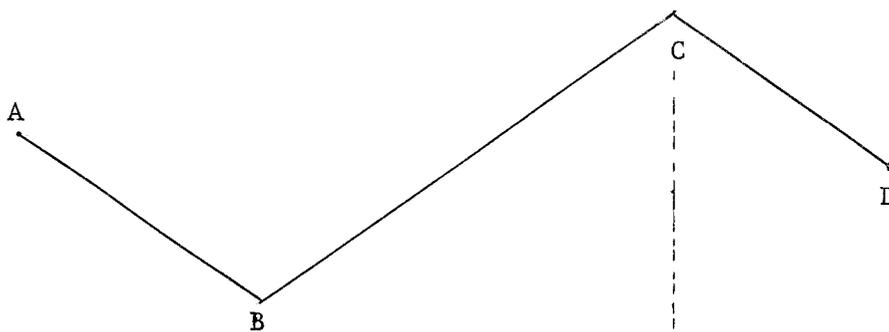
III - 1 - 6 - Performances du spectromètre

Nous terminons cette description du dispositif expérimental en indiquant les performances du spectromètre ainsi réalisé, c'est-à-dire sa sensibilité et sa résolution.

Pour mesurer la sensibilité de notre spectromètre [67], nous avons préféré aux méthodes de raie test, de substitution isotopique [68] ou de mesure absolue [72] une technique de modulation [69] [61] [70]. La fréquence du klystron de sonde est modulée par un signal carré de faible amplitude et balayée lentement autour de la fréquence ν_0 d'une transition d'intensité connue. Le signal détecté en bout de cellule est traité par démodulation synchrone. Cette technique présente l'avantage de permettre une étude de sensibilité du spectromètre dans des conditions assez voisines de ses conditions réelles d'emploi, c'est-à-dire en étudiant une faible variation d'absorption. On ajuste cette variation en réglant l'excursion en fréquence associée à la modulation carrée. L'appendice II donne les détails nécessaires sur la technique expérimentale et sa justification. La plus faible variation ΔA du coefficient d'absorption du gaz que le spectromètre puisse mettre en évidence avec un rapport signal sur bruit égal à un est de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Cette sensibilité est du même ordre que celles qui sont annoncées en spectrométrie Stark [62] toutes choses égales par ailleurs (vitesse de commutation, constante de temps, gamme hyperfréquence, etc...).



Impulsions de déclenchement du générateur T.B.F



<p>A : mise en service.</p> <p>AB : plume levée, mesure et impression d'une fréquence fixe F_1 toutes les deux secondes</p>	<p>B : impulsion de début d'enregistrement.</p> <p>BC : plume baissée, levée de plume, mesure et impression de la fréquence balayée toutes les n secondes</p> <p>C : impulsion de fin d'enregistrement.</p>	<p>CD : plume levée, mesure et impression d'une fréquence fixe F_2 toutes les deux secondes</p> <p>D : Arrêt.</p>
--	---	--

Tableau I

Cycle de mesure et d'inscription automatique des fréquences



La détection superhétérodyne simple que nous avons réalisée, n'apporte pas de gain en sensibilité car elle ne comporte pas de bras d'équilibrage. Elle ne permet donc pas de mettre en évidence des variations d'absorption plus petites que celles observées en détection directe. Son objet est exclusivement de permettre d'étudier ces variations à des puissances beaucoup plus faibles de façon à éviter les effets liés à la saturation.

La résolution du spectromètre est liée à la largeur du spectre des oscillateurs de sonde et de pompe. Cette largeur doit être attribuée d'une part à une correction incomplète des fluctuations de fréquence des oscillateurs par les chaînes d'asservissement et d'autre part aux modulations de fréquence parasites affectant les étalons radiofréquences et les fréquences intermédiaires. On peut estimer l'importance du premier effet en analysant le battement entre l'étalon radiofréquence et la source qu'il asservit. La fréquence centrale de ce battement est égale à la fréquence intermédiaire F_i du synchrimateur de phase et son spectre une transposition de celui de la source. En balayant la fréquence F_i à l'aide d'un O.F.P., on obtient à la sortie d'un récepteur à bande étroite le spectre de la source asservie. Ces spectres ont une largeur inférieure à 1 kHz. Les autres modulations de fréquence parasites ont leur origine dans les oscillateurs à fréquence programmable. Pour étudier ces perturbations, qu'elles soient périodiques (insuffisance de filtrage ou rayonnement des alimentations) ou aléatoires (bruit), nous avons comparé la pureté spectrale des O.F.P. réalisés en la comparant à celle du synthétiseur de fréquence Schomandl ND 30 MB. Nous utilisons comme analyseur spectral notre récepteur 20-33 MHz. Les imperfections éventuelles de l'analyseur n'interviennent pas dans l'appréciation comparée des puretés spectrales. En se plaçant sur le flanc de courbe de réponse du récepteur, on fait jouer à celle-ci le rôle de discriminateur de fréquence transformant les fluctuations éventuelles de fréquences en fluctuations d'amplitude. En vérifiant au préalable que les effets de modulation d'amplitude sont négligeables et en tenant compte de la pente de conversion du discriminateur, on peut estimer l'excursion maximum de fréquence à 10 Hz. Notons qu'avec un bon wobulateur commercial à large gamme, on note couramment des excursions de 500 Hz ce qui justifie la réalisation d'un O.F.P. spécialement adapté à nos besoins.

La précision des mesures obtenues dépend de la stabilité des différents générateurs de fréquence et du fonctionnement correct des dispositifs de mesure de fréquences. La plupart des fréquences sont réalisées par synthétiseurs ou multiplicateurs à partir d'une fréquence 5 MHz fournie par un étalon General Radio 1 115 B dont la dérive est inférieure à $5 \cdot 10^{-10}$ par jour.

Les autres fréquences sont fournies par les O.F.P. dont la stabilité relative à moyen terme (30 minutes) est de $2 \cdot 10^{-5}$ après une heure de préchauffage. La mesure des fréquences des O.F.P. est effectuée à l'aide d'un compteur numérique, en pilotant l'horloge de ce compteur par le 5 MHz étalon, on assure l'exactitude des mesures à un digit près. La mesure des fréquences lentement balayées s'effectue à l'aide du dispositif de mesure et d'inscription automatiques de fréquences. Le levée de plume se faisant en même temps que le comptage et ayant une durée égale ou supérieure au temps de comptage (0,1 seconde), il suffit que les diverses commutations n'affectent pas le fonctionnement du compteur. Bien entendu, le résultat est positif. La mesure des fréquences rapidement balayées s'effectue à l'aide du récepteur 20-33 MHz. La stabilité de sa fréquence d'accord est de $5 \cdot 10^{-6}$ à court terme (300 sec.). Les erreurs de mesure peuvent provenir des déplacements des figures d'absorption et du marqueur par vitesse de passage. Ces erreurs sont corrigées en majeure partie en faisant la moyenne des résultats obtenus pour les deux sens de passage. Ceci fournit d'ailleurs le résultat exact dans le cas des signaux symétriques et d'un balayage parfaitement linéaire. Pratiquement, pour des raisons de commodité, nous n'avons jamais utilisé cette technique à des fins de mesure absolue de fréquence mais exclusivement pour estimer des décalages relatifs.

Des indications précédentes il résulte que la précision des mesures de fréquence est supérieure à la résolution du spectromètre que l'on peut estimer meilleure que 2 kHz. Pratiquement, cette résolution est toujours apparue comme surabondante compte-tenu des largeurs propres des figures d'absorption.

III - 2 - Phénomènes de saturation de sonde

En l'absence de tout effet de saturation, la puissance absorbée par le gaz est directement proportionnelle à la puissance de sonde. En disposant d'un détecteur linéaire en puissance, on obtiendrait donc dans ce cas une information modulée proportionnelle à la variation de puissance absorbée due au pompage. Pratiquement, la sensibilité des détecteurs hyperfréquences dépend considérablement de leur polarisation et, par conséquent, en l'absence de polarisation extérieure, de la puissance hyperfréquence qu'ils reçoivent. A l'aide d'un atténuateur, nous ramenons cette puissance à une valeur constante en fixant la tension continue détectée par le cristal.

Dans ces conditions, l'information modulée recueillie sur le détecteur est indépendante de la puissance de sonde en l'absence d'effets de saturation ; l'apparition de ces effets se traduit alors par un écrasement des figures d'absorption.

Nous avons analysé par cette technique l'influence de la puissance de sonde sur les figures d'absorption obtenues dans les études à fréquence de sonde fixe et à fréquence de pompe fixe.

III - 2 - 1 - Etudes à fréquence de sonde fixe

Ces études peuvent être entreprises indifféremment par les techniques de démodulation synchrone ou d'échantillonnage. Dans le premier cas, le spectromètre fournit un signal proportionnel à la différence des absorptions en présence et en absence de pompage ; dans le deuxième cas, on obtient la courbe représentative des variations de l'absorption en fonction de la fréquence de pompe. Les deux enregistrements ne diffèrent que par un décalage en ordonnée car l'absorption en absence de pompage est évidemment indépendante de la fréquence de pompe. Pratiquement, les études de saturation ne nécessitant pas de métrologie de fréquence, nous avons utilisé la technique d'échantillonnage de mise en oeuvre plus rapide. Pour explorer un domaine important de variation de la puissance de sonde, il faut que, pour la plus faible puissance de sonde, le détecteur conserve une sensibilité suffisante. Cette sensibilité sera en effet maintenue constante en cours d'étude par le jeu combiné des atténuateurs placés en tête et en bout de cellule. Pratiquement, avec une tension continue détectée de 5 mV (sur 1 M Ω), on peut explorer des variations de 50 dB de la puissance de sonde.

Le réglage du paramètre de pompage M' s'effectue par la méthode de modulation de la puissance de pompe et de démodulation synchrone. On utilise une méthode de zéro : pour v égal à v_0 et v' égal à v'_0 , on sait en effet que l'absorption en présence de pompage est égale à l'absorption en absence de pompage lorsque M' est égal à 1.96 ; expérimentalement, ceci correspond à un signal nul à la sortie de la détection synchrone. L'atténuateur calibré 5 mm (figure 10) permet ensuite d'ajuster M' à la valeur voulue par un procédé indirect. Ce procédé consiste, par des variations de sens opposé des atténuations introduites par la grille et l'atténuateur, à maintenir constante la tension détectée par le cristal X'. On ajuste ainsi une puissance importante par un atténuateur calibré qui ne supporte pas cette puissance. Le réglage de M' effectué, on laisse le circulateur en position passante (1,2,3,4) et on réalise l'étude en échantillonnage.

Les figures 17 et 17 bis donnent les enregistrements obtenus pour M' égal à 1.96 et une fréquence v telle que :

$$v_0 = 320 \text{ KHZ.}$$

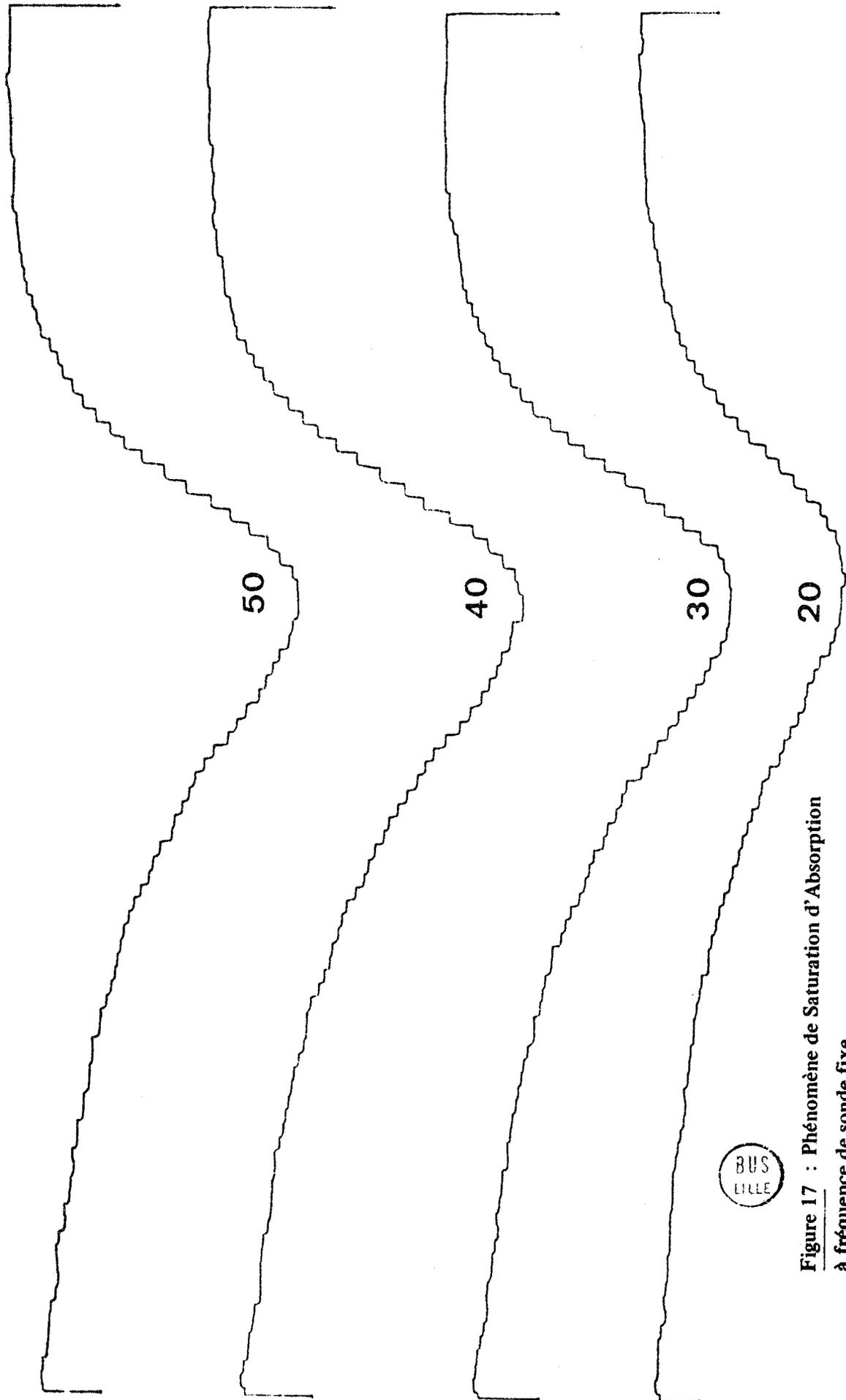


Figure 17 : Phénomène de Saturation d'Absorption
à fréquence de sonde fixe.

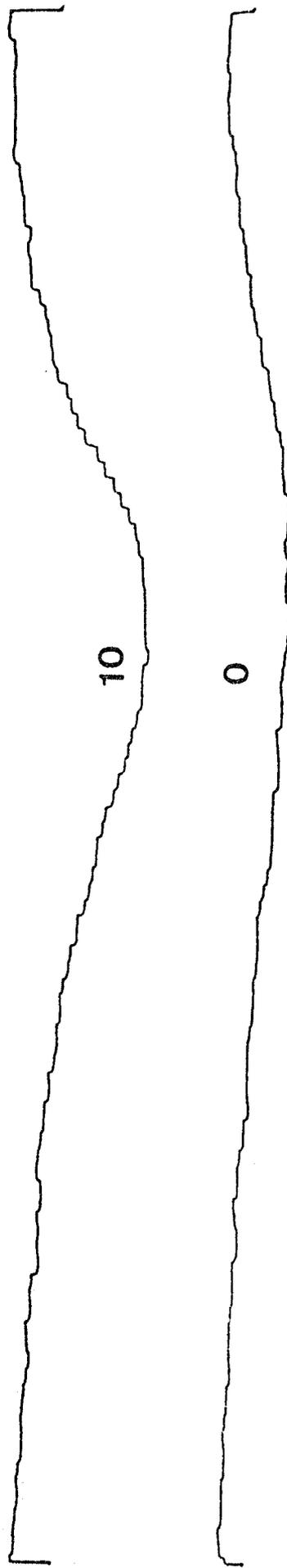
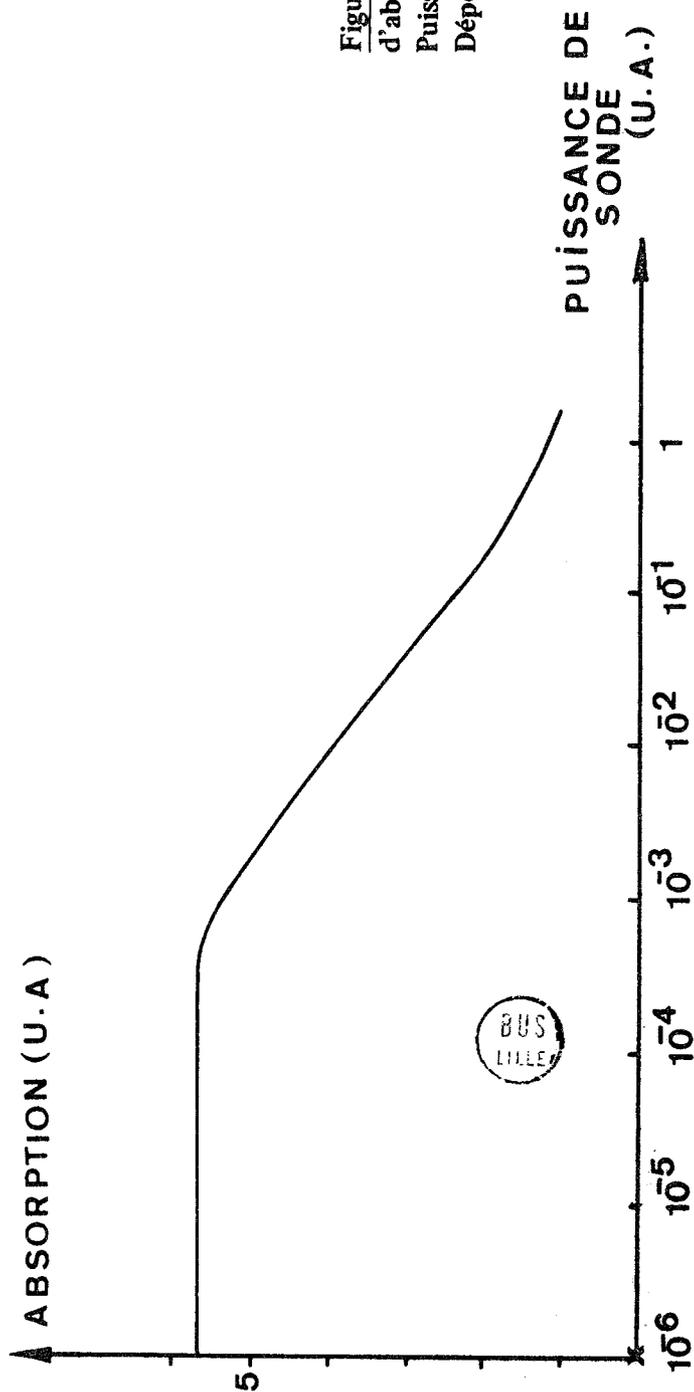


Figure 17 bis : Phénomène de saturation d'absorption à fréquence de sonde fixe. Puissance relative de sonde de 10 et 0 dB. Dépouillement.



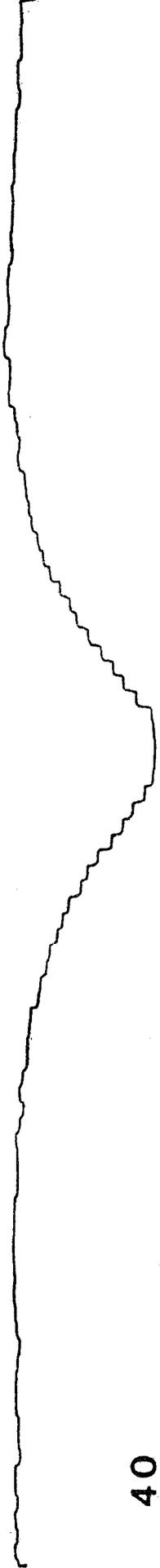
La pression du gaz mesurée à la jauge de McLeod est égale à 11,8 mTorr. La fréquence ν' est balayée sur un intervalle de 2,2 MHz. Les échelons observés dans le tracé des enregistrements correspondent à l'exploration des différents canaux de l'échantillonneur. Nous avons évité de lisser ces courbes car ce procédé introduit un léger écrasement des figures d'absorption. Les enregistrements des figures 17 et 17 bis et l'étude des amplitudes des maximums d'absorption en fonction de la puissance de sonde (figure 17 bis) montre que les effets de saturation n'apparaissent que pour une puissance de sonde quarante fois supérieure à la puissance minimum utilisée. Les études du même type entreprises pour des écarts $(\nu - \nu_0)$ plus importants montrent que la puissance de sonde correspondant au seuil de saturation est d'autant plus élevée que l'écart $(\nu - \nu_0)$ est plus grand.

Pour la même valeur du paramètre M' ($M' = 1.96$), il paraît intéressant d'étudier le cas où la fréquence de sonde est exactement égale à celle de la transition correspondante ($\nu = \nu_0$). On peut prévoir en effet, dans ce cas, l'existence d'un optimum pour la puissance de sonde. A très faible puissance de sonde, l'étude théorique de l'absorption montre que la variation d'absorption due au pompage est nulle quelle que soit la fréquence de pompe (cf : I.3 et figure 2). Il en est de même à forte puissance de sonde en raison des phénomènes de saturation. Entre ces deux valeurs de la puissance de sonde, il existe donc un cas intermédiaire correspondant à un maximum d'absorption relative. La figure 18 donne l'aspect des résultats expérimentaux. On observe effectivement un optimum qui est obtenu pour une puissance relative de sonde de 26 dB environ. L'aspect des enregistrements n'est cependant pas exactement conforme à ce qui était prévu. En particulier, la courbe obtenue à très faible puissance de sonde présente un maximum très plat affecté d'un creusement au centre alors que l'on attend une absorption constante. Ceci peut être attribué aux inhomogénéités de puissance de pompe dans la cellule, et, éventuellement à des levées de dégénérescences m par le champ de pompe. Nous reviendrons sur ces points importants à la fin de notre étude. Qualitativement, on peut cependant dire que l'effet observé serait la superposition d'effets correspondant à différentes valeurs du paramètre de pompage M' . Les valeurs inférieures à 1.96 seraient responsables du creusement central, et les valeurs supérieures expliqueraient la forme observée loin de la fréquence ν_0 .

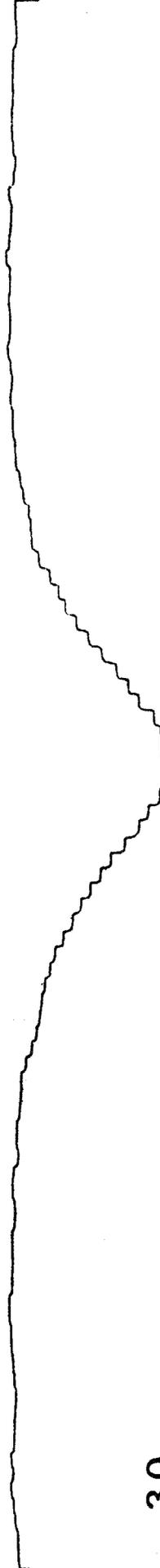
On évite les difficultés en adoptant une valeur "moyenne" \bar{M}' notablement inférieure à 1.96. (Nous désignons par valeur moyenne celle qui est réalisée par la technique expérimentale exposée précédemment).

Figure 18 : Etude de Saturation de Sonde à la résonance de sonde ($M' = 1.96$)

50



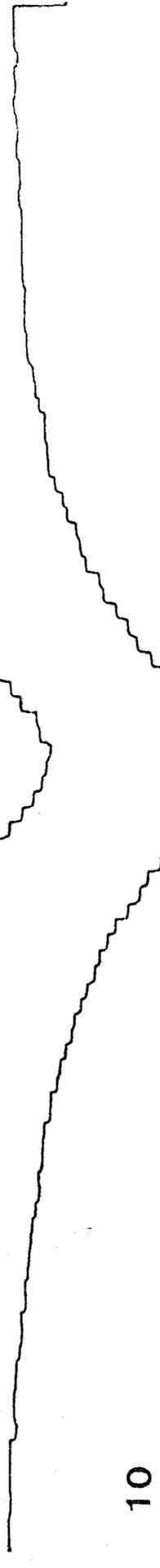
40



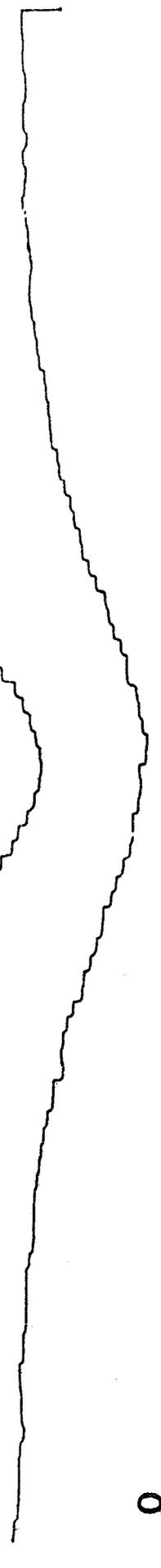
30



20



10



0



BUS
LILLE

L'étude expérimentale dans le cas où \bar{M}' est égal à 0.2 montre que la saturation de sonde apparaît pour des puissances de sonde plus faibles que celles observées dans l'étude de la figure 17 bis. De manière générale, il semble donc que les phénomènes de saturation soient d'autant plus importants que la fréquence ν de sonde est voisine de ν_0 . Il reste à confirmer ce résultat par des études à fréquence de pompe fixe.

III - 2 - 2 - Etude à fréquence de pompe fixe

Cette étude ne peut être entreprise que par la technique de modulation de la puissance de pompe et de démodulation synchrone du signal détecté à la fréquence de sonde. En balayant la fréquence de sonde, la raie de sonde se soustrait de la figure d'absorption en présence de pompage pour donner la figure effectivement observée. Lorsque la fréquence de pompe est assez éloignée de ν'_0 , cette soustraction affecte essentiellement la résonance centrale et fournit au voisinage de ν_0 une courbe qui a grossièrement l'aspect d'une raie différenciée (D). La saturation de sonde affecte évidemment à la fois la résonance centrale et la raie obtenue en absence de pompage. On peut estimer qualitativement l'importance relative de ces deux effets en examinant la largeur et l'amplitude de deux composantes de (D). Les figures 19 et 19 bis reproduisent les enregistrements obtenus dans les conditions suivantes :

$$p = 7.2 \text{ mTorr} ; \nu' - \nu'_0 = 3 \text{ MHz} ; \bar{M}' = 5$$

La fréquence de sonde est balayée sur un intervalle de 4 MHz environ. En raison de la faible amplitude des signaux obtenus dans ces conditions, il a été nécessaire d'utiliser des puissances de sonde plus importantes pour conserver un bon rapport signal sur bruit. Chaque courbe du réseau 19.19 bis est affectée d'un repère mentionnant la puissance relative de sonde dans l'échelle utilisée précédemment (III.2.1). La saturation de sonde sur l'extra-pic n'apparaît qu'à partir d'une puissance relative de 16 dB environ ; au contraire, la saturation de la résonance centrale apparaît dès les plus faibles puissances de sonde et, en appliquant la règle qualitative indiquée ci-dessus, on peut remarquer que la résonance centrale et la raie de sonde observée en l'absence de pompage sont sensiblement affectées de la même manière par la saturation. On peut noter également l'effet de la saturation sur la largeur des deux composantes de l'absorption. L'élargissement le plus important affecte la résonance centrale ; celui de l'extra-pic est plus faible et, de plus, il paraît masqué par d'autres phénomènes (inhomogénéité de M' notamment).

Figure 19 : Etude de saturation de la résonance centrale et de l'extra-pic. Courbe obtenue pour une atténuation de sonde de 32 dB.

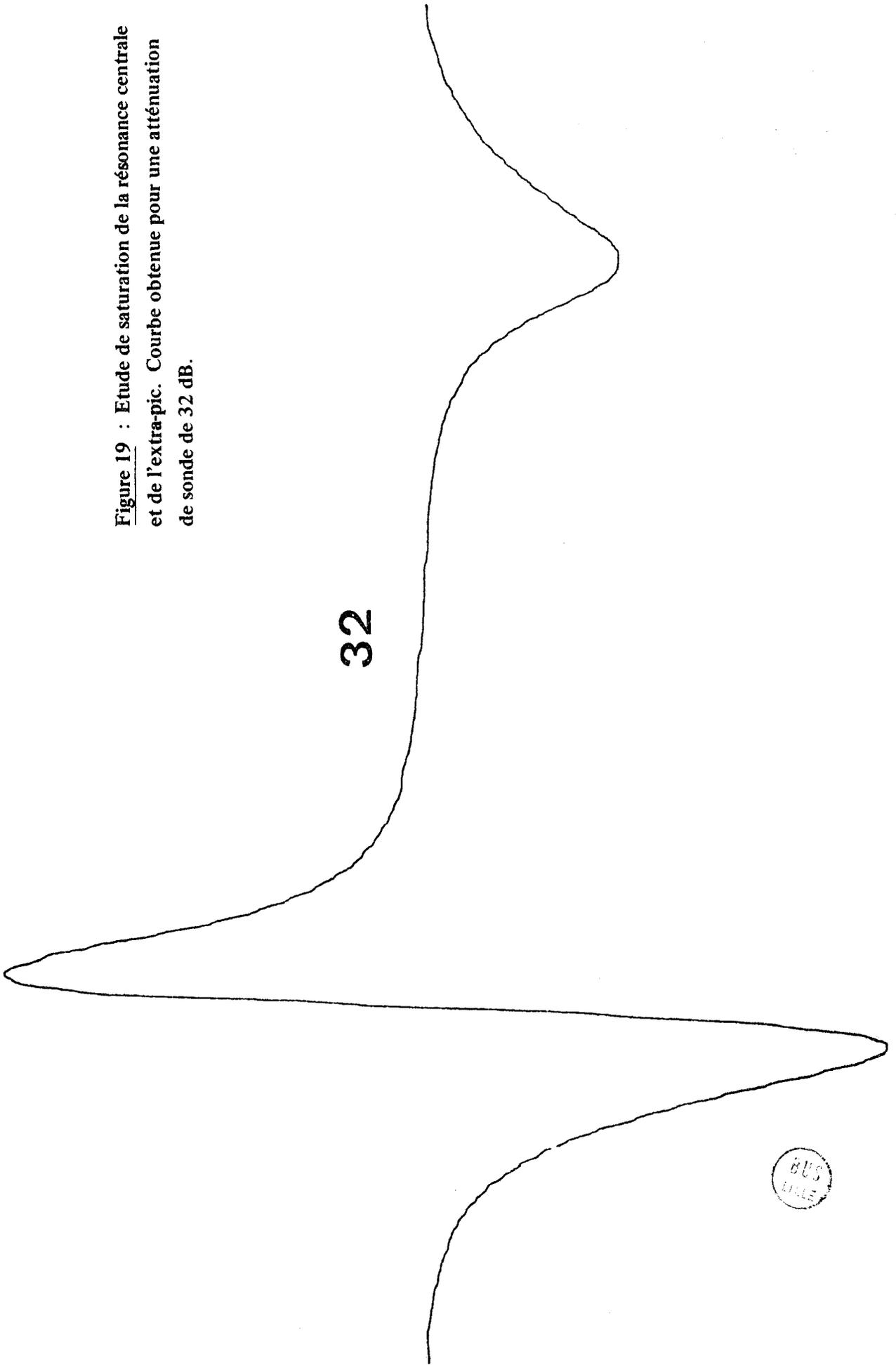
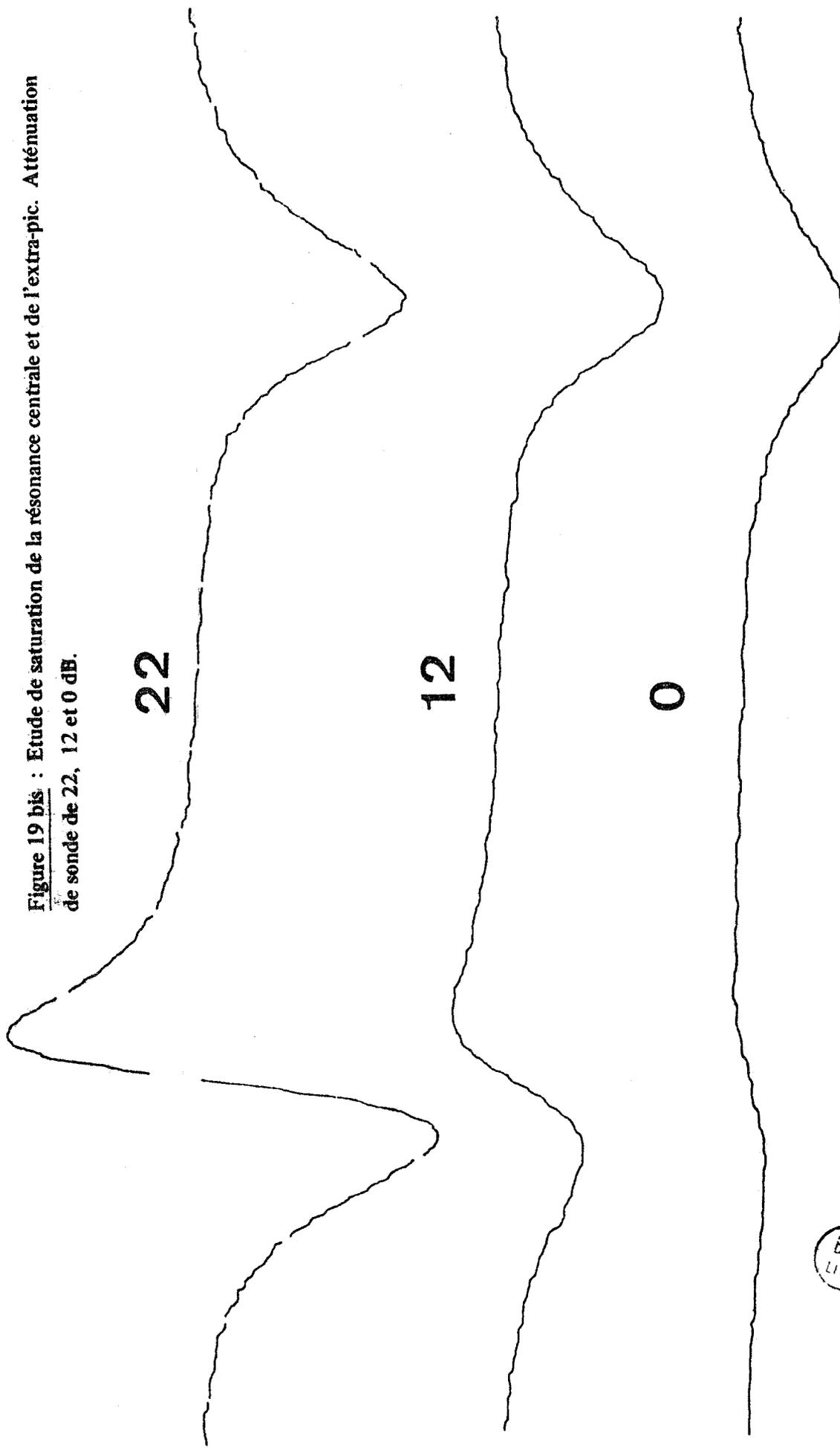


Figure 19 bis : Etude de saturation de la résonance centrale et de l'extra-pic. Atténuation de sonde de 22, 12 et 0 dB.



BUS
LILLE

Une étude plus fine montre également un léger déplacement de l'extra-pic, dû à la puissance de sonde, vers la résonance centrale. En adoptant comme origine la fréquence de l'extra-pic aux puissances de sonde les plus faibles, le dépouillement des enregistrements effectués permet de dresser le tableau suivant :

Puissance de sonde Relative (dB)	42	32	22	12	6	0
$\Delta \nu$ (kHz)	0	5	15	35	55	75

Comparé à la largeur de l'extra-pic (de l'ordre de 400 kHz), ces déplacements sont faibles et négligeables dans le cas des puissances de sonde habituellement utilisées.

III - 2 - 3 - Conclusion

On peut résumer les résultats obtenus dans les études de saturation de sonde en indiquant de manière générale que la saturation de sonde affecte :

- l'amplitude des figures d'absorption mais d'autant moins que la fréquence de sonde est plus éloignée de la fréquence de la transition.
- la largeur des figures d'absorption à fréquence de sonde balayée.

En revanche, les fréquences des maximums d'absorption ne paraissent guère modifiées en première approximation.

III - 3 - Adaptation du spectromètre à l'étude de la dispersion

La mesure de faibles variations d'indice associées à une faible variation d'amplitude est un problème particulièrement difficile dans le domaine hyperfréquence. En spectrométrie des gaz, une technique usuelle consiste à déterminer la différence des fréquences de résonance d'une cavité hyperfréquence en présence et en absence de gaz. Pratiquement, ce principe est mis en jeu en utilisant deux cavités ou une cavité bimodale. Dans le premier cas, l'une des cavités est vide (ou remplie de gaz non dispersif) et l'autre remplie de gaz étudié [25] [27] [73]. En balayant la fréquence de la source à une vitesse connue, on mesure l'écart de temps séparant les passages sur les fréquences de résonance de la cavité remplie et de la cavité de référence. Notons la difficulté de régler à la précision nécessaire les deux cavités à la même fréquence à vide et de conserver ce réglage en cours d'expérience (sensibilité aux variations de températures notamment).

La méthode de la cavité bimodale permet d'éviter ces difficultés : il s'agit d'une cavité qui, en l'absence de dispersion, présente deux modes de même fréquence ou de fréquence harmonique [22] [24] [60]. Les phénomènes de dispersion lèvent cette dégénérescence et on mesure l'écart entre les fréquences de résonance associées aux deux modes par une technique analogue à celle utilisée dans le cas précédent. Des précautions doivent bien entendu être prises pour découpler convenablement les deux modes. Pratiquement, la sensibilité de ces méthodes est insuffisante pour mesurer d'aussi faibles variations d'indice que celles qui sont observées dans nos expériences ; leur champ d'application est limité aux études d'indice à pression relativement élevée (supérieure à 100 mTorr et habituellement de l'ordre de la pression atmosphérique). Les déplacements observables des fréquences de résonance de cavité sont supérieures à 10 kHz alors que la variation d'indice mise en évidence en double résonance (II.1) correspond à un déplacement de l'ordre de 300 Hz.

On peut espérer une meilleure sensibilité en utilisant des techniques d'interférométrie dérivée de l'optique. De nombreux interféromètres hyperfréquences à deux ondes ont été décrits [74] [75] [76]. Ils utilisent généralement deux cellules à ondes progressives ; un système de Tés permet d'envoyer des puissances égales dans les deux bras et de recueillir un signal proportionnel à la différence des puissances disponibles à l'extrémité des deux cellules. Lorsque les deux cellules sont vides, on réalise l'équilibrage des deux bras à l'aide d'un atténuateur et d'un déphaseur pour compenser les légères disymétries géométriques. L'introduction d'un gaz dans l'une des cellules se traduit alors par l'apparition d'un faible signal dû au déphasage (dispersion) et à la variation d'amplitude (absorption) subie par l'onde empruntant le bras correspondant. Le faible signal recueilli est souvent traité en détection superhétérodyne [53] [60]. Les rotations de phase mise en évidence par ces dispositifs sont généralement de l'ordre de la minute. Compte-tenu de la longueur de notre cellule, la variation d'indice de 10^{-8} que nous avons observée introduit une rotation de phase de quelques secondes. SARDOS [77] a étudié un interféromètre hertzien à trois ondes qui semble avoir une sensibilité suffisante pour nos études. Ce type d'interféromètre semble cependant difficilement adaptable aux expériences de double résonance.

En revanche, dans ces expériences, nous bénéficions de l'avantage important de réaliser une modulation de la variation d'indice. Il est possible de mettre en évidence cette variation en disposant d'une cellule dont la transmission dépend fortement de l'indice du gaz ;

on obtient ce résultat en modifiant la cellule utilisée pour les études d'absorption par une augmentation des phénomènes d'ondes stationnaires. Le coupleur 3 dB utilisé pour l'introduction de la puissance de sonde (figure 10) est remplacé par un coupleur 20 dB. L'impédance de cette extrémité de la cellule est alors pratiquement celle de la transition pyramidale 1.25 cm \times 5 mm qui se comporte comme un court-circuit à la fréquence de sonde (guide sous coupure). Cette modification permet également d'introduire dans la cellule des puissances de pompe plus importantes car il n'y a pratiquement aucun piégeage dû au coupleur. La figure 20 montre les aménagements apportés à l'autre extrémité de la cellule. La charge adaptée est remplacée par un court-circuit mobile. Le prélèvement de la puissance nécessaire au détecteur de sonde s'effectue par un coupleur 10 dB. Cette valeur du taux de couplage résulte d'un compromis entre les impératifs de sensibilité et de surtension. Le rapport entre le maximum et le minimum de transmission en puissance ainsi réalisée est de dix. Le réglage du court-circuit de bout de cellule permet d'ajuster au maximum la puissance transmise au détecteur pour une fréquence de sonde donnée. La transmission T de la cellule est une fonction de l'indice n du gaz. Le déphaseur placé en avant du coupleur permet de se placer en un point où la pente de conversion $\frac{dT}{dn}$ est maximum ou nulle sans affecter le coefficient de couplage. Dans le premier cas, le signal observé résulte de la superposition des effets d'absorption et de dispersion (P+N) ; dans le deuxième cas, seul subsiste le terme d'absorption (P). L'examen comparé des enregistrements obtenus doit permettre le tracé de la figure de dispersion. Il faut remarquer que cette méthode ne permet que des études à fréquence de sonde fixe et qu'elle est mal adaptée à l'étude de la dispersion aux fréquences de pompe pour lesquelles l'absorption est importante. Ces limitations sont d'ailleurs les mêmes pour tous les types d'interféromètres hertziens.

En revanche, cette technique permet d'obtenir les valeurs absolues des variations d'indice. En effet, une variation d'indice Δn entraîne une variation $\Delta \nu$ de la fréquence de résonance de la cellule d'absorption. On peut obtenir le même signal détecté en supprimant la modulation de pompe et en appliquant une modulation carrée d'excursion $\Delta \nu$ à la fréquence de sonde. On établit facilement la relation :

$$\Delta n = \frac{\Delta \nu}{\nu} \quad (1)$$

Pratiquement, cette modulation est extraite du détecteur synchrone dans un mode de fonctionnement particulier ("interne") et appliquée à l'entrée directe d'un des O.F.P. de la chaîne d'asservissement du klystron de sonde.

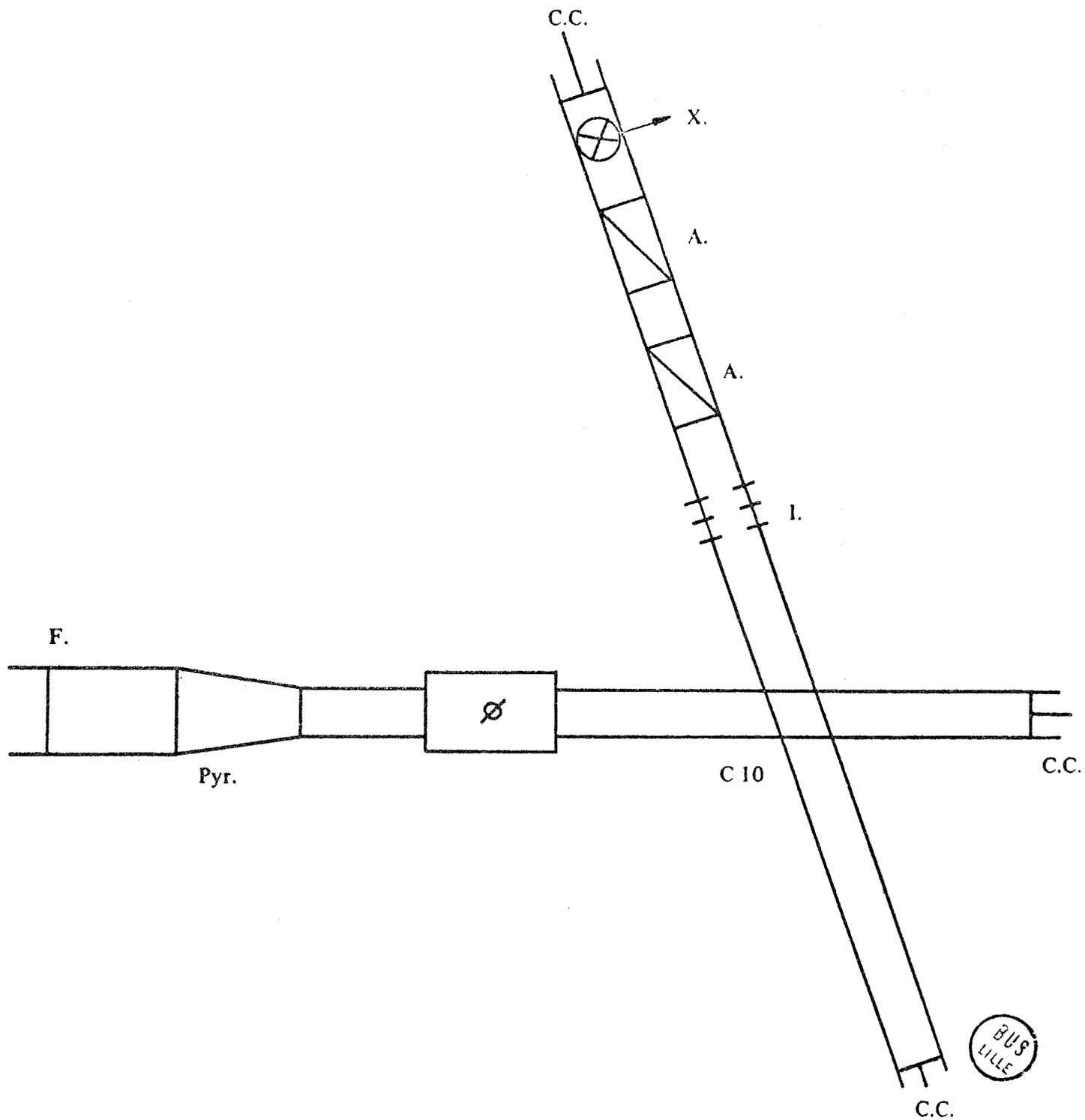


Figure 20 : Aménagement apporté à la détection en bout de cellule pour étude d'indice.

F : Fenêtre de mica - Pyr : transition pyramidale - C 10 : Coupleur directif 10 dB -

φ : Déphaseur - C.C. : Court-circuit mobile - I : Iris - A : Atténuateur - X : Cristal détecteur.

Il est évident que les réglages à effectuer pour chaque valeur de la fréquence de sonde sont nombreux : réglage du couplage de sortie à l'aide du piston de court-circuit, recherche du maximum de T et de $\frac{dT}{dn}$ à l'aide du déphaseur, mesure de la valeur du maximum de $\frac{dT}{dn}$, réajustement des puissances admises sur le détecteur pour bénéficier de la même sensibilité dans le tracé des courbes (P+N) et (P) etc... Ces réglages ne sont pas tous indépendants ; en particulier, l'existence de réflexions parasites du niveau des coudes et des fenêtres d'étanchéité nécessite un réglage par retouches successives du piston de court-circuit et du déphaseur. Cette complexité expérimentale, les problèmes de sensibilité et les difficultés de principe soulevées précédemment (coexistence des phénomènes d'absorption et de dispersion) restreignent considérablement le champ d'investigation expérimental.

III - 4 - Résultats expérimentaux obtenus en cellule

La nécessité d'éviter un recouvrement trop important des figures d'absorption et de dispersion limite pratiquement le domaine d'étude au tracé des figures de dispersion obtenues pour des fréquences de sonde ν différant de ν_0 de plusieurs fois la largeur de raie. Il faut noter que les études de dispersion s'effectuent à fréquence de sonde fixe, elles peuvent indifféremment être effectuées par les techniques d'échantillonnage ou de détection synchrone. Pratiquement, la deuxième technique s'impose pour obtenir un étalonnage des enregistrements en ordonnée ; on évite la multiplication des réglages en utilisant exclusivement ce mode de traitement du signal.

Le spectromètre à cellule modifiée doit permettre d'obtenir des résultats sur la dispersion en l'absence de saturation de sonde. Il bénéficie en effet d'une très bonne sensibilité, d'une pente de conversion $\frac{dT}{dn}$ élevée sans champ électrique prohibitif. Une étude préalable à une pression de 6 mTorr et différents écarts $(\nu - \nu_0)$ supérieurs à 3 MHz nous a montré que, pour toutes les valeurs du paramètre de pompage, il existait un large domaine de puissances de sonde pour lequel on n'observait aucun phénomène de saturation et que l'incidence de la saturation se manifestait dans les mêmes conditions sur les termes de dispersion et d'absorption. Nous reviendrons ultérieurement sur ce phénomène et nous ^{mes} plaçons dans ce paragraphe à des puissances de sonde suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas d'effet sensible de saturation.

Les figures 21 et 21 bis donnent un exemple d'enregistrements obtenus en se plaçant respectivement sur un maximum et sur un point de plus grande pente de la caractéristique $T(n)$ de transmission de la cellule en fonction de l'indice.

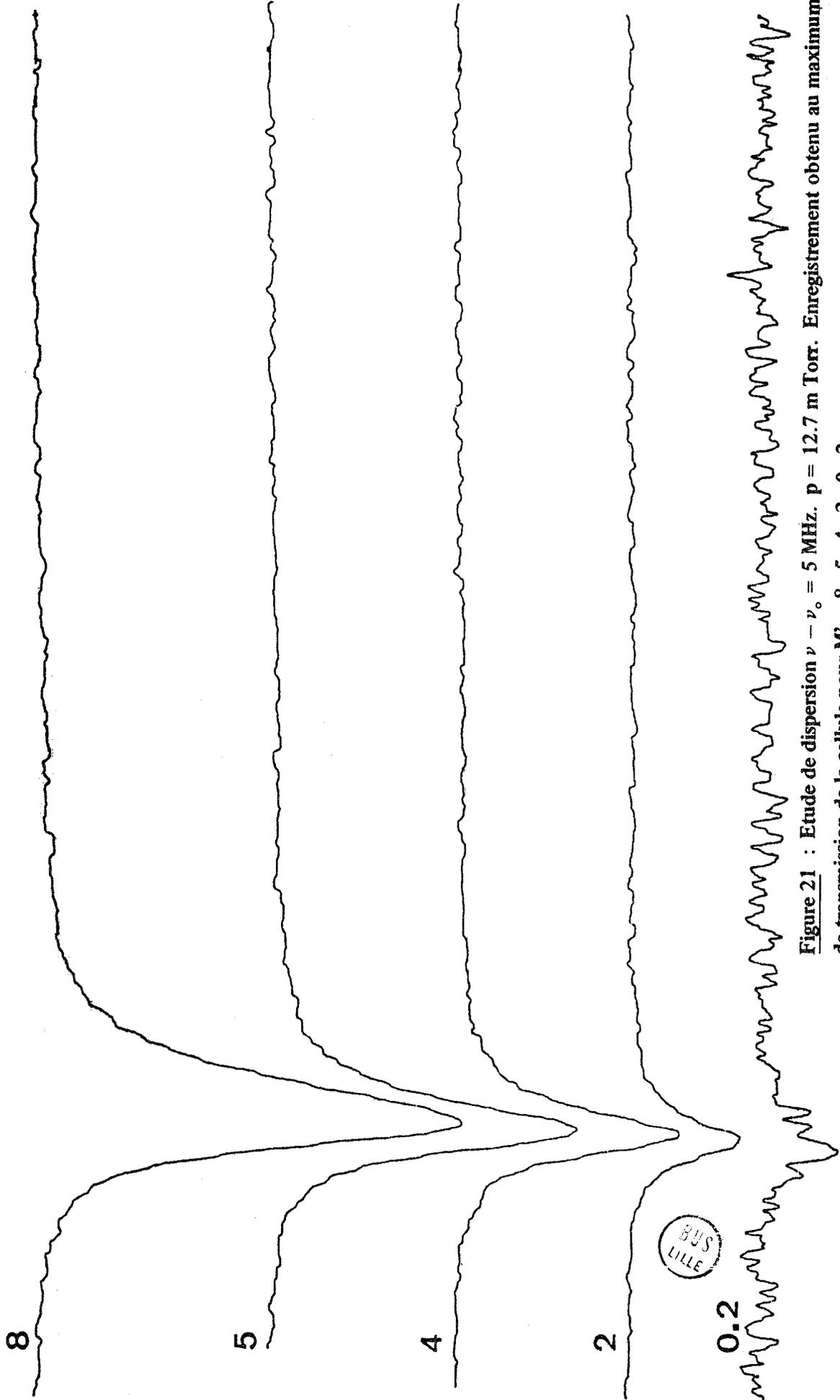


Figure 21 : Etude de dispersion $\nu - \nu_0 = 5$ MHz. $p = 12.7$ m Torr. Enregistrement obtenu au maximum de transmission de la cellule pour $M' = 8 - 5 - 4 - 2 - 0 - 2$.

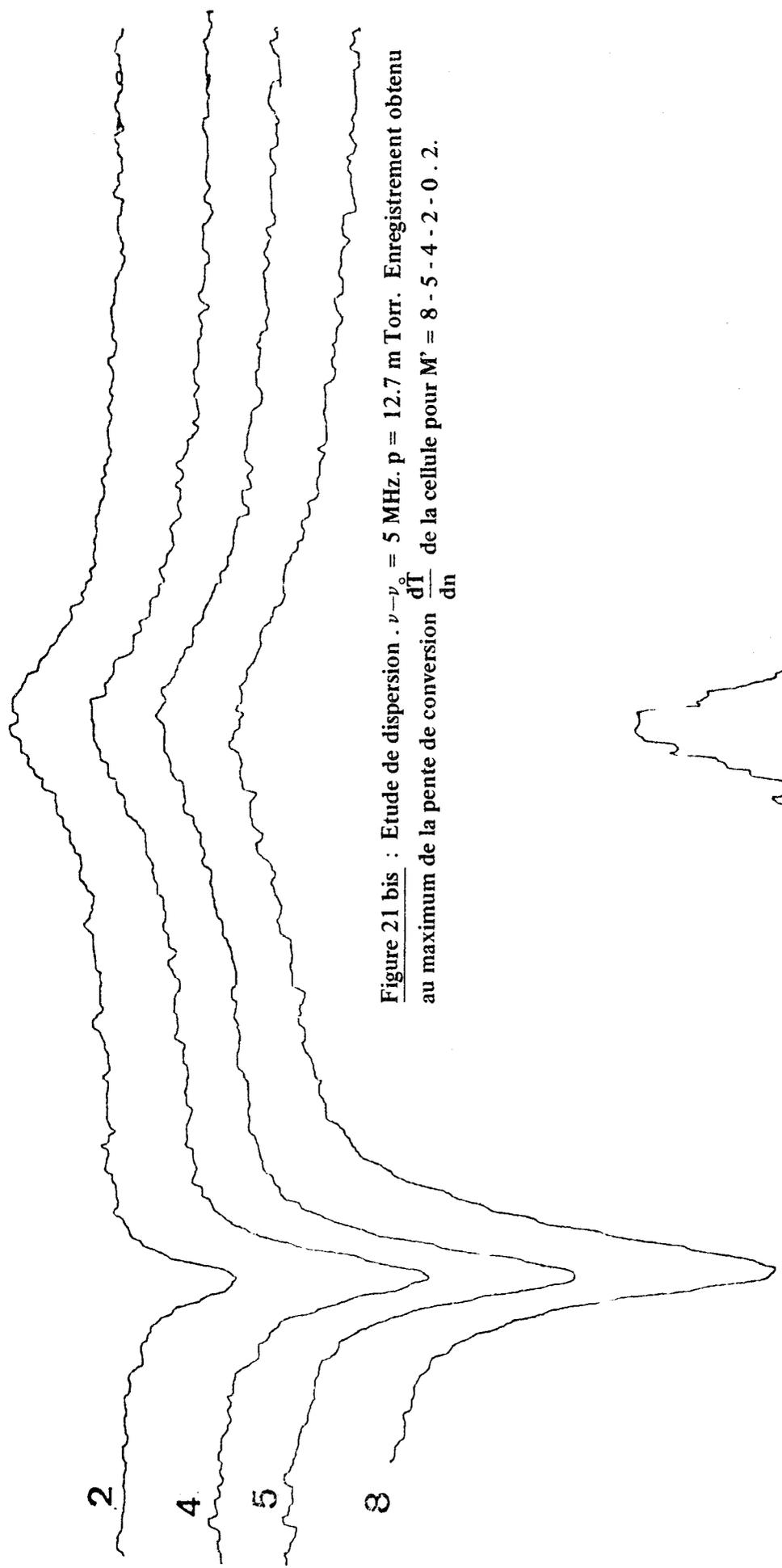


Figure 21 bis : Etude de dispersion . $\nu - \nu_0 = 5 \text{ MHz}$. $p = 12.7 \text{ m Torr}$. Enregistrement obtenu au maximum de la pente de conversion $\frac{dI}{dn}$ de la cellule pour $M' = 8 - 5 - 4 - 2 - 0 \cdot 2$.

0.2

BUS
LILLE



Les conditions expérimentales sont les suivantes :

$$p = 12.7 \text{ mTorr} ; \quad \nu - \nu_0 = 5 \text{ MHz} ; \quad M' = 8 - 5 - 4 - 2 - 0.2$$

La fréquence de pompe est balayée sur un intervalle de 12 MHz. La sensibilité du détecteur synchrone a été multipliée par quatre pour la faible valeur de M' . Remarquons que ces enregistrements ne peuvent pas être confrontés à ceux qui ont été obtenus à l'occasion de la première mise en évidence des phénomènes de dispersion (figure 4). Signalons cependant qu'en reproduisant les conditions expérimentales de ces premières études nous avons constaté que le gain en rapport signal sur bruit obtenu est de l'ordre de quatre. Pour étudier l'incidence des différents paramètres sur la forme des figures de dispersion, nous avons dépouillé un grand nombre d'enregistrements pour en extraire les figures de dispersion. Les figures 22, 23, 24 permettent de donner une bonne représentation de l'ensemble des résultats obtenus. Elles proviennent du dépouillement des enregistrements 21 et 21 bis (figure 23) et d'enregistrements obtenus dans les mêmes conditions sauf en ce qui concerne l'écart $(\nu - \nu_0)$ égal à 3 MHz pour la figure 22 et à 7 MHz pour la figure 24. Nous avons indiqué sur chaque réseau l'échelle en ordonnée ($\Delta n = 10^{-8}$) obtenue par la méthode exposée précédemment. Toutes les courbes présentent un maximum à la résonance de pompe ($\nu' = \nu'_0$) ; on note également l'existence de l'effet attendu (cf. II-4) au voisinage de la fréquence ν' telle que :

$$\nu + \nu' = \nu_0 + \nu'_0$$

Sans entrer dans l'analyse quantitative qui sera faite dans la confrontation des résultats théoriques et expérimentaux, on peut faire les observations qualitatives suivantes :

- le terme "central" ($\nu' \sim \nu'_0$) de dispersion est peu affecté par la valeur du paramètre de pompage. Il est sensiblement indépendant de M' pour les pompages forts et diminue très lentement avec M' dans le cas des faibles pompages.
- au contraire, le terme "latéral" ($\nu' \sim \nu'_0 + \nu_0 - \nu$) augmente rapidement avec le paramètre de pompage et disparaît pratiquement à faible pompage.
- l'amplitude des phénomènes diminue rapidement avec l'écart $(\nu - \nu_0)$ mais c'est dans le cas des grands écarts que l'on bénéficie de la meilleure séparation des deux termes précédents.

On peut noter enfin que la forme du terme central dans le cas des forts pompages et des faibles écarts $(\nu - \nu_0)$ est sujette à caution ; l'absorption est en effet très importante dans cette zone et une faible différence de sensibilité dans le tracé des courbes (P) et (P+N) amène des distorsions sensibles à la courbe (N) obtenue par soustraction.

$M' = 8$

Figure 22 : Etude de dispersion . $\nu - \nu_0 = 3$ MHz. $p = 12.7$ m Torr.

$\Delta n = 10^{-8}$

$M' = 4$

ν_0

$M' = 2$

$M' = 0.2$

BUS
LILLE

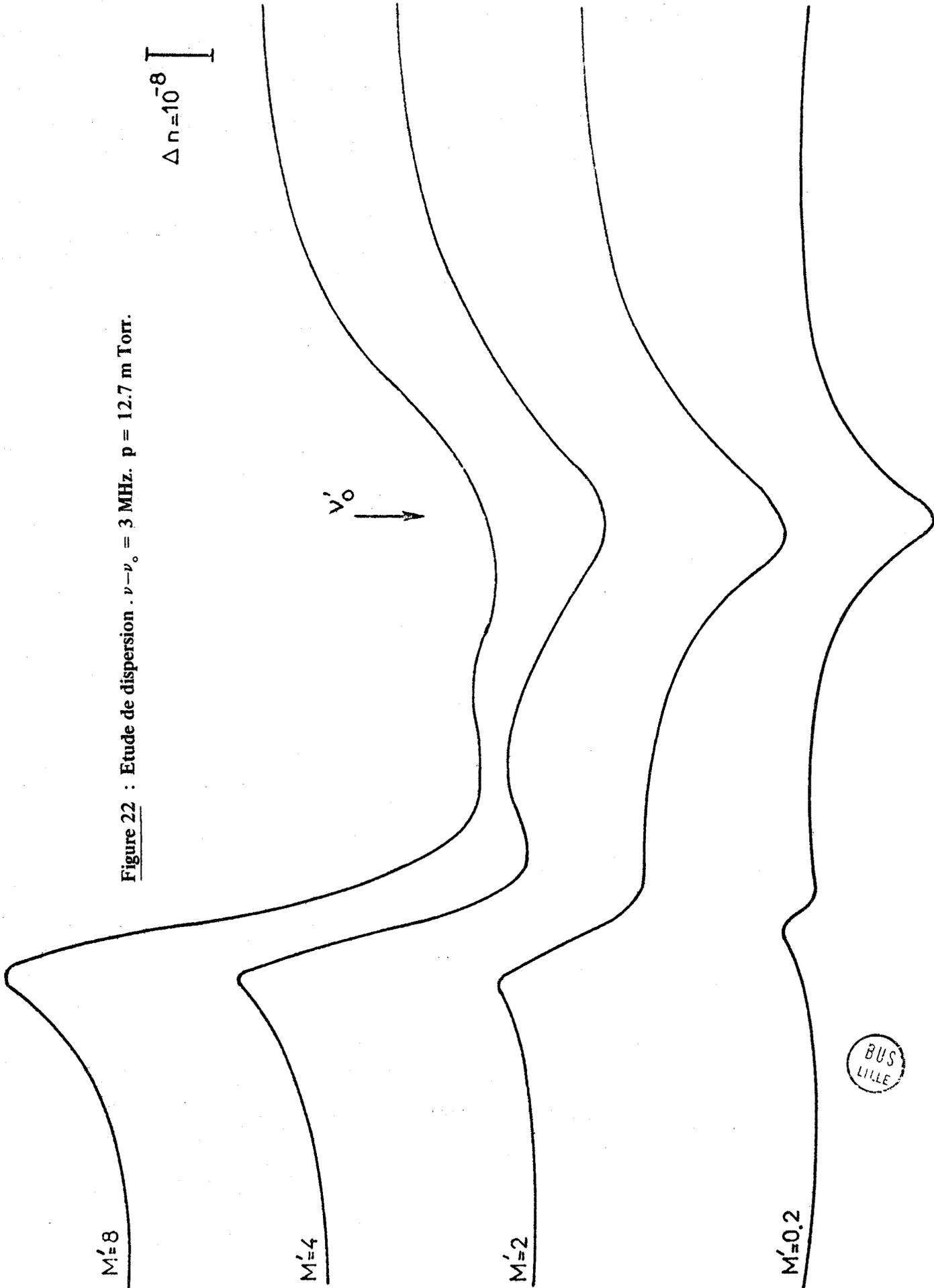


Figure 23 : Etude de dispersion $\nu - \nu_0 = 5 \text{ MHz}$, $p = 12.7 \text{ m Torr}$.

ν_0 \downarrow

$\Delta n = 10^{-8}$

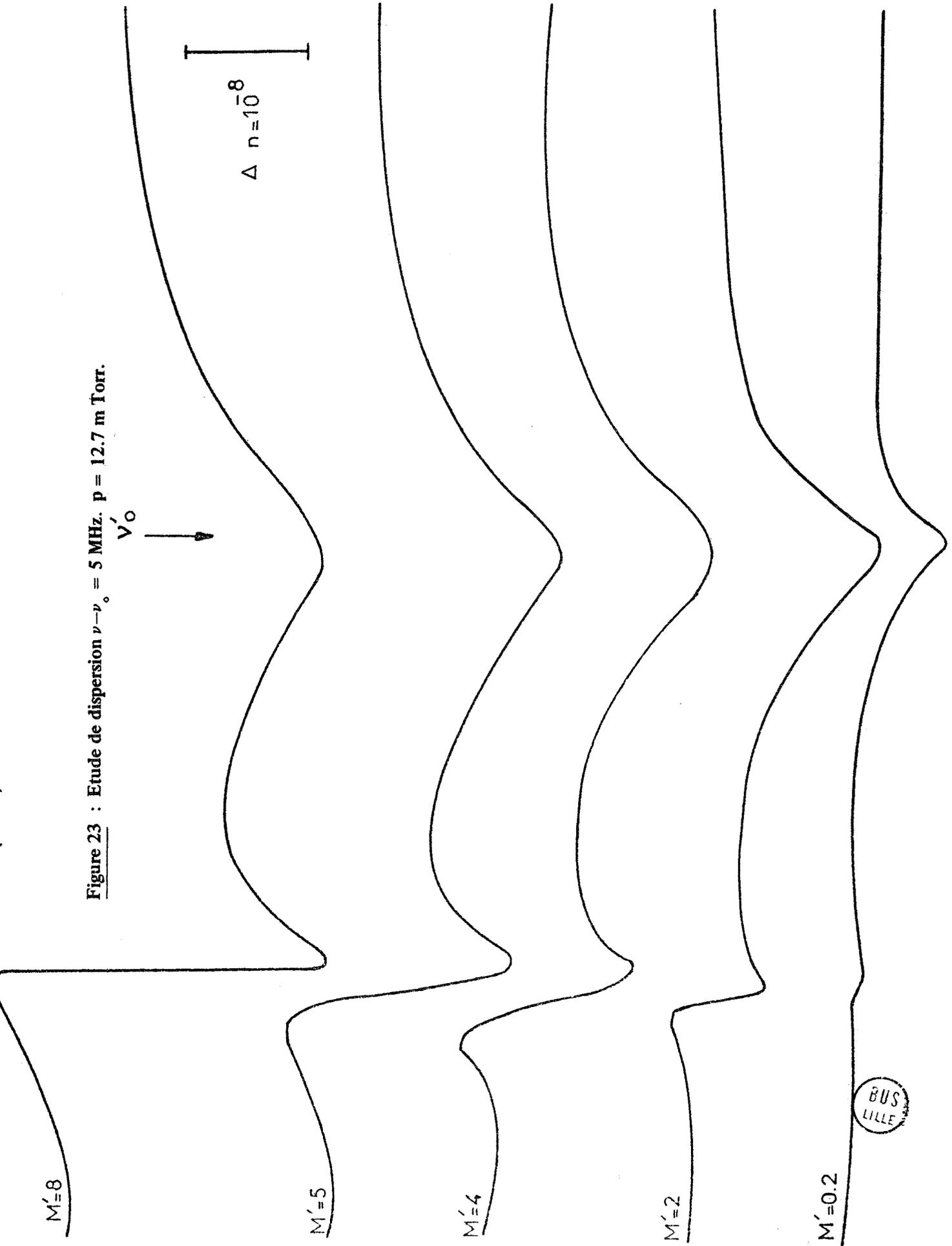
$M' = 8$

$M' = 5$

$M' = 4$

$M' = 2$

$M' = 0.2$



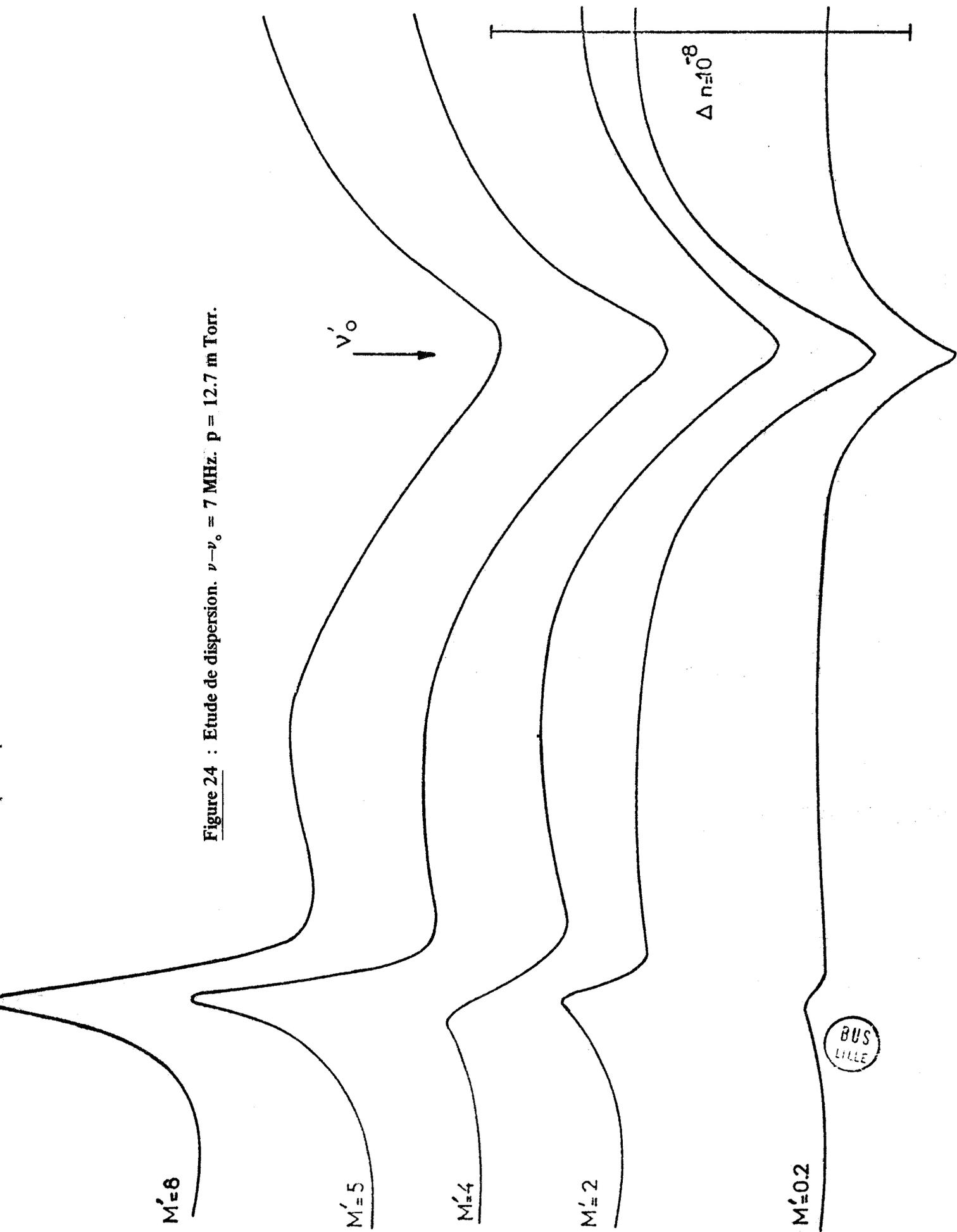


Figure 24 : Etude de dispersion. $\nu - \nu_0 = 7 \text{ MHz}$. $p = 12.7 \text{ m Torr}$.

BUS
LILLE

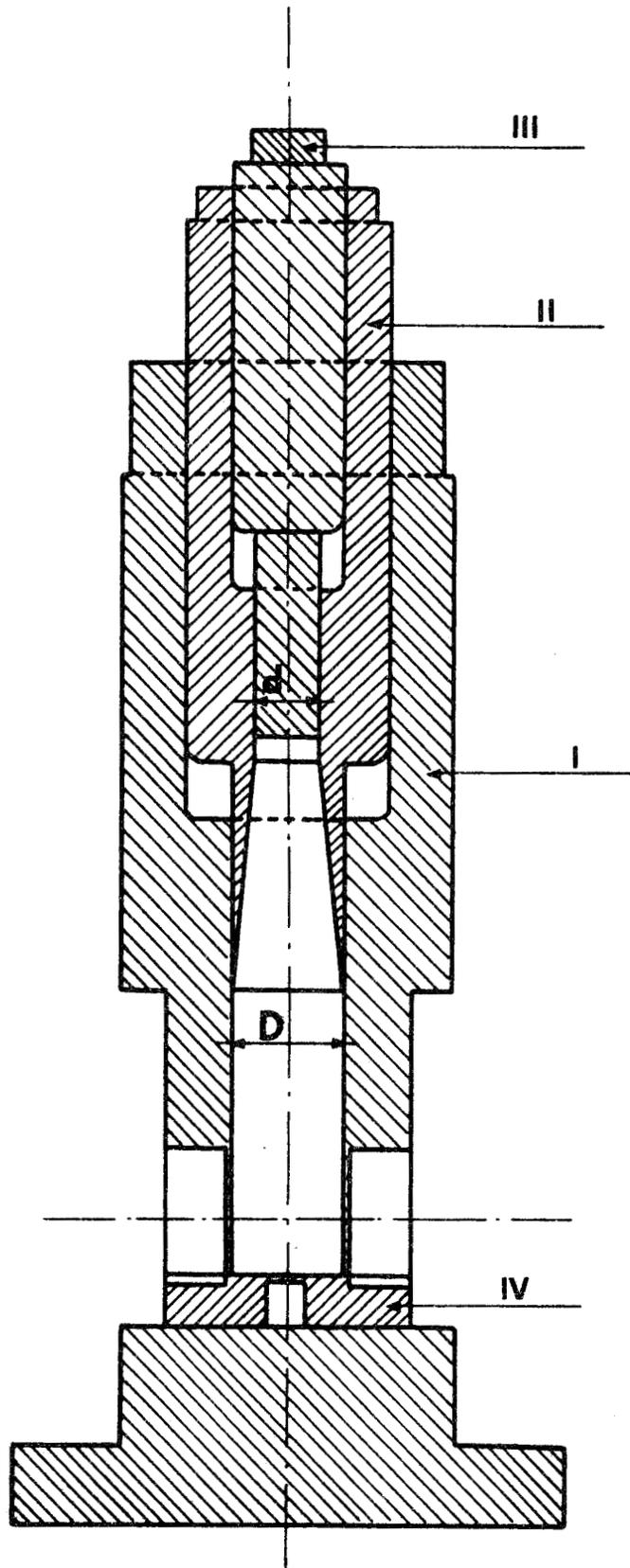
III - 5 - Spectrométrie à cavité

La modification apportée au spectromètre à ondes progressives destiné aux études d'absorption pour étendre son utilisation aux études de dispersion consiste pratiquement à réaliser un spectromètre à cavité. Cette cavité peut être caractérisée par des modes d'ordre élevé (supérieur à 1000) mais de surtension faible. L'indice étant une grandeur intensive, on peut espérer obtenir des résultats satisfaisants avec une cavité conventionnelle de volume moindre en bénéficiant de techniques expérimentales moins acrobatiques. De plus, en raison des champs importants réalisés, un spectromètre de ce type doit permettre de compléter les résultats précédents dans le cas des forts pompages et en présence de saturation de sonde.

Legrand a résolu la difficulté technique principale qui est de réaliser une cavité résonnant simultanément aux fréquences de pompe et de sonde et accordable séparément sur ces deux fréquences [9]. Nous nous contentons de donner ici un résumé de ce travail qui a fait l'objet d'une publication [4].

La cavité réalisée est de forme cylindrique à base circulaire ; la figure 25 en donne une coupe suivant un plan méridien. L'ensemble se compose d'un corps de cavité (I), d'une pièce tronconique mobile (II), d'un piston de court-circuit (III) et d'un fond (IV). Pour des raisons de commodité, nous avons choisi à la fréquence de sonde ν , le mode de résonance dit fondamental : TE_{11n} et à la fréquence de pompe ν' le mode TE_{01n} , connu pour son bon coefficient de qualité. La valeur du diamètre D du corps de cavité est alors fixée de manière à ne permettre que la propagation du mode TE_{11n} à la fréquence ν . L'accord aux fréquences ν et ν' est obtenu par déplacement des pièces (II) et (III) parallèlement à l'axe du système. La pièce (II) a la forme d'un tronc de cône dont le diamètre d'entrée est voisin de D et dont le diamètre de sortie d a une valeur telle qu'il ne puisse se propager aucune énergie à la fréquence de sonde ν dans le guide circulaire correspondant. Ce piston tronconique présente alors un obstacle réfléchissant à la fréquence ν et permet d'accorder la cavité aux fréquences de sondes. Dans ces conditions, et pour une valeur de d telle que la propagation de l'énergie à la fréquence ν' soit possible, on peut accorder la cavité aux fréquences de pompe par déplacement du piston (III) sans modifier pour autant la résonance à la fréquence ν . La détermination de la pente de la transition conique est un des points les plus délicats de la réalisation. A l'échelle de la longueur d'onde de pompe, le raccordement des parties cylindrique (I) et conique (III) introduit une discontinuité affectant la surtension de la cavité.

CAVITE HYPERFREQUENCE



BUS
LILLE

Figure 25

En utilisant les résultats théoriques relatifs à la propagation dans un cône [80] et en procédant par ajustements successifs, nous avons choisi la pente de cône permettant la meilleure surtension à la fréquence de pompe.

Il est clair que la saturation maximale de pompe est obtenue pour un coefficient de couplage réalisant l'adaptation en puissance de la cavité au guide de couplage. Nous avons utilisé un couplage de type Bleaney [78] par le fond de la cavité (figure 26). En outre, le coefficient de qualité doit être théoriquement aussi grand que possible. Pratiquement, on étudie l'absorption de sonde en fonction de la fréquence de sonde ou de pompe pour une valeur donnée du paramètre M' . On conçoit alors l'importance accordée au fait que M' reste aussi constant que possible au cours du balayage en fréquence. Ceci fixe alors, compte-tenu de la variation tolérée du paramètre M' , la valeur maximale du coefficient de qualité : pratiquement, ce dernier est voisin de 6 000.

En ce qui concerne la voie de sonde, Feher [79] a montré que la sensibilité est la meilleure pour un système en transmission et lorsque la cavité est adaptée aux guides de couplage d'entrée et de sortie. La sensibilité croît alors avec le coefficient de qualité de la cavité. Pratiquement, et pour les mêmes raisons que précédemment, ce dernier a été choisi voisin de 2 000.

Le couplage est magnétique ; il est réalisé par un orifice circulaire situé sur la paroi latérale de la cavité (figure 26) au centre de la section droite du guide.

Les trous de couplage d'entrée et de sortie sont disposés symétriquement par rapport à l'axe de la cavité.

Pour pouvoir introduire le gaz à faible pression dans la cavité, celle-ci est placée dans une enceinte traversée par les passages étanches nécessaires aux commandes de fréquences et aux guides d'alimentation (figure 26). Cette enceinte en laiton se compose d'un cylindre fermé par deux couvercles, dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques.

La partie cylindrique de l'enceinte porte les guides d'arrivée et de sortie de l'énergie hyperfréquence. La fixation rigide des guides à l'enceinte n'est pas possible. En effet, elle interdit tout démontage et ne permet pas de positionner parfaitement les guides par rapport à la cavité. Une fixation à la fois souple et étanche est réalisée à l'aide de soufflets métalliques en tombac (figure 26 bis).

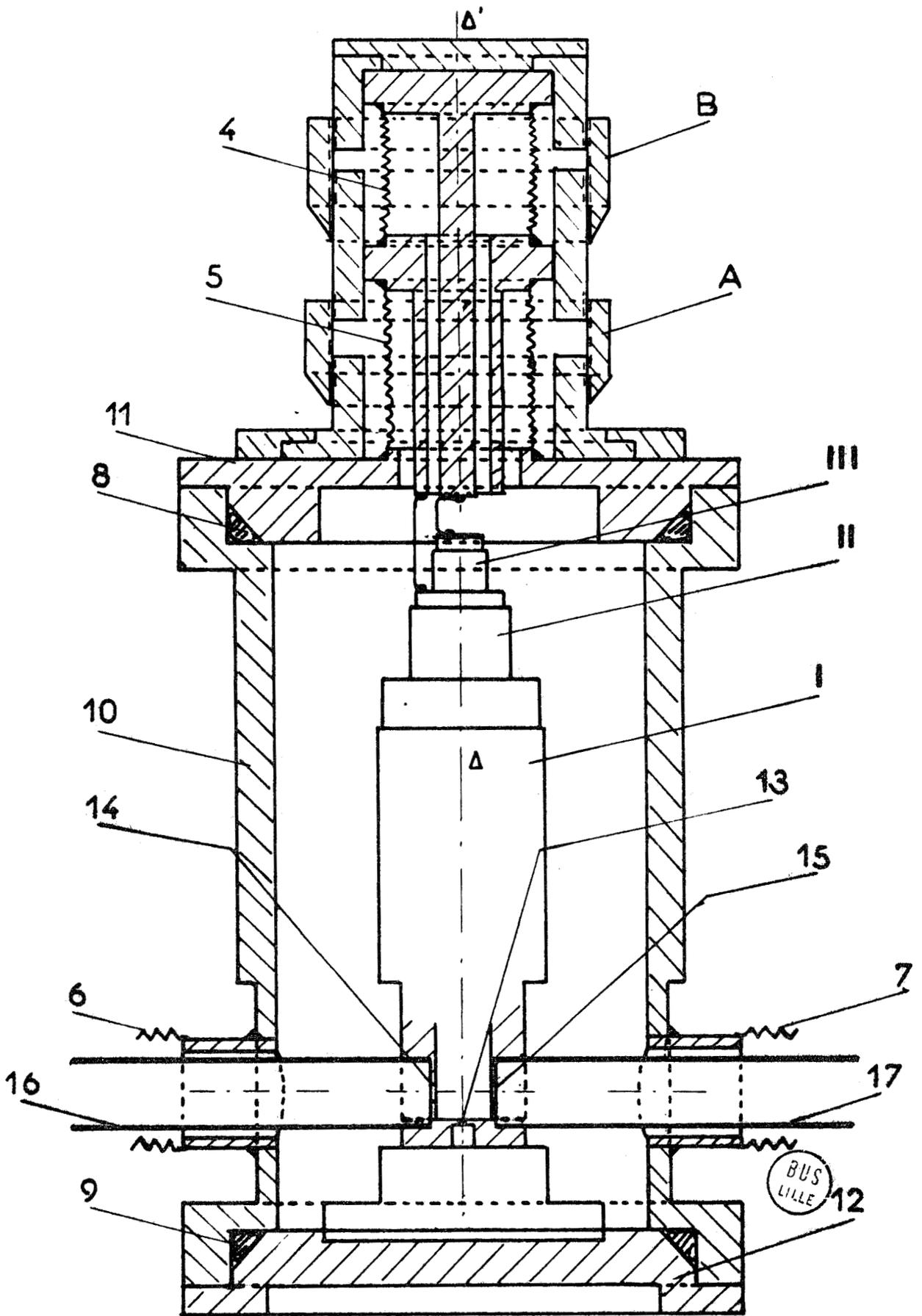


Figure 26

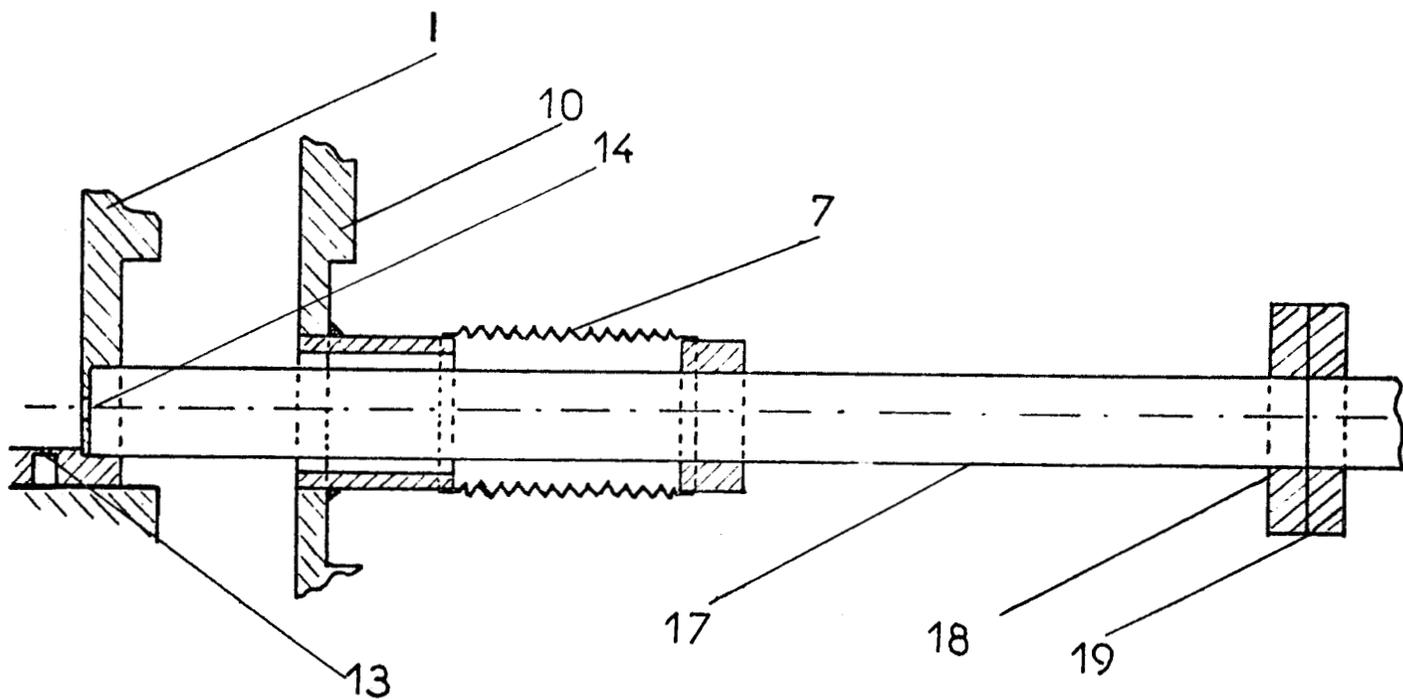


Figure 26 bis : Légende des figures 26 et 26 bis.

- A et B** : bagues de commande
- I** : corps de cavité
- II et III** : pistons d'accord 1.25 cm et 5 mm.
- 4,5,6,7** : soufflets métalliques (tombac)
- 8 et 9** : joints toriques
- 10** : Enceinte extérieure
- 11 et 12** : couvercles
- 13** : iris de couplage (voie de pompe)
- 14 et 15** : iris de couplage (voie de sonde)
- 16 et 17** : guides RG 53 U (voie de sonde)
- 18** : brides
- 19** : fenêtre de mica.



Ceux-ci sont soudés d'une part à l'enceinte à vide, d'autre part, à une bague solidaire du guide d'onde. Dans ce mode de fixation, les guides d'onde sont appliqués à la cavité par les forces de la pression atmosphérique. L'étanchéité du guide lui-même est assurée par une fenêtre en mica de 30μ d'épaisseur serrée entre deux brides parfaitement polies.

Sur le couvercle inférieur est fixé le corps de la cavité. Le couvercle supérieur porte les deux pistons d'accord II et III et le dispositif de commande de translation de ceux-ci. Il n'a pas été possible, à l'aide des dispositifs de commande habituellement utilisés de concilier les problèmes d'étanchéité et de double commande des pistons II et III. Le système réalisé est celui décrit sur la figure 26. L'étanchéité est assurée par des soufflets métalliques souples en tombac. Le mouvement du piston II est obtenu par rotation de la bague A et celui du piston III par rotation de la bague B. On obtient l'accord de la cavité en jouant d'abord sur la bague A pour la résonance à la fréquence ν , puis sur la bague B pour la résonance à la fréquence ν' . Une course suffisante a été prévue, pour permettre de déplacer chaque piston d'une distance égale au moins à une demi longueur d'onde guidée pour chacune des fréquences prévues.

Les pistons sont rendus solidaires du dispositif de commande précédemment décrit par un fil métallique. La souplesse de ce fil permet de compenser les éventuels écarts entre les axes Δ de la cavité et Δ' du dispositif de commande.

L'introduction du gaz s'effectue par un des guides de la voie de sonde au moyen d'un robinet à fuite réglable en communication avec le réservoir de SO_2 refroidi par un mélange réfrigérant d'acétone et de carboglace. L'orifice de pompage est placé directement sur l'enceinte extérieure ce qui implique la réalisation rapide d'un équilibre entre la pression de la cavité et celle qui règne dans l'enceinte extérieure. Une petite ouverture a été ménagée à cet effet dans la portion de guide d'onde comprise entre la cavité et l'enceinte extérieure.

Le dispositif hyperfréquence (figure 27) présente de grandes analogies avec celui du spectromètre à cellule (figure 10). Il en diffère par la disparition des systèmes d'aiguillage des fréquences de pompe et de sonde qui sont admises séparément dans la cavité. Cependant, un problème spécifique est posé par l'accord de la cavité aux fréquences de sonde et de pompe. L'accord à la fréquence de sonde s'obtient immédiatement en recherchant le maximum de puissance transmise.

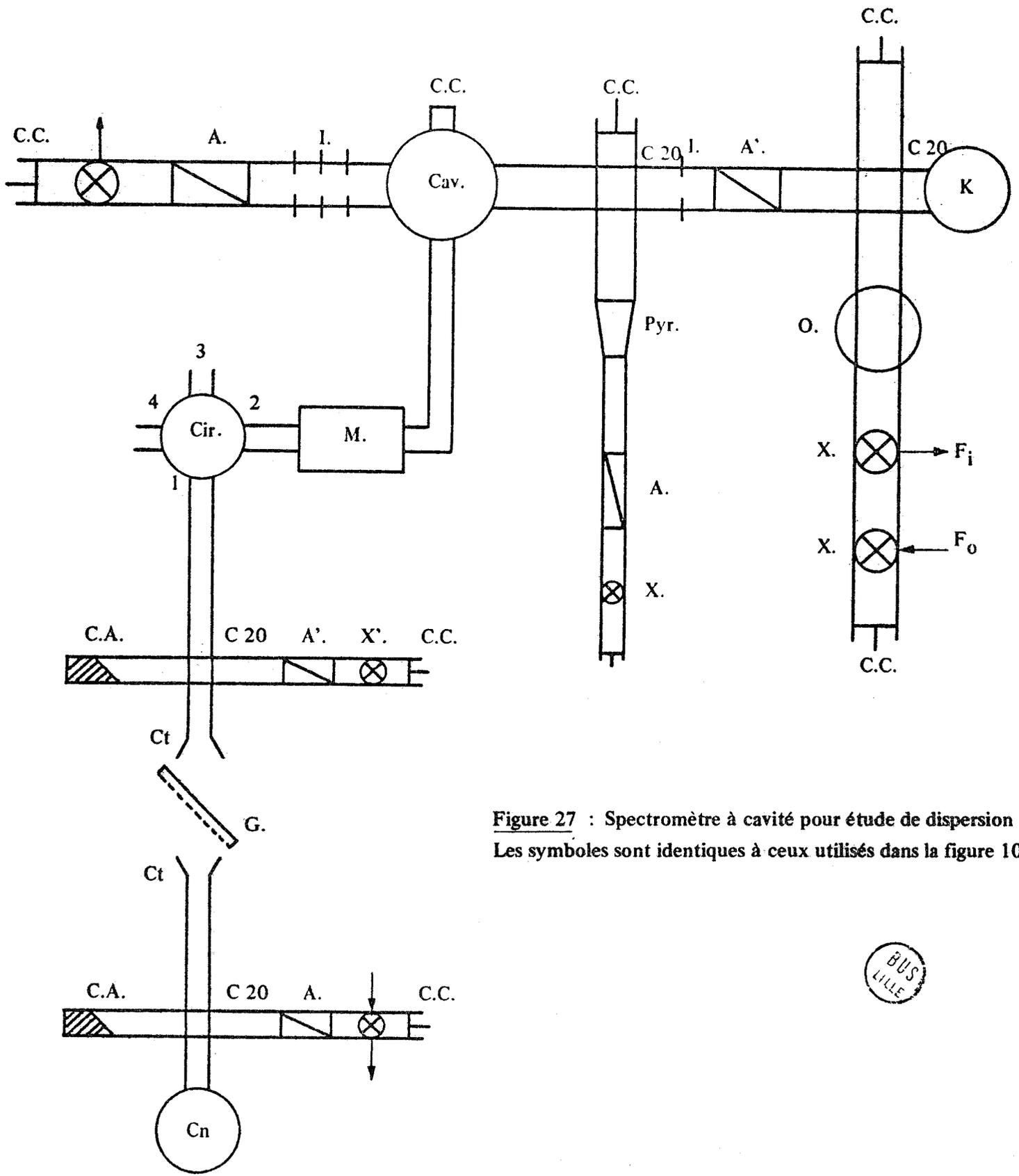


Figure 27 : Spectromètre à cavité pour étude de dispersion
 Les symboles sont identiques à ceux utilisés dans la figure 10.

BUS
LILLE

En revanche, on ne peut observer la puissance transmise à la fréquence de pompe car le guide correspondant est fermé sur un court-circuit ajusté une fois pour toutes et placé à l'intérieur de l'enceinte à vide. Pratiquement, on se contente d'observer la puissance de pompe qui remonte dans le bras d'introduction du signal de sonde. Cette puissance est maximum lorsque la cavité est accordée sur la fréquence de pompe. Un prélèvement suffisant est obtenu au moyen d'un coupleur 3 dB de la bande K (figure 27).

La technique expérimentale est analogue à celle employée précédemment ; toutefois, la cavité réalisée présente une courbe de résonance beaucoup plus symétrique. On peut tirer partie de cet avantage pour doubler les effets de dispersion en traçant les courbes (P+N) et (P-N) obtenues pour deux points symétriques de la courbe de résonance. Ces deux points bénéficient en effet de la même transmission T et de la même pente de conversion $\frac{dT}{dn}$ (au signe près). La technique expérimentale s'en trouve allégée car, sans retoucher l'atténuation du signal de sonde, on bénéficie de la même sensibilité dans le tracé des courbes (P+N) et (P-N). Pratiquement, on trace cependant la courbe (P) obtenue à l'accord de la cavité à titre de vérification.

Le contrôle assez précis que l'on a de la pente de conversion $\frac{dT}{dn}$ permet également d'effectuer des mesures absolues des variations d'indice par une technique de zéro ou d'antimodulation [72] [81]. A cette fin, on applique en synchronisme une modulation carrée de la puissance de pompe et de la fréquence de sonde. En l'absence d'absorption, le signal fourni par le détecteur synchrone est nul lorsque l'excursion $\Delta\nu$ de fréquence de sonde est égale à la variation de la fréquence de résonance de la cavité ; celle-ci étant causée par la variation d'indice Δn due au pompage, Δn et $\Delta\nu$ sont alors liés par la relation (1) :

$$\Delta n = \frac{\Delta\nu}{\nu} \quad (1)$$

On montre facilement qu'en présence d'absorption on obtient un résultat correct en prenant la moyenne des valeurs Δn_1 et Δn_2 données par la relation (1) pour deux points symétriques de la courbe de résonance de la cavité.

III - 6 - Résultats expérimentaux obtenus en cavité.

Contrairement à ce que l'on pouvait espérer, le spectromètre à cavité ne permet pas d'avantager de façon importante le terme de dispersion associé à une variable intensive par rapport à l'absorption variable extensive.

En effet, s'il n'y a pas de saturation de sonde, les signaux détectés correspondant aux deux phénomènes sont proportionnels à $\frac{dT}{dn} \Delta n$ et à $\alpha Q \lambda$ respectivement ([82] p. 437).

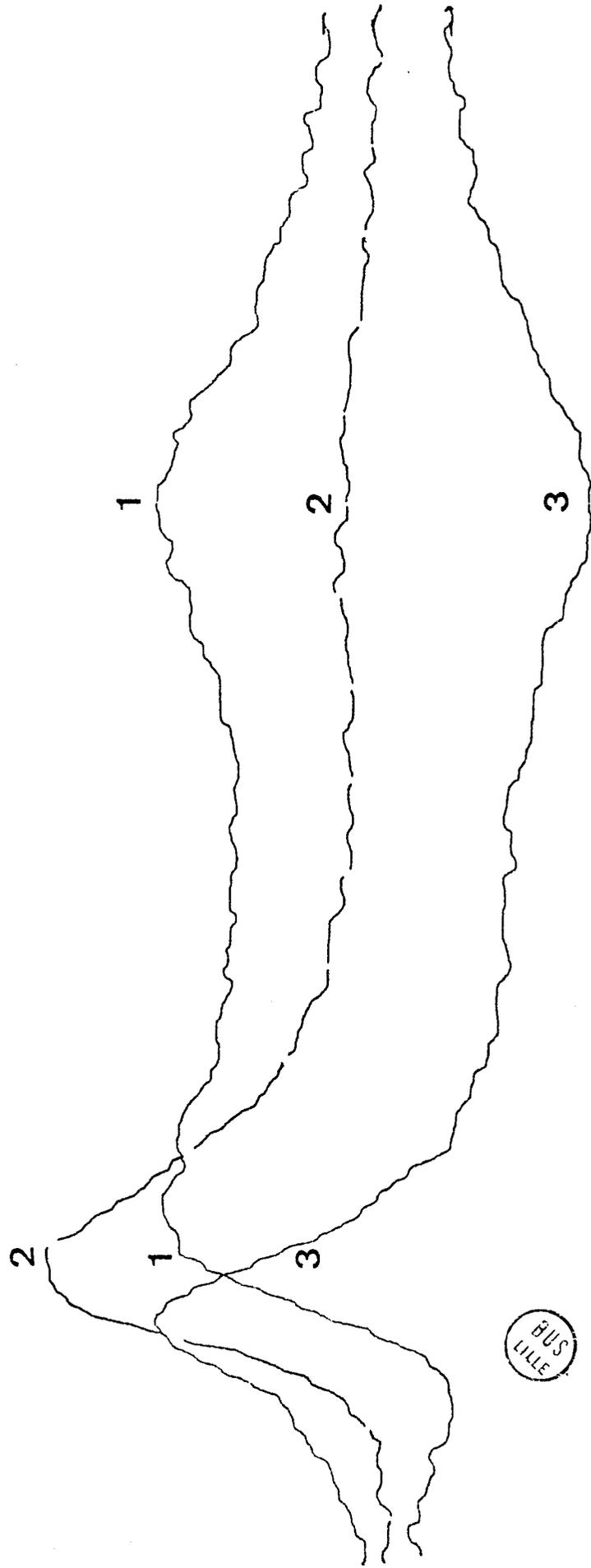
α désigne le coefficient d'absorption, λ la longueur d'onde et Q la surtension de la cavité ; la pente de conversion $\frac{dT}{dn}$ est proportionnelle à la surtension. Pratiquement, à même paramètre M et M' de sonde et de pompe, la cavité bénéficie sensiblement de la même sensibilité que le spectromètre à cellule mais les résultats correspondants sont obtenus à pression plus élevée. Les enregistrements de la figure 28 reproduisent des conditions expérimentales voisines de celles des enregistrements $M' = 4$ des figures 21 et 21 bis à une pression de 30 mTorr au lieu de 12,7 mTorr. La courbe 3 en particulier est à rapprocher de la courbe correspondante de la figure 21 bis. Le rapport signal sur bruit est moins bon car nous effectuons les expériences en cavité en réalisant une modulation plus profonde de la puissance de pompe. A cette fin, on utilise à la fois le circulateur commutable T.R.G. et le modulateur C.S.F. excités en synchronisme ; le médiocre temps de montée du modulateur impose alors une fréquence de commutation de la puissance plus basse que celle utilisée précédemment, de l'ordre de 400 HZ à laquelle le bruit du cristal détecteur est plus important. Le spectromètre à cavité serait évidemment sans intérêt s'il ne permettait que de retrouver des résultats précédemment acquis. En fait, nous l'avons exploité pour deux types d'expériences que nous décrirons successivement :

- des expériences réalisées pour des valeurs élevées des écarts ($\nu - \nu_0$)
- des expériences destinées à la mise en évidence des phénomènes de saturation de sonde sur l'indice lorsque le pompage est exactement résonnant ($\nu' = \nu'_0$)

III - 6 - 1 - Etudes d'absorption et de dispersion à des fréquences de sonde très éloignées de la résonance

A faible pompage, l'amplitude du terme d'absorption diminue rapidement lorsque la fréquence de sonde s'éloigne de la résonance. A fort pompage, en revanche, cette décroissance est beaucoup plus lente. Des études qualitatives ont montré qu'il en était de même pour le terme de dispersion. L'intérêt de la cavité est de permettre de réaliser facilement des forts pompages en évitant les puissances de source énormes qui seraient nécessaires en ondes progressives [83]. Nous avons pu ainsi entreprendre des études à des fréquences de sonde différentes de 200 MHz de la fréquence de résonance [4] [9]. De manière générale, lorsque l'écart ($\nu - \nu_0$) est grand, on n'observe guère d'effets liés à la saturation même pour des valeurs assez élevées de la puissance de sonde.

Figure 28 : Etude de dispersion en cavité



Nous avons déjà obtenu ce résultat (III-2-1) et nous avons vérifié sur tous les cas discutés ci-après qu'une variation dans un facteur quatre (6dB) de la puissance de sonde n'affectait pas les figures d'absorption et de dispersion.

Nos études expérimentales couvrent un domaine assez vaste (pression de 10 à 200 mTorr, $\nu - \nu_0$ de 5 à 200 MHz, paramètre de pompage M' compris entre 0 et 100). Nous nous contenterons de donner quelques enregistrements caractéristiques.

A fort paramètre de pompage, les phénomènes les plus importants sont observés au voisinage de la fréquence ν' définie par :

$$(\nu' - \nu'_0) + (\nu - \nu_0) = 0$$

C'est à ce domaine de fréquence de pompe que nous limitons notre étude. Les enregistrements de la figure 29 représentent la limite de ce qui est accessible avec notre appareillage. Ils ont été obtenus avec une constante d'intégration élevée (5s.), un balayage très lent (10 minutes) en se plaçant juste en deçà du seuil de saturation de la chaîne de préamplification par le bruit

Les courbes 1, 2, 3 définissent respectivement (P), (P+N) et (P-N). L'écart $(\nu - \nu_0)$ est important (60 MHz) et le pompage modéré ($M'=1$). La pression du gaz est de l'ordre de 30 mTorr. Pour des pompages plus importants, on bénéficie évidemment d'un rapport signal sur bruit plus satisfaisant. Le dépouillement des enregistrements de la figure 29 et d'enregistrements obtenus pour d'autres valeurs (5 et 20) du paramètre de pompage permet de préciser la forme des figures d'absorption et de dispersion dans le cas des grands écarts $(\nu - \nu_0)$. La figure 30 montre que ces formes ne diffèrent pas de façon importante de celles qui ont été obtenues en cellule pour des écarts moindres. On doit cependant noter qu'il semble exister une correspondance du type Kramers-Kronig entre figures d'absorption et de dispersion. Ce fait peut surprendre car la fréquence ν' variable portée en abscisse n'est pas celle à laquelle s'effectue la détection. On peut l'interpréter en remarquant que, pour les grandes valeurs des écarts $(\nu - \nu_0)$ et $(\nu' - \nu'_0)$, le processus à deux quanta est nettement prépondérant ; dans ces conditions, l'écart de fréquence à prendre en considération est $(\nu - \nu_0) + (\nu' - \nu'_0)$ dont la variation, dans nos expériences, est liée à celle de la fréquence de pompe ν' . Par ailleurs, on observe une dissymétrie et un élargissement importants de la figure d'absorption dans le cas des forts paramètres de pompage.

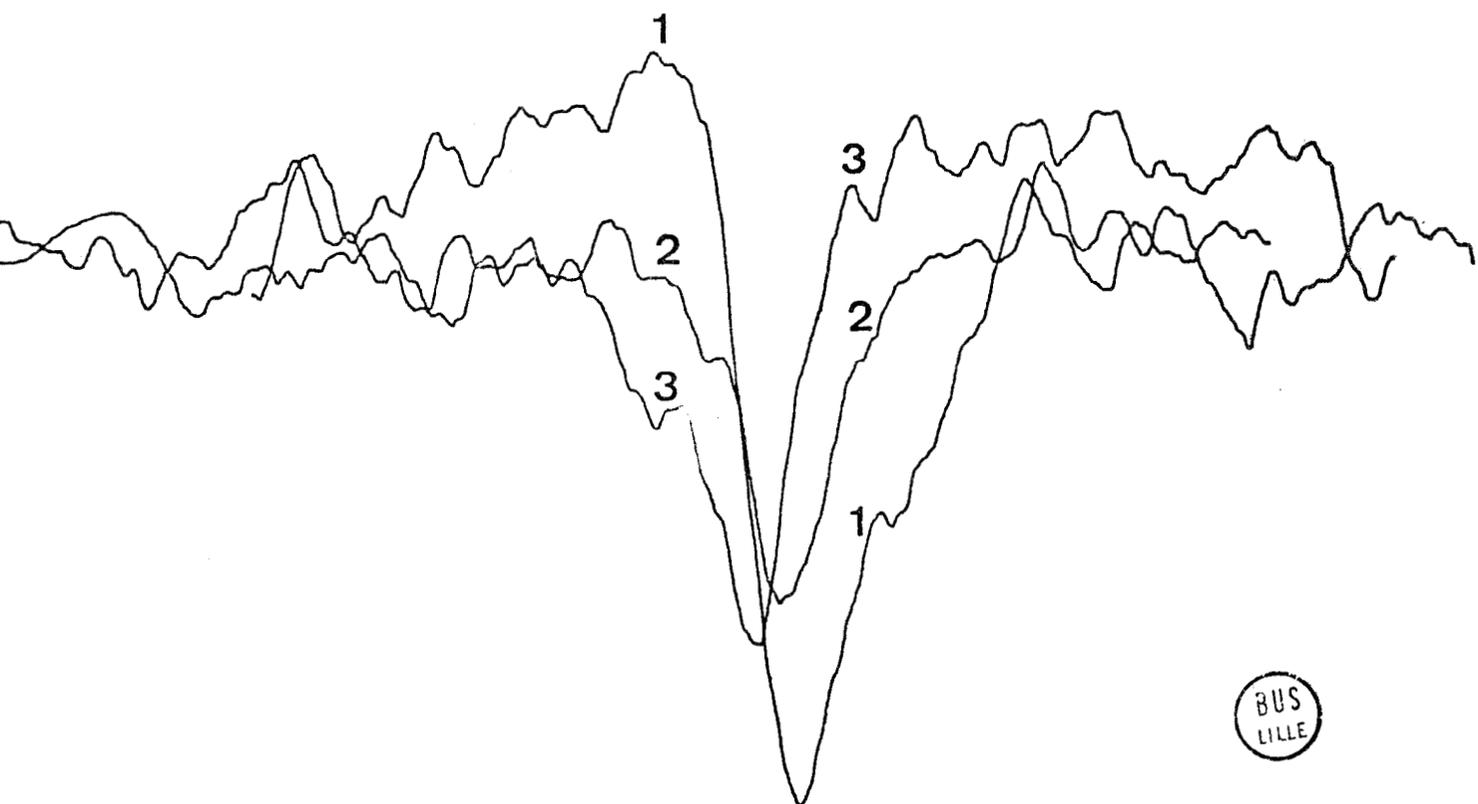
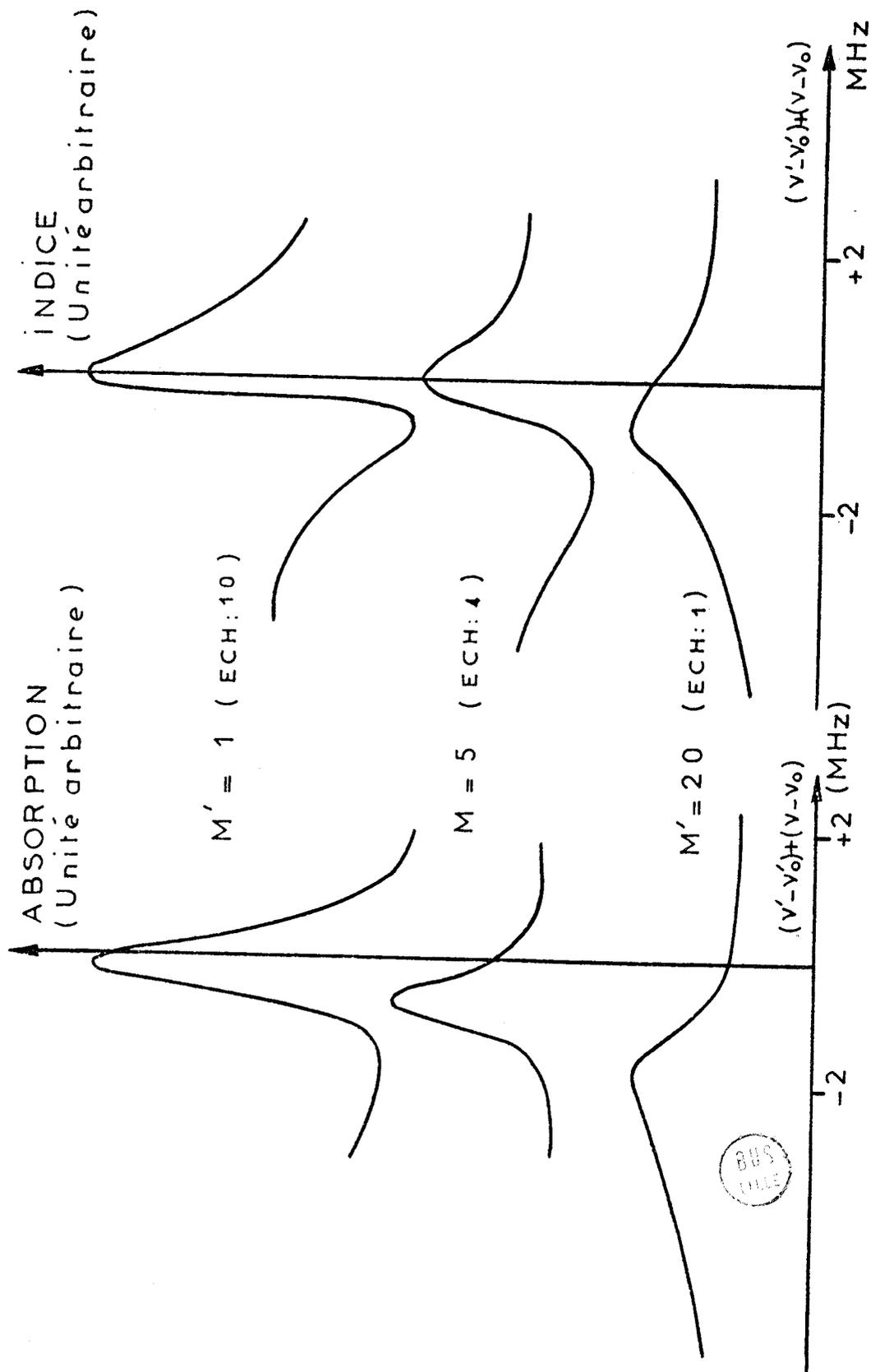


Figure 29 : Etude de dispersion en cavité pour une fréquence de sonde très éloignée de la résonance ($\nu = \nu_0 - 60$ MHz). Paramètre de pompage $M' = 1$. Pression de l'ordre de 30 m Torr. Constante d'intégration : 3 sec. Durée d'un enregistrement : 10 min.

Figure 30 : Dépouillement d'enregistrements obtenus pour une fréquence de sonde très éloignée de la résonance.



Nous montrerons que ces effets doivent être attribués à l'inhomogénéité du champ de pompe et à la levée de dégénérescence m masquée par cet effet.

III - 6 - 2 - Influence de la saturation de sonde sur le terme de dispersion

Nous effectuons cette étude dans le cas où la pompe est exactement résonnante. La technique employée est celle d'antimodulation décrite précédemment (III-5). Il faut remarquer que cette étude n'est pas sans présenter de sérieuses difficultés expérimentales. Celles-ci sont liées principalement à la réjection insuffisante du dispositif de modulation de la puissance de pompe, à l'existence d'un résidu de signal de pompe sur le détecteur de sonde et à une légère dissymétrie de la courbe de résonance de la cavité. Nous avons vu, en effet, que l'amplitude du terme de dispersion au voisinage de ν'_0 diminuait lentement avec le paramètre de pompage (figures 4, 5, 6 et 21). Un défaut de réjection se traduit par un écrasement important des figures obtenues pour les grandes valeurs du paramètre de pompage que nous avons observé expérimentalement. Le calcul de la variation d'indice Δn en faisant la moyenne des valeurs Δn_1 et Δn_2 obtenues sur chaque flanc de la courbe de réponse de la cavité suppose implicitement l'égalité de deux pentes $\frac{dT}{dn}$ correspondantes. Ceci permet d'éliminer les effets liés à la présence du terme d'absorption et d'un résidu de signal de pompe. Dans le cas d'une dissymétrie de la courbe de réponse de la cavité, ces effets ne sont pas éliminés et peuvent fausser les résultats. On constate expérimentalement que les erreurs les plus graves proviennent du résidu de signal de pompe car l'absorption est faible au voisinage de ν'_0 . On élimine en grande partie les difficultés indiquées ci-dessus en limitant l'étude au cas des faibles paramètres de pompage pour lequel le terme de dispersion est avanta-gée par rapport au terme d'absorption. Ce cas est d'ailleurs physiquement le plus intéressant car il permet de réaliser des paramètres M de saturation de sonde supérieures au paramètre de pompage M' .

La figure 31 montre le résultat obtenu dans les conditions suivantes :

$$p = 27 \text{ mTorr} ; \nu - \nu_0 = 5 \text{ MHz} ; M' = 0.5$$

On observe une saturation très lente sur le terme de dispersion ; remarquons que pour la plus faible puissance de sonde utilisée on observe déjà une saturation sensible de la raie de sonde en l'absence de pompage et que la plus forte puissance de sonde correspond à un paramètre M plus de vingt fois plus grand que le paramètre de pompage M' . Cette étude montre clairement que les effets de saturation ne sont pas liés aux valeurs relatives de M et de M' .

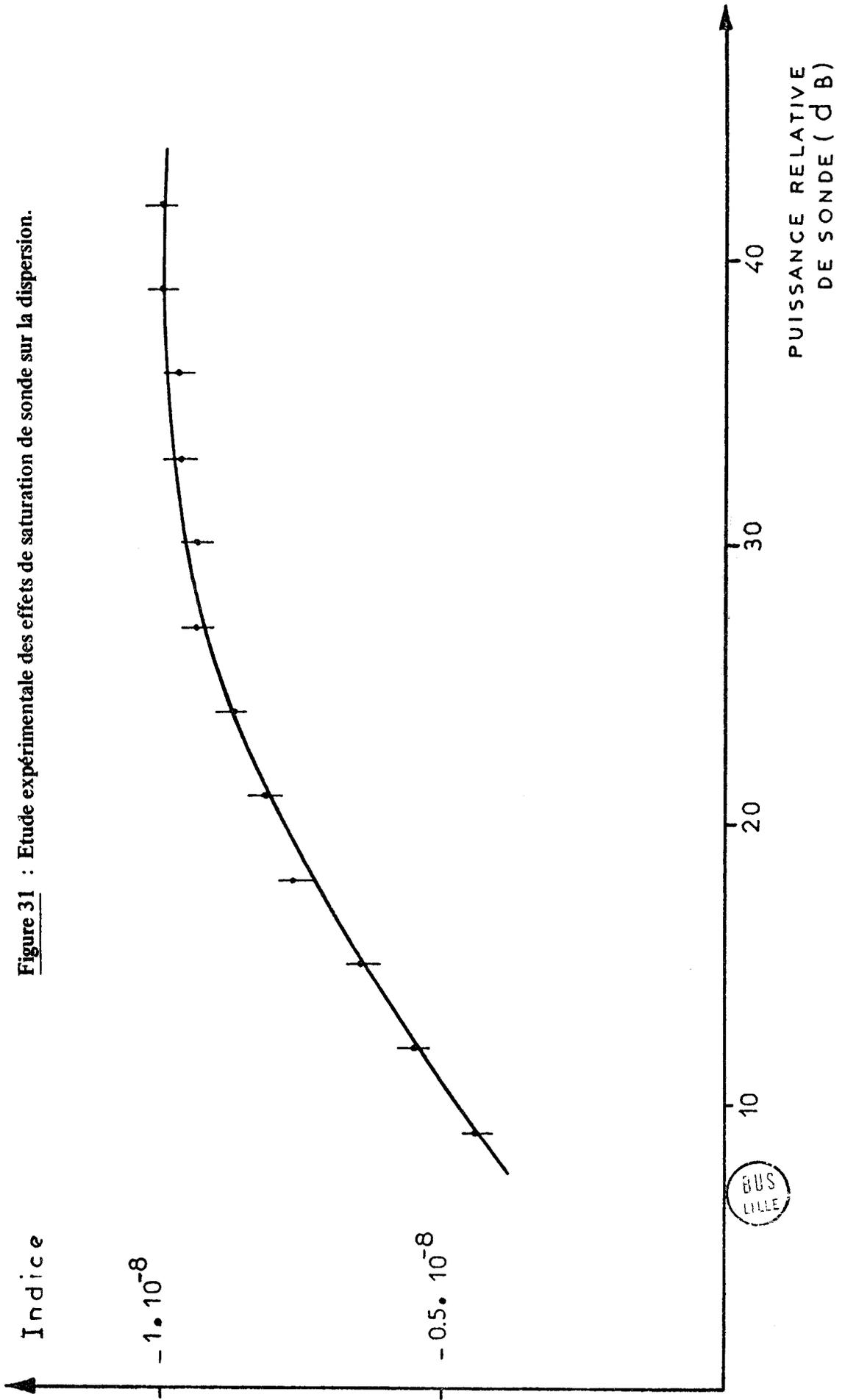


Figure 31 : Etude expérimentale des effets de saturation de sonde sur la dispersion.

BUS
LILLE

III - 7 - Conclusion de l'Etude Expérimentale

Les spectromètres à cellule en guide d'onde et cavité résonnante que nous avons décrits nous ont permis de préciser un bon nombre de points sur les phénomènes de saturation et de dispersion.

Nous avons montré en particulier que les effets de saturation de sonde se manifestaient surtout au voisinage de la fréquence de résonance de sonde ; on observe la disparition des effets de saturation de sonde même pour des valeurs élevées du paramètre M lorsque l'écart $(\nu - \nu_0)$ est important.

Cette circonstance permet en particulier d'étudier les phénomènes de dispersion à des puissances de sonde compatibles avec une bonne sensibilité. Nous avons pu ainsi mettre en évidence les phénomènes de dispersion au voisinage de la fréquence $\nu' = \nu'_0 - (\nu - \nu_0)$ qui apparaissaient mal sur les premiers enregistrements et pour des valeurs importantes de l'écart $(\nu - \nu_0)$.

Nous développerons dans le prochain chapitre une analyse théorique destinée à justifier l'essentiel de ces résultats.

IV - ETUDE THEORIQUE GENERALE

L'interprétation des résultats expérimentaux nécessite un calcul de l'indice et de l'absorption du gaz sans hypothèse particulière sur l'ordre de grandeur des paramètres M' et M ($|x'\tau|^2$ et $|x\tau|^2$) caractéristiques des puissances de pompe et de sonde. Le formalisme développé en II-3 est mal adapté à un tel propos. Il repose en effet sur la connaissance des éléments de matrice de l'opérateur d'évolution dans le point de vue d'interaction U' . Ces éléments ne sont pratiquement calculables que dans le cas où M est négligeable. Dans le cas général, la résolution du système (7) I conduit à une équation caractéristique du 3^e degré dont les racines ne s'expriment pas simplement. Le calcul des éléments de matrice de U' devient pratiquement inextricable et l'utilisation des expressions (11) (17) (18) (19) du ch. II impossible. Nous avons donc abandonné ce formalisme pour utiliser une méthode basée sur l'utilisation d'opérateurs "habillés". Le principe de cette méthode est d'inclure les champs hyperfréquences dans le système étudié ; le problème à résoudre est alors un calcul de perturbations stationnaires dans un cas quasiment dégénéré et on évite par ce biais l'essentiel des difficultés rencontrées dans les calculs de perturbations dépendant du temps. Nous exposerons ce formalisme dans le cadre des approximations usuellement faites en spectroscopie hertzienne et nous l'appliquerons à notre problème particulier. Nous exploiterons ensuite numériquement les résultats obtenus pour recouper les résultats expérimentaux relatifs à la saturation et à la dispersion. Enfin, nous interpréterons certaines divergences entre les résultats théoriques et expérimentaux qui semblent dues à l'inhomogénéité de la puissance de pompe et à des levées de dégénérescence m par le pompage.

IV - 1 - Formalisme des "Opérateurs Habillés"

Il semble avoir été introduit par Shirley en 1965 [84] mais il a surtout été développé au laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure (Paris) par Cohen-Tannoudji, Haroche et leurs collaborateurs. [85] [86] [87] [88] [89] [90] [91]. Ils ont appliqué ce formalisme au problème d'un atome soumis simultanément à une irradiation optique, à un champ magnétique statique et à un champ magnétique radiofréquence. En calculant les niveaux d'énergie de l'atome habillé par le champ radiofréquence [85] [86] [91], ils ont pu interpréter élégamment diverses résonances magnétiques observées expérimentalement [86] [89] [90] et des modifications du facteur de Landé de l'atome liées à la présence du champ radiofréquence [87].

Le calcul du moment magnétique nécessite en général l'introduction de l'opérateur densité [85] ; il en est de même pour celui du moment électrique. Dans un article récent [21], Di Giacomo et Santucci ont introduit la notion d'opérateur densité "habillé" ; leur formalisme s'applique avec bonheur aux problèmes de résonance paramagnétique électronique [21], magnétique nucléaire [92] et de double résonance. En partant des mêmes hypothèses que Di Giacomo et Santucci, mais en effectuant une démarche assez différente, nous avons développé une technique de calcul commode de la susceptibilité diélectrique d'un gaz à basse pression [94] .

IV - 1 - 1 - Principes généraux.

L'idée de départ est de considérer les champs comme quantifiés et de les inclure dans le système étudié. L'hamiltonien du système ainsi défini est indépendant du temps, et, par conséquent, beaucoup plus facile à manipuler qu'un hamiltonien dépendant du temps. En vertu du principe de correspondance et en raison du grand nombre de photons, cette technique doit fournir exactement les mêmes résultats que ceux qui seraient obtenus par un traitement semi-classique. Un calcul élémentaire basé sur les expressions classiques de la densité d'énergie électromagnétique et du nombre de molécules par unité de volume permet en effet de montrer que, dans nos conditions expérimentales, le nombre moyen \bar{n} de photons par molécule est toujours supérieur à 10^{14} .

Puisqu'il s'agit de l'interaction d'un champ électromagnétique avec un gaz très dilué, il est légitime d'admettre que le champ électrique effectivement appliqué à chaque molécule correspond au champ rayonné par la source à l'endroit où se trouve la molécule. Cela revient en fait à se limiter à la première approximation de la solution générale obtenue par un traitement autocohérent.

Le champ appliqué étant obtenu par superposition d'ondes monochromatiques est décrit dans le formalisme quantique par un état cohérent de Glauber [93] . Bien que les expériences faites jusqu'à présent dans ce domaine n'aient pas abordé cet aspect du problème, leurs résultats montrent néanmoins qu'il est raisonnable d'admettre en première approximation que l'interaction matière-rayonnement n'entraîne pas de modification sensible de la cohérence du champ. L'opérateur densité ρ_R d'un champ dans un état cohérent reste donc inchangé pendant l'interaction. De ce fait, on écrira l'opérateur densité du système (S) constitué de la molécule et du champ appliqué sous forme d'un produit $\rho_R \rho$ où ρ est appelé opérateur densité de la molécule habillée.

Le développement du formalisme comporte deux étapes essentielles :

- Construction de l'opérateur densité habillé.

Elle s'effectue par analogie avec le traitement semi-classique de Karplus et Schwinger [15].

- Calcul de la valeur moyenne d'une observable.

Ce calcul nécessite un retour au traitement semi-classique légitimé par le principe de correspondance. Les opérateurs de création et d'annihilation associés au champ électromagnétique sont remplacés par leurs valeurs propres et leurs commutateurs sont négligés.

IV - 1 - 2 - Construction de l'opérateur densité habillé.

L'opérateur densité du système (S) (molécule + champ) dépend des variables des opérateurs de champ et son évolution en fonction du temps est déterminée par l'hamiltonien total H :

$$H = H_0 + H_R + H_I \quad (1)$$

où H_0 est l'hamiltonien de la molécule isolée, H_R l'hamiltonien associé au champ électromagnétique et où H_I caractérise l'interaction entre la molécule et les champs appliqués.

$$H_R = \sum_i \hbar \omega_i a_i^\dagger a_i ; H_I = - \sum_i \lambda_i \hat{U}_i (a_i^\dagger + a_i) \quad (2)$$

ω_i et $\lambda_i (a_i^\dagger + a_i)$ désignent la fréquence et l'opérateur amplitude du champ électrique associés au ième mode de radiation ; \hat{U}_i est l'opérateur de la composante du moment dipolaire électrique qui lui est couplé. Le champ électrique agissant sur chaque molécule peut être décrit par un opérateur densité ρ_R correspondant pratiquement à un état cohérent [93] $|\alpha\rangle = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$ des m modes d'excitation :

$$\rho_R = |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad (3)$$

En absence de couplage H_I , l'opérateur densité du système s'écrirait $\rho_R \otimes \rho_S$ où :

$$\rho_S = \frac{\exp(-H_0/kT)}{\text{Tr}(\exp(-H_0/kT))} \quad (4)$$

Si on néglige la modification des champs extérieurs appliqués due à la présence des molécules, l'introduction du terme d'interaction H_I n'affecte pas ρ_R tandis que ρ_S évolue sous l'action de l'hamiltonien total H. ρ_S se transforme en un opérateur habillé ρ dépendant des opérateurs de champ a_i et a_i^\dagger .

Dans le traitement semi-classique, on suppose que l'opérateur densité relaxe exponentiellement vers l'équilibre thermodynamique correspondant à la valeur instantanée de l'hamiltonien [15]. Dans notre formalisme, ceci revient à supposer que l'opérateur densité habillé relaxe exponentiellement vers ρ_0

$$\rho_0 = \frac{\exp \left[- (H_0 + H_I) / kT \right]}{\text{Tr} \left\{ \rho_R \exp \left[- (H_0 + H_I) / kT \right] \right\}} \quad (5)$$

Il est commode d'introduire l'opérateur D correspondant à la partie de l'opérateur densité habillé ρ affectée par la relaxation :

$$D = \rho - \rho_0 \quad (6)$$

L'équation usuelle à laquelle satisfait l'opérateur densité, complétée du terme de relaxation, permet d'écrire :

$$i\hbar \left(\frac{\partial D}{\partial t} + \frac{D}{T} \right) = [H, D] + [H, \rho_0] \quad (7)$$

En régime stationnaire, D est indépendant du temps puisque le système est stationnaire et l'équation (7) peut s'écrire :

$$\frac{i\hbar D}{T} = [H, D] + [H_R, \rho_0] \quad (8)$$

car ρ_0 fonction de $H_R + H_I$ commute évidemment avec cet opérateur. Il faut noter que l'expression (8) ne fait aucune hypothèse sur l'ordre de grandeur de H_0/kT et de H_I/H_0 . On peut remarquer que dans le domaine de la spectroscopie hertzienne des gaz, les différences d'énergie $\hbar\omega$ et $\hbar\omega'$ entre niveaux de rotation sont très faibles devant kT . Dans notre expérience par exemple $\hbar\omega'/kT$ est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ à la température ambiante. L'interaction H_I étant elle-même faible devant H_0 , on peut donc dans le calcul du commutateur $[H_R, \rho_0]$, effectuer un développement au premier ordre par rapport à $\frac{H_0 + H_I}{kT}$:

$$\rho_0 \approx \frac{1 - (H_0 + H_I) / kT}{\text{Tr} \left\{ \rho_R \exp \left[- (H_0 + H_I) / kT \right] \right\}} \quad (9)$$

$$[H_R, \rho_0] = - \frac{[H_R, H_I]}{kT \text{Tr} \left\{ \rho_R \exp \left[- (H_0 + H_I) / kT \right] \right\}} \quad (10)$$

où l'on a tenu compte de la commutativité de H_R et H_0 . Par ailleurs, nous effectuons un calcul au premier ordre par rapport à l'interaction H_I . On peut donc négliger le terme H_I figurant au dénominateur de l'équation (10).

$$[\text{H}_R, \rho_0] = - \frac{[\text{H}_R, \text{H}_I]}{kT \{ \text{Tr } \rho_R \rho_S \} \{ \text{Tr } (e^{-\text{H}_0/kT}) \}} \quad (11)$$

$\rho_R \rho_S$ représente l'opérateur densité de la molécule habillée en l'absence d'interaction entre la molécule et le champ ; c'est donc un opérateur de trace égale à l'unité. A notre ordre d'approximation $\{ \text{Tr } (e^{-\text{H}_0/kT}) \}^{-1}$ est égale aux probabilités d'occupation p des différents niveaux d'énergie de rotation de la molécule qui sont très voisines. Il faut remarquer en effet qu'en confondant les populations de deux niveaux d'énergie connectés par une transition de fréquence ω_0 , on commet dans l'estimation du commutateur $[\text{H}_R, \rho_0]$, une erreur relative :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\hbar \omega_0}{kT} \quad (12)$$

L'approximation ainsi faite est du même ordre que celle qui nous conduit à l'équation (9). Compte-tenu des remarques précédentes, on peut écrire :

$$[\text{H}_R, \rho_0] = - \frac{p}{kT} [\text{H}_R, \text{H}_I] \quad (13)$$

$$\frac{i\hbar D}{T} = [\text{H}, D] - \frac{p}{kT} [\text{H}_R, \text{H}_I] \quad (14)$$

IV - 1 - 3 - Calcul de la valeur moyenne d'une observable.

La moyenne statistique d'une observable O liée au système global molécule et champ s'écrit :

$$\langle O \rangle = \text{Tr } \rho_R \rho_0 O \quad (15)$$

Le problème généralement posé, ou celui auquel on se ramène rapidement, est celui du calcul de la moyenne temporelle $\langle \bar{O} \rangle$ de $\langle O \rangle$. Ce calcul nécessite un retour au traitement semi-classique et fait apparaître la contribution déterminante des états propres quasi dégénérés de l'hamiltonien habillé.

Transformons d'abord l'expression (15). On admet que l'on puisse écrire l'opérateur ρ_0 sous la forme normale ([95] p. 268) :

$$\rho_0 = \sum_{k,1} (\rho_0)^{(S)} a^{+k} a^1 \quad (16)$$

(S)
 $(\rho_0)_{kl}$ est un opérateur qui n'agit que dans l'espace de Hilbert de la molécule ; a^+ et a sont les opérateurs du champ de rayonnement. Nous limitons la suite de l'exposé au cas d'une seule fréquence car la généralisation est évidente. Pour utiliser les relations (14)(15)(16), il est nécessaire de revenir à un traitement classique du champ électrique. On obtient ce résultat en traitant les opérateurs de rayonnement dans le point de vue de Heisenberg et les opérateurs de la molécule dans le point de vue de Schrödinger. A cette fin, on peut remarquer que si, à l'instant initial, le champ est dans un état cohérent caractérisé par la valeur propre $\alpha(0)$ ($a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$), il se trouve à l'instant t dans un autre état cohérent correspondant à la valeur propre $\alpha(t)$

$$\alpha(t) = \alpha(0) e^{-i\omega t} \quad (17)$$

Cette propriété est caractéristique des états cohérents [93]. Remarquons que si l'on tenait compte de la modification du rayonnement par les molécules, le champ initialement dans un état cohérent évoluerait vers un mélange d'états cohérents. Dans une approximation semi-classique liée à la présence d'un grand nombre de photons, on peut donc dans l'expression (16) remplacer les opérateurs a et a^+ par $\alpha e^{-i\omega t}$ et par $\alpha^* e^{i\omega t}$. Dans le calcul de la moyenne temporelle $\langle \bar{o} \rangle$ de la moyenne statistique $\langle o \rangle$, tous les termes de (16) correspondant à k différents de 1 donnent une contribution nulle :

$$\langle \bar{o} \rangle = \text{Tr} \left\{ \rho_R \sum_k (\rho_0)_{kk}^{(S)} a^{+k} a^k \right\} \quad (18)$$

$$\langle \bar{o} \rangle = \text{Tr} \left\{ \rho_R \sum_k (\rho_0)_{kk}^{(S)} n^k \right\} \quad (19)$$

n est le nombre moyen de photons. On peut calculer la trace (19) dans la base des kets propres de $H_0 + H_R$ qui est obtenue en faisant le produit tensoriel des bases fournies par les kets propres $|i\rangle$ de H_0 et $|n\rangle$ de H_R .

$$\langle \bar{o} \rangle = \sum_{i,n,k} \langle n | \rho_R | n \rangle n^k \langle i | (\rho_0)_{kk}^{(S)} | i \rangle \quad (20)$$

Désignons par Π_n le poids statistique de l'état $|n\rangle$ dans la décomposition de l'état cohérent $|\alpha\rangle$

$$\Pi_n = |\langle \alpha | n \rangle|^2 = \langle n | \rho_R | n \rangle \quad (21)$$

On peut transformer l'expression (20) pour lui donner une forme plus utilisable :

$$\langle \bar{o} \rangle = \sum_{i,n} \prod_n \langle i | \sum_k n^k (\rho o)_{kk}^S | i \rangle \quad (22)$$

$$\langle \bar{o} \rangle = \sum_{i,n} \prod_n \langle n,i | \rho o | n,i \rangle \quad (23)$$

car les éléments de matrice diagonaux de $a^{+k} a^l$ sont nuls lorsque k diffère de l . En faisant apparaître les éléments de matrice de ρ et de o , (23) peut s'écrire :

$$\langle \bar{o} \rangle = \sum_{i,n} \prod_n \sum_{j,q} \langle n,i | \rho | q,j \rangle \langle q,j | o | n,i \rangle \quad (24)$$

Le calcul de la susceptibilité diélectrique du gaz se ramène à celui de la valeur moyenne d'un opérateur dont les éléments de matrice diagonaux sont nuls dans la base choisie. Nous limitons la suite de notre calcul à ce type d'opérateur ($\langle n,i | o | n,i \rangle = 0$). Pour calculer l'expression (24), il y a lieu d'estimer les éléments non diagonaux de l'opérateur densité habillé ρ . Les éléments non diagonaux de ρ_o se déduisent facilement de l'équation (13) ; au premier ordre en H_I , ils s'écrivent :

$$\langle n,i | \rho_o | q,j \rangle = - \frac{p}{kT} \langle n,i | H_I | q,j \rangle = \frac{\lambda p}{kT} \langle n,i | \hat{u}(a+a^+) | q,j \rangle \quad (25)$$

Le calcul des éléments de matrice de D est particulièrement simple dans la base des kets propres $| n',i' \rangle$ de l'hamiltonien perturbé H ($H = H_o + H_R + H_I$). Dans cette base en effet, les équations donnant les éléments de matrice de D sont entièrement découplées. On obtient facilement grâce à l'équation (14) :

$$\langle n',i' | D | q',j' \rangle = \frac{\lambda p}{kT} \frac{\langle n',i' | \hat{u}(a^+ - a) | q',j' \rangle}{\frac{1}{\hbar\omega} (E_{q',j'} - E_{n',i'}) + \frac{i}{\omega\tau}} \quad (26)$$

où $E_{q',j'}$, et $E_{n',i'}$, représentent les valeurs propres d'énergie associées à l'hamiltonien total H et où il a été tenu compte de la valeur du commutateur $[H_R, H_I]$

$$[H_R, H_I] = - \lambda \hbar \omega \hat{u} [N, a+a^+] = - \lambda \hbar \omega \hat{u} (a^+ - a) \quad (27)$$

L'équation (26) appelle les commentaires suivants :

- Les éléments de matrice notables de D sont ceux qui connectent des états propres de H quasi-dégénérés ($E_{q,j} \sim E_{n,i}$) car les autres éléments de matrice de D sont négligeables devant les précédents ($\omega \tau \sim 10^5$)

- La perturbation H_I couple très peu les états qui ne sont pas quasi-dégénérés. On peut donc également négliger les éléments de matrice $\langle n,i | D | q,j \rangle$ de D calculés dans la base des kets propres de $H_0 + H_R$ pour lesquels :

$$E_{qj} - E_{ni} \gg \frac{1}{\tau} \quad (28)$$

- En revanche, la perturbation H_I couple très fortement les états propres de $H_0 + H_R$ de valeur propre quasi-dégénérée. On conçoit que dans ces conditions les éléments de matrice correspondants $\langle n,i | D | q,j \rangle$ auront seuls une amplitude notable dont l'ordre de grandeur est correctement donné par l'équation (26). Notons qu'à chacun de ces éléments est associée une résonance à $n - q$ quanta dans le langage semi-classique :

$$(E_j^0 - E_i^0) \sim ((q - n) \hbar \omega).$$

Par ailleurs, il résulte de la comparaison des équations (25) et (26) que les éléments de matrice de ρ_0 correspondent à des phénomènes non résonnants et sont du même ordre de grandeur que les éléments de matrice non résonnants de D. De plus, dans l'expression (25), les variables de rayonnement apparaissent exclusivement sous la forme de l'opérateur champ électrique. La contribution de ρ_0 dans le calcul du moment dipolaire sera non résonnante, en phase avec l'excitation et négligeable devant la partie résonnante. On retrouve le résultat annoncé dans l'étude semi-classique (Equation II.5).

Dans une approximation résonnante, on peut donc dans l'expression (24) remplacer l'opérateur ρ par D et réduire la sommation aux seuls états quasi-dégénérés. Remarquons que si $E_{n,i}$ et $E_{q,j}$ sont des états propres quasi-dégénérés de l'hamiltonien $H_0 + H_R$, il en est de même des états $E_{n+k,i}$ et $E_{q+k,j}$ où k est un nombre entier arbitraire. Pratiquement, la distribution Π_n est centrée sur la valeur n correspondant au nombre moyen de photons :

$$n = \langle N \rangle = \langle \alpha | a^\dagger a | \alpha \rangle = |\alpha|^2 \quad (29)$$

Elle a une largeur absolue importante ($n^{1/2}$) mais une largeur relative très faible ($n^{-1/2}$). Avec une très bonne précision ($\sim n^{-1/2}$), on peut confondre les éléments de matrice entre les états $|n+k, i\rangle$, $|q+k, j\rangle$ et entre les états $|n, i\rangle$, $|q, j\rangle$ où k est un entier inférieur ou de l'ordre de $n^{1/2}$.

La distribution Π_n étant normalisée, on peut donc écrire l'équation (24) sous la forme :

$$\langle \bar{0} \rangle = \sum_{i,j,q} \langle n,i | D | q,j \rangle \langle q,j | 0 | n,i \rangle \quad (30)$$

où la sommation est limitée aux indices i, j, q correspondant à des états quasi-dégénérés.

Pratiquement, le problème se réduit à un calcul des éléments de matrice de D dans la base B fournie par les kets propres quasi-dégénérés de l'hamiltonien $H_0 + H_R$. On obtient ce résultat en résolvant un système d'équations linéaires d'ordre assez bas. L'équation (30) peut alors s'écrire :

$$\langle \bar{0} \rangle = \text{Tr}_B D 0 \quad (31)$$

où le calcul de la trace est limité au sous-espace défini par la base B .

L'expression (31) ne permet de calculer que la valeur moyenne de la grandeur physique associée à l'observable O . Un problème important est celui de l'étude de la réponse à la fréquence du champ appliqué ou éventuellement, aux fréquences harmoniques (processus à plusieurs quanta). C'est en particulier le problème qui se pose à propos du moment dipolaire dont on recherche la composante à la fréquence du champ électrique appliqué. On obtient facilement le résultat cherché en calculant la valeur moyenne de l'opérateur $\hat{\mu} a^\dagger$

$$\langle \hat{\mu} a^\dagger \rangle = \text{Tr}_B D \hat{\mu} a^\dagger \quad (32)$$

En effet, compte-tenu du grand nombre de photons présents, on peut dans le premier membre de cette égalité, remplacer l'opérateur a^\dagger par $\sqrt{n} (\cos \omega t - i \sin \omega t)$; le champ électrique appliqué étant en $(a + a^\dagger)$, c'est-à-dire en $\cos \omega t$, on en déduit facilement les composantes du moment dipolaire statique moyen en phase (μ') et en quadrature (μ'') avec le champ :

$$\mu' = \frac{1}{\sqrt{n}} \text{Re} \left[\text{Tr}_B D \hat{\mu} a^\dagger \right] ; \quad \mu'' = \frac{1}{\sqrt{n}} \text{Im} \left[\text{Tr}_B D \hat{\mu} a^\dagger \right] \quad (33)$$

On déduit facilement de μ' et μ'' les parties réelle χ' et imaginaire χ'' de la susceptibilité diélectrique.

IV - 2 - Application du formalisme aux études de double résonance.

La fréquence de sonde ω est voisine de celle de la transition $2 \rightarrow 3$ entre les états propres $| 2 \rangle$ et $| 3 \rangle$ de l'hamiltonien de la molécule isolée.

De même la fréquence de pompe ω' est voisine de ω'_0 , fréquence de la transition $1 \rightarrow 2$ entre les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$. L'hamiltonien H_R a la forme simple :

$$H_R = \hbar\omega a^+ a + \hbar\omega' a'^+ a' \quad (34)$$

$a^+ a$ et $a'^+ a'$ sont les opérateurs nombre de photons de sonde et de pompe de kets propres $|n\rangle$ et $|n'\rangle$ respectivement. Les états propres quasi-dégénérés de $H_0 + H_R$ à considérer dans notre formalisme se réduisent à trois :

$$|+\rangle = |1\rangle |n\rangle |n'+1\rangle \quad (\text{Valeur propre } +\hbar\alpha') \quad (35)$$

$$|0\rangle = |2\rangle |n\rangle |n'\rangle \quad (\text{Valeur propre } 0) \quad (36)$$

$$|-\rangle = |3\rangle |n-1\rangle |n'\rangle \quad (\text{Valeur propre } -\hbar\alpha) \quad (37)$$

α et α' désignent les écarts $(\omega - \omega_0)$ et $(\omega' - \omega'_0)$; on adopte comme origine des énergies la valeur propre du ket $|0\rangle$.

Le terme d'interaction H_I s'écrit :

$$H_I = - \hat{D} \{ \lambda(a + a^+) + \lambda'(a' + a'^+) \} \quad (38)$$

où l'on tient compte du fait que les champs électriques de sonde et de pompe sont polarisés rectilignement dans la même direction et où \hat{D} désigne l'opérateur composante du moment dipolaire suivant cette direction. Les seuls éléments de matrice non nuls de H_I dans la base B fournie par $|+\rangle$, $|0\rangle$ et $|-\rangle$ connectent les états $|0\rangle$, $|+\rangle$ et les états $|0\rangle$, $|-\rangle$. On obtient facilement :

$$\begin{aligned} \langle 0 | H_I | + \rangle &= - \mu'^* \lambda' \sqrt{n'} & \langle + | H_I | 0 \rangle &= - \mu' \lambda \sqrt{n} \\ \langle - | H_I | 0 \rangle &= - \mu^* \lambda \sqrt{n} & \langle 0 | H_I | - \rangle &= - \mu \lambda' \sqrt{n'} \end{aligned} \quad (39)$$

où les notations sont celles des paragraphes I et II.

On obtient les coefficients λ et λ' en calculant le champ électrique E dans l'approximation semi-classique.

$$\hat{E} = \lambda (a + a^+) + \lambda' (a' + a'^+) \quad (40)$$

$$E = 2 \lambda \sqrt{n} \cos \omega t + 2 \lambda' \sqrt{n'} \cos \omega' t \quad (41)$$

On identifie immédiatement $2 \lambda \sqrt{n}$ et $2 \lambda' \sqrt{n'}$ avec les amplitudes E et E' des champs électriques de pompe et de sonde. Compte-tenu de cette remarque, on peut écrire la matrice de H_I dans la base B.

$$H_I = - \hbar \begin{bmatrix} 0 & x' & 0 \\ x' & 0 & x \\ 0 & x & 0 \end{bmatrix} \quad (42)$$

Pour alléger les notations, nous avons supposé les paramètres x et x' réels. On obtient facilement les matrices des opérateurs H_R et $[H_R, H_I]$ qui apparaissent dans l'équation (14) :

$$H_R = \hbar \begin{bmatrix} \omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\omega \end{bmatrix} ; \quad [H_R, H_I] = \hbar^2 \begin{bmatrix} 0 & -\omega'x' & 0 \\ \omega'x' & 0 & -\omega x \\ 0 & \omega x & 0 \end{bmatrix} \quad (43)$$

A partir de (35) (36) (37) (42), on peut calculer la matrice de l'hamiltonien habillé perturbé H et en déduire le commutateur $[H, D]$ dans le sous-espace considéré. Pour alléger les notations, nous adoptons les indices 1,2,3 pour repérer les états $| + \rangle$, $| 0 \rangle$, $| - \rangle$ qui correspondent précisément aux états $| 1 \rangle$, $| 2 \rangle$, $| 3 \rangle$ de la molécule. On obtient alors :

$$[H, D] = \frac{\hbar}{\tau} \begin{bmatrix} x' (D_{12} - D_{21}) & \alpha' D_{12} + x D_{13} & (\alpha + \alpha') D_{13} \\ & + x' (D_{11} - D_{22}) & -x' D_{23} + x D_{12} \\ -x' (D_{11} - D_{22}) & -x' (D_{12} - D_{21}) & x (D_{22} - D_{33}) \\ -x D_{31} - \alpha' D_{21} & + x (D_{23} - D_{32}) & -x' D_{13} + \alpha D_{23} \\ -(\alpha + \alpha') D_{31} & -x (D_{22} - D_{33}) & -x (D_{23} - D_{32}) \\ -x D_{21} + x' D_{32} & -\alpha D_{32} + x' D_{31} & \end{bmatrix} \quad (44)$$

En introduisant les résultats (43) et (44) dans l'équation (14) relative à l'opérateur D , on obtient un système linéaire de neuf équations à neuf inconnues donnant les éléments de matrice de D relativement en base B :

$$\frac{i}{\tau} D_{11} = x' (D_{12} - D_{21}) \quad (45)$$

$$\frac{i}{\tau} D_{12} = \alpha' D_{12} + x' (D_{11} - D_{22}) + x D_{13} + \frac{\hbar}{kT} \hbar \omega' x' \quad (46)$$

$$\frac{i}{\tau} D_{13} = (\alpha' + \alpha) D_{13} - x' D_{23} + x D_{12} \quad (47)$$

$$\frac{i}{\tau} D_{21} = -x' (D_{11} - D_{22}) - x D_{31} - \alpha' D_{21} - \frac{\hbar}{kT} \hbar \omega' x' \quad (48)$$

$$\frac{i}{\tau} D_{22} = -x' (D_{12} - D_{21}) + x (D_{23} - D_{32}) \quad (49)$$

$$\frac{i}{\tau} D_{23} = x (D_{22} - D_{33}) - x' D_{13} + \alpha D_{23} + \frac{\hbar}{kT} \hbar \omega x \quad (50)$$

$$\frac{i}{\tau} D_{31} = -(\alpha + \alpha') D_{31} - x D_{21} + x' D_{32} \quad (51)$$

$$\frac{i}{\tau} D_{32} = -x (D_{22} - D_{33}) - \alpha D_{32} + x' D_{31} - \frac{\hbar}{kT} \hbar \omega x \quad (52)$$

$$\frac{i}{\tau} D_{33} = -x (D_{23} - D_{32}) \quad (53)$$

On vérifie facilement que les équations (45) à (53) définissent bien un opérateur D hermitique et de trace nulle. Ce système se simplifie considérablement en raison notamment de l'existence d'une transition interdite (1 → 3). A l'aide des équations (45)(49) et (53), on peut éliminer les éléments de matrice diagonaux de D qui n'interviennent pas dans le calcul de la trace $\text{Tr}_B D \hat{\mu} a^+$. De même, on élimine facilement les éléments de matrice D_{13} et D_{31} correspondant à la transition interdite. On est alors ramené à un système de quatre équations à quatre inconnues qui ne sont d'ailleurs pas indépendantes en raison de l'hermiticité de D. En posant :

$$m = x \tau ; m' = x' \tau ; z = (\omega - \omega_0) \tau ; z' = (\omega' - \omega'_0) \tau$$

$$\frac{P}{kT} h \omega x \tau = \rho ; \quad \frac{P'}{kT} h \omega' x' \tau = \rho'$$

Ce système prend la forme du tableau II.

Les matrices des opérateurs $\hat{\mu} a^+$ et $\hat{\mu} a'^+$ qui permettent de calculer les composantes du moment dipolaire aux fréquences ω et ω' ont une forme particulièrement simple par rapport à la base B. Elles n'ont qu'un seul élément de matrice différent de zéro :

$$\langle 0 | \hat{\mu} a^+ | - \rangle = \mu \sqrt{n} ; \quad \langle + | \hat{\mu} a'^+ | 0 \rangle = \mu' \sqrt{n'} \quad (54)$$

On en déduit immédiatement :

$$\langle \hat{\mu} a^+ \rangle = \mu \sqrt{n} D_{32} ; \quad \langle \hat{\mu} a'^+ \rangle = \mu' \sqrt{n'} D_{21} \quad (55)$$

$$\mu'(\omega) = \mu \text{Re } D_{32} ; \quad \mu''(\omega) = \mu \text{Im } D_{32} \quad (56)$$

$$\mu'(\omega') = \mu' \text{Re } D_{21} ; \quad \mu''(\omega') = \mu' \text{Im } D_{21} \quad (57)$$

$\mu'(\omega)$, $\mu'(\omega')$ et $\mu''(\omega)$, $\mu''(\omega')$ permettent de calculer respectivement les parties résonnantes de l'indice du gaz ΔN , $\Delta N'$ et les puissances P, P' absorbées par unité de volume aux fréquences ω et ω' :

$$\Delta N = w \frac{\mu}{\epsilon_0 E} \text{Re } D_{32} ; \quad \Delta N' = w \frac{\mu'}{\epsilon_0 E'} \text{Re } D_{21} \quad (58)$$

$$P = 2 w \hbar \omega \text{Im } D_{32} ; \quad P' = 2 w \hbar \omega' \text{Im } D_{21} \quad (59)$$

où w est le nombre de molécules par unité de volume. Il est intéressant d'exprimer les résultats en introduisant des grandeurs réduites $\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$, $\frac{\Delta N'}{\Delta N'_0}$, $\frac{P}{P_0}$ et $\frac{P'}{P'_0}$. ΔN_0 et P_0 ont déjà été définis (Equation II - 32).

$(i-z'+2im'^2 + \frac{m^2}{z+z'-i})$	$(-2im'^2)$	$(-imm' - \frac{mm'}{z+z'-i})$	(imm')	D_{12}	ρ'
$(2im'^2)$	$(-i-z'-2im'^2 + \frac{m^2}{z+z'+i})$	$(-imm')$	$(imm' - \frac{mm'}{z+z'+i})$	D_{21}	ρ'
$(-imm' - \frac{mm'}{z+z'-i})$	(imm')	$(i-z+2im'^2 + \frac{m^2}{z+z'-i})$	$(-2im'^2)$	D_{23}	ρ
$(-imm')$	$(imm' - \frac{mm'}{z+z'+i})$	$(2im'^2)$	$(-i-z-2im'^2 + \frac{m^2}{z+z'+i})$	D_{32}	ρ



Tableau II

$\Delta N'_o$ et P'_o leur correspondent dans l'échange de rôles de la pompe et de la sonde qui jouent dans notre calcul des rôles symétriques :

$$P'_o = 2(n_1^o - n_2^o) \hbar \omega' |x'|^2 \tau ; \quad \Delta N'_o = (n_1^o - n_2^o) \frac{|\mu'|^2}{2\hbar \epsilon_o} \quad (60)$$

Les différences de population $(n_1^o - n_2^o)$ et $(n_2^o - n_3^o)$ s'expriment facilement en effectuant un calcul de ρ_s au premier ordre en H_o/kT (4) :

$$n_1^o - n_2^o = w p \frac{-\hbar \omega'}{kT} ; \quad n_2^o - n_3^o = w p \frac{-\hbar \omega}{kT} \quad (61)$$

Compte-tenu de cette remarque, on établit sans difficulté les expressions des variations d'indice et des puissances absorbées en unités réduites :

$$\frac{\Delta N'}{\Delta N'_o} = \frac{\text{Re } D_{21}}{\rho'} ; \quad \frac{P'}{P'_o} = \frac{\text{Im } D_{21}}{\rho'} \quad (62)$$

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_o} = \frac{\text{Re } D_{32}}{\rho} ; \quad \frac{P}{P_o} = \frac{\text{Im } D_{32}}{\rho} \quad (63)$$

En raison de l'hermiticité de D , on peut facilement déduire du système d'équations linéaires à coefficients complexes définissant D_{12} , D_{21} , D_{23} , et D_{32} le système d'équations à coefficients réels relatifs à $\frac{\Delta N'}{\Delta N'_o}$, $\frac{P'}{P'_o}$, $\frac{\Delta N}{\Delta N_o}$ et $\frac{P}{P_o}$. Le tableau III donne le résultat de cette transformation. On a posé :

$$M = m^2 = |x|^2 ; \quad M' = m'^2 = |x'|^2 ; \quad k = \frac{\omega'}{\omega_o} \quad (64)$$

La résolution du système du tableau III fournit directement les résultats physiques intéressants. Tous les calculs numériques se trouvent reportés à ce niveau. C'est une supériorité du formalisme que nous avons développé. Par ailleurs, notre calcul fait jouer des rôles strictement équivalents aux signaux de fréquence ω et ω' et permet d'étudier les phénomènes de double résonance dans le cas de paramètres M et M' quelconques. Dans le cas où M est supposé négligeable ($M = 0$), on retrouve évidemment les résultats obtenus à l'aide du formalisme semi-classique. Remarquons l'intérêt qu'il y a à introduire les grandeurs réduites (62) (63) pour éviter les singularités présentées par le système relatif aux éléments de matrice de D lorsque M est nul. Dans le cas général, la résolution du système du tableau III permet de calculer les termes d'absorption et de dispersion à la fréquence de sonde ω et d'interpréter les résultats expérimentaux.

$-z' + \frac{M(z+z')}{(z+z')^2+1}$	$1 + 4M' + \frac{M}{(z+z')^2+1}$	$-\frac{M(z+z')}{k[(z+z')^2+1]}$	$-\frac{M}{k} \left[2 + \frac{1}{(z+z')^2+1} \right]$	$\frac{\Delta N'}{\Delta N_0}$	1
$1 + \frac{M}{(z+z')^2+1}$	$z' - \frac{M(z+z')}{(z+z')^2+1}$	$-\frac{M}{k[(z+z')^2+1]}$	$\frac{M(z+z')}{k[(z+z')^2+1]}$	$\frac{P'}{P_0}$	0
$-\frac{kM'(z+z')}{(z+z')^2+1}$	$-kM' \left\{ 2 + \frac{1}{(z+z')^2+1} \right\}$	$-z + \frac{M'(z+z')}{(z+z')^2+1}$	$1 + 4M + \frac{M'}{(z+z')^2+1}$	$\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$	1
$-\frac{kM'}{(z+z')^2+1}$	$\frac{kM'(z+z')}{(z+z')^2+1}$	$1 + \frac{M'}{(z+z')^2+1}$	$z - \frac{M'(z+z')}{(z+z')^2+1}$	$\frac{P}{P_0}$	0



Tableau III

La résolution manuelle est en principe possible mais elle conduit à des expressions extrêmement lourdes qui ne sont guère utilisables. Nous avons préféré effectuer l'exploitation numérique directement au niveau du système du tableau III. Celui-ci est résolu par la technique de triangularisation de Gauss sur calculateur Bull M 40.

Ces calculs ont été entrepris en vue d'interpréter l'essentiel des résultats expérimentaux. Ceci nécessite une détermination du paramètre α ; elle a été faite au moyen de la technique exposée par Messelyn [2] et rappelée en I - 3. Nous indiquons dans l'appendice III les améliorations apportées à cette technique, sa justification compte-tenu de l'atténuation de la cellule et les résultats obtenus. Pratiquement, nous n'avons pas recherché systématiquement le recouvrement des courbes théoriques et expérimentales ; ceci nécessiterait le traitement d'un très grand nombre de cas théoriques pour reproduire exactement les résultats expérimentaux. Nous nous sommes contentés d'effectuer les calculs théoriques dans des conditions caractéristiques qui reproduisent correctement les résultats expérimentaux.

IV - 3 - Etude théorique de la saturation d'absorption

Comme dans l'étude expérimentale, nous distinguerons les études à fréquence de sonde fixe et à fréquence de pompe fixe. Ces fréquences sont repérées par les grandeurs réduites z et z' :

$$z = 2 \pi (\nu - \nu_0) \tau ; \quad z' = 2 \pi (\nu' - \nu'_0) \tau \quad (65)$$

Il faut noter que l'absorption calculée contient en diviseur le paramètre x^2 proportionnel à la puissance de sonde ; ceci correspond précisément aux conditions expérimentales où l'on ramène la puissance hyperfréquence admise sur le cristal détecteur à un niveau constant.

IV - 3 - 1 - Calcul à fréquence de sonde fixe

La figure 32 donne les résultats d'une exploitation numérique effectuée dans le cas où :

$$z = 2 ; \quad M' = 1.96 ; \quad M = 0.01 - 0.1 - 1 - 10$$

Ce sont pratiquement les conditions des enregistrements des figures 17 et 17 bis. On observe que la saturation de sonde se manifeste pour une valeur du paramètre M assez faible (0,1). Une saturation équivalente (10 %) est obtenue expérimentalement avec une puissance relative de sonde de 30 dB.

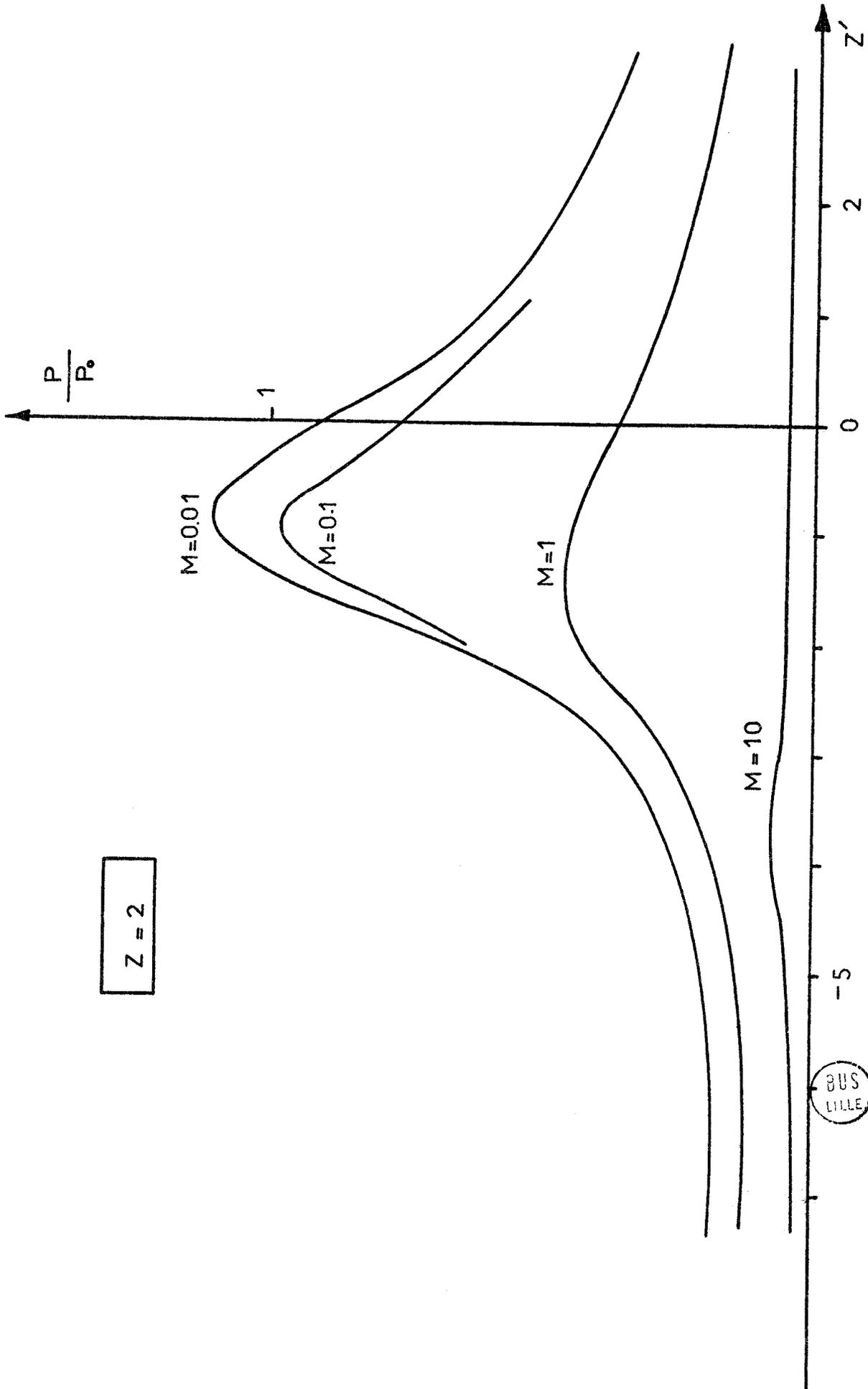


Figure 32 : Etude théorique de la saturation d'absorption à fréquence de sonde fixe.

Le recouplement des résultats théoriques et expérimentaux est assez bon. On note cependant que la saturation observée expérimentalement est plus progressive que celle qui est prévue par le calcul. Nous retrouverons ce phénomène dans toutes les études de saturation (absorption et dispersion). On peut l'attribuer à l'inhomogénéité de la puissance de sonde (atténuation et ondes stationnaires) et à une surestimation de cette puissance lorsque l'oscillateur de sonde est fortement couplé à la cellule (courbes expérimentales 0 et 10 DB).

Dans les mêmes conditions que précédemment mais lorsque la sonde est résonnante ($z = 0$), on obtient le réseau de la figure 33. Comme on peut le prévoir, on observe un écrasement de la figure d'absorption à très faible puissance de sonde ($M \sim 0$) conformément aux études antérieures et à très forte puissance de sonde en raison des phénomènes de saturation. Comme nous l'avons observé expérimentalement (figure 18), il existe une puissance de sonde pour laquelle l'amplitude de la figure d'absorption est maximum. Nous convenons de désigner ainsi la différence des absorptions au centre ($z' = 0$) et très loin du centre ($z' \rightarrow \infty$) seule accessible expérimentalement. Nous n'avons pas recherché à préciser la valeur optimum du paramètre M car les enregistrements expérimentaux (40 et 50 de la figure 18) obtenus pour les faibles valeurs de M diffèrent considérablement des courbes théoriques (0 et 0.01). Nous montrerons qu'on interprête convenablement ces divergences en tenant compte de l'inhomogénéité de la puissance de pompe dans la cellule.

IV - 3 - 2 - Calcul à fréquence de pompe fixe.

Dans notre technique expérimentale, la raie de sonde se soustraie de l'absorption en présence de pompage pour fournir les enregistrements obtenus. Il est nécessaire d'effectuer la même opération dans notre traitement théorique pour permettre une confrontation commode. Compte-tenu des phénomènes de saturation [12], la puissance absorbée en absence de pompage (raie de sonde) est de la forme $\frac{P_0}{1+z^2+4M}$ où P_0 est défini par l'équation (II.32). Il suffit donc de retrancher $\frac{1}{1+z^2+4M}$ de la grandeur $\frac{P}{P_0}$ calculée par résolution du système du tableau III. La figure 34 illustre le résultat d'un calcul de ce type entrepris dans le cas suivant :

$$M' = 5 ; z' = 20 ; M = 0 - 0.1 - 10 - 100$$

Ceci correspond très approximativement aux conditions d'expérience des enregistrements 19 et 19 bis. On vérifie bien l'essentiel des résultats expérimentaux :

- saturation de la résonance centrale pour des puissances de sonde beaucoup plus faibles que celles qui sont nécessaires pour réaliser la saturation de l'extra-pic.

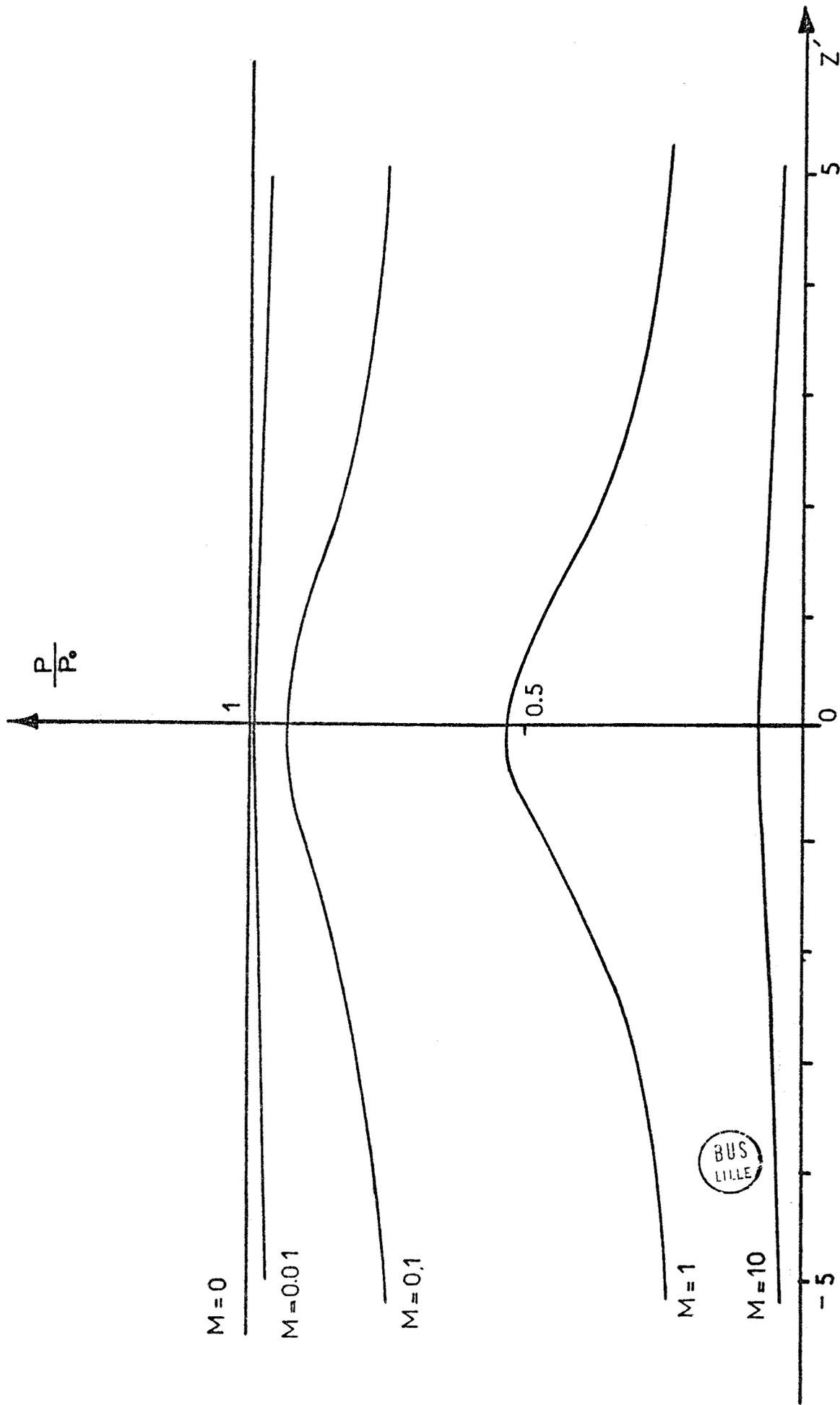


Figure 33 : Etude théorique de la saturation d'absorption à la résonance de sonde.

SATURATION D'ABSORPTION

$\frac{P}{P_0}$

$Z' = 20$

0.1

$M = 0$

$M = 0.1$

$M = 1$

$M = 10$

$M = 100$



Z

-20

-10

0

10

Figure 34 : Etude théorique de la saturation de l'extra-pic et de la résonance centrale ($M' = 5, z' = 20$)

- Saturation identique de la raie de sonde et de la résonance centrale en présence de pompage.
- Elargissement de la résonance centrale beaucoup plus important que celui qui est observé sur l'extra-pic.
- Léger déplacement de l'extra-pic vers la résonance centrale lorsque l'on augmente le paramètre de saturation de sonde.

De façon plus quantitative, on peut rapprocher l'enregistrement obtenu pour une puissance relative de sonde de 32 dB de la courbe calculée pour M égal à 0.1. Il y aurait déjà pour cette puissance de sonde un effet de saturation sur la résonance centrale. Comme précédemment, la saturation observée expérimentalement est plus progressive que celle qui est prévue théoriquement. Le fait que ce phénomène affecte plus sensiblement la résonance centrale que l'extra-pic rend plausible les hypothèses avancées et en particulier celle d'une surestimation des fortes puissances de sonde.

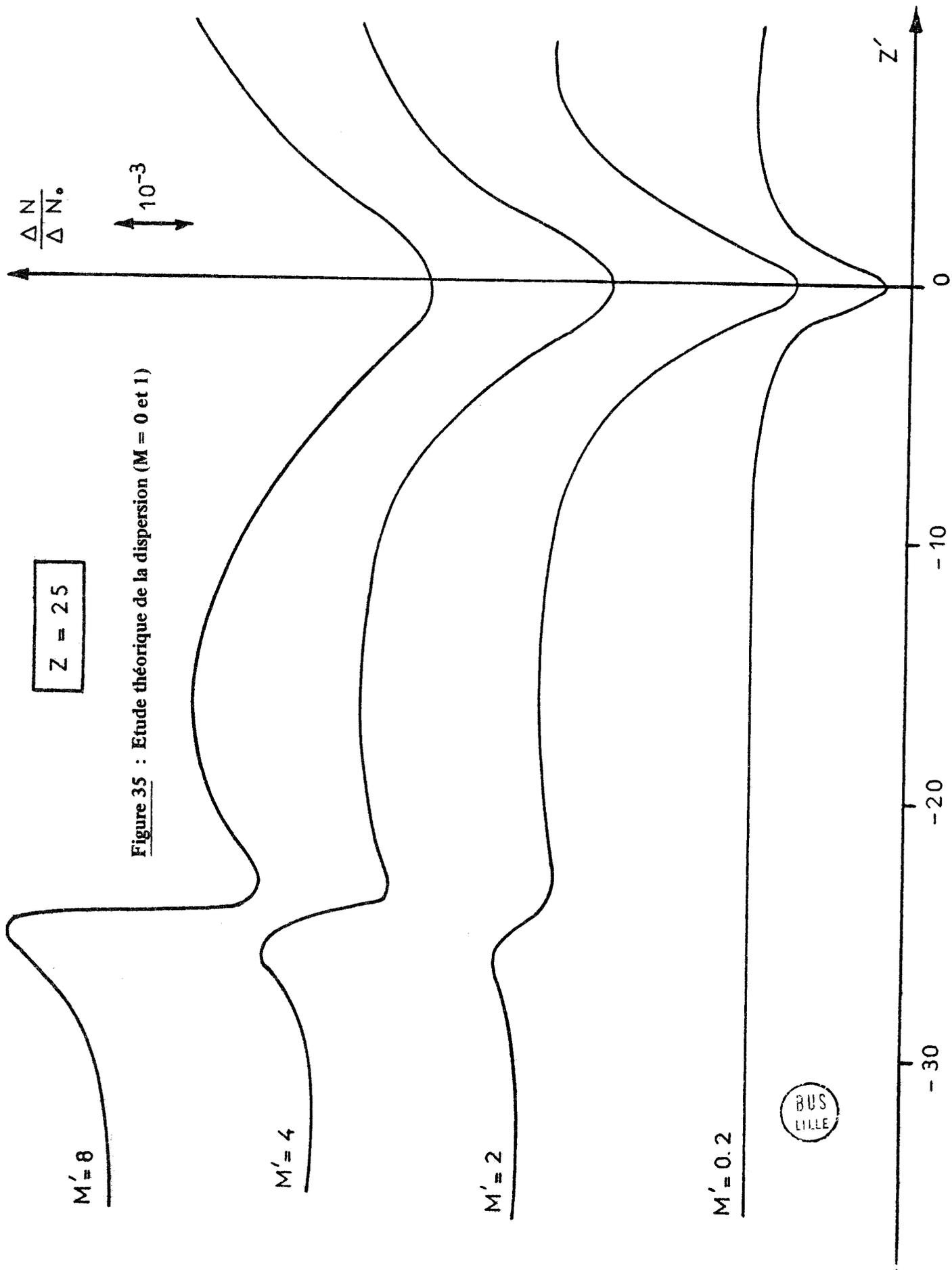
IV - 4 - Etude théorique de la dispersion.

Toutes les expériences relatives à la dispersion sont faites à fréquence de sonde fixe en raison de la technique même utilisée. De plus, en vue d'obtenir une séparation suffisante des termes d'absorption et de dispersion, les écarts ($\nu - \nu_0$) sont importants et les valeurs de l'écart réduit z correspondantes sont toujours supérieures à vingt. Il en résulte que, sauf dans les études de saturation de dispersion proprement dites, les résultats obtenus pour un paramètre de saturation de sonde M nul permettent de représenter correctement les résultats expérimentaux.

Nous avons d'abord vérifié ce point en effectuant un calcul destiné à illustrer les études de dispersion en cellule (figures 22, 23 et 24). Les courbes obtenues (figure 35 et 36) correspondent aux cas théoriques suivants :
 $M' = 8 - 4 - 2 - 0.2$; $z = 25$ (figure 35), 40 et 60 (figure 36).
 $M = 0$ et 1.

Les différences entre les résultats obtenus pour $M = 0$ et pour $M = 1$ sont effectivement négligeables et ceci est bien conforme à l'observation expérimentale. Qualitativement, l'aspect des courbes théoriques est bien conforme à celui des enregistrements expérimentaux. Elles font apparaître en effet :

- un terme "central" de dispersion ($\nu' \sim \nu'_0$) de dispersion peu affecté par la valeur du paramètre de pompage. Son amplitude est sensiblement indépendante de M' pour les pompages moyens et forts ($M' \geq 2$) et diminue lentement avec M' dans le cas des faibles pompages ($M' = 0.2$).



$Z = 25$

Figure 35 : Etude théorique de la dispersion ($M = 0$ et 1)

$M' = 8$

$M' = 4$

$M' = 2$

$M' = 0.2$

BUS
LILLE

-30

-20

-10

0

z'

$\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$

10^{-3}

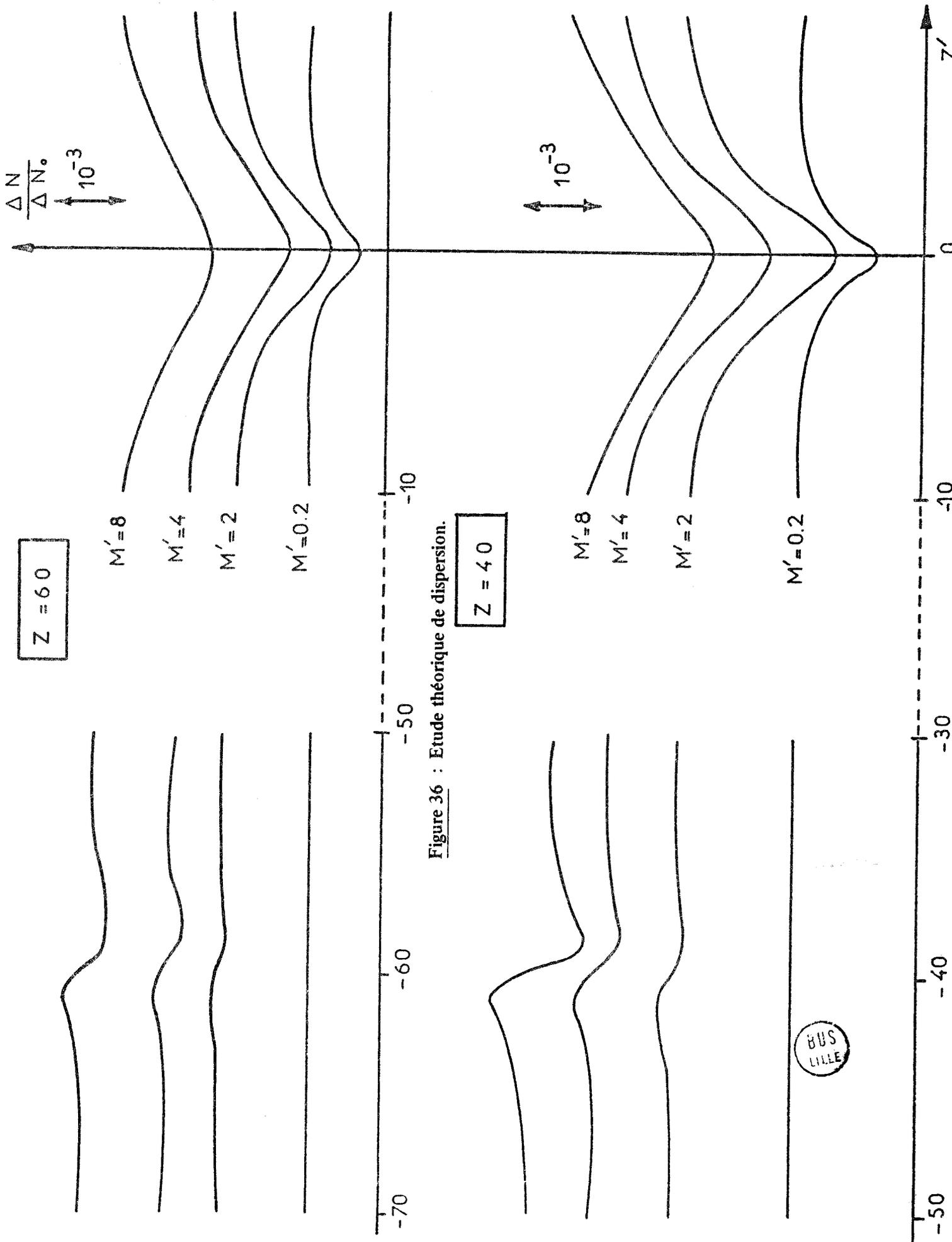


Figure 36 : Etude théorique de dispersion.

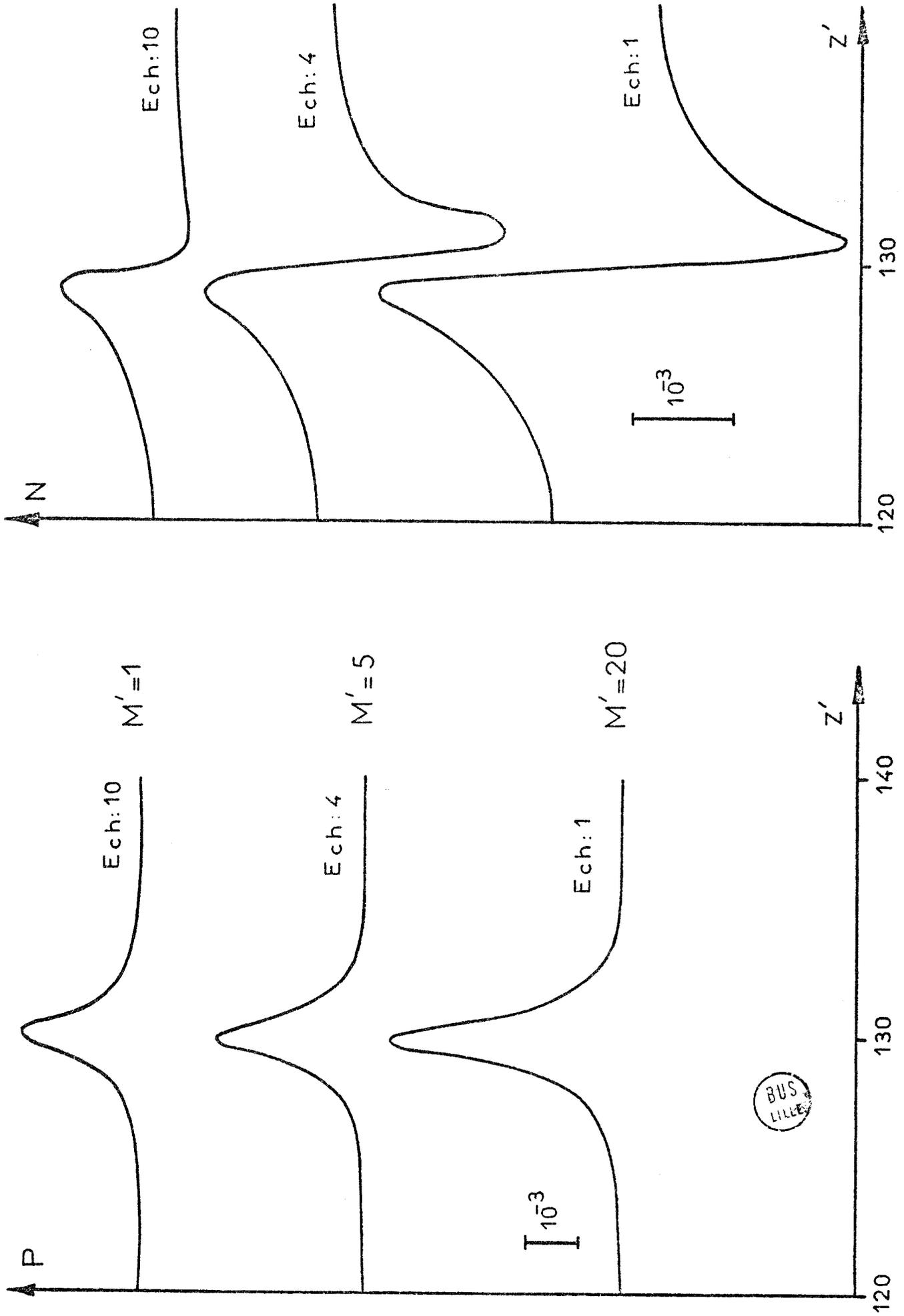
- Un terme "latéral" de dispersion ($v' \sim v'_0 + v_0 - v$) dont l'amplitude est sensiblement proportionnelle au paramètre de pompage M' .

Quantitativement, on peut rapprocher les courbes théoriques de la figure 35 ($z = 25$) des courbes de la figure 23 obtenues par dépouillement des enregistrements 21 et 21 bis ($v - v_0 = 5$ MHz). L'évolution de l'amplitude des deux composantes est la même à 10 % près. On peut cependant remarquer une importance plus grande du terme central calculé. Ceci est probablement dû à une sous-estimation du paramètre de pompage expérimental. Sa définition est en effet assez imprécise et, en l'occurrence, une correction de 30 % apportée à ce paramètre suffit pour interpréter la divergence observée. Par ailleurs, la correspondance entre résultats théoriques et expérimentaux est généralement obtenue en adoptant pour l'écart réduit z une valeur inférieure à celle donnée par (65). Cette remarque est également valable à propos des études d'absorption. On peut remarquer à ce sujet que le traitement théorique ne tient compte que des collisions sur un modèle simplifié à l'extrême et néglige l'effet Doppler dont la contribution est sensible à basse pression.

Pour examiner les phénomènes qui se produisent dans le cas où l'écart ($v - v_0$) est important devant la largeur de la raie, nous avons effectué un calcul dans le cas où l'écart réduit z est égal à - 130 (figure 37). Les résultats obtenus pour M nul et égal à 100 (qui semble être la valeur maximum du paramètre de saturation atteint dans le spectromètre à cavité) sont pratiquement identiques. Cette absence de saturation est bien vérifiée expérimentalement. Par ailleurs, la correspondance entre le résultat théorique et le résultat expérimental est satisfaisante dans le cas de pompages modérés ($M' = 1$), compte-tenu évidemment du médiocre rapport signal/bruit. En revanche, il y a une discordance importante dans le cas de forts pompages ; cette discordance affecte à la fois l'amplitude et la forme des figures d'absorption. Les amplitudes théoriques croissent plus rapidement avec le paramètre de pompage que ce qui est observé expérimentalement et les formes enregistrées sont fortement dissymétriques alors que les figures d'absorption calculées sont quasiment symétriques. Nous montrerons qu'on interprète correctement ces résultats en tenant compte à la fois des levées de dégénérescence m par la pompe et de l'inhomogénéité du champ associé. Ces effets sont particulièrement importants dans les études en cavité résonante où le champ de pompe a une dynamique importante.

L'interprétation des études expérimentales de saturation de dispersion nécessite un calcul de la différence des indices en présence et en absence de pompage.

Figure 37 : Etude théorique d'absorption et de dispersion loin de la résonance de sonde.



L'indice associé à la raie de sonde [15] [16] est de la forme $\Delta N_0 \frac{z}{1+z^2+4M}$

où ΔN_0 est défini par l'équation (II.32). Il suffit donc de retrancher $\frac{z}{1+z^2+4M}$ de la grandeur $\frac{\Delta N}{\Delta N_0}$ obtenue par résolution du système du tableau III.

La figure 38 illustre le résultat d'un calcul de ce type entrepris dans les cas suivants : $M' = 0.5$, $z' = 0$; $M = 0, 1, 10, 20, 50, 100$; $z = 10$ et 20 . On remarque que la saturation théorique est beaucoup moins progressive que celle qui est observée expérimentalement et que cette discordance est plus importante que celle qui avait déjà été constatée à propos des phénomènes de saturation d'absorption observés en ondes progressives (figures 32 et 34). Ce fait doit certainement être attribué à l'inhomogénéité de puissance de sonde qui est faible en guide d'onde (variation relative de 6 dB environ dans les études d'absorption) mais grande dans le spectromètre à cavité.

IV - 5 - Effets dus à l'inhomogénéité de puissance de pompe.

Aussi bien dans les études en guide d'onde où l'atténuation de la puissance de pompe est de l'ordre de 10 dB que dans les études en cavité où l'inhomogénéité de puissance est encore plus importante, le paramètre de pompage est très variable suivant la localisation particulière de la molécule dans la cellule. La situation physique est assez différente dans les cellules en guide d'onde et en cavité. Dans le premier cas, les molécules différemment irradiées sont localisées à des endroits différents et ne sont pas susceptibles d'échanger de l'énergie par collision. Dans le second cas, au contraire, les molécules fortement pompées sont situées à une distance d'environ un millimètre de molécules faiblement pompées. Cette distance étant du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules aux pressions utilisées, les échanges par collision existent et réduisent probablement les effets d'inhomogénéité du pompage.

Ces effets sont particulièrement importants lorsque le paramètre de pompage a une action déterminante sur la forme et la position des figures d'absorption et de dispersion. C'est le cas notamment des études d'absorption à la résonance de sonde. Suivant que M' est inférieur ou supérieur à 1.96, on obtient en effet des figures à maximum ou à minimum central ; de ce fait, il n'est pas possible expérimentalement (figure 18) d'observer l'absorption indépendante de ν' prévue théoriquement (figure 2). Pour interpréter le résultat expérimental, nous avons entrepris un calcul tenant compte de l'atténuation de la puissance de pompe (10 dB) dans la cellule en guide d'onde.

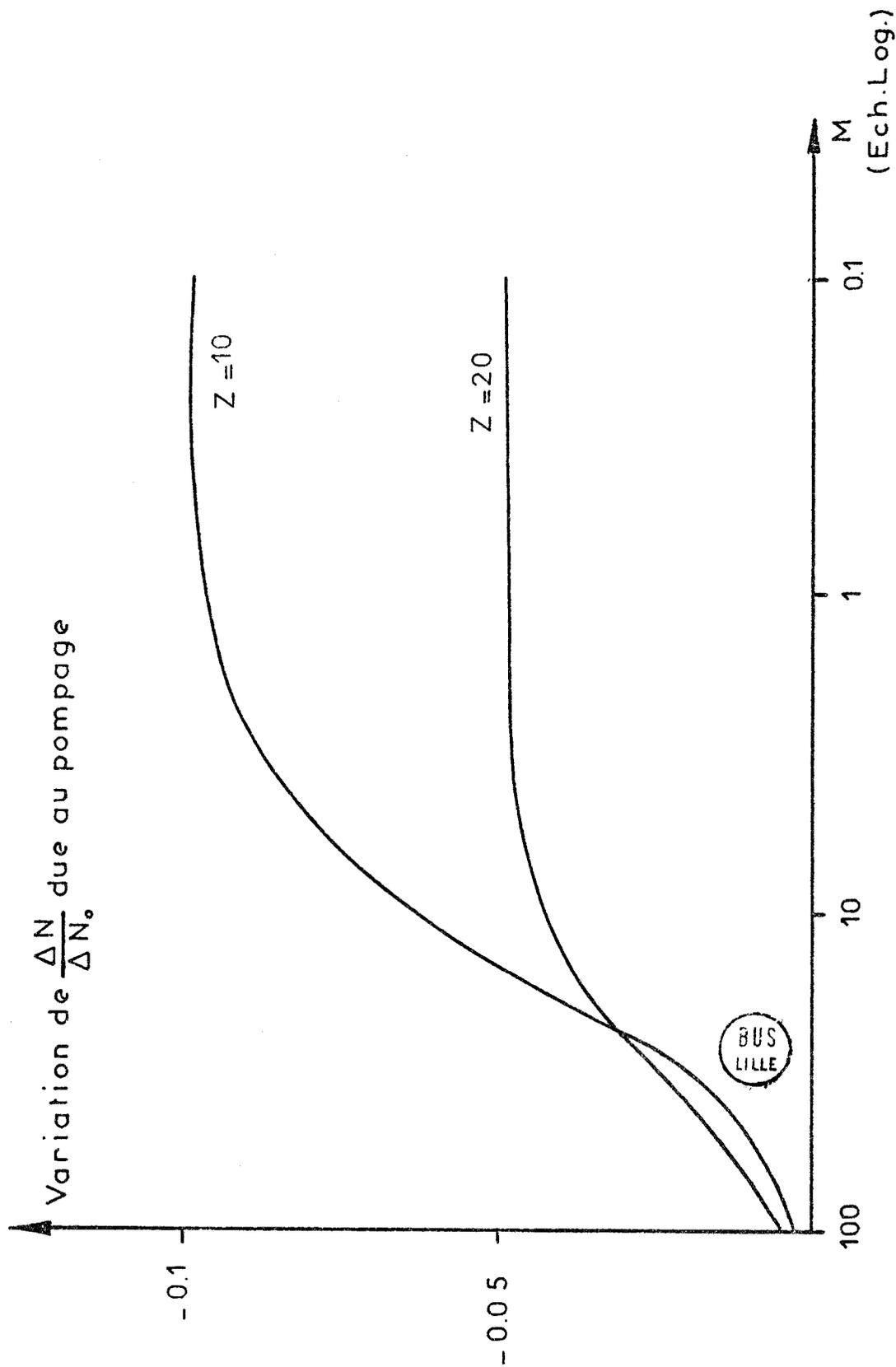


Figure 38 : Etude théorique de saturation de dispersion.

Le paramètre de pompage en un point courant de la cellule défini par son abscisse l est de la forme :

$$M' = M'_0 e^{-l/\lambda_0} \quad (66)$$

où λ_0 s'obtient facilement compte-tenu de la longueur de la cellule ($L = 13$ m.) et de son atténuation :

$$\lambda_0 = 5.65 \text{ m} \quad (67)$$

Il est nécessaire d'estimer la valeur du paramètre de pompage M'_0 à l'entrée de la cellule qui correspond à l'annulation du signal détecté à la résonance de pompe et de sonde (cf. III-2-1). En négligeant la saturation de sonde, la puissance absorbée dans ce cas est de la forme :

$$\bar{P} = \frac{1}{L} \int_0^L P(M') dl = \frac{P_0}{L} \int_0^L \frac{(1+3\rho) M'(l) + 1}{\{M'(l)+1\}\{4M'(l)+1\}} dl \quad (68)$$

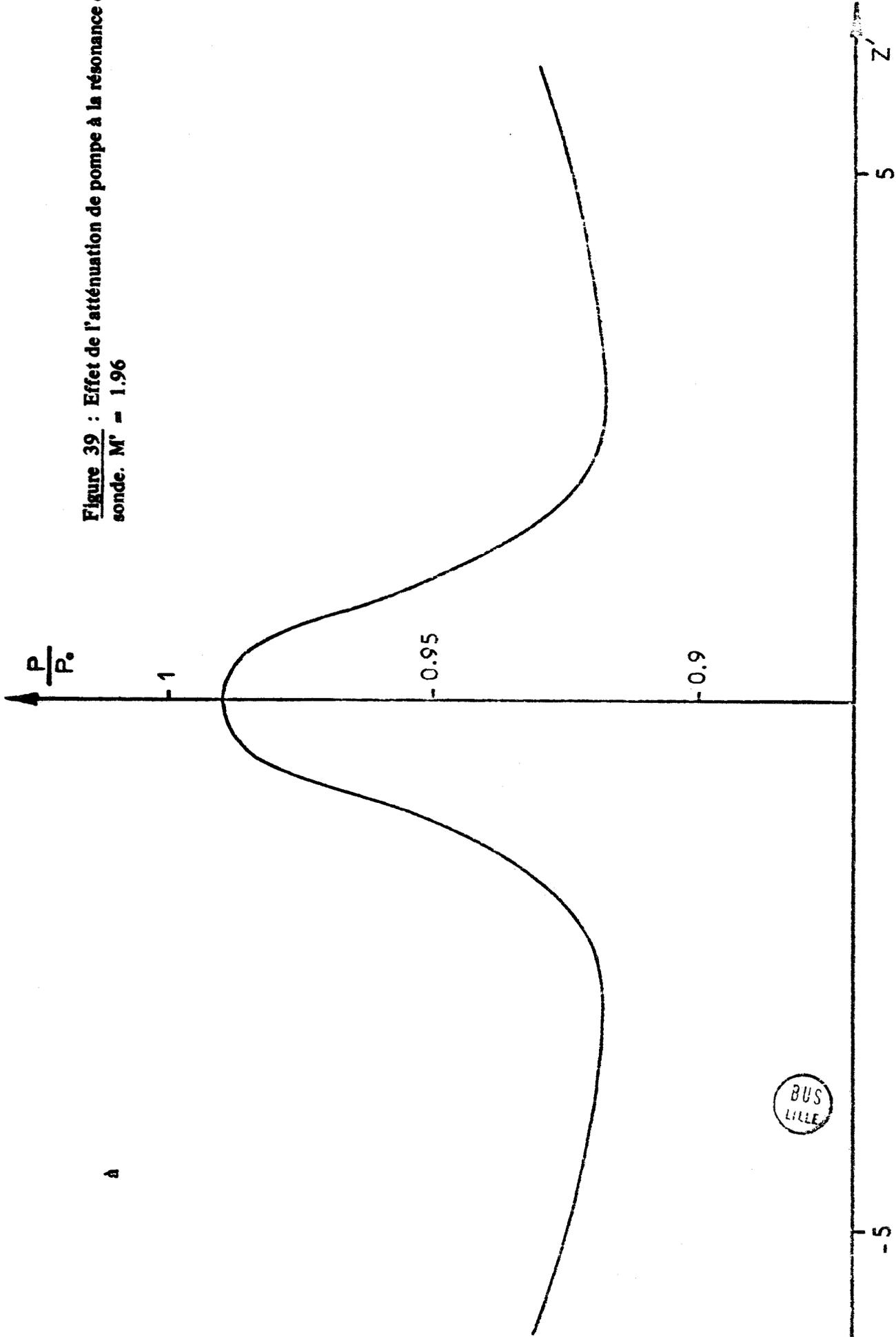
où $M'(l)$ est défini par (66). On montre, au prix d'un calcul élémentaire que l'absorption en présence de pompage est égale à celle observée en son absence (P_0) pour M'_0 nul (solution triviale) et :

$$M'_0 = 6.302 \quad (69)$$

En effectuant, pour cette valeur de M'_0 , un calcul de l'absorption $\bar{P}(0, z')$ à la résonance de sonde, on peut tracer la courbe de la figure 39. Le calcul de chaque point de la courbe nécessite une intégration sur M' qui est effectuée numériquement par la méthode de Simpson. Le pas choisi sur l est de 0.05 m. On remarque que la courbe calculée a bien l'aspect attendu (enregistrement 50 de la figure 18 où l'absorption est à compter positivement de haut en bas). Le comportement loin de la résonance de pompe est dû aux phénomènes qui se produisent dans la première partie de la cellule (M' supérieur à 1.96 soit l compris entre 0 et 6.10 m) et le pic central correspond aux molécules faiblement pompées qui se trouvent dans le reste de la cellule.

Lorsque le rôle du paramètre M' est moins critique que dans le cas que nous venons d'envisager, l'inhomogénéité de la puissance de pompe se traduit par un élargissement des figures d'absorption. Cet effet a été observé expérimentalement sur l'extra-pic dans les études à fréquence de pompe fixe et sur les figures d'absorption obtenues à fréquence de sonde fixe. On peut craindre dans ce dernier cas des déplacements des maximums d'absorption qui rendraient caduque le procédé que nous avons retenu pour la mesure du temps de relaxation τ . Nous montrons dans l'appendice III que l'erreur correspondante est faible (inférieure à 10 %).

Figure 39 : Effet de l'atténuation de pompe à la résonance de sonde. $M' = 1.96$



a

Notons cependant que l'inhomogénéité du pompage ne permet pas d'expliquer les figures d'absorption fortement dissymétriques obtenues en cavité (figure 30) comme en guide d'onde à fréquence de sonde fixe très éloignée de la résonance. Les calculs entrepris dans ce sens ont échoué. On peut interpréter cet échec en remarquant que lorsque z est grand seules les zones où le pompage est énergique contribuent à l'absorption ; le tirage de la figure d'absorption vers la fréquence réduite z' égale à $-z$ serait dû aux zones où le paramètre de pompage est plus faible mais ces zones contribuent de façon négligeable à l'absorption. De même, l'examen de la courbe théorique 39 montre que le pic central attribué aux molécules les moins irradiées par la pompe a une importance relative moindre que celle qui est observée expérimentalement (Enregistrement 50 de la figure 18). Les deux effets précédents vont dans le même sens et s'interprètent en attribuant un poids relatif plus grand aux molécules faiblement pompées. Nous justifierons cette interprétation en prenant en considération la dégénérescence m des niveaux d'énergie de la molécule.

IV - 6 - Effets dûs à la dégénérescence m .

Les calculs que nous avons effectués aussi bien dans le formalisme de l'opérateur d'évolution que dans celui de la molécule habillée suppose les niveaux d'énergie de la molécule isolée non dégénérés. Nous nous proposons de prendre en compte la dégénérescence m qui est levée par les champs électriques appliqués [13] [14] [96] [1]. Les équations générales (14) et (33) restent évidemment valables mais la base B est de dimension beaucoup plus grande. De manière générale, l'opérateur composante du moment cinétique* \vec{J} suivant une direction fixe de l'espace commute avec l'hamiltonien de rayonnement H_R et avec l'hamiltonien de la molécule isolée H_S mais ne commute pas avec l'hamiltonien total H . Cependant, dans le cas particulier où les champs électriques de pompe et de sonde ont même direction notée $z'z$, on montre facilement que l'opérateur J_z commute avec le terme d'interaction H_I et donc également avec H . Si on se place dans la base des kets propres communs à H_R , H_S , J^2 et J_z , la solution de l'équation (14) peut s'écrire sous la forme :

$$D = D(-J_m) \otimes \dots \otimes D(-m) \otimes \dots \otimes D(0) \otimes \dots \otimes D(m) \otimes \dots \otimes D(J_m) \quad (70)$$

* Nota : nous ne tenons compte ici que du moment cinétique de la molécule car notre traitement est équivalent à un traitement semi-classique.

Elle exprime que le moment dipolaire est la somme des contributions obtenues pour chaque valeur du nombre quantique m . Il faut noter que ce résultat est lié à une disposition relative particulière des champs de sonde et de pompe et n'a pas un caractère général. En appliquant (71) au calcul de l'absorption, on montre facilement que :

$$P = \sum_m P [M(m), M'(m)] \quad (72)$$

où $M(m)$ et $M'(m)$ sont les paramètres de saturation et de pompage associés aux éléments de matrice $\langle 2, m | \hat{\mu} | 3, m \rangle$ et $\langle 1, m | \hat{\mu} | 2, m \rangle$ du moment dipolaire et où P est l'expression de la puissance absorbée obtenue dans un calcul négligeant la dégénérescence m . Remarquons que l'effet de la dégénérescence se manifeste à la fois sur le paramètre de pompage M' et sur le paramètre de saturation M . Ce deuxième effet souvent négligé [13] est important même en l'absence de phénomène de saturation car il pondère les composantes de l'absorption associées aux différentes valeurs $M'(m)$ du paramètre de pompage.

Appliquons les résultats précédents à notre cas particulier. Les états propres $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ de la molécule isolée correspondent à des nombres quantiques J égaux à 6, 6 et 5. Par application du théorème de Wigner-Eckart [97] ou par un calcul direct des éléments de matrice d'un opérateur vectoriel [98], on obtient facilement :

$$\langle E_2, 6, m | \hat{\mu} | E_3, 5, m \rangle = \sqrt{36 - m^2} \langle E_2, 6 | | \hat{\mu} | | E_3, 5 \rangle \quad (73)$$

$$\langle E_1, 6, m | \hat{\mu} | E_2, 6, m \rangle = m \langle E_1, 6 | | \hat{\mu} | | E_2, 6 \rangle \quad (74)$$

où $\langle | | \hat{\mu} | | \rangle$ sont des éléments de matrice réduits.

Remarquons qu'il n'existe pas d'éléments de matrice (73) correspondant à m égal à 6. Par ailleurs, le paramètre de pompage $M'(0)$ est nul. La contribution correspondante à l'absorption est la même en présence et en absence de pompage et n'apparaît pas expérimentalement en raison des techniques employées.

De la définition générale de paramètre M et M' et des équations (73) et (74), il résulte immédiatement la propriété :

$$M(-m) = M(m) \quad ; \quad M'(-m) = M'(m) \quad (75)$$

Compte-tenu des remarques précédentes, on peut écrire l'expression (72) de la puissance absorbée sous la forme :

$$P = \sum_{m=1}^5 P [M(m), M'(m)] \quad (76)$$

Pour obtenir les valeurs absolues des paramètres $M(m)$ et $M'(m)$, il est nécessaire de connaître les éléments de matrice réduits de $\hat{\mu}$. On les déduit facilement (cf : [65] p. 72-73) des tableaux d'intensité de raie [82] et des données spectroscopiques [11] de SO_2 ($\mu_a = \mu_c = 0$; $\mu_b = 1.59$ Debye = $5.3 \cdot 10^{-30}$ M.K.S.A ; $\kappa = -0.94$). Pratiquement, il est plus avantageux d'exprimer $M(m)$ et $M'(m)$ à partir des paramètres M et M' considérés dans les calculs précédents et qui sont obtenus par addition des contributions $M(m)$ et $M'(m)$ correspondant aux diverses valeurs de m . On obtient immédiatement :

$$M(m) = \frac{M}{286} (36-m^2) ; \quad M'(m) = \frac{M'}{110} m^2 \quad (77)$$

Il est évident que la dégénérescence m réduit fortement l'efficacité du pompage. En particulier, on peut préciser la valeur de M' correspondant à l'égalité des absorptions en présence et en absence de pompage à la résonance de sonde et de pompe. Elle est définie par :

$$\sum_{m=1}^5 P [M(m), M'(m)] = \sum_{m=1}^5 P [M(m), 0] \quad (78)$$

En négligeant la saturation de sonde, on obtient facilement :

$$\frac{M'}{110} \sum_{m=1}^5 m^4 (36-m^2) = \left(\frac{3}{4} \rho - 1\right) \sum_{m=1}^5 m^2 (36-m^2)$$

$$M' \approx 15 \quad (79)$$

Rappelons qu'en négligeant la dégénérescence m ce résultat est obtenu avec un paramètre de pompage M' égal à 1.96. Notons que le résultat (79) est plus en rapport avec les estimations directes que l'on peut faire du paramètre M' en évaluant le champ électrique de pompe dans la cellule [8]. Il en résulte que nous rencontrerons pour certaines composantes de l'absorption des valeurs de paramètre de pompage $M'(m)$ beaucoup plus grandes que celles rencontrées dans les calculs précédents.

Par ailleurs, les équations (77) sont bien conformes à ce que nous attendions. Lorsque la saturation de sonde est négligeable, l'amplitude relative des différentes composantes m de l'absorption est proportionnelle au paramètre $M(m)$ qui prend sa plus grande valeur pour les composantes les plus faiblement pompées.

m	± 1	± 2	± 3	± 4	± 5
Valeur relative de M'(m)	0.04	0.16	0.36	0.64	1
Valeur relative de M(m)	1	0.91	0.72	0.57	0.31

Nous avons effectué une exploitation numérique de l'expression (76) compte-tenu des expressions (77) de M(m) et M'(m).

Dans le cas de faibles pompages, on n'observe pas de différence entre les résultats obtenus en tenant compte de la dégénérescence m et en la négligeant. Ceci est illustré par la figure 40 relative à une figure d'absorption à fréquence de sonde fixe ($z = 40$). Les points (X) sont calculés par exploitation de (77) en adoptant :

$$M'(m) = 0.03 \text{ m}^2$$

La courbe est obtenue par le traitement habituel en adoptant une valeur M' égale à 0.2.

En revanche, dans le cas des forts pompages (figure 41 ; $z = 40$; $M'(m) = 30 \text{ m}^2$), la dégénérescence est levée par le champ de pompe et on distingue cinq composantes dans la figure d'absorption. Ces composantes classées par ordre de fréquence de pompe croissante correspondent à m égal respectivement à ±1 ($z' \approx -39$), ±2 ($z' \approx -37$), ±3 ($z' \approx -33$), ±4 ($z' \approx -28$) et ±5 ($z' \approx -22$). Il faut remarquer qu'une telle résolution est difficile à mettre en évidence expérimentalement [1] [96]. Elle est généralement masquée par les effets liés à l'inhomogénéité du champ de pompe. Ce phénomène est analogue à celui observé en spectrométrie Stark où l'inhomogénéité du champ électrique se traduit par une perte sensible de résolution [99]. Pratiquement, l'homogénéité d'un champ hyperfréquence est beaucoup plus difficile à maîtriser que celle d'un champ statique. Dans le cas de cellule, si le paramètre de pompage M'(m) de la composante m de l'absorption est égal à 30 m^2 à l'entrée, il n'est que de 3 m^2 à l'extrémité du guide. On observe donc un mélange des composantes associées à des valeurs différentes de m. Un calcul effectué dans ces conditions et tenant compte à la fois de la dégénérescence m et de l'inhomogénéité du champ de pompe donne des résultats conformes à ce que nous attendons (figure 42.) On note en effet un élargissement et une dissymétrie importante de la figure d'absorption ; la courbe tracée en pointillé et obtenue en négligeant dégénérescence et atténuation, fournit un bon élément de comparaison.

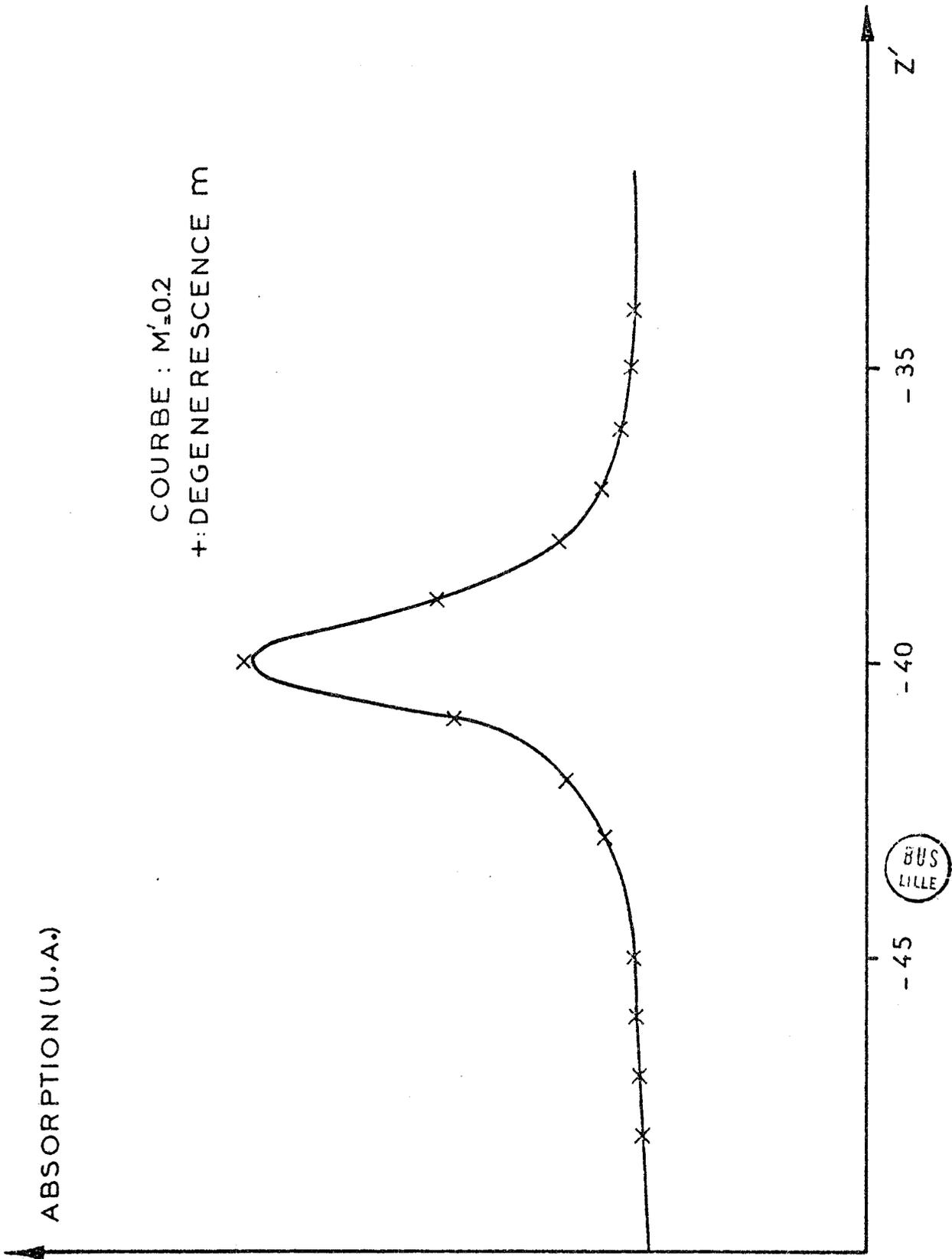


Figure 40 : Effet de la dégénérescence m. Cas des faibles pompages.

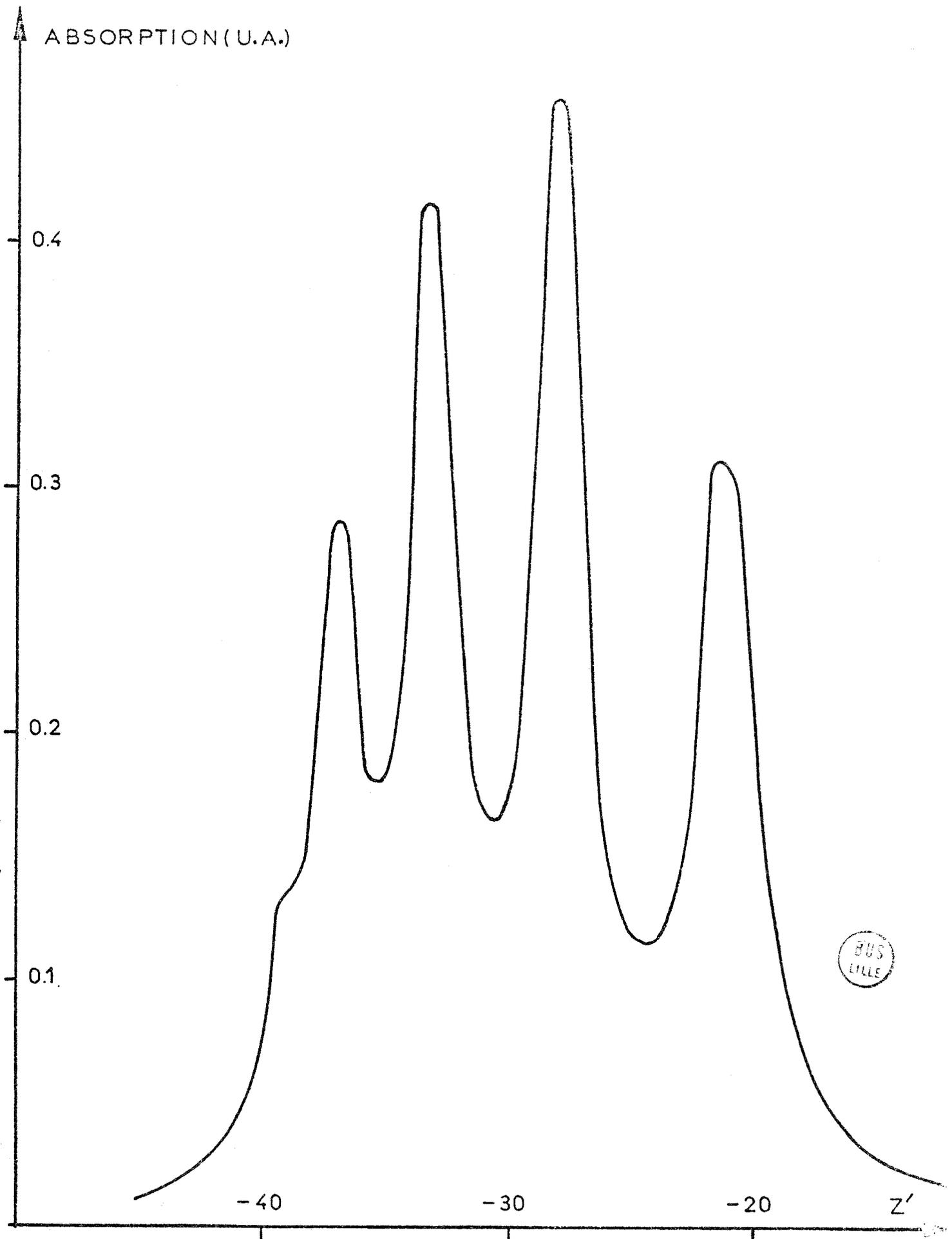


Figure 41 : Effet de la dégénérescence m. Cas des forts pompages.

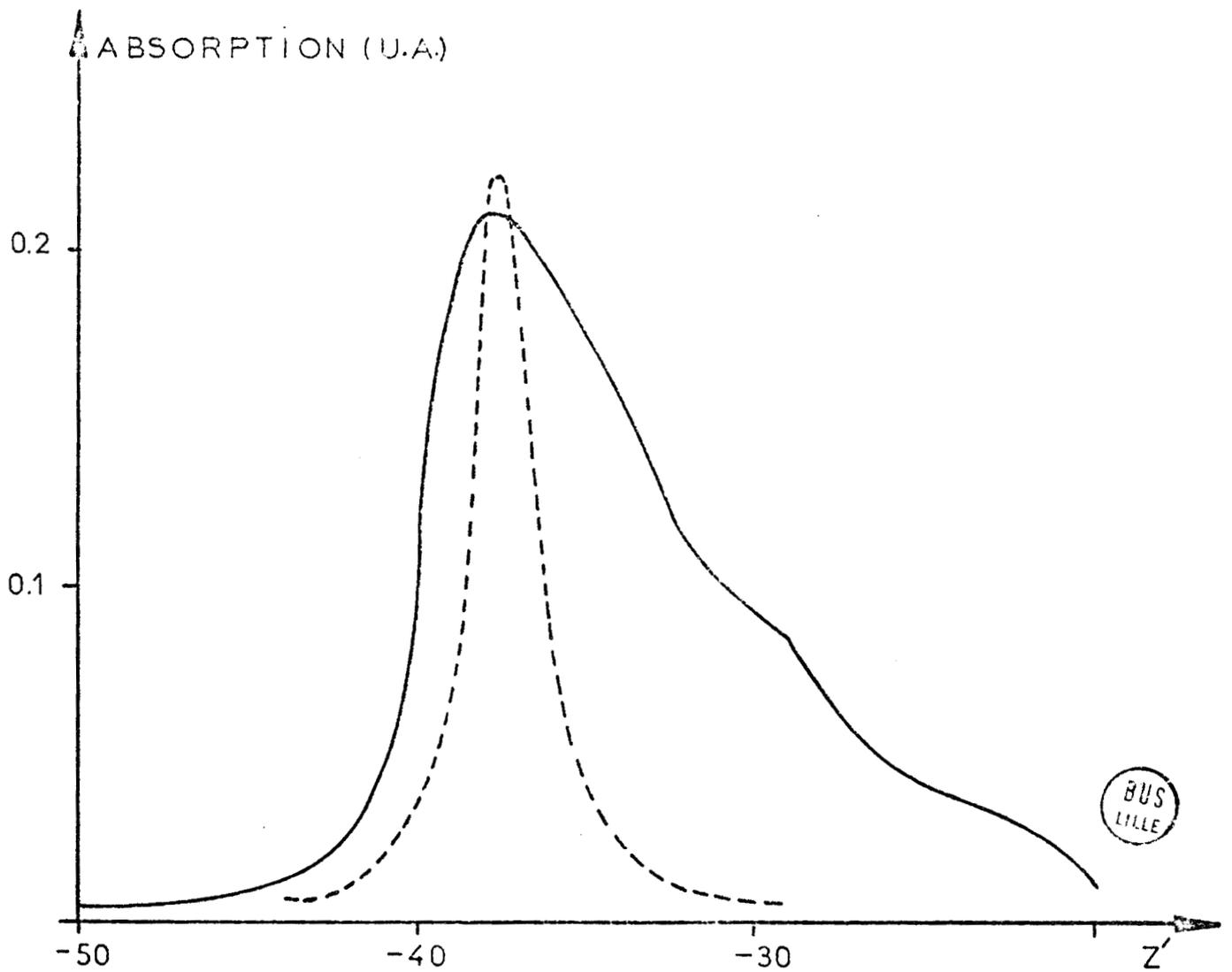


Figure 42 : Effet combiné de la dégénérescence m et de l'inhomogénéité de la puissance de pompe.
En pointillé : courbe obtenue en négligeant ces deux effets.

Indiquons également qu'en effectuant un calcul analogue des figures d'absorption obtenues à la résonance, on obtient un résultat en bien meilleur accord avec les résultats expérimentaux (figure 18) que celui qui a été obtenu en ne prenant en considération que l'inhomogénéité du pompage (figure 39).

CONCLUSION

Notre travail a permis d'obtenir un ensemble de résultats théoriques et expérimentaux assez importants sur les phénomènes de dispersion et de saturation dans les expériences de double résonance effectuées sur deux transitions présentant un niveau commun.

Du point de vue expérimental, nous avons réalisé la première mise en évidence d'une variation d'indice liée aux phénomènes de double résonance. Cette première mise en évidence s'est effectuée à l'aide d'un spectromètre à cellule en guide d'onde conçu pour les études d'absorption. En modifiant ce spectromètre, en améliorant sa sensibilité grâce à des modulateurs plus rapides et des amplificateurs synchrones plus performants d'une part, à des techniques d'échantillonnage analogique et de détection superhétérodyne d'autre part, en réalisant un dispositif de mesure et d'inscription automatique de fréquence, nous avons pu préciser la forme des figures de dispersion en fonction de la fréquence de pompe à fréquence de sonde fixe ν_0 . Cette figure comporte deux composantes :

- une composante "centrale" symétrique observée au voisinage de la fréquence ν_0 dans un domaine où l'absorption est négligeable.
- une composante "latérale" antisymétrique observée au voisinage de la fréquence ν' telle que :

$$\nu + \nu' = \nu_0 + \nu'_0$$

A cette fréquence, les transitions à deux quanta contribuent sensiblement à l'absorption qui présente un maximum dans ce domaine.

Nous avons étudié l'influence du paramètre de pompage M' sur l'amplitude de ces deux composantes :

- La composante "centrale" est peu affectée par la valeur de M' . Son amplitude est sensiblement constante à fort pompage et diminue très lentement avec M' à faible pompage.
- Au contraire, la composante latérale augmente rapidement avec M' et disparaît pratiquement à faible pompage.

Un spectromètre à cavité nous a permis d'étendre ces résultats dans le cas d'une fréquence de sonde très éloignée de la fréquence de résonance ν_0 .

Les études de phénomènes liés à la saturation de sonde ont été faites à fréquence de pompe fixe ainsi qu'à fréquence de sonde fixe.

Les études du premier type ont montré une saturation beaucoup plus rapide de l'absorption au voisinage de la résonance de sonde ($\nu \approx \nu_0$) que celle de l'extra-pic ($\nu + \nu' = \nu_0 + \nu'_0$). Ce résultat est confirmé par les expériences du second type qui montrent que les figures d'absorption sont peu affectées par la saturation de sonde lorsque la fréquence de sonde ν est éloignée de ν_0 . Nous avons également montré que, pour une fréquence ν donnée, les effets de saturation sont liés à la valeur absolue du paramètre de sonde M et non, comme cela est usuellement admis, à son importance comparée à celle du paramètre de pompage M' . Nous avons pu ainsi observer des figures d'absorption exemptes de saturation pour des valeurs de M notablement supérieures à M' .

Du point de vue théorique, nous avons développé deux formalismes pour interpréter nos résultats expérimentaux. Le premier néglige tout effet de saturation de sonde. Il est basé sur une utilisation de l'opérateur d'évolution dans le point de vue d'interaction et nous a permis un premier calcul de l'indice du gaz soumis à la double irradiation. Les résultats de ce calcul corroboraient parfaitement les premiers résultats expérimentaux obtenus. Par ailleurs, ils nous ont fait envisager l'existence d'une relation de Kramers-Kronig liant la dispersion à l'absorption. Nous avons établi effectivement cette relation et le tracé d'un diagramme de Cole-Cole nous a permis en particulier de montrer que le profil des deux composantes de l'absorption observées à fréquence de pompe fixe étaient pratiquement lorentziens.

Le deuxième formalisme destiné à prendre en compte les phénomènes de saturation de sonde met en jeu la technique de la molécule habillée et, plus précisément, de l'opérateur densité habillé. Il nous a permis de recouper l'essentiel de nos résultats expérimentaux. Les divergences observées ont pu être attribuées à l'inhomogénéité du pompage et aux effets de dégénérescence m . Sur ce dernier point, un calcul explicite a montré que cet effet affectait non seulement le paramètre de pompage M' mais également le paramètre de sonde M .

A la suite de notre travail, nous disposons d'éléments expérimentaux et théoriques qui nous ont permis d'entreprendre un certain nombre d'études actuellement en cours. En particulier, nous avons tiré parti de la sensibilité de notre spectromètre pour mettre en évidence des variations relatives d'absorption très faibles dans les expériences de double résonance sur des transitions sans niveau commun ([49], [100] à [106]) et des déplacements très faibles des fréquences de transition dus à un pompage non résonnant [107]. Nous proposons comme interprétation de ces derniers effets l'apparition d'un dipôle induit (polarisabilité) ou un effet Stark quadratique moyen [108].

Notre formalisme de la molécule habillée paraît bien adapté au traitement de ce dernier problème.

A terme, nous avons en projet la réalisation d'un spectromètre à dispersion à deux bras équilibrés. Ce spectromètre devrait nous permettre d'effectuer des mesures d'indice dans un large domaine expérimental. Ces mesures étant des mesures absolues, nous espérons avoir accès par ce biais à la fonction de partition du gaz. Enfin, les calculs d'effets liés à la dégénérescence m montrent que la possibilité de résoudre le problème en séparant les contributions des diverses valeurs du nombre quantique magnétique n'existe que lorsque les champs de pompe et de sonde sont à polarisation rectilignes parallèles. Cette particularité disparaît en champs croisés. D'ores et déjà, nous avons réalisé la propagation de champs croisés dans un guide d'onde et l'étude des phénomènes de corrélation angulaire attendus devrait présenter un grand intérêt expérimental et théorique.

Appendice I - Contribution des termes non diagonaux de $\rho(t_0)$ dans le calcul de la susceptibilité diélectrique dans le formalisme de l'opérateur d'évolution.

Nous nous limitons à un modèle à deux niveaux d'énergie qui a été décrit par ailleurs [34]. La contribution à la valeur moyenne $\langle \mu \rangle$ qui est négligée dans ce calcul est de la forme :

$$\begin{aligned} \langle \Delta u(t, t_0) \rangle &= \langle 1 | \rho(t_0) | 2 \rangle \langle 2 | \hat{\mu}_H(t, t_0) | 1 \rangle + \langle 2 | \rho(t_0) | 1 \rangle \langle 1 | \hat{\mu}_H(t, t_0) | 2 \rangle \\ \langle \Delta \mu(t, t_0) \rangle &= 2 \operatorname{Re} \{ \langle 1 | \rho(t_0) | 2 \rangle \langle 2 | \hat{\mu}_H(t, t_0) | 1 \rangle \} \quad (1) \end{aligned}$$

On exprime facilement l'élément de matrice du moment dipolaire dans le point de vue d'Heisenberg à partir des éléments de matrice de l'opérateur d'évolution dans le point de vue d'interaction calculés précédemment [20]

$$\langle 2 | \hat{\mu}_H(t, t_0) | 1 \rangle = u'_{12}{}^* u'_{21} \mu e^{-i\omega_0 \Theta} + u'_{22}{}^* u'_{11} \mu^* e^{i\omega_0 \Theta} \quad (2)$$

Le calcul de $\rho(t_0)$ s'effectue au premier ordre par rapport à l'interaction dipolaire.

$$\rho(t_0) = \frac{e^{-H(t_0)/kT}}{\operatorname{Tr} e^{-H(t_0)/kT}} ; H(t_0) = H_0 - \hat{\mu} E \sin \omega t_0 \quad (3)$$

A cet effet, on utilise les relations approchées valables au premier ordre en B [15] :

$$e^{A+B} = e^A + \int_0^1 e^{(1-\lambda)A} B e^{\lambda A} d\lambda \quad (4)$$

On en déduit les éléments de matrice de e^{A+B} dans la base des kets propres $|n\rangle$ de A (valeurs propres a_n)

$$\langle n | e^{A+B} | m \rangle = e^{a_n} \delta_{nm} + \frac{e^{a_n} - e^{a_m}}{a_n - a_m} \langle n | B | m \rangle \quad (5)$$

En appliquant la relation (5) au calcul de $\langle 1 | \rho(t_0) | 2 \rangle$, on obtient :

$$\langle 1 | \rho(t_0) | 2 \rangle = - (p_0^1 - p_0^2) \frac{\mu E \sin \omega t_0}{\hbar \omega_0} \quad (6)$$

Par substitution des résultats (2) et (6) en (1), il vient :

$$\begin{aligned} \langle \Delta \mu(t, t_0) \rangle &= - \frac{4}{\omega_0} (p_0^1 - p_0^2) \operatorname{Re} \{ x \mu u'_{12}{}^* u'_{21} e^{-i\omega_0 \Theta} \\ &\quad + x \mu^* u'_{22}{}^* u'_{11} e^{-i\omega_0 \Theta} \} \sin \omega_0 t \quad (7) \end{aligned}$$

En se limitant aux termes résonnants, c'est-à-dire aux termes de fréquence ω , on peut exprimer les différents éléments de (7) :

$$e^{-i\omega_0\theta} u'_{12}{}^* u'_{21} \sin \omega t_0 \approx \frac{i}{2} e^{-i\omega t} \left(\frac{x^* \sin \gamma \theta}{\gamma} \right)^2 \quad (8)$$

$$e^{-i\omega_0\theta} u'_{11}{}^* u'_{21} \sin \omega t_0 \approx \frac{i}{2} e^{-i\omega t} \left(\cos \gamma \theta + \frac{i\alpha}{2\gamma} \sin \gamma \theta \right)^2 \quad (9)$$

Compte-tenu de (8) et (9), l'expression (7) s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \Delta \mu(t, t_0) \rangle &= \frac{2x\mu^*}{\omega_0} (p_0^1 - p_0^2) \left\{ \frac{\alpha}{\gamma} \sin \gamma \theta \cos \gamma \theta \cos \omega t \right. \\ &\quad \left. - \left(1 - \frac{\alpha^2}{2\gamma^2} \sin^2 \gamma \theta \right) \sin \omega t \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

Par un calcul de moyenne sur la distribution des chocs, on en déduit facilement les corrections $\Delta \chi'$ et $\Delta \chi''$ correspondantes à apporter aux susceptibilités χ' et χ'' calculées en négligeant les éléments non diagonaux.

$$\Delta \chi' = \frac{|\mu|^2}{\hbar \epsilon_0 \omega_0} (n_1^0 - n_2^0) \frac{1 + 4|x|^2 \tau^2}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} \quad (11)$$

$$\Delta \chi'' = \frac{|\mu|^2}{\hbar \epsilon_0 \omega_0} (n_1^0 - n_2^0) \frac{\alpha \tau}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} \quad (12)$$

Il est intéressant de préciser l'importance relative de ces corrections $\Delta \chi'$ et $\Delta \chi''$. On obtient :

$$\frac{\Delta \chi'}{\chi'} = \frac{1}{\omega_0 \tau} \cdot \frac{1 + 4|x|^2 \tau^2}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} < \frac{1}{\omega_0 \tau} \quad (13)$$

$$\frac{\Delta \chi''}{\chi''} = \frac{\alpha}{\omega_0} \quad (14)$$

Dans nos conditions expérimentales, τ est de l'ordre de la microseconde et les écarts $\omega - \omega_0$ de l'ordre du Mégahertz. Il en résulte que l'erreur relative commise sur la puissance absorbée et sur l'indice ne dépasse pas 10^{-4} . Ceci justifie l'approximation faite.

Appendice II - Mesure de la sensibilité du spectromètre par double modulation

Le spectromètre à double modulation [61] [69] [70] fournit un signal qui, moyennant certaines conditions, est proportionnel à la différence des puissances absorbées aux fréquences ω et $\omega + \Delta\omega$ où $\Delta\omega$ est l'excursion de fréquence associée à la modulation rapide. Ceci est pratiquement réalisé en adoptant une modulation carrée de fréquence petite devant la largeur de la raie étudiée. De plus, si cette raie est assez faible pour que le produit du coefficient d'absorption du gaz par la longueur de la cellule soit notablement inférieur à un, la signal est également proportionnel à la différence $\alpha(\omega + \Delta\omega) - \alpha(\omega)$ des coefficients d'absorption. Aux pressions suffisamment élevées pour que l'élargissement de la raie soit dû essentiellement aux chocs molécule-molécule, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est de la forme :

$$\alpha(\omega) = \frac{A}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} \quad (1)$$

où τ est le temps de libre parcours moyen des molécules inversement proportionnel à la pression dans ces conditions et où A est un paramètre caractéristique de la transition et qui a été calculé ou mesuré pour de nombreuses raies.

Si l'excursion $\Delta\omega$ de fréquence est faible devant la largeur à mi-hauteur de la raie ($2/\tau$), le signal enregistré en double modulation est de la forme :

$$\alpha(\omega + \Delta\omega) - \alpha(\omega) \approx \frac{d\alpha}{d\omega} \Delta\omega = - \frac{2 A (\omega - \omega_0) \tau}{(1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2)^2} \tau \Delta\omega \quad (2)$$

La courbe représentative présente l'aspect d'une figure de dispersion. Soit ΔA la différence des ordonnées du maximum et du minimum de cette courbe et $\delta\omega$ l'écart de fréquence correspondant. On établit facilement les relations :

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \tau \Delta\omega ; \quad \delta\omega = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{4}{3}} ; \quad \frac{\Delta A}{A} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta\omega}{\delta\omega} \quad (3)$$

En choisissant une transition dont le coefficient d'absorption A est bien connu, on peut, en réduisant l'excursion $\Delta\omega$ se placer dans des conditions où le rapport signal sur bruit n est facilement mesurable. De l'information sur A, n et des mesures de $\Delta\omega$ et $\delta\omega$, on déduit facilement la variation minimum ΔA_m qui peut mettre en évidence le spectromètre avec un rapport signal sur bruit égal à un.

$$\Delta A_m = \frac{1}{n} \cdot \frac{3}{2} \cdot A \frac{\Delta\omega}{\delta\omega} \quad (4)$$

Expérimentalement, il est avantageux d'utiliser des raies fortes (en respectant cependant la condition $AL \ll 1$) dont les coefficients d'absorption sont connus avec une bonne précision. Par ailleurs, dans ce cas, les signaux parasites dûs aux variations de transmission de la cellule sont faibles devant le signal utile. Pour se placer dans les conditions de l'expérience de double résonance, on adopte la même fréquence de modulation carrée (4.5 kHz), la même durée de balayage (100 s.) et la même constante de temps d'intégration (300 ms). La modulation carrée est extraite du détecteur synchrone PAR 121 (tension calibrée 10 mV) et amplifiée par un amplificateur large bande (Philips PM 5170) avant d'être appliquée à un O.F.P. ; celui-ci sert d'interpolateur au synthétiseur XUC, étalon radiofréquence de la chaîne d'asservissement du klystron de sonde. La fréquence intermédiaire de cette chaîne d'asservissement est fournie par un deuxième O.F.P. commandé par le signal triangulaire de balayage lent. Cette séparation complète des signaux de balayage lent et de modulation rapide simplifie la technique opératoire. Notons que l'introduction de la modulation carrée dans le premier oscillateur s'effectue directement sans passer par le circuit correcteur dont la bande passante est insuffisante [figure 11]. Cette précaution prise, on a vérifié que la modulation carrée était convenablement transmise au klystron asservi. L'excursion en fréquence $\Delta\omega$ correspondante est déterminée par une mesure de l'amplitude de la tension carrée appliquée compte-tenu de la sensibilité en hertz par millivolt de l'O.F.P.

La figure 43 reproduit les enregistrements obtenus à une pression de 37 mTorr sur la transition $1 \rightarrow 2$ du sulfure de carbone (OCS) caractérisée par un coefficient d'absorption :

$$A = 5.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \quad (5)$$

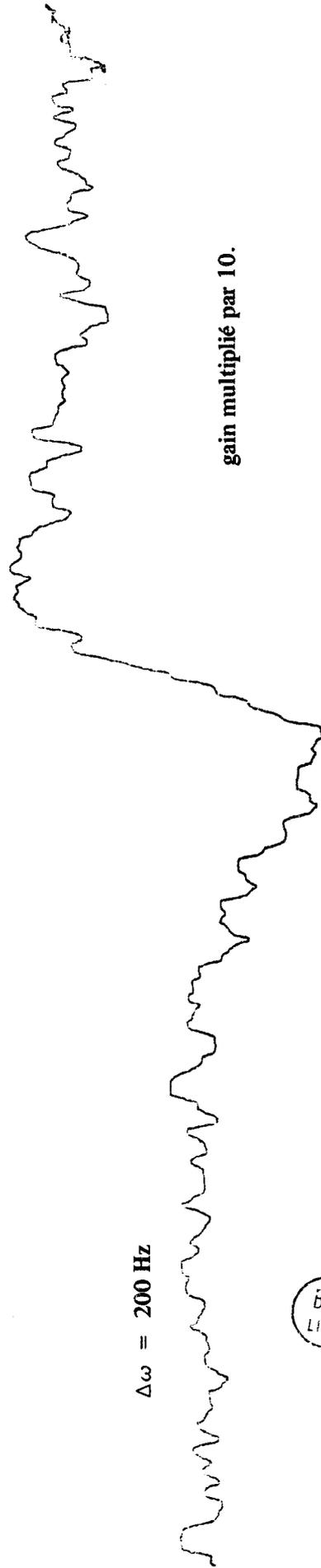
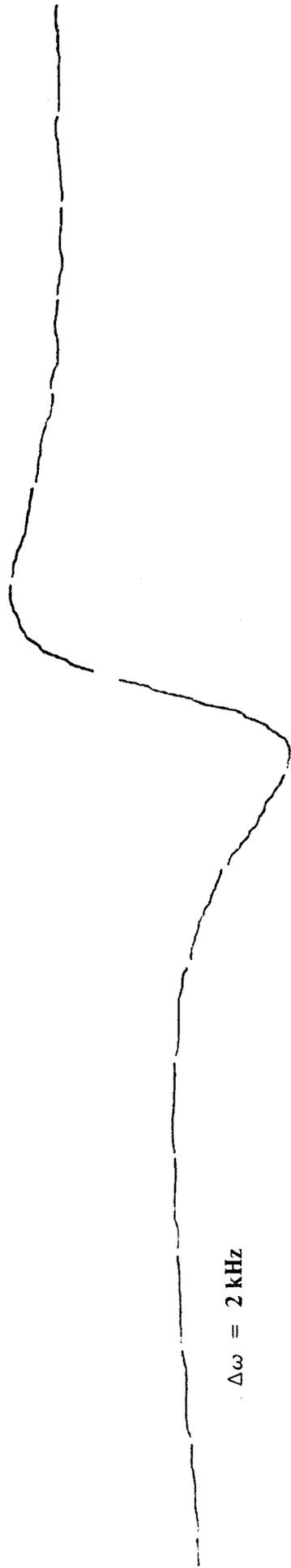
Ils ont été obtenus pour des excursions rapides $\Delta\omega = 2 \text{ kHz}$, 200 HZ et en absence de modulation ($\Delta\omega = 0$). L'enregistrement 2kHz est marqué en fréquence grâce au dispositif de mesure et d'inscription automatique décrit précédemment. On en déduit :

$$\delta\omega = 244 \text{ k HZ} \quad (6)$$

On estime facilement le rapport signal sur bruit en utilisant l'enregistrement 0, compte-tenu ^{des} rapports de sensibilité de détection :

$$n = 45 \quad (7)$$

Figure 43 : Étude de la sensibilité du spectromètre par double modulation sur la transition 1 → 2 de OCS



$\Delta\omega = 0$



De (5)(6)(7), on obtient une évaluation de la variation minimum d'absorption ΔA_m susceptible d'être mise en évidence par notre spectromètre.

$$\Delta A_m = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \quad (8)$$

Ce résultat a été vérifié sur la même transition à des pressions différentes de gaz et sur des transitions de l'ammoniac. Remarquons que les raies les plus intenses de l'ammoniac ne satisfont pas à la condition $AL \ll 1$ et ne sont pas utilisables commodément pour une détermination de sensibilité.

Appendice III - Détermination du temps de relaxation .

Les figures d'absorption à fréquence de sonde fixe ν définie par $z = 2 \pi (\nu - \nu_0) \tau$ présentent un extremum pour une fréquence de pompe ν' caractérisée par $z' = 2 \pi (\nu' - \nu'_0) \tau$. z' est une fonction de z notée $z'(z)$. Nous avons effectué un calcul de $z'(z)$ dans le cas où la saturation de sonde est négligée et montré que, lorsque le paramètre de pompage M' était supérieur à un, la fonction $z'(z)$ présente trois zéros :

$$z = -\sqrt{M'} ; z = 0 ; z = \sqrt{M'} \quad (1)$$

On exploite cette propriété pour effectuer une mesure du temps de relaxation τ . Si M' est connu, la relation (1) permet de calculer τ , les écarts de fréquence $(\nu - \nu_0)$ étant mesurés par simple comptage. Messelyn [8] avait utilisé ce résultat dans le cas où le paramètre de pompage M' est égal à 1.96, condition facilement reproductible expérimentalement.

$$\sqrt{M'} = 1.39 = 2 \pi \tau (\nu - \nu_0) \quad (2)$$

On peut craindre que la relation (2) soit inexacte dès que l'on tient compte de l'inhomogénéité de M' et de la dégénérescence m .

Nous avons d'abord considéré l'influence de l'inhomogénéité de pompe. En adoptant un paramètre de pompage à l'entrée de la cellule égal à 6.302 correspondant à un paramètre de pompage moyen de 1.96, nous avons calculé dans les conditions du paragraphe IV-5 la fréquence réduite z du zéro à abscisse strictement positive de $z'(z)$. On obtient :

$$z = 1.49 = 2 \pi \tau (\nu - \nu_0) \quad (3)$$

On en déduit une valeur de τ qui ne diffère que de 7% de celle qui résulte de (2)

Les calculs sont beaucoup plus longs dès que l'on désire tenir compte à la fois de l'inhomogénéité de M' et de la dégénérescence m . Nous nous sommes contentés d'effectuer un calcul de z' pour z égal à 1.4 et à 1.6. Les deux valeurs de z' obtenues étant de signes contraires, on aboutit ainsi à l'inégalité :

$$1.4 < 2 \pi \tau (\nu - \nu_0) < 1.6 \quad (4)$$

Compte-tenu de la difficulté de mesure de τ , on peut considérer que la relation (4) permet de définir τ avec une précision suffisante et que la relation (2) obtenue en négligeant tout effet d'inhomogénéité et de dégénérescence fournit un résultat satisfaisant.

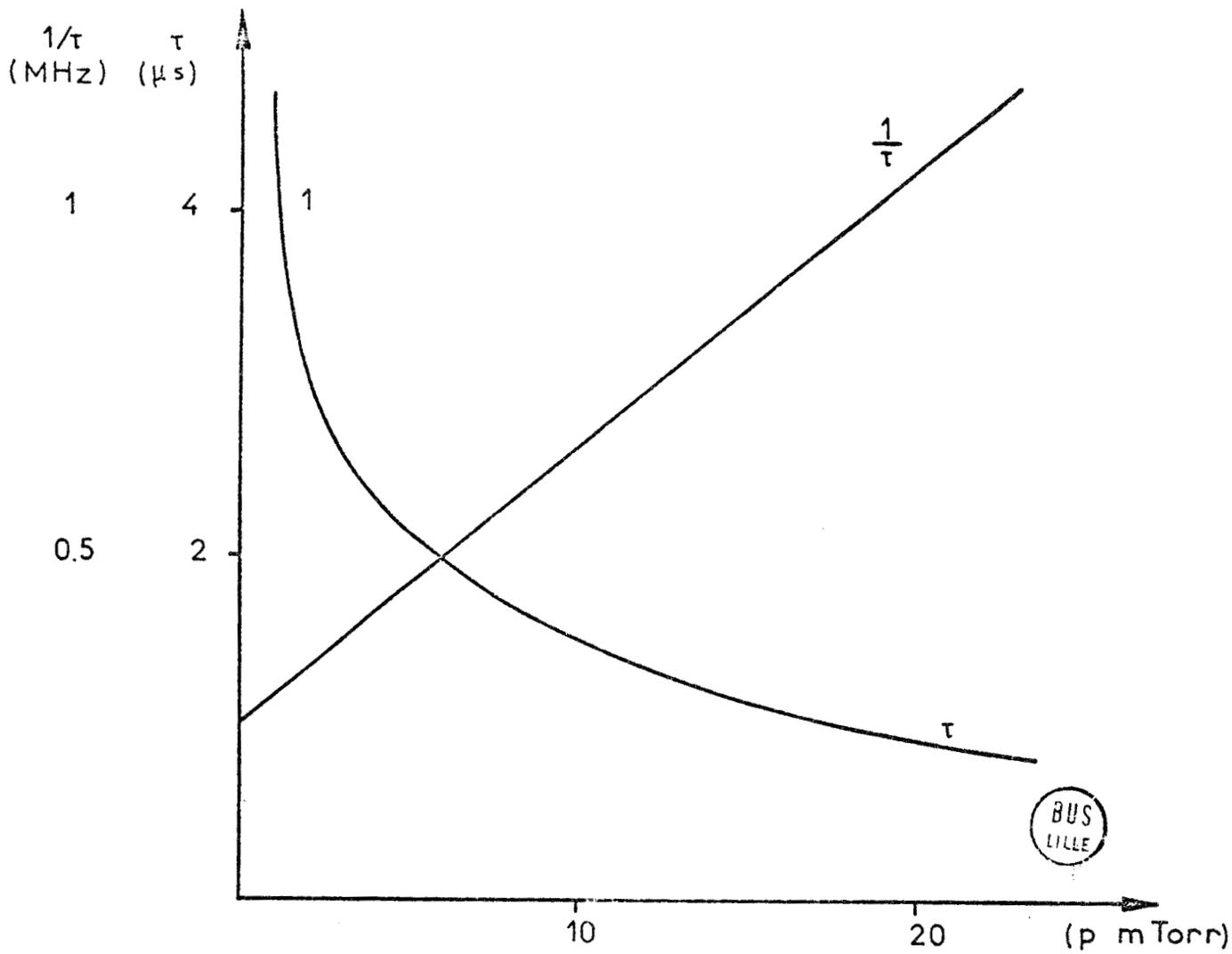


Figure 44 : Mesure du temps de relaxation.

Expérimentalement, la détermination du temps de relaxation τ en fonction de la pression p est illustrée par la figure 44. La valeur limite de $1/\tau$ aux pressions évanescentes peut être attribuée aux chocs molécules-parois. Nous avons amélioré la technique expérimentale en utilisant l'échantillonneur P.A.R. TDH 9 et en traçant la courbe $v'(v)$ pour les valeurs positives et négatives de z . Il faut signaler cependant que les mesures sont longues et délicates car les écarts $(v'-v'_0)$ sont faibles devant la largeur de la figure d'absorption. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de Messelyn compte-tenu des dimensions différentes des cellules.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.W. Flynn, J Mol. Spect. 28, 1968, p. 1
- [2] B. Macke, J. Messelyn et R. Wertheimer, J. Phys., 30, 1969, p. 665
- [3] J. Legrand, B. Macke, J. Messelyn et R. Wertheimer, Rev. Physique Appl., 3, 1968, p. 237
- [4] J. Legrand, B. Macke et J. Messelyn, Comptes Rendus, 268 B, 1969, p. 926.
- [5] J. Legrand, B. Macke et J. Messelyn, Comptes Rendus, 264 B, 1967, p. 60
- [6] B. Macke, J. Messelyn et R. Wertheimer, J. Phys, 27, 1966, p. 579
- [7] J. Messelyn et R. Wertheimer, Comptes Rendus, 253 B, 1964, p. 4 473.
- [8] J. Messelyn, Thèse, Lille 1968, C.N.R.S. n° A.O. 2252
- [9] J. Legrand, Thèse de 3° Cycle, Lille 1968
- [10] B. Macke, Thèse de 3° Cycle, Lille 1966
- [11] J. Bellet, Thèse, Annales de Physique, 10, 1965, p. 827
- [12] A. Javan, Phys. Rev., 107, 1957, p. 1579
- [13] A. Battaglia, A. Di Giacomo et S. Santucci, Nuovo Cimento, 43, 1966, p. 89
- [14] A.D. Giacomo, Nuovo Cimento, 14, 1959, p. 1082
- [15] R. Karplus et J. Schwinger, Phys. Rev. 73, 1948, p. 1020
- [16] J. Gilbert, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 8, 1968, p. 1019.
- [17] H.S. Snyder et P.J. Richards, Phys. Rev., 73, 1948, p. 1178
- [18] Fang-Li-Zhi et Li-Tie-Cheng, Acta Physica Sinica- 20-12, 1964, p. 1199
- [19] J.H. Van Vleck et V.F. Weisskopf, Rev. Mod. Phys., 17, 1945, p. 227
- [20] B. Macke, Comptes Rendus, 262 B, 1966, p. 1517
- [21] A. Di Giacomo et S. Santucci, Nuovo Cimento, 63 B, 1969, P. 407
- [22] H. J. Liebe et T.A. Dillon, J. Chem. Phys., 50, 1969, p. 727
- [23] H. J. Liebe, M.C. Thompson Jr et T.A. Dillon, J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer., 9, 1969, p. 31
- [24] M.C. Thompson Jr et M.J. Vetter, Rev. Scient. Instr., 39, 1968, p. 1333
- [25] H.W. de Wijn, P.J. Severin, K. Van der Veen, Physica, 27, 1961, p. 1146
- [26] C.H. Townes, J. Appl. Phys., 22, 1951, p. 1365
- [27] A. Battaglia, G. Boudouris et A. Gozzini, Ann. Telecom., 12, 1957, p. 181
- [28] P. Glorieux, J. Legrand, B. Macke et J. Messelyn Comptes Rendus, 268 B, 1969, p. 1253
- [29] J. Legrand, B. Macke, J. Messelyn et R. Wertheimer, Rev. Physique Appl., 3, 1968, p. 199.
- [30] W. Kinder, J. Neumann, H. Plisse et R. Torge, Appl. Optics, 7, 1968, p. 341

- [31] E.R. Peck et B.N. Khanna, J. Opt. Soc. Am., 56, 1966, p. 1059
- [32] N. Bloembergen et Y.R. Shen, Phys. Rev., 133, 1964, p. 37
- [33] A.M. Clogston, J. Phys.Chem. Solids , 4, 1958, p. 271
- [34] B. Macke et J. Messelyn,Compte-rendus, 269 B, 1969, p. 712
- [35] B. Macke et J. Messelyn, Compte-Rendus, 269 B, 1969, p. 756
- [36] U. Fano, Rev. Mod. Phys., 29, 1957, p. 74
- [37] D. Ter Haar, Reports on Progress in Physics, 24, 1961, p. 304
- [38] R. Kubo et K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 1954, p. 888
- [39] R.L. Kronig, J. Opt. Soc. Amer., 12, 1926, p. 547.
- [40] H.A. Kramers, Atti. Congr. Fis. Como, 1927, p. 545
- [41] Dispersion Relations and Causal Description, J. Hilgevoord, Amsterdam 1960
- [42] Physique Statistique, L. Landau et E. Lifchitz, Moscou 1967, p. 466
- [43] J.S. Toll, Phys. Rev., 104, 1956, p. 1760
- [44] H.C. Bolton, Phil. Mag., 19, 1969, p. 487
- [45] H.C. Bolton et G.J. Troup, Phil. Mag., 19, 1969, p. 417.
- [46] P.H. Fang., Physica, 31, 1965, p. 1792
- [47] K.S. Cole, et R.H. Cole, J. Chem. Phys. , 19, 1951, p. 1484
- [48] A. Angot, Compléments de Mathématiques Paris 1957
- [49] R.G. Gordon, P.E. Larson, C.H. Thomas, et E.B. Wilson, J. Chem. Phys., 50, 1969, p. 1388
- [50] G. Roussy, J. Demaison et J. Barriol, Comptes-rendus, 269 C, 1969, p. 1080
- [51] R.C. Woods, A.M. Ronn et E.B. Wilson, Rev. Scient. Instrum., 37, 1966, p. 927.
- [52] B. Macke, J. Messelyn et R. Wertheimer, Onde Electrique, 1966, p. 123
- [53] S. Geschwind, Ann. New York Acad. Sci., 55,1952, p. 743
- [54] J.M. Lapauw, Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M., Lille 1969.
- [55] J. Marcus, Echantillonnage et quantification, Paris, 1965
- [56] J.N. Aubrun, Onde Electrique, 462, 1965, p. 1062
- [57] A. Battaglia,Nuovo Cimento, 49 B, 1967, p. 145
- [58] A. Deldalle, Comptes-Rendus, 269 B, 1969, p. 979
- [59] M.W.P. Strandberg, H.R. Johnston et J.R. Eshbach, Rev. Sci. Instrum., 25, 1953, p. 776.
- [60] D.T. Teaney, M.P. Klein et A.M. Portis, Rev. Sci. Instrum., 32, 1961, p. 271.
- [61] W. Gordy, W.V. Smith et R.F. Trambarulo, Microwave Spectroscopy, New York, 1953.
- [62] D.J.E. Ingram, Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies,Londres, 1967.

- [63] M.L. Unland et W.H. Flygare, J. Chem. Phys., 45, 1966, p. 2421
- [64] P. Glorieux, Diplôme d'Etudes Approfondies, Lille, 1969
- [65] M.W.P. Strandberg, Microwave Spectroscopy, Londres 1964
- [66] J.M. Lapauw et B. Macke, Revue de Physique Appliquée, 5, 1970, p. 351
- [67] W.D. Hershberger, J. Appl. Phys., 19, 1948, p. 411.
- [68] W. Gordy, Rev. Mod. Phys., 20, 1948, p. 668
- [69] R. Karplus, Phys. Rev. 73, 1948 p. 1027
- [70] E.A. Rinehart et C.C. Lin, Rev. Sci. Instrum., 32, 1961, p. 562
- [71] A. Narath et W.D. Gwinn, Rev. Sci. Instrum. 33, 1962, p. 79
- [72] H.W. Harrington, J. Chem. Phys., 44, 1966, p. 3481
- [73] M.J. Vetter et M.C. Thompson Jr, Rev. Sci. Instrum., 38, 1967, p. 1726
- [74] P. Loudette et F. Picherit, J. Phys. Rad., 21, n° 11, 1960, p. 925
- [75] A. Bottreau et C. Marzat, Comptes Rendus, 259, 1964, p. 758
- [76] E. Constantinou et A. Coumes, Rev. Phys. Appl. 3, 1968, p. 21
- [77] R. Sardos, Rev. Phys. Appl., 4, 1969, p. 29
- [78] Bleaney, Loubser et Penrose, Proc. Phys. Soc., 59, 1947, p. 185
- [79] Feher, Bell. Syst. Tech. J., 36, 1957, p. 449
- [80] Elliott et Magelberg, Bell. Syst. J. 46, 1967, p. 2453.
- [81] A. Dymanus, Thèse, Amsterdam, Mars 1958
- [82] C.H. Townes et A.L. Schawlow, Microwave Spect. Mc Graw-Hill, New York 1955
- [83] T. Oka, Can. J. Phys., 47, 1969, p. 2343
- [84] J.H. Shirley, Phys. Rev., 138, 1965, B. 979
- [85] N. Polonsky et C. Cohen - Tannoudji, Journal de Physique, 26, 1965, p. 409
- [86] C. Cohen-Tannoudji et S. Haroche, Comptes-Rendus 262 B, 1966, p. 37
- [87] C. Cohen-Tannoudji et S. Haroche, Comptes-Rendus 262 B, 1966, p. 268
- [88] C. Cohen-Tannoudji, Cours donné à l'Ecole d'Eté de Cargese, Session 1967, Gordon et Breach (à paraître)
- [89] C. Cohen-Tannoudji et S. Haroche, Polarisation Matière et rayonnement, P.U.F. Paris 1969
- [90] C. Cohen-Tannoudji et S. Haroche, Journal de Physique, 30, 1969, p. 153
- [91] C. Landré, C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et S. Haroche, Comptes Rendus 270 B, 1970, p. 73
- [92] P. Bucci, P. Cavaliere et S. Santucci, J. Chem. Phys. 52, 1970, p. 4041
- [93] R.J. Glauber, Phys. Rev., 131, 1963, p. 2766
- [94] P. Glorieux, B. Macke et J. Messelyn, Comptes-Rendus 270 B, 1970, p. 692

- [95] L. Landau et E. Lifschitz, Mécanique Quantique, Mir, Moscou 1966
- [96] T. Oka, Canad. Journ. Phys., 47, 1969, p. 2343
- [97] A. Messiah, Mécanique Quantique, Tome II, p. 489, Paris 1964
- [98] Condon et Shortley, Theory of Atome Spectra, Cambridge 1953
- [99] H.J. Tobler, A. Bauder et Hs.H. Günthard, J. Sci. Instrum., 42, 1965, p. 236
- [100] T. Oka, J. Chem. Phys. 45, 1966, p. 754
- [101] T. Oka, J. Chem. Phys. 47, 1967, p. 13
- [102] T. Oka, J. Chem. Phys. 47, 1967, p. 4852
- [103] T. Oka, J. Chem. Phys. 48, 1968, p. 4919
- [104] T. Oka, J. Chem. Phys. 49, 1968, p. 3135
- [105] R.M. Lees et T. Oka, J. Chem. Phys., 49, 1968, p. 4234
- [106] R.M. Lees et T. Oka, J. Chem. Phys., 51, 1969, p. 3027
- [107] P. Glorieux, J. Legrand, B. Macke et J. Messelyn, Comptes Rendus, 270, 1970, p. 1412
- [108] G.H. Autler et C.H. Townes, Phys. Rev., 100, 1955, p. 703.

- : - : - : -

REMERCIEMENTS

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 à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude.

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

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur THEOBALD qui m'a fait l'honneur de se joindre au Jury pour juger mon travail.

J'accorde toute ma reconnaissance à l'équipe du laboratoire ; je tiens, en particulier, à associer à la présentation de ce travail mes amis Jean MESSELYN, Jean LEGRAND et Pierre GLORIEUX dont la collaboration m'a été des plus précieuses pour surmonter les nombreuses difficultés 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 Madame WERTHEIMER et Monsieur COLSON qui ont accepté de se charger de l'établissement et de l'exploitation des programmations nécessaires.

L'étude expérimentale a nécessité des réalisations techniques originales ; ma gratitude est acquise au Personnel Spécialisé du Département de Physique et, notamment, à Messieurs BURY, LAPAUW et ROSSEELS qui ont largement contribué à la conception et la mise au point des chaînes électroniques de détection et de mesure.

J'adresse enfin mes plus vifs remerciements à ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire et, en particulier, à Mademoiselle CARDON qui a bien voulu se charger de la tâche ingrate de la frappe.

