



THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ
en PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

par

Pierre GLORIEUX



Étude des modifications
d'absorption d'un gaz
liées à l'irradiation
par deux rayonnements hyperfréquences



Soutenue le 25 Février 1971, devant la COMMISSION D'EXAMEN

M. WERTHEIMER	Président
M. MESSELYN	Rapporteur
M. BILLARD	Examineur
M. MACKE	Invité

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
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. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
M ^{lle} MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M ^{me} EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie Animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et Aménagement Spatial
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences Economiques et Sociales
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRANELLE	Sciences Economiques et Sociales

M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gerard	Sciences Appliquées
M ^{le} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M ^{le} LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M ^{me} LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et Aménagement Spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M ^{me} MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZLAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
M ^{me} RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. VILETTE Michel	I.U.T. Béthune
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M ^{me} ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mes Parents,

A ma femme.

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université de LILLE I, dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur Billard, qui a accepté de participer au jury pour juger mon travail.

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études de double irradiation en spectroscopie hertzienne des gaz, entreprises dès 1961 par J. MESSELYN. Il a bien voulu m'accueillir dans son équipe et suivre le déroulement de mes recherches. Je lui accorde toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Bruno MACKE qui n'a cessé de s'intéresser à mes travaux. Les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer depuis mon entrée au laboratoire, m'ont été une aide constante, notamment pour l'interprétation théorique des résultats expérimentaux.

J'accorde toute ma reconnaissance à l'équipe du laboratoire. Je tiens en particulier à remercier mon ami Jean LEGRAND dont la collaboration m'a été des plus précieuses pour surmonter les difficultés expérimentales rencontrées dans cette étude.

Ma gratitude est acquise au Personnel spécialisé de l'U.E.R. de Physique Fondamentale. J'adresse mes plus vifs remerciements à ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire et, en particulier, à Mademoiselle Danièle Sallé qui a bien voulu se charger de la tâche ingrate de la frappe.

=====

INTRODUCTION

=====

Les études de double irradiation en spectroscopie microonde portent sur les effets liés à l'irradiation simultanée d'un gaz à basse pression par deux rayonnements hyperfréquences. Les traitements théoriques de ce problème, comme d'ailleurs ceux qui ont trait à de nombreux phénomènes en spectroscopie hertzienne (élargissement des raies par saturation {1} ou par chocs entre molécules {2}, théorie du maser à trois niveaux {3}...) sont basés, entre autres, sur deux points essentiels:

- l'idée qu'un traitement au premier ordre de la perturbation rend correctement compte des phénomènes observés.

- l'hypothèse des collisions fortes {4}

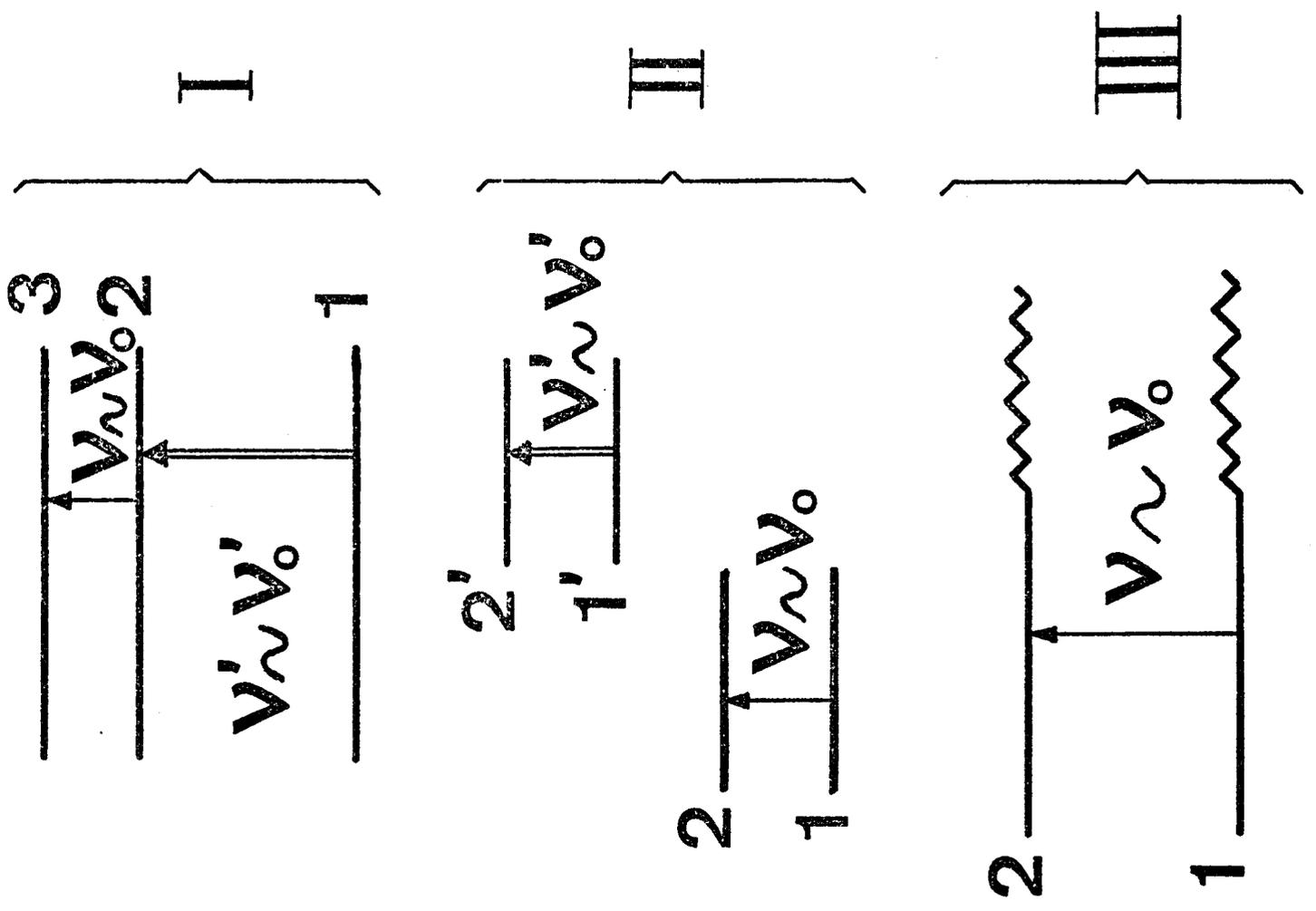
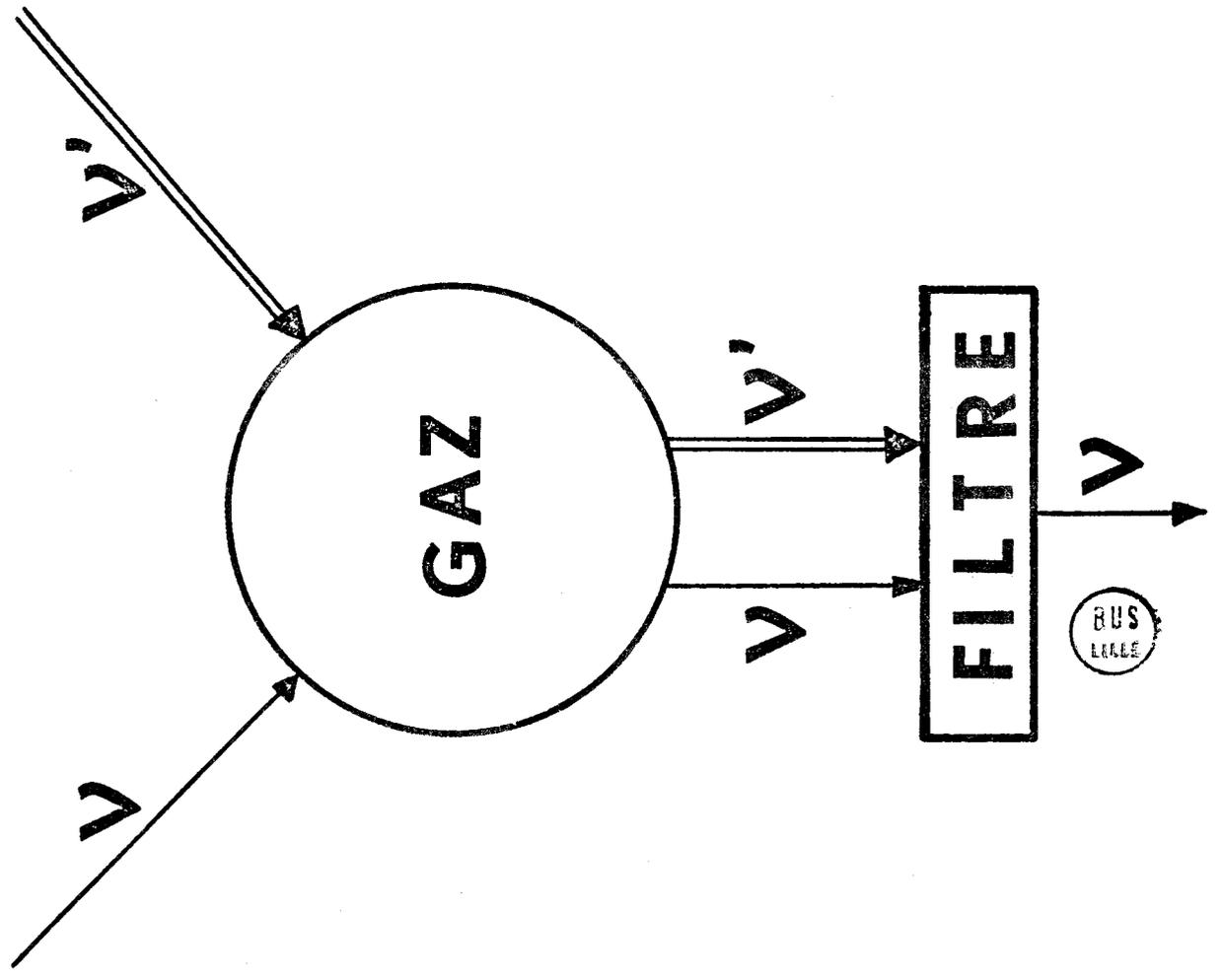
Nous montrerons que des théories de ce type ne permettent pas d'expliquer tous les effets observés expérimentalement.

Rappelons d'abord le principe des expériences de double irradiation: en envoyant sur un gaz à basse pression, un fort signal à la fréquence ν' , on peut, dans certains cas, modifier l'absorption de ce gaz à une fréquence ν différente de ν' . Pratiquement, on observe toujours la modification d'absorption à une fréquence ν voisine de la fréquence ν_0 d'une transition du gaz.

L'absorption à la fréquence ν est modifiée par suite de phénomènes dont les ordres de grandeur relatifs dépendent fortement des conditions expérimentales.

Les effets les plus importants, en valeur absolue, sont les effets de double résonance sur des transitions ayant un niveau commun (I. Fig.1). Pour les observer, il faut que le rayonnement de forte puissance soit émis à une fréquence ν' voisine de la fréquence ν_0 d'une transition ayant un niveau commun avec la transition observée. Les effets observés dans ces conditions ont fait l'objet d'études antérieures {5} à {9}. Ils peuvent être traités par une théorie de perturbation au premier ordre, en utilisant l'hypothèse des collisions fortes.

Figure 1



On peut aussi observer des effets de " double résonance sur des transitions sans niveau commun" $\{10\} \{11\} \{12\}$ (II. Fig.1). Dans ce cas, ν et ν' sont respectivement voisines de ν_0 et ν'_0 fréquences de transitions n'ayant pas de niveau commun. Ces effets relèvent aussi d'une théorie de perturbation au premier ordre, mais infirment la validité de l'hypothèse des collisions fortes.

Dans le cas où la puissance envoyée à la fréquence ν' est très importante, nous avons pu observer des effets de double irradiation lorsque la fréquence ν' est très différente de toute fréquence de transition du gaz. Ces effets sont d'un ordre de grandeur plus faible que les précédents; ils n'ont pu être observés que grâce à une augmentation de la sensibilité de notre appareillage (III. figure 1).

La première partie de ce travail concerne les phénomènes de double résonance sur des transitions sans niveau commun. Après avoir recherché et étudié expérimentalement de tels effets, nous en proposons une interprétation, contraire à l'hypothèse des collisions fortes. Cette interprétation sera en outre confirmée par des études expérimentales complémentaires.

Après avoir mis en évidence un effet non résonnant par rapport à la fréquence ν' , nous tenterons une interprétation phénoménologique des effets observés.

Enfin, dans une dernière partie, nous donnerons une interprétation sur la nature physique des phénomènes observés, interprétation basée sur un calcul de perturbation au second ordre.

I - DOUBLE RESONANCE SUR DES TRANSITIONS SANS NIVEAU COMMUN

I -1 INTRODUCTION

Un rayonnement microonde de puissance élevée est envoyé sur un gaz à basse pression. Sa fréquence ν' est voisine de ν'_0 fréquence d'une transition entre deux niveaux d'énergie du gaz irradié. On dit alors qu'on effectue un pompage sur la transition ν'_0 .

Soient $n_{1,2}^0$, et $n_{2,1}^0$, les populations respectives, à l'équilibre thermodynamique, des niveaux 1' et 2' connectés par la transition de fréquence ν'_0 , $n_{1,2}$ et $n_{2,1}$ désignent les valeurs moyennes de ces populations en présence d'irradiation.

Si ν' est voisine de ν'_0 , on peut se placer dans le cadre de l'approximation résonnante. Il est alors légitime d'admettre que seuls les niveaux 1' et 2' sont modifiés par ce pompage et que l'on a :

$$n_{1,2} + n_{2,1} = n_{1,2}^0 + n_{2,1}^0 \quad (I,1)$$

On montre alors que {3} :

$$n_{1,2} - n_{2,1} = (n_{1,2}^0 - n_{2,1}^0) \frac{1 + (\omega' - \omega'_0)^2 \tau^2}{1 + (\omega' - \omega'_0)^2 \tau^2 + 4x'^2 \tau^2} \quad (I,2)$$

Dans cette relation

$$\omega'_0 = 2\pi \nu'_0$$

$$\omega' = 2\pi \nu'$$

τ est le temps de relaxation

x' le paramètre caractérisant l'efficacité de l'irradiation à la fréquence ν'

$$x' = \left| \frac{\mu' E'}{2K} \right|$$

où μ' est l'élément de matrice de la composante du moment dipolaire selon le champ électrique, entre les deux niveaux connectés par la transition ν'_0 .

E' est l'amplitude du champ électrique de pompe.

On peut introduire ξ' rendement du pompage, égal à l'unité quand la saturation est totale, et nul en l'absence de pompage :

$$\xi' = \frac{4 |x'|^2 \tau^2}{1 + (\omega' - \omega'_0)^2 \tau^2 + 4 |x'|^2 \tau^2} \quad (\text{I, 3})$$

Quand $x'^2 \tau^2 \gg 1$ $\xi' \approx 1$ $n_{1'} \approx n_{2'}$. Les populations des niveaux 1' et 2' sont égales, la transition est totalement saturée.

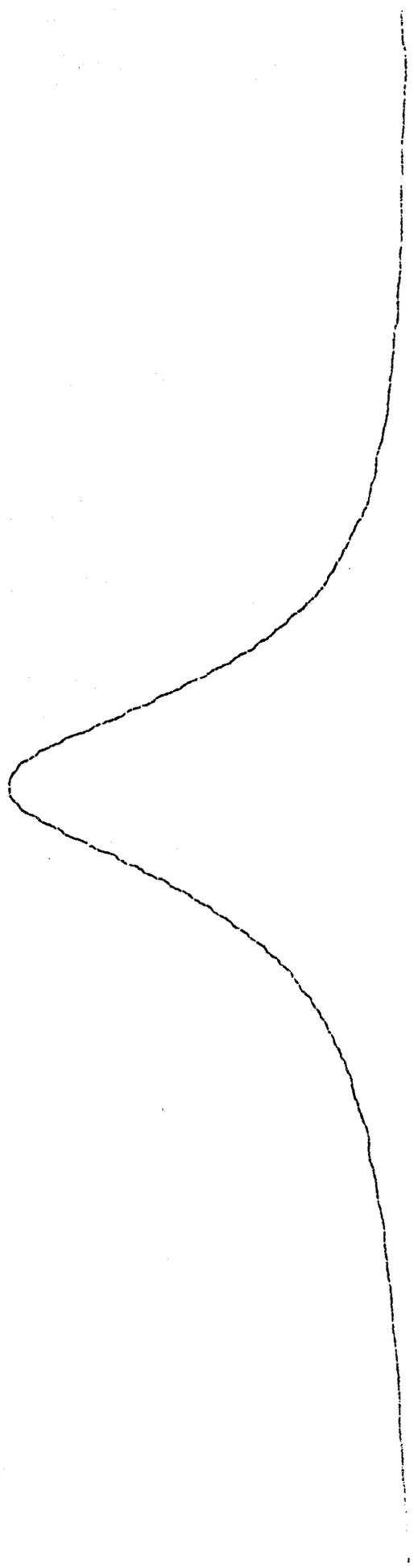
Dans les expériences de double résonance sur des transitions ayant un niveau commun, on observe une transition dont un des niveaux est concerné par l'irradiation à la fréquence ν' . On conçoit fort bien que celle-ci entraîne une modification de l'intensité de la transition observée puisque l'intensité d'une transition est proportionnelle à la différence de population des niveaux qu'elle connecte {13}.

On observe maintenant une transition sans niveau commun avec la transition pompée; si on admet l'hypothèse des collisions fortes, on ne devrait noter aucune modification de l'intensité de la raie observée. En effet, selon cette théorie, la molécule ne garde aucun souvenir de son état avant le choc: si elle était dans un état $|i(t_0)\rangle$ à l'instant t_0 précédant la collision, la probabilité de la trouver dans un état $|n(t_0)\rangle$ après le choc est fournie par l'opérateur densité $\{\rho\}$:

$$\rho(t_0) = \frac{\exp(-H(t_0)/kT)}{\text{Tr}(\exp(-H(t_0)/kT))} \quad \begin{array}{l} H(t_0) \text{ hamiltonien à} \\ \text{l'instant } t_0 \end{array} \quad (\text{I.4})$$

Quand la fréquence ν' est voisine de ν'_0 , les niveaux de la transition observée ne sont donc à aucun moment concernés par le pompage, ni entre les chocs, (approximation résonnante), ni au cours de ceux-ci (collisions fortes).

On observe pourtant une modification d'absorption liée au pompage, effet que nous avons mis en évidence dans les conditions suivantes: la fréquence de pompe ν' est égale à celle de la transition de rotation de SO_2 $22_{4,18} \rightarrow 23_{3,21}$ ($\nu' = \nu'_0 = 66\,724,86$ MHz). La fréquence d'observation ν est balayée sur un intervalle de 1,1 MHz autour de la fréquence ν_0 de la transition $23_{5,19} \rightarrow 24_{4,20}$ ($\nu_0 = 22.482,56$ MHz). Les transitions sont repérées dans la notation de Mulliken. La puissance de pompe envoyée dans la cellule est de l'ordre de 100mW. L'expérience a été effectuée à une pression de 25 millitorrs.



POMPE Transition $22_{4,18} \rightarrow 23_{3,21}$
Puissance 200 mw

$\nu' = \nu'_0 = 66724,86$ MHz

SONDE Transition $23_{5,19} \rightarrow 24_{4,20}$

ν balayée sur 1,1 MHz
autour de $\nu_0 = 22\ 482,56$ MHz



Figure 2: Etude de double résonance sur des transitions sans niveau commun de SO_2

La figure 2 reproduit l'enregistrement obtenu dans ces conditions à l'aide de notre spectromètre à modulation d'absorption. Celui-ci fournit un signal proportionnel à la différence des absorptions à la fréquence ν en présence et en absence de pompage {5}. La courbe enregistrée a une forme de raie lorentzienne. L'existence même de cet effet est en contradiction avec le résultat prévu dans le cadre du traitement habituel: approximation résonnante et collisions fortes. Selon celui-ci, il n'existe en effet aucune modification d'absorption due au pompage.

Après avoir limité le domaine de notre étude, nous rechercherons les dispositions expérimentales permettant d'observer des effets de double résonance sur des transitions sans niveau commun. La confrontation des résultats obtenus permettra d'en proposer une première interprétation que nous soumettrons à un examen critique basé sur l'étude de l'évolution du phénomène observé en fonction des paramètres expérimentaux.

I - 2 RECHERCHE DES EFFETS DE DOUBLE RESONANCE SUR DEUX TRANSITIONS SANS NIVEAU COMMUN

I - 2 - 1 DOMAINE EXPERIMENTAL

Cette recherche a été entreprise à l'aide d'un spectromètre à modulation d'absorption décrit en détail par ailleurs {6}. Son principe de base est le suivant: on module par tout ou rien la puissance de pompe et, en protégeant le détecteur de bout de cellule de l'action directe du signal de pompe, on détecte un signal synchrone proportionnel à la différence des absorptions de sonde en absence et en présence de pompage. Ce signal est traité par une technique de démodulation synchrone au moyen du détecteur PAR 121. Compte tenu des stabilités requises, il est nécessaire d'asservir en phase les deux sources hyperfréquences {14}. Dans ces conditions, on balaie la fréquence des oscillateurs asservis en agissant directement sur la fréquence des étalons utilisés {15}. La sensibilité du spectromètre utilisé est telle que l'on peut mettre en évidence des variations d'absorption de 10^{-8} cm^{-1} .

Nous limiterons notre étude à la molécule d'anhydride sulfureux. C'est une toupie asymétrique dont le moment dipolaire est dirigé suivant l'axe intermédiaire d'inertie noté traditionnellement B en spectroscopie hertzienne.

Chacun de ses niveaux est repéré dans la notation de Mulliken par l'ensemble des trois nombres J, K_{-1}, K_1 . Etant donnée l'orientation du moment dipolaire, les règles de sélection sont les suivantes {13}

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$(K_{-1} \text{ pair}, K_1 \text{ pair}) \rightarrow (K_{-1} \text{ impair}, K_1 \text{ impair})$$

Les transitions les plus intenses sont celles qui satisfont aux règles :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta K_{-1} = \pm 1 \\ \Delta K_1 = \pm 1 \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta K_{-1} = \pm 1 \\ \Delta K_1 = \pm 3 \end{array} \right.$$

Les transitions suivantes sont permises, mais leur intensité est très faible :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta K_{-1} = \pm 3 \\ \Delta K_1 = \pm 3 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta K_{-1} = \pm 3 \\ \Delta K_1 = \pm 5 \end{array} \right.$$

Nous sommes d'autre part limités par la gamme de fréquence de nos oscillateurs. L'oscillateur de pompe étant un carciotron CSF COE 40B, la fréquence de pompe est comprise entre 66GHz et 71 GHz. La fréquence d'observation doit être dans la gamme des klystrons EMI R 9645 et R 9602: 21 GHz à 26 GHz. Nous aurons donc à choisir des couples de transition dont l'une est comprise entre 21GHz et 26 GHz et l'autre entre 66 GHz et 71 GHz. Il faut de plus que les transitions d'observation aient une intensité suffisante pour pouvoir être observées facilement; nous n'observons donc que les variations d'intensité des raies

$$23_{5,19} \rightarrow 24_{4,20} \quad 39_{8,32} \rightarrow 40_{7,33} \quad 6_{15} \rightarrow 5_{24} \quad 22_{4,18} \rightarrow 21_{5,17} \quad 9_{19} \rightarrow 8_{26} \quad 43_{8,36} \rightarrow 42_{9,33}$$

$$9_{1,9} \rightarrow 8_{2,6} \quad 7_{2,6} \rightarrow 8_{1,7}$$

De même, nous nous limiterons aux transitions de pompe les plus intenses

$$22_{4,18} \rightarrow 23_{3,21} \quad 6_{06} \rightarrow 6_{1,5} \quad 0_{00} \rightarrow 1_{1,1} \quad 4_{1,3} \rightarrow 3_{2,2} \quad 5_{1,5} \rightarrow 4_{2,2}$$

Compte tenu du principe de notre spectromètre {6}, nous observons directement les modifications de l'absorption de la transition observée dues au pompage.

I -2 -2 RESULTATS OBTENUS

Nous avons pu relever un effet analogue à celui de la figure 2 sur les couples de transitions suivants. La transition sur laquelle se fait l'observation est appelée transition de sonde

Transitions de pompe

Transitions de sonde

a	$4_{1,3} \rightarrow 3_{2,2}$	$6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$
b	$5_{1,5} \rightarrow 4_{2,2}$	$6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$
c	$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	$7_{2,6} \rightarrow 8_{1,7}$
d	$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	$9_{1,9} \rightarrow 8_{2,6}$
e	$22_{4,18} \rightarrow 23_{3,21}$	$23_{5,19} \rightarrow 24_{4,20}$

Sur les couples de transitions différents, on n'observe aucun effet du type étudié (fig.2). Toutefois, en augmentant la puissance de pompe de façon importante, on peut, dans certaines conditions, mettre en évidence un effet différent; celui-ci sera étudié dans un chapitre suivant (II).

Dans le tableau I, sont repérées de gauche à droite les transitions de pompe et de sonde sélectionnées, une grandeur proportionnelle à l'intensité des transitions de sonde, l'intensité du phénomène observé et le rapport de l'intensité de l'effet observé à l'intensité théorique de la transition de sonde (Ces deux dernières quantités étant exprimées en unités arbitraires). L'intensité de la transition de sonde est proportionnelle au coefficient d'absorption maximum $\gamma_{\max} \ll 1$ dans le cas des raies de SO_2 . Celui-ci est égal à une constante près, qui dépend de la nature du gaz, à

$$\frac{e^{-W_{J_{K-1}K_1}}}{kT} (2J+1) (\mu_{ij})^2 \frac{\nu^2}{\Delta\nu}$$

où $W_{J_{K-1}K_1}$ désigne l'énergie d'un des niveaux connectés par la transition

μ_{ij} l'élément de matrice du moment dipolaire entre les deux états concernés par la transition
 ν la fréquence de la transition
 $\Delta\nu$ la largeur de la raie

Nous avons indiqué dans le tableau le coefficient α
 $\alpha = \exp(-W_{J_{K_1}K_1}/kT) (2J+1) (\mu_{ij})^2$
 Toutes les raies observées sont dans le même domaine de fréquence donc
 $\frac{\nu^2}{\Delta\nu} = c^{te}$ l'intensité des transitions observées est donc proportionnelle à α . L'intensité du phénomène physique est observé dans des conditions types, facilement reproductibles: la pression est de 5 millitorrs, la puissance de pompe est suffisante pour saturer l'amplitude du phénomène étudié (I.4.3). On observe donc, dans ces conditions, des effets du même ordre de grandeur dans les cas (a), (b) et (c), un effet un peu plus important dans le cas (e), l'effet est par contre plus faible dans la disposition (d).

cas n°	transition de pompe	transition de sonde	Intensité de la transition de sonde $\alpha \cdot 10^{-3}$	I Intensité du phénomène physique	Rapport
					$\frac{I}{10^{-3}\alpha}$
a)	$4_{13} \rightarrow 3_{22}$	$6_{15} \rightarrow 5_{24}$	8,700	17	1,95
b)	$5_{15} \rightarrow 4_{22}$	$6_{15} \rightarrow 5_{24}$	8,700	16	1,8
c)	$6_{06} \rightarrow 6_{15}$	$7_{26} \rightarrow 8_{17}$	15,000	15	1
d)	$6_{06} \rightarrow 6_{15}$	$9_{19} \rightarrow 8_{16}$	8,000	0,8	0,1
e)	$22_{4,18} \rightarrow 23_{321}$	$23_{519} \rightarrow 24_{420}$	16,000	130	8,15

TABLEAU N° 1

Ces résultats nous permettent de proposer une première interprétation de l'effet observé.

I - 3 - PREMIERE INTERPRETATION

I - 3 - 1° INTERPRETATION GENERALE

Le formalisme décrit précédemment (I.1) repose sur deux approximations: l'approximation résonnante et celle des collisions fortes. Il ne prévoit aucune modification de l'absorption de sonde due au pompage. Celle-ci ayant été observée expérimentalement, l'une des deux approximations au moins est en défaut.

Montrons d'abord que le phénomène observé ne peut être lié à un terme négligé par l'approximation résonnante. Celui-ci en effet serait non résonnant par rapport à la fréquence de pompe; l'effet observé est, par contre, résonnant par rapport à celle-ci (I-4-4). On ne peut donc pas expliquer cet effet par l'introduction de phénomènes liés à des termes négligés dans l'approximation résonnante.

Il faut donc critiquer l'approximation des collisions fortes. Celle-ci admet que la distribution des populations après le choc suit la statistique de Maxwell - Boltzmann. Si on rejette cette approximation, on peut supposer que les modifications de l'absorption de sonde sont provoquées par des modifications des populations des niveaux moléculaires par rapport à la distribution standard de Maxwell-Boltzmann, ces modifications intervenant au cours des chocs. Seules peuvent être mises en évidence, les modifications que nous contrôlons c'est-à-dire celles qui sont liées au pompage. Rappelons que, en dehors des chocs, seules les populations des niveaux connectés par la transition de pompe sont modifiées. Ces modifications se transmettraient donc à certains niveaux au cours des chocs. Pour que ceci explique une modification de l'absorption de sonde, il faut que cette transmission n'affecte pas de la même façon tous les niveaux. Il faut donc supposer qu'au cours des collisions il y a des transitions privilégiées, ces transitions impliquant évidemment des modifications de population des niveaux connectés par elles. On peut essayer de préciser quelles seraient les transitions privilégiées, à l'aide d'un argument basé sur la nature des forces intermoléculaires puisque ce sont elles qui régissent les transferts d'énergie au cours des chocs entre molécules.

A longue distance, le terme prépondérant de ces forces est le terme lié à l'interaction dipole-dipole. On suppose de plus que l'effet principal est celui lié à la transition directe entre les niveaux connectés par les champs de pompe et de sonde, cet effet peut être traité à l'aide d'une théorie de perturbation dépendant du temps, limitée au premier ordre {11}. Dans ces conditions, Ronn a démontré {22} que les transitions induites par collisions respectent les règles de sélection de type dipolaire électrique. Les populations des niveaux de sonde sont donc modifiées, il en résulte, en général, des modifications de l'absorption de sonde.

Résumons l'interprétation proposée: le pompage modifie les populations des niveaux d'énergie connectés par la transition de pompe. Au cours des chocs intermoléculaires, les transitions de type dipolaire électrique sont favorisées. Cette modification de population est donc transmise au cours des chocs aux niveaux d'énergie connectés aux niveaux de pompe par une transition dipolaire électrique, ce qui provoque une modification de l'absorption de sonde. Les figures 3,4 et 5 reproduisent les différentes dispositions sur lesquelles nous avons observé des effets du type étudié. La double flèche indique la transition pompée. La flèche simple indique la transition observée, les pointillés symbolisent les transitions satisfaisant aux règles de sélection de type dipolaire électrique et qui connectent les niveaux considérés.

I- 3- 2 APPLICATION AUX CAS PARTICULIERS

L'interprétation proposée permet d'obtenir des informations sur le sens et l'intensité relative des variations d'absorption observées. Pour interpréter les effets observés nous allons:

- 1°) Déterminer le sens de variation des populations des niveaux de pompe 1' et 2'.
- 2°) Inventorier les transitions dipolaires électriques connectant 1' et 2' aux niveaux de sonde 1 et 2.
- 3°) En déduire les modifications des populations de ces niveaux 1 et 2.
- 4°) Nous pourrions établir le sens de variation de l'intensité de la transition de sonde.

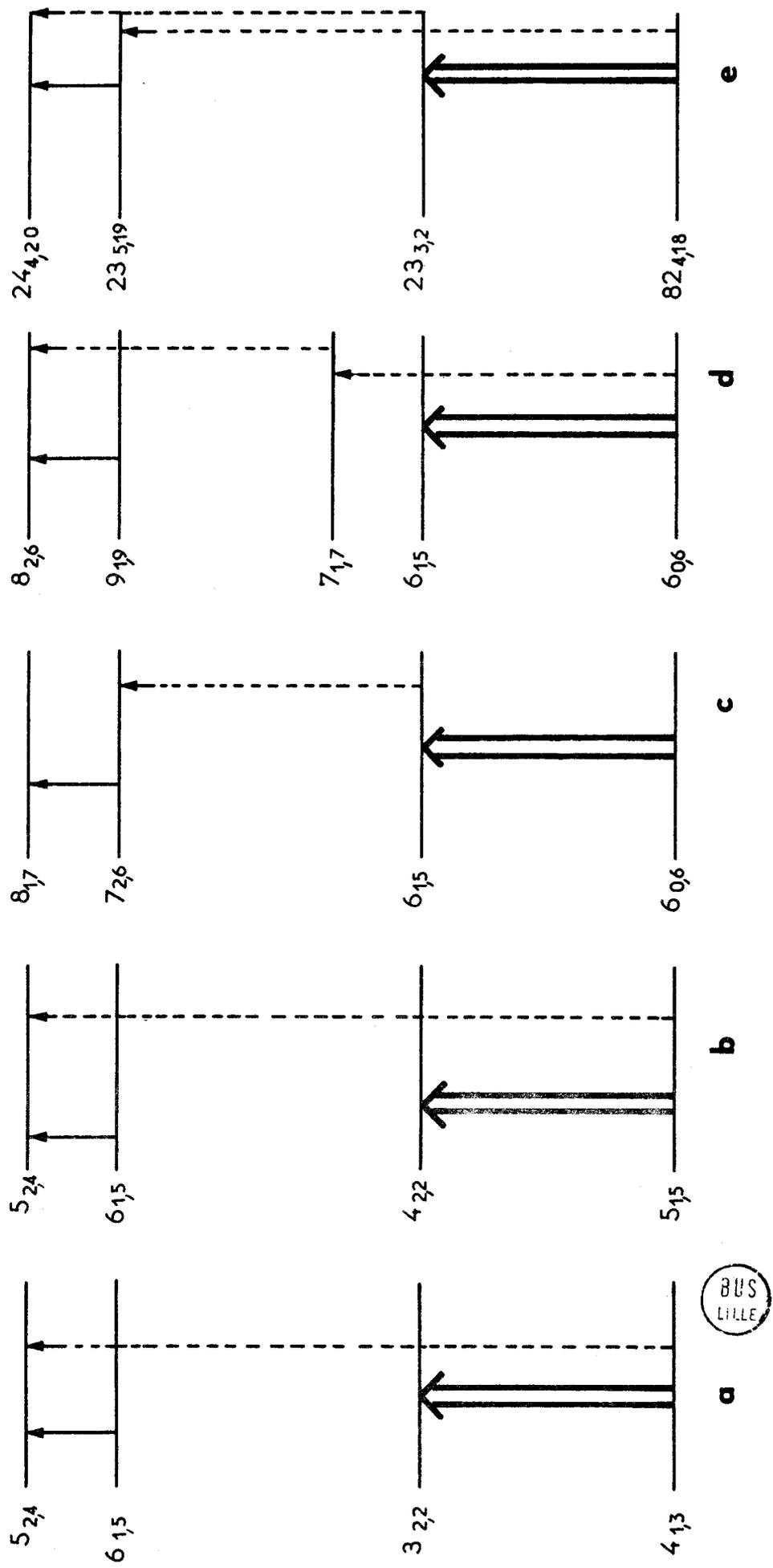
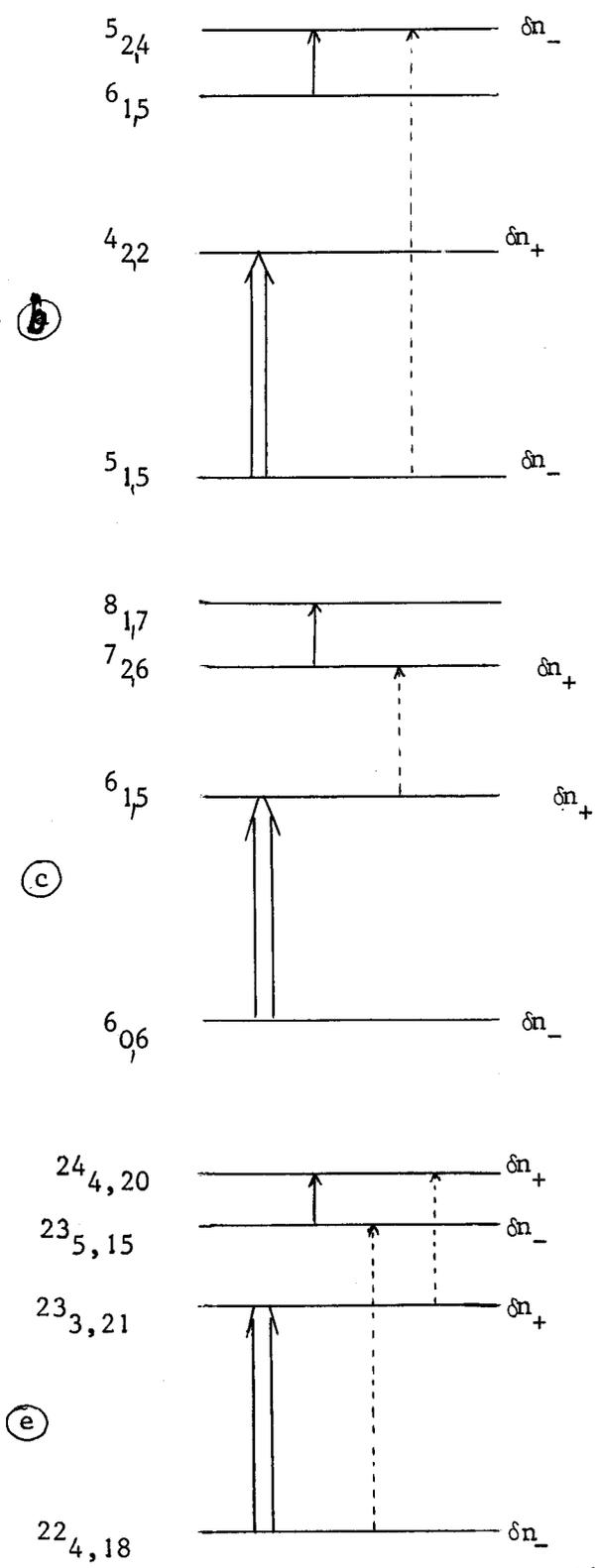


Figure 3: Dispositions étudiées.



La population du niveau supérieur de la transition de sonde diminue
 La différence de population entre les niveaux de sonde augmente.
 L'intensité de la transition augmente.

La population du niveau inférieur de la transition de sonde augmente.
 La différence de population entre les niveaux de sonde augmente
 L'intensité de la transition augmente.

Niveau de sonde { La population du niveau inférieur diminue
 La population du niveau supérieur augmente

L'intensité de la transition diminue.

figure 4

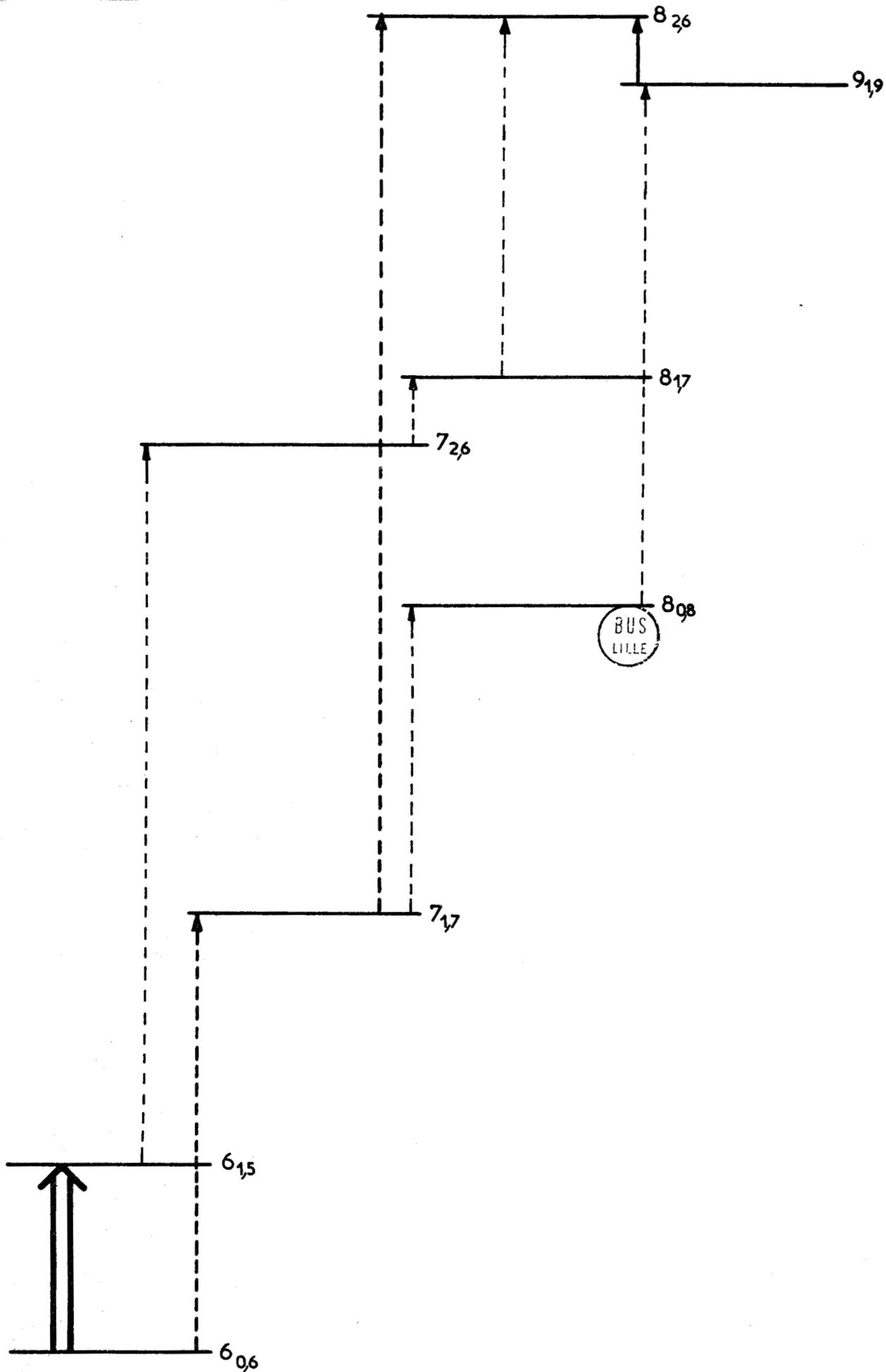


Figure 5:

Analyse du sens des variations de population dans le cas d.

Examinons d'abord le problème du sens des effets observés. Nous nous limiterons aux cas (a), (b) et (c) (figure 4)

Dans le cas (b), la population du niveau inférieur de la transition de pompe diminue (cf. I.1); d'après notre interprétation, ceci entraîne une diminution du nombre des transitions $5_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$ donc une diminution de la population du niveau $5_{2,4}$. La différence de population entre les deux niveaux de sonde $n_{6,15} - n_{5,24}$ augmente, donc l'intensité de la transition de sonde augmente. C'est ce que l'on observe expérimentalement.

Dans le cas (a), la disposition des niveaux de pompe et de sonde est identique à celle du cas (b) l'intensité de la transition de sonde augmente donc, ce qui est confirmé par l'observation expérimentale.

Dans le cas (c), la population du niveau $23_{5,19}$ connecté au niveau inférieur de pompe $22_{4,18}$ diminue, celle du niveau $24_{4,20}$ augmente car la transition $23_{3,21} \rightarrow 24_{4,20}$ est permise. L'intensité de la transition diminue donc, ce qui est en parfait accord avec l'expérience.

On peut aussi tirer de cette interprétation une indication sur les ordres de grandeur relatifs des effets observés: dans les cas (a), (c), (b), un des niveaux de sonde est directement connecté à un niveau de pompe par une transition dipolaire électrique. Les effets observés seront donc du même ordre de grandeur. Ils seront un peu plus importants dans le cas (c) où les deux niveaux de sonde sont connectés aux niveaux de pompe. L'interprétation est plus complexe dans le cas (d): la modification de population des niveaux de pompe ne se transmet pas directement à ceux de sonde. Dans notre interprétation, il faut plusieurs collisions successives pour que celle-ci soit transmise. Dès que l'on envisage les processus à deux ou plus de deux transitions induites par collision, l'interprétation devient plus compliquée: la figure 5 reporte les différentes possibilités de transfert des modifications de population: en traits forts figurent les transitions utilisées dans le processus à un état intermédiaire, ici l'état de rotation $7_{1,7}$ (deux transitions successivement induites par collisions); en pointillés légers les transitions utilisées dans le processus à deux états intermédiaires (trois transitions successivement induites par collision). On peut aussi supposer que cet effet est lié à l'existence de transitions de type quadripolaire électrique entre niveaux de pompe et de sonde. Ces transitions seraient privilégiées dans les chocs "durs" au cours desquels les distances intermoléculaires seraient telles que l'interaction quadripolaire ne soit plus négligeable. Les effets observés dans ces conditions sont beaucoup plus faibles que ceux observés dans le cas (a) (b) (c) et à fortiori (d)

en effet la probabilité de telles transitions est beaucoup plus faible que celle des transitions intervenant dans les cas (a), (b) et (c). L'ordre de grandeur relatif des résultats obtenus (Tableau I) de même que le sens des effets sont donc conformes aux prévisions déduites à l'interprétation proposée.

I- 4 - CARACTERISTIQUES DU PHENOMENE ETUDIE

Nous avons procédé à une étude de l'évolution de l'effet observé en fonction des conditions expérimentales de façon à en préciser les caractéristiques, ceci nous donne aussi un moyen de vérifier l'interprétation qui en a été proposée.

Nous étudierons d'abord l'influence de la pression, puis celle de la puissance et de la fréquence de pompe sur l'amplitude et la forme des effets obtenus.

Pour cela, nous avons sélectionné le couple de transitions $22_{4,18} \rightarrow 23_{3,21}$ $23_{5,19} \rightarrow 24_{4,20}$ c'est en effet celui qui nous avait donné les effets les plus importants.

I-4-1 INFLUENCE DE LA PRESSION

L'étude de l'amplitude du phénomène observé en fonction de la pression permet de déceler un optimum assez plat pour des pressions de l'ordre de 10 à 20 millitorrs. On peut donner assez facilement une interprétation qualitative de cet effet.

Considérons d'abord ce qui se passe à basse pression (inférieure à 5 millitorrs): le rendement ξ' du pompage tendant vers l'unité, la modification d'absorption est alors proportionnelle à l'intensité de la raie de sonde qui tend vers zéro avec la pression.

Considérons ensuite ce qui se passe, à haute pression (supérieure à 30 millitorrs), par cela examinons la formule I -2, l'efficacité du pompage est fixée par le paramètre de pompage $(x'\tau)^2$. Or le temps de relaxation τ diminue quand la pression p augmente, la loi de variation de τ en fonction de la pression est approximativement la suivante {6}

$$\tau = \frac{C}{p+p_0} \quad (I,5) \quad p_0 \text{ est un paramètre traduisant l'influence des chocs molécule-paroi.}$$

A forte pression l'efficacité du pompage tend vers zéro. Dans ces conditions on n'observe évidemment aucune modification d'absorption due au pompage. L'interprétation quantitative de l'influence de la pression est beaucoup plus complexe: la pression modifiant simultanément l'amplitude de la raie, sa largeur et l'efficacité au pompage.

I - 4 -2 INFLUENCE DE LA PUISSANCE DE POMPE

Nous étudierons simultanément l'influence de la puissance de pompe sur la largeur et sur l'amplitude du phénomène observé. Nous appelons largeur l'intervalle de fréquence des sonde sur lequel on peut observer l'effet étudié. Dans ce but, on travaille à fréquence de pompe fixe et on balaie la fréquence de sonde autour de la fréquence ν_0 de la raie observée.

La figure 6 reproduit l'enregistrement des phénomènes obtenus à une pression de 2 millitorrs, quand la fréquence de pompe est celle de la transition $22_{4,18} \rightarrow 23_{3,21}$ soit:

$$\nu' = \nu'_0 = 66\,724.86 \text{ MHz}$$

la fréquence de sonde est balayée sur un intervalle de 1,6 MHz autour de la fréquence ν_0 de la transition $23_{5,19} \rightarrow 24_{4,20}$. Chaque courbe du réseau de la figure 6 est affectée d'un repère mentionnant l'intensité relative du pompage. Le marquage en fréquence $\{16\}$ (levées de plume) permet d'obtenir la mesure de la largeur à mi-hauteur du phénomène obtenu. La forme des effets ne dépend pas de la puissance de pompe envoyée dans la cellule à puissance de sonde et pression fixées.

La puissance de pompe n'agit donc que sur l'amplitude des effets observés en sonde balayée. La courbe 7 représentant l'amplitude maximum du signal en fonction de la puissance de pompe, montre une "saturation" du phénomène à forte puissance.

Ces deux résultats sont tout à fait conformes à ceux que l'on peut déduire de l'interprétation proposée. Selon celle-ci, le pompage affecte seulement les populations des niveaux de sonde, il a donc pour seul effet de modifier l'intensité de la raie de sonde mais ni sa forme, ni sa largeur.

Puissance de Pompe

1

4

10

40

200

400



Figure 6; Etude de l'amplitude des effets de double résonance sans niveau commun en fonction de la puissance de pompe. Sonde balayée.

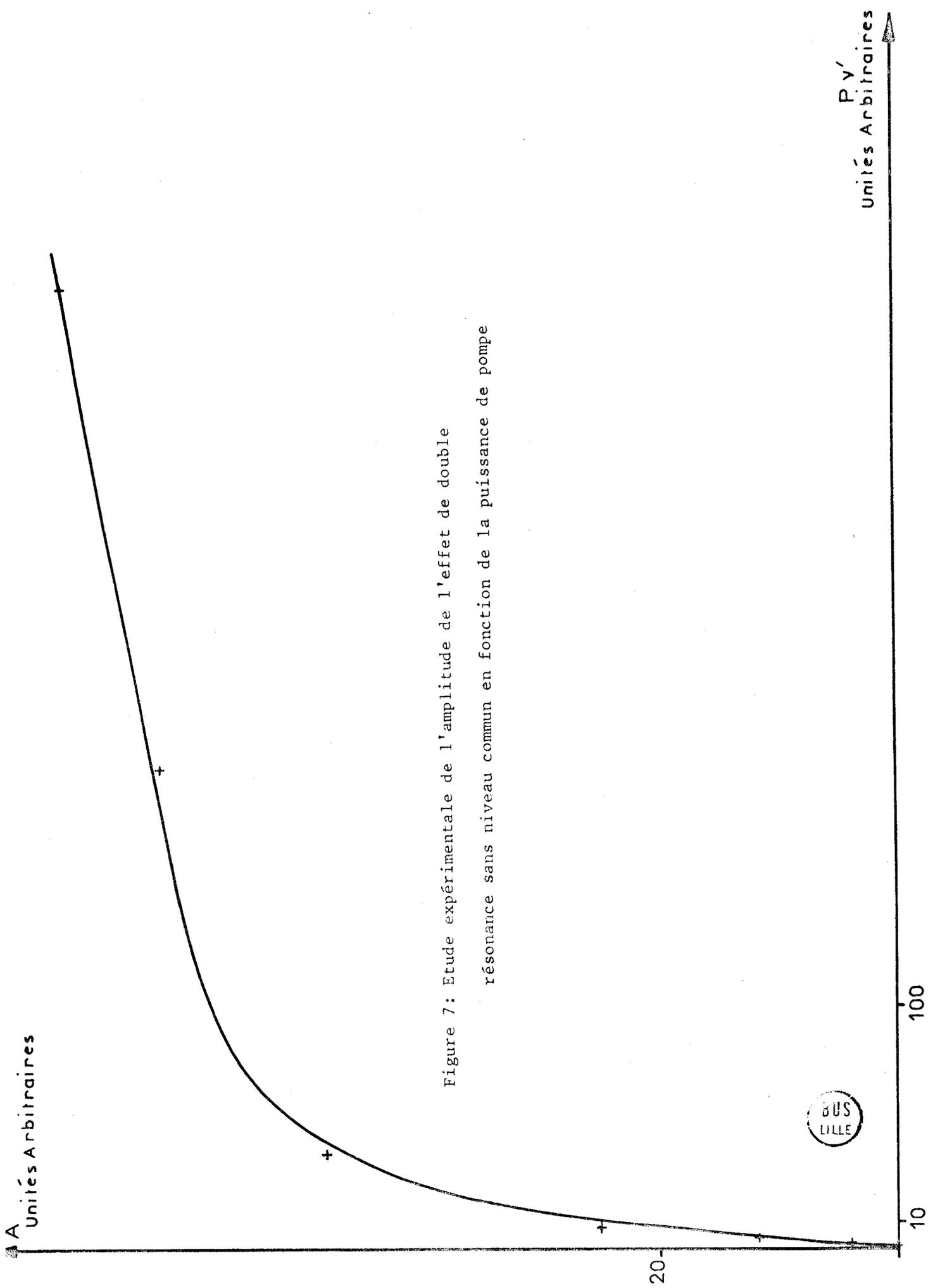


Figure 7: Etude expérimentale de l'amplitude de l'effet de double résonance sans niveau commun en fonction de la puissance de pompe

La modification des populations des niveaux de sonde est provoquée par celle des niveaux de pompe, celle-ci est régie par la loi (I.2). En effet, on peut négliger les phénomènes d'absorption pendant la durée de la collision celle-ci étant très faible par rapport à l'intervalle de temps séparant deux chocs successifs.

Quand la puissance de pompe augmente, la différence des populations des niveaux de pompe tend vers zéro, la modification de l'intensité de la transition de sonde doit donc tendre vers une valeur limite: celle qui correspond au phénomène qui serait observé quand les populations du niveau de pompe sont égales.

I - 4 - 3 ETUDE EN FONCTION DE LA FREQUENCE DE POMPE

Après avoir précisé l'influence de la fréquence de pompe ν' sur la largeur du phénomène, nous décrirons la dépendance de l'amplitude de celui-ci par rapport à cette même fréquence ν' .

Pour étudier la largeur en fonction de la fréquence de pompe, la fréquence de sonde est balayée; on enregistre le réseau de courbes obtenues pour différentes valeurs de la fréquence de pompe. La figure 8 reproduit l'enregistrement obtenu à une pression de 6,5 millitorrs; la fréquence de sonde est balayée sur un intervalle de 700 kHz autour de ν_0 , la fréquence de pompe est successivement fixée aux valeurs:

$$\nu' = \nu'_0 ; \nu'_0 \pm 1\text{MHz} ; \nu'_0 - 2\text{MHz}$$

A puissance de pompe et pression fixées, la largeur du phénomène est indépendante de la fréquence de pompe, ce qui est conforme à l'interprétation proposée.

La forme du phénomène est indépendante de la fréquence et de la puissance de pompe. Il est donc intéressant, pour étudier l'influence de la fréquence de pompe sur l'amplitude du phénomène de travailler à fréquence de sonde fixe et à fréquence de pompe balayée. La fréquence de sonde est choisie de façon à avoir l'effet maximum : ($\nu = \nu_0$). On trace ensuite des réseaux de courbes pour différentes valeurs de la pression et de la puissance de pompe, les réseaux 9 et 10 représentent les enregistrements obtenus respectivement à 6,5 et à 2 millitorrs.

Figure 8 : Etude expérimentale de l'effet de double résonance sans niveau commun en fonction de la fréquence de pompe . Fréquence de sonde balayée sur un intervalle de 700 kHz. P= 6,5 millitorrs

- 1 $\nu' = \nu'_0$
- 2 $\nu' = \nu'_0 + 1 \text{ MHz}$
- 3 $\nu' = \nu'_0 - 1 \text{ MHz}$
- 4 $\nu' = \nu'_0 - 2 \text{ MHz}$

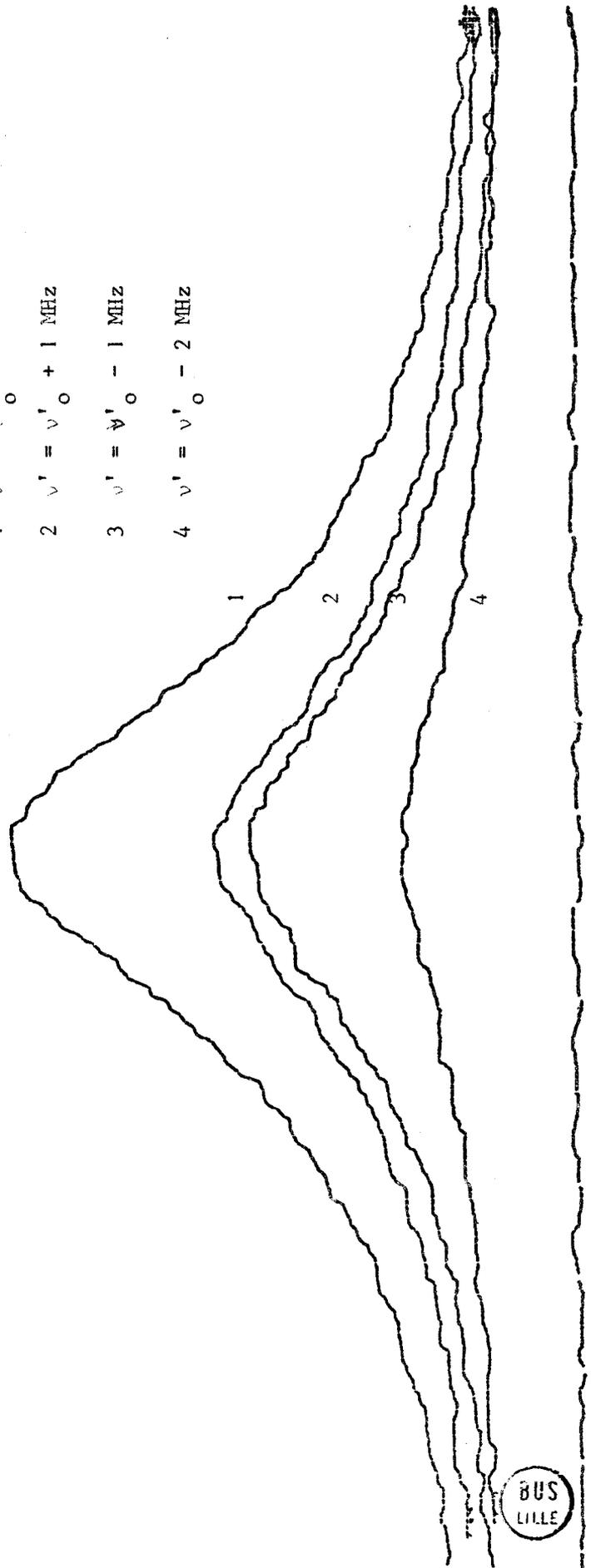
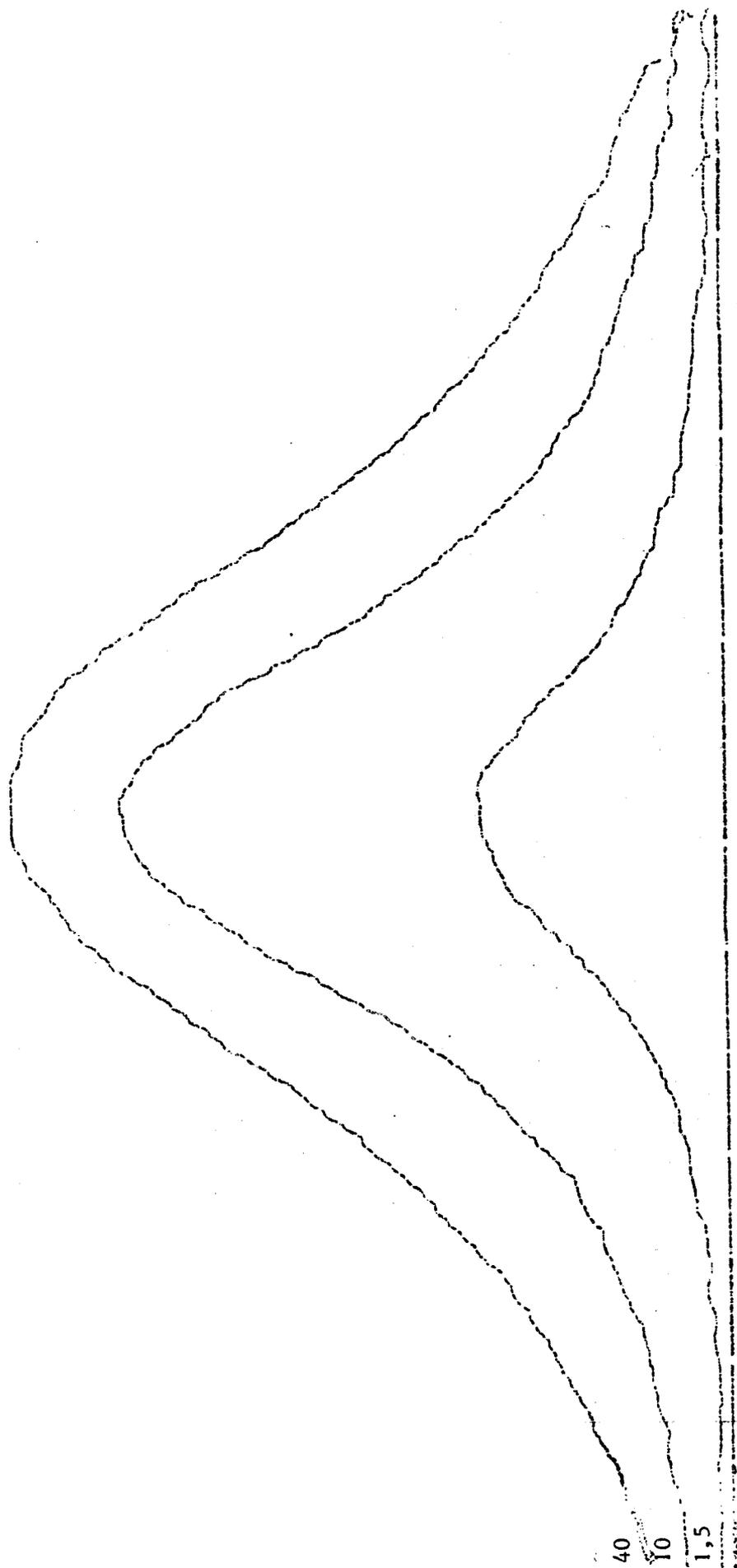
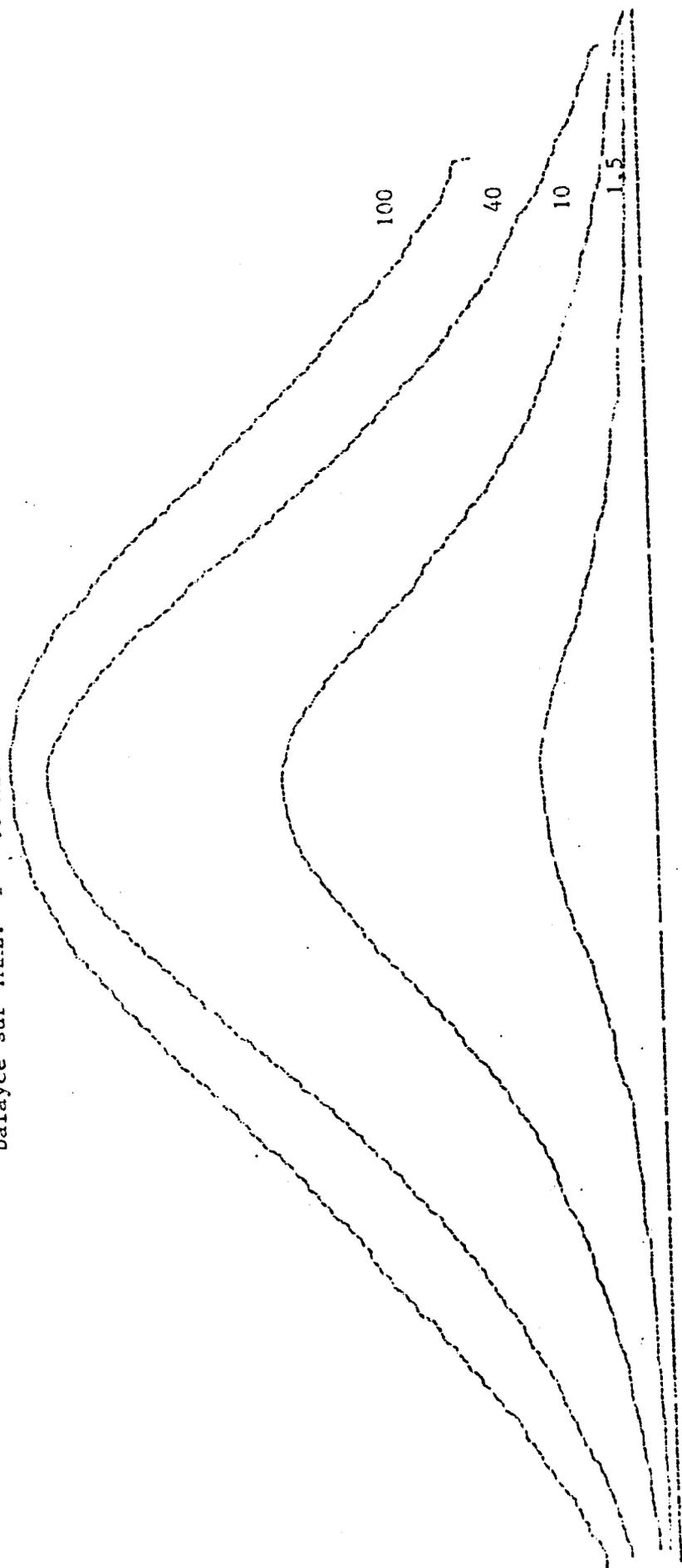


Figure 9: Etude expérimentale de l'amplitude de l'effet de double résonance sans niveau commun en fonction de la puissance de pompe. Fréquence de pompe balayée sur 1 MHz
P = 6,5 millitorrs.



BUS
LILLE

Figure 10 : Etude expérimentale de l'amplitude de l'effet de double résonance sans niveau commun en fonction de la puissance de pompe. Fréquence de pompe balayée sur 1MHz. P = 10 Millitorrs.



La fréquence de pompe est balayée sur 1 MHz autour de ν'_0 . Les repères 1,5, 10, 40 et 100 indiquent les puissances relatives de pompe.

Quand la puissance augmente, à pression constante, on observe une saturation de l'amplitude maximale du phénomène, ce qui est conforme aux résultats décrits au paragraphe précédent.

De plus, toujours à pression constante, la largeur à mi-hauteur de la courbe obtenue augmente avec cette puissance. Quand la pression augmente le temps de relaxation diminue mais il est difficile de préciser l'évolution de la largeur par rapport à ν' . On peut cependant penser que la largeur d'apparition du phénomène quand ν' varie est liée à la largeur de la raie de pompe. Pour cela, on reporte sur un graphique (fig.11) la largeur $\Delta\nu'$ du phénomène de double résonance sans niveau commun en fonction de la largeur théorique $\Delta\nu'_0$ correspondant à la transition de pompe. $\Delta\nu'_0$ est calculée selon la théorie classique en spectroscopie hertzienne {13} en faisant la somme quadratique des élargissements par effet Doppler, par chocs moléculaires et par saturation. La largeur en fréquence de pompe du phénomène observé est donc, à une bonne approximation, égale à la largeur de la transition de pompe. Ceci est tout à fait conforme à l'interprétation proposée: en effet quand on pompe à une fréquence $\nu' = \nu'_0 + \Delta\nu'_0$ telle que l'absorption y soit moitié de celle obtenue quand $\nu' = \nu'_0$, le nombre de molécules pompées est moitié du nombre de molécules pompées quand $\nu' = \nu'_0$, les effets de double résonance sans niveau commun sont alors deux fois plus faibles que ceux obtenus pour $\nu' = \nu'_0$.

CONCLUSION

La théorie des transitions induites par collision permet de rendre compte qualitativement des effets observés et de leur évolution en fonction des paramètres expérimentaux. Dans une étude récente sur les transferts par collision entre les sous niveaux Stark des doublets de l'ammoniac {17}. Redon et Fourier viennent aussi de vérifier que l'hypothèse selon laquelle les transitions induites par collisions moléculaires mettent en jeu des interactions de type dipolaire, est justifiée.

Toutefois, l'étude quantitative des phénomènes de transfert d'énergie rotationnelle au cours des chocs intermoléculaires semble se heurter à des difficultés théoriques importantes.

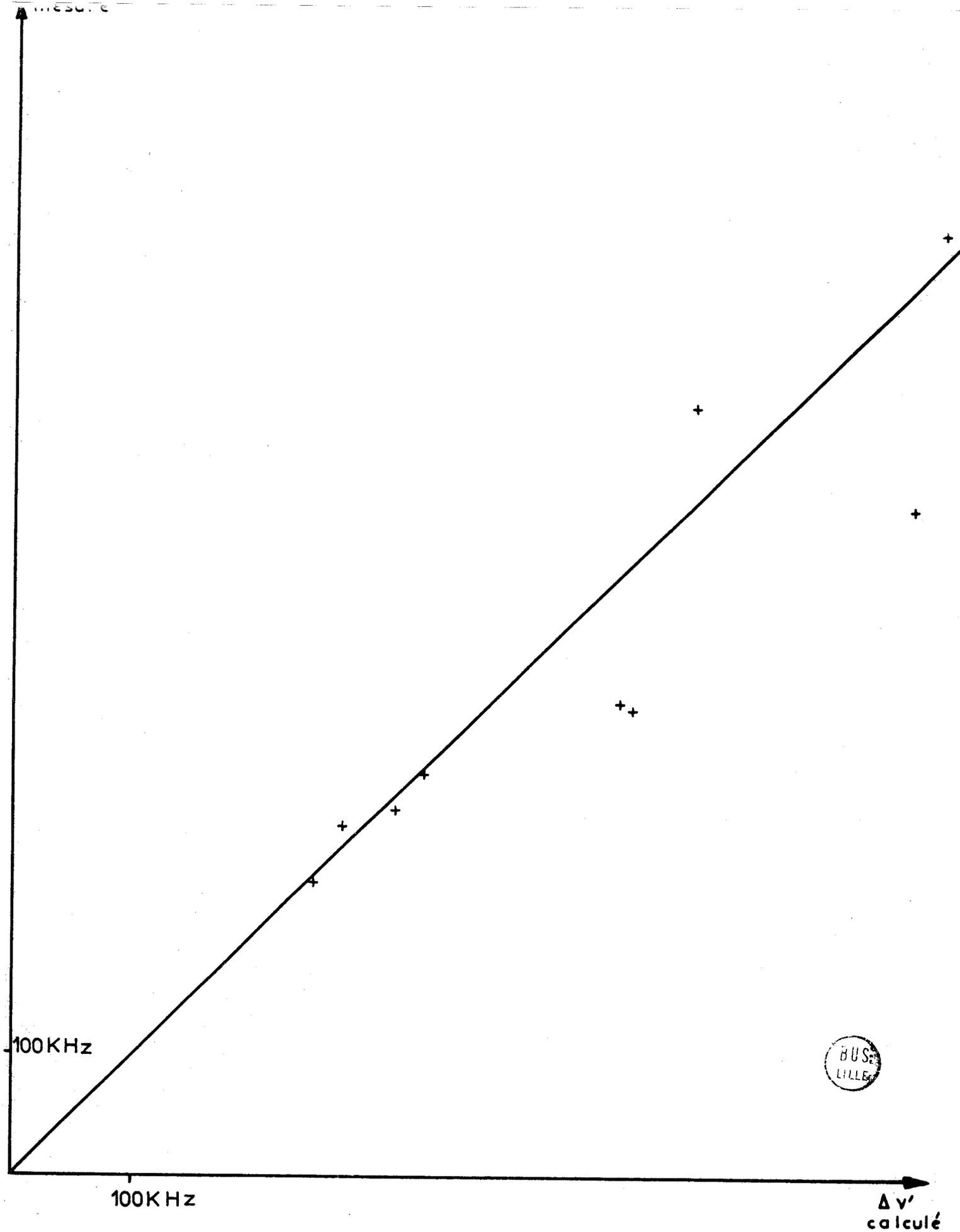


Figure 11 : Largeur de l'effet de double
 nance sans niveau commun $\Delta \nu'$ mesuré en fonction de la largeur de la transition de
 e $\Delta \nu'_0$

Un problème voisin vient d'être résolu théoriquement: celui des transitions de vibration induites par collision pour les molécules diatomiques homonucléaires {18}.

Comme nous l'avons signalé précédemment, à forte puissance de pompe, des phénomènes nouveaux apparaissent; ils ne peuvent être expliqués par les transitions induites par collision. Ils nécessitent une étude particulière qui fera l'objet du chapitre suivant.

II - DOUBLE IRRADIATION AVEC POMPAGE NON RESONNANT

II - 1 MISE EN EVIDENCE

II - 1 - 1 APPARITION D'UN EFFET EN COMPETITION AVEC L'EFFET PRECEDENT

La théorie des transitions induites par collision permet de rendre compte qualitativement des phénomènes observés. Elle explique leur forme et permet de justifier leurs amplitudes relatives. Toutefois, dans les cas de fort pompage, pour des puissances de pompe supérieures à 100mW, les figures d'absorption observées expérimentalement quand on balaie la fréquence de sonde se déforment (fig.12). C'est notamment le cas des expériences effectuées sur SO_2 lorsque l'on pompe sur la transition $4_{13} \rightarrow 3_{22}$ et que l'on observe la transition $6_{15} \rightarrow 5_{24}$. A une pression de 2,5 millitorrs, on enregistre la courbe reproduite figure 12, la fréquence de sonde est alors balayée sur un intervalle de 300 kHz. Chaque courbe est affectée d'un repère indiquant les puissances relatives de pompe. A faible puissance de pompe, on observe les figures classiques d'absorption. Quand cette puissance augmente, les courbes se déforment pour prendre à forte puissance (100) une allure de raie différenciée.

En décalant la fréquence de pompe par rapport à celle de la transition $4_{13} \rightarrow 3_{22}$ on s'aperçoit que les effets observés peuvent être interprétés comme provenant de la superposition de deux phénomènes: l'un, dépend fortement de la fréquence de pompe, c'est celui qui a fait l'objet du chapitre I,, l'autre ne dépend pas de façon critique de cette fréquence, c'est celui qui fera l'objet de ce chapitre.

En pompant à une fréquence ν' différente de plusieurs dizaines de mégahertz de celle de toute transition de rotation du gaz, on évite tout effet lié à l'excitation de transition ayant un niveau commun ou sans niveau commun avec la transition de sonde étudiée. La fréquence de l'oscillateur de sonde est toujours balayée autour de celle d'une transition de rotation de SO_2 . Dans ces conditions on observe avec notre spectromètre à modulation d'absorption une figure du type de celle reproduite figure 13 {44}.

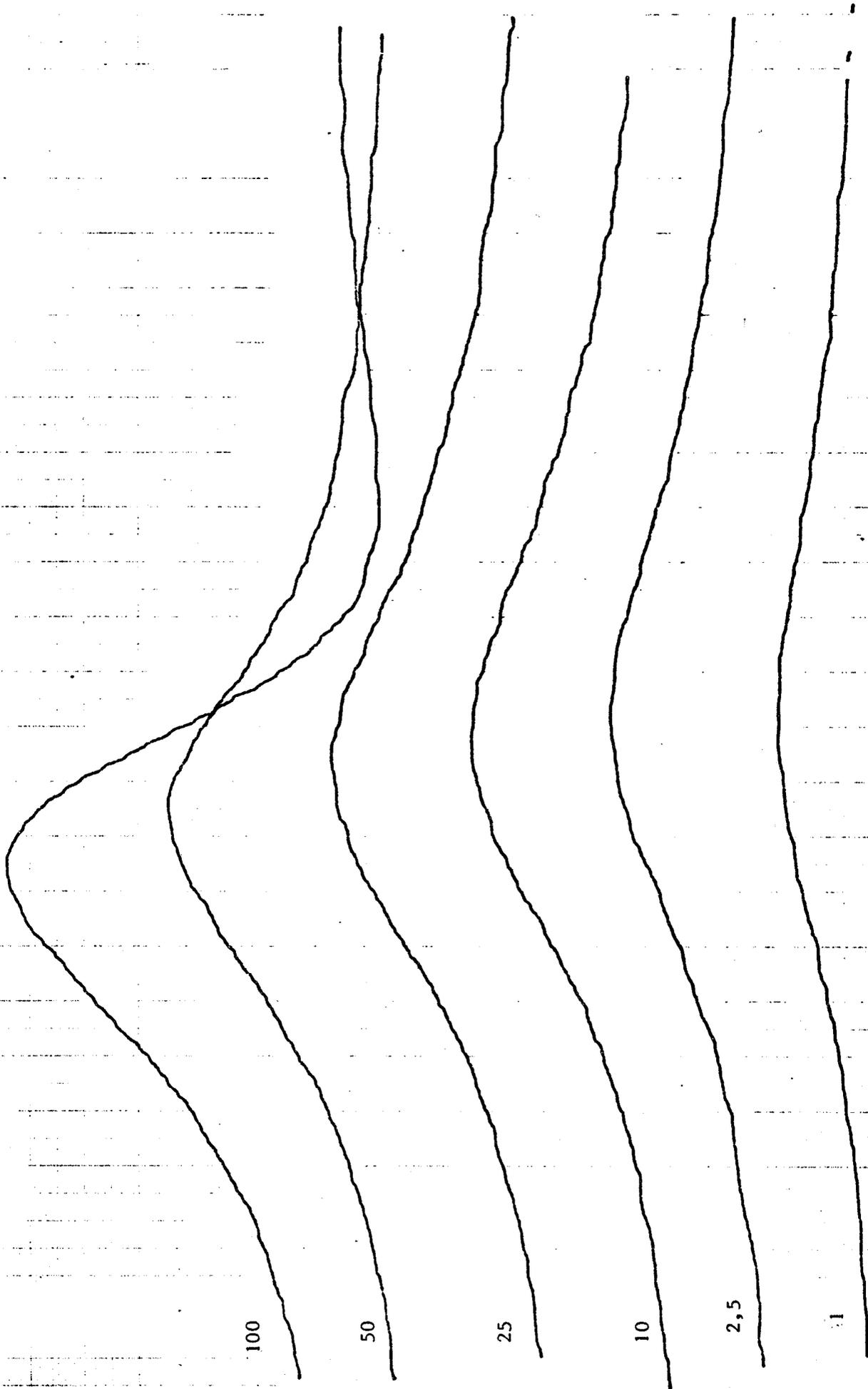


Figure 12: Mise en évidence de l'effet non résonnant



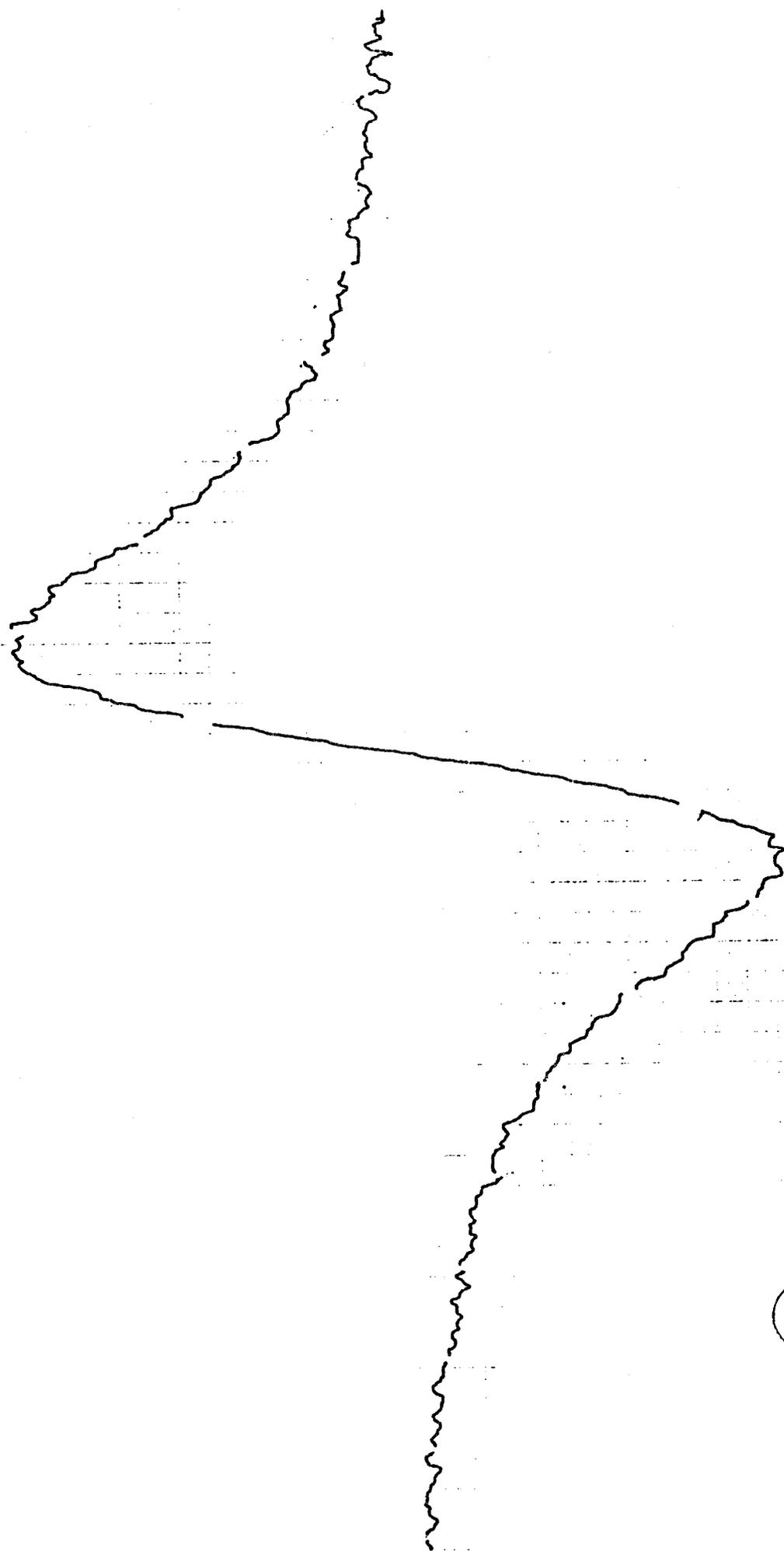


Figure 13: Mise en évidence de l'effet non résonnant

BUS
LILLE

Celle-ci représente l'enregistrement obtenu à une pression de 2,5 millitorrs, la sonde étant balayée sur un intervalle de 0,3 MHz de part et d'autre de la fréquence ν_0 de la transition $6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$ de SO_2 ($\nu_0 = 23,4$ GHz). Cet effet ne dépend pas de façon critique de la fréquence ν' quand celle-ci explore la gamme d'oscillation de carinotron de pompe (67 GHz à 71 GHz).

II - 1 - 2 CRITIQUES ET CONTREMANIPULATIONS

Compte tenu de la complexité de notre spectromètre, l'effet observé pourrait provenir d'anomalies de fonctionnement des appareillages électroniques et hyperfréquences. Nous avons procédé à une analyse critique des phénomènes à l'aide des contrexpériences suivantes. Nous avons vérifié que cet effet est lié à la présence du gaz; son amplitude qui évolue avec la pression, est maximale pour une pression d'environ 3 m Torr.

Ce phénomène n'apparaît que lorsque la fréquence de sonde est balayée autour d'une fréquence de transition de rotation du gaz, il est donc en liaison directe avec la présence de la raie d'absorption correspondante.

Compte tenu de l'allure générale de l'effet observé, on pourrait penser que ce dernier résulte d'une modulation parasite de la fréquence du klystron de sonde au rythme du découpage de la puissance de pompe. Il y aurait alors analogie complète avec un spectromètre hertzien à double modulation {21} dans lequel la raie d'absorption joue le rôle de discriminateur pour la modulation de fréquence de la source. L'expérience que nous avons réalisée pour critiquer cette interprétation prouve qu'il n'en est rien; en effet, si une telle modulation de fréquence existait:

- d'une part, les figures d'ondes stationnaires seraient modulées et apparaîtraient en superposition du phénomène, ce que nous n'avons pu mettre en évidence;
- d'autre part on pourrait la mettre en évidence en supprimant le gaz et en utilisant comme élément discriminateur la courbe de réponse d'un récepteur à bande étroite détectant le battement entre le signal de sonde et le signal fourni par un étalon de fréquence. Dans ce but, on utilise le dispositif expérimental décrit figure 14. Le klystron de sonde est stabilisé en phase. On balaie sa fréquence en modifiant la fréquence de référence fournie au dispositif de stabilisation de phase {15}.

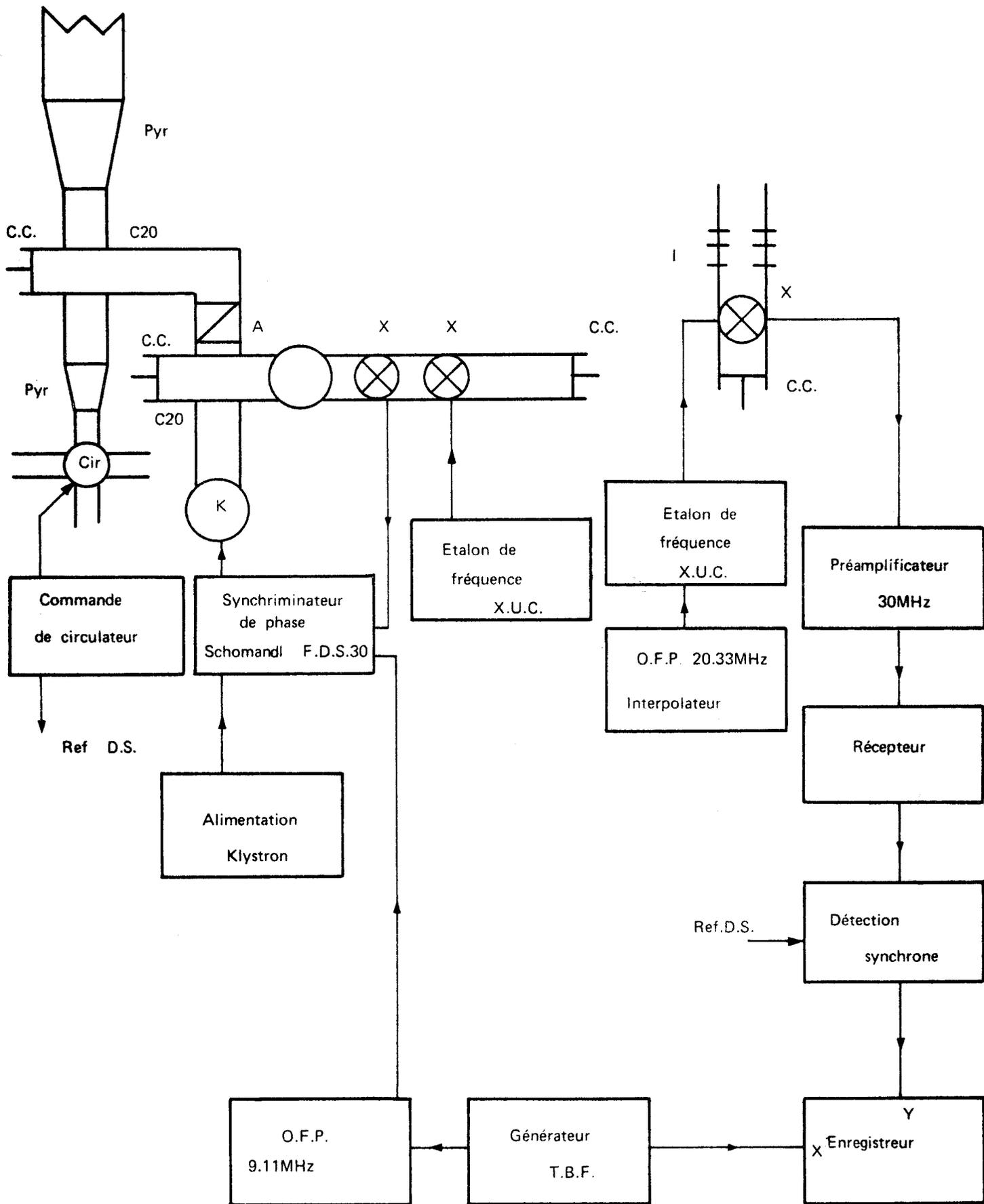


Figure 14: Essai de mise en évidence d'une modulation parasite de la fréquence de sonde.

LEGENDE DE LA FIGURE 14

A	Atténuateur
BF	Générateur Basse fréquence
C3	Coupleur directif 3dB.
C20	Coupleur directif
Cav	Cavité de filtrage
CA	Charge adaptée
CC	Piston de court circuit
Cir	Circulateur commutable
Ref. D.S.	Référence pour la détection synchrone
FDS.30	Synchrinateur de phase Schomandl FDS 30
I	Iris résonnant à la fréquence de sonde.
K	Klystron
O	Ondemètre
O F P	Oscillateur à fréquence programmable
Pyr	Transition pyramidale
TBF	Générateur très Basse Fréquence
X	Cristaux mélangeurs, détecteurs ou multiplicateurs
XUC	Synthétiseur de fréquence Rohde et Schwarz XUC 470-1000MHz.

Sur le cristal de bout de cellule, on effectue le battement entre le signal de sonde et un harmonique d'un signal étalon provenant d'un synthétiseur de fréquence XUC Rohde et Schwarz piloté par l'étalon 5 MHz du laboratoire. On détecte donc un signal de fréquence $(\nu \pm NF)$, où F désigne la fréquence du signal fourni par le X.U.C. . Ce signal est injecté dans un récepteur à bande étroite {16} accordé pour que la fréquence $(\nu_0 \pm NF)$ soit à mi-hauteur de la courbe de réponse du récepteur; c'est en effet dans ces conditions que la sensibilité à la modulation de fréquence de $(\nu \pm NF)$, donc de ν , est la meilleure. Le signal est ensuite traité par détection synchrone. Dans ces conditions aucun phénomène ne fut mis en évidence. En appliquant une légère modulation de fréquence au klystron de sonde, par modulation de la fréquence de l'étalon, on vérifie qu'on obtient bien la forme attendue, les figures d'ondes stationnaires apparaissent alors en superposition. Tout ceci infirme l'hypothèse d'une modulation parasite de fréquence.

Enfin, les filtres protégeant le détecteur de bout de cellule de l'hyperfréquence de pompe n'apportant que 60 dB de réjection {20}, on pourrait penser que notre chaîne de détection ultra sensible nous fournit un signal provenant d'un résidu d'hyperfréquence de pompe. Or, dans notre expérience, cette dernière est maintenue fixe et un tel effet ne se traduit que par un signal constant, indépendant de la fréquence de sonde seule balayée.

Une étude systématique des phénomènes obtenus montre que ceux-ci sont indépendants de la fréquence de la pompe: nous obtenons toujours le même type d'enregistrement pour des valeurs de ν' quelconques, différant notablement, rappelons-le, de toute fréquence de transition de rotation du gaz. En particulier si ν' est balayée, ν fixée à la valeur ν_0 , ce phénomène disparaît. Compte tenu du principe de notre spectromètre {6} nous pouvons affirmer qu'il s'agit d'un phénomène non résonnant par rapport à la fréquence de pompe.

II - 2 - ETUDES COMPLEMENTAIRES

Une étude de l'effet sur d'autres transitions de SO_2 permet de préciser les caractéristiques de celui-ci. Pour s'assurer de son caractère non résonnant par rapport à la fréquence de pompe ν' , il est fondamental de le mettre en évidence quand la fréquence de pompe est tout à fait différente des fréquences utilisées précédemment.

Une étude de l'influence des paramètres expérimentaux permettra d'approfondir notre connaissance de l'effet observé.

II - 2 - 1 MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET SUR D'AUTRES TRANSITIONS DE SONDE

En pompant à la fréquence $\nu'_0 = 70,35$ GHz, fréquence à laquelle la puissance émise par notre carcinotron est maximale, nous avons observé l'effet sur les transitions de sonde:

$6_{15} \rightarrow 5_{24}$	de fréquence	23414,23 MHz
$7_{26} \rightarrow 8_{17}$		25392,81 MHz
$22_{4,18} \rightarrow 21_{5,17}$		24039,59 MHz
$23_{5,19} \rightarrow 24_{4,20}$		22482,56 MHz

L'amplitude des effets observés est liée à l'intensité de la raie transition de sonde, les effets les plus importants étant évidemment observés sur les raies les plus intenses tandis que l'on ne remarque pas d'effet quand on sonde à une fréquence voisine de celle de transitions de faible intensité. Sur certaines transitions, le rapport signal /bruit est trop médiocre pour permettre d'étudier l'amplitude du phénomène non résonnant en fonction de l'intensité de la transition observée.

Nous avons cependant vérifié que l'effet n'existe pas pour la seule transition $6_{15} \rightarrow 5_{24}$ mais qu'il est aussi visible au voisinage de la fréquence de toute transition d'intensité suffisante.

II-2-2 POMPAGE DANS D'AUTRES GAMMES DE FREQUENCE

En changeant de gamme de fréquence de pompe, on s'assure du caractère non résonnant de l'effet étudié par rapport à la fréquence ν' de pompe

Pour cela, nous avons réalisé les expériences suivantes:

Fréquence de pompe ν'	Oscillateur utilisé	Puissance de pompe délivrée par l'oscillateur	Fréquence de sonde ν_0	Transition de sonde
24 GHz	Klystron EMI 9602	300 mW	68,9GHz	$6_{06} \rightarrow 6_{15}$ de SO_2
55 GHz	Klystron BTA 55	700 mW	68,9GHz	$6_{06} \rightarrow 6_{15}$ de SO_2
30000GHz	Laser	10 W	23,414GHz	$6_{15} \rightarrow 5_{24}$ de SO_2

Quand on change de gamme de fréquence de pompe et de sonde, les trois principaux problèmes à résoudre sont :

- l'injection simultanée de deux signaux de fréquences différentes dans la cellule
- la modulation par tout ou rien de la puissance de pompe. Celle-ci s'avère nécessaire compte tenu de la sensibilité exigée.
- la séparation des signaux de pompe et de sonde en bout de cellule.

Pour la manipulation utilisant comme oscillateur de pompe un laser de puissance, nous avons utilisé un spectromètre décrit par ailleurs {19}.

Dans les cas de pompage hyperfréquence, nous avons choisi une fréquence de sonde supérieure à la fréquence de pompe, il suffit alors de protéger le détecteur de bout de cellule de l'action directe du signal de pompe par un filtre passe haut constitué par un tronçon de guide sous coupure pour extraire le signal de sonde .

Etant donné que l'effet observé ne dépend pas de façon critique de la fréquence de pompe, il n'est plus nécessaire de stabiliser en phase l'oscillateur de pompe. Dans ces conditions, la modulation par tout ou rien de la puissance de pompe peut être effectuée en appliquant au réflecteur du klystron de pompe une tension en créneau de 50 volts, à l'aide d'un balayage à transmission opto électronique {23}. Cette tension est suffisante pour placer le klystron en et hors oscillation.

L'introduction des deux rayonnements s'effectue par un coupleur directif 20 dB en guide RG 53 U: le signal de pompe est introduit par la voie directe, le signal de sonde par la voie dérivée de ce coupleur. La puissance de sonde est partiellement piégée par le coupleur mais ceci n'a guère d'importance étant donnée la puissance de sonde disponible.

L'effet non résonnant fut mis en évidence dans les cas de pompage à 24 GHz et 55 GHz. En présence d'irradiation laser, on n'observe pas d'effet; ceci peut-être dû, soit au manque de sensibilité du spectromètre utilisé, soit au fait que l'intensité du phénomène décroît quand la fréquence de pompe augmente.

Nous avons donc réussi à mettre en évidence cet effet non résonnant dans une large gamme de fréquences. Cet effet peut cependant être lié à la nature du gaz irradié. Pour examiner ce problème, nous avons essayé de le mettre en évidence avec d'autres gaz.

II -2-3 MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET SUR D'AUTRES MOLECULES

Le pompage est effectué à une fréquence voisine de 69 GHz, fréquence à laquelle on peut moduler la puissance de pompe à l'aide du circulateur commutable TRGV162. Dans ces conditions, on peut stabiliser en phase l'oscillateur de pompe, ce qui permet d'éliminer tout effet lié à une modulation de la fréquence de pompe. Etant donné que l'effet observé est proportionnel à la puissance de pompe (cf II.4.1), nous avons recherché l'effet non résonnant en présence d'irradiation à 70 GHz, fréquence à laquelle nous disposions du maximum de puissance.

Le spectromètre utilisé a été conçu pour étudier des variations d'absorption au voisinage de 23,4GHz. La séparation des signaux de pompe et de sonde est dans ces conditions, réalisée à l'aide d'iris résonnants à la fréquence de sonde {20} Ceux-ci ont toutefois une bande passante suffisamment large pour que nous puissions choisir la fréquence de sonde dans le domaine compris entre 18 et 24 GHz.

L'amplitude de l'effet observé étant par ailleurs liée à l'intensité de la raie observée, seules les molécules ayant des transitions intenses dans notre domaine ont retenu notre attention.

Nous avons donc cherché à mettre en évidence un effet non résonnant sur des molécules irradiées par un fort rayonnement de fréquence voisine de 69 GHz et ayant des transitions intenses dans le domaine 18 GHz - 26 GHz.

Nous avons indiqué dans le tableau II les différentes molécules sélectionnées, les transitions observées et l'existence des effets liés à l'irradiation non résonnante.

Molécule	Transition	Fréquence MHz	
H ₂ O	5 _{2,3} → 6 _{1,6}	22 235	Pas d'effet observé
OCS	1 → 2	24 235,921	-----
NH ₃	3 ₃ → 3 ₃	24 870,11	Effet non résonnant observé
	10 ₉ → 10 ₉	24 205,25	-----
	4 ₄ → 4 ₄	24 139,39	-----
	5 ₅ → 5 ₅	24 532,96	-----
	1 ₁ → 1 ₁	23 694,48	-----
	3 ₂ → 3 ₂	22 834,10	-----
	2 ₁ → 2 ₁	23 098,78	-----
CH ₃ Br		25 042	Aucun effet observé
C ₂ H ₄ O	4 _{2,2} → 4 _{3,1}	24 834,36	-----
H COO H	0 ₀₀ → 1 ₀₁	22 471,18	-----
	19 _{3,17} → 19 _{3,16}	23 203,41	-----
Br CN	2 → 3 Br ⁸¹	24 573,86	Effet non résonnant observé
	Br ⁷⁹	24 608,92	-----
ICN	3 → 4	25 393,517	Aucun effet observé.



TABLEAU II

Ceux-ci n'ont pu être mis en évidence que sur SO_2 , NH_3 et BrCN . Etant donnée la médiocrité du rapport signal sur bruit, on peut penser que l'effet existe sur d'autres molécules mais qu'il se manifeste par des signaux trop faibles pour être mis en évidence avec notre dispositif expérimental actuel.

II - 3 - INTERPRETATION PHENOMENOLOGIQUE

II - 3 - 1 - DEPLACEMENTS DE LA FREQUENCE DE LA TRANSITION OBSERVEE

Compte tenu de la similitude existant entre les figures obtenues dans nos expériences et celles fournies par un spectromètre à double modulation [21], on peut penser que l'effet observé est dû à une légère variation $\Delta \omega_0$ de la fréquence de la transition de sonde en présence d'irradiation. Pour justifier ceci, nous allons comparer la forme des signaux obtenus dans les deux cas.

A) Dans le spectromètre à double modulation, sous réserve que la fréquence de modulation soit faible devant la largeur à mi-hauteur de la raie ($2/\tau$) [24], le signal observé est proportionnel à la différence des signaux de sonde transmis à la fréquence ω et à la fréquence $\omega + \Delta\omega$. Au voisinage d'une fréquence de transition, on observe donc la superposition de deux figures, l'une provenant des variations de transmission de la cellule, l'autre due à l'absorption du gaz. Pratiquement, l'intervalle de fréquence (~ 20 MHz) séparant deux maximums de la transmission de la cellule est très grand par rapport à la largeur des figures d'absorption (~ 100 KHz) de sorte que, pour les plus petites variations d'absorption visibles avec notre spectromètre ($1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$), la variation, sur une largeur équivalente à celle de la raie, du signal dû aux phénomènes d'ondes stationnaires ne représente que 20 % de l'amplitude du signal d'absorption. En fait, dans les dispositions expérimentales choisies, le coefficient d'absorption est toujours supérieur à 10^{-6} , on peut donc admettre que l'on n'observe que les variations de puissance de sonde transmise dues au gaz, le terme lié aux phénomènes d'ondes stationnaires n'intervenant que comme une correction souvent négligeable.

B) En double irradiation, le spectromètre fournit un signal proportionnel à la différence des coefficients d'absorption en présence et en absence de pompage. Si on admet l'interprétation proposée., l'absorption du gaz en présence d'irradiation $\alpha_{DI}(\omega)$ est égale à l'absorption à la fréquence $\omega + \Delta\omega_0$ du gaz, en l'absence d'irradiation.

$$\alpha_{DI}(\omega) = \alpha(\omega + \Delta\omega_0)$$

Le signal observé est donc proportionnel à $\alpha_{DI}(\omega) - \alpha(\omega) \approx \Delta\omega_0 \frac{\partial \alpha}{\partial \omega}$

$$\text{avec } \frac{\partial \alpha}{\partial \omega} \Delta\omega_0 = - \frac{2A(\omega - \omega_0) \tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} \tau \Delta\omega_0$$

La courbe représentative de cette fonction présente l'aspect d'une figure de dispersion. Soit ΔA la différence des ordonnées des extremums. On établit facilement {6} les relations:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \tau \omega_0 ; \quad \delta\omega = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{4}{3}} ; \quad \frac{\Delta A}{A} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta\omega_0}{\delta\omega}$$

La forme des effets observés est tout à fait conforme à celle déduite de l'interprétation proposée. La similitude entre les signaux observés en double modulation et en double irradiation suggère aussi une méthode de mesure du décalage $\Delta\omega_0$ de fréquence de la transition.

II - 3 - 2 ESTIMATION DE L'AMPLITUDE DU DEPLACEMENT

La différence des ordonnées des maximums ΔA étant, à τ constant, proportionnelle au décalage en fréquence, on peut estimer ce décalage en comparant les amplitudes relatives des figures obtenues par double modulation de la source et en présence de double irradiation. On néglige les signaux parasites dus aux variations de transmission de la cellule, ceux-ci variant beaucoup plus lentement que les signaux liés de l'absorption (II.3.1)

Pour se placer dans les conditions de l'expérience de double irradiation, on adopte la même fréquence de modulation carrée (4,5kHz) la même durée de balayage (100s) et la même constante de temps d'intégration (300ms). La pression du gaz et la puissance de sonde demeurent inchangées.

La modulation carrée, délivrée par un générateur BF (CRC GBT 971) est appliquée à l'oscillateur à fréquence programmable (O.F.P.) qui fournit la fréquence intermédiaire de la chaîne d'asservissement du klystron de sonde.

La fréquence de ce klystron est balayée en agissant sur la fréquence du X.U.C., étalon radiofréquence de cette chaîne: l'O.F.P. qui sert d'interpolateur au X.U.C., est commandé par le signal triangulaire de balayage lent. Cette séparation complète des signaux de balayage lent et de modulation rapide simplifie la technique opératoire. 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 15 donne un schéma d'ensemble du spectromètre à double modulation de la source.

La figure 16 reproduit les enregistrements obtenus à une pression de 1,2 millitorr quand on balaie la fréquence du signal observé sur un intervalle de 350 kHz autour de celle de la transition $6_{06} \rightarrow 6_{15}$ de l'anhydride sulfureux. L'enregistrement A a été obtenu en envoyant dans la cellule une puissance de l'ordre de 1 Watt à 70 GHz. L'enregistrement B a été obtenu par double modulation de la source, la modulation en créneau produit une excursion de fréquence de 4,6kHz au niveau du klystron de sonde. En comparant les amplitudes maximales des deux enregistrements, on en déduit que l'introduction de la puissance de pompe produit un décalage de 5,8 kHz de la fréquence centrale de la transition.

III -3-3 VERIFICATION EXPERIMENTALE DIRECTE

Les résultats obtenus sont tout à fait conformes à l'interprétation proposée, mais il s'avère toutefois intéressant de mettre directement en évidence ce décalage de fréquence. Dans ce but, on peut mesurer successivement la fréquence de la transition de sonde en présence et en absence de pompage. En observant cette transition par les moyens habituels de la spectroscopie vidéo {13}, le rapport signal sur bruit est trop faible pour permettre une mise en évidence de ce décalage; en effet dans les mêmes conditions, on admet, en général, une précision de pointé de 10 kHz, alors que le décalage à mettre en évidence est de l'ordre de 5 kHz. On peut améliorer la précision des mesures en stabilisant en phase les oscillateurs et en augmentant le rapport signal/bruit par une technique d'échantillonnage.

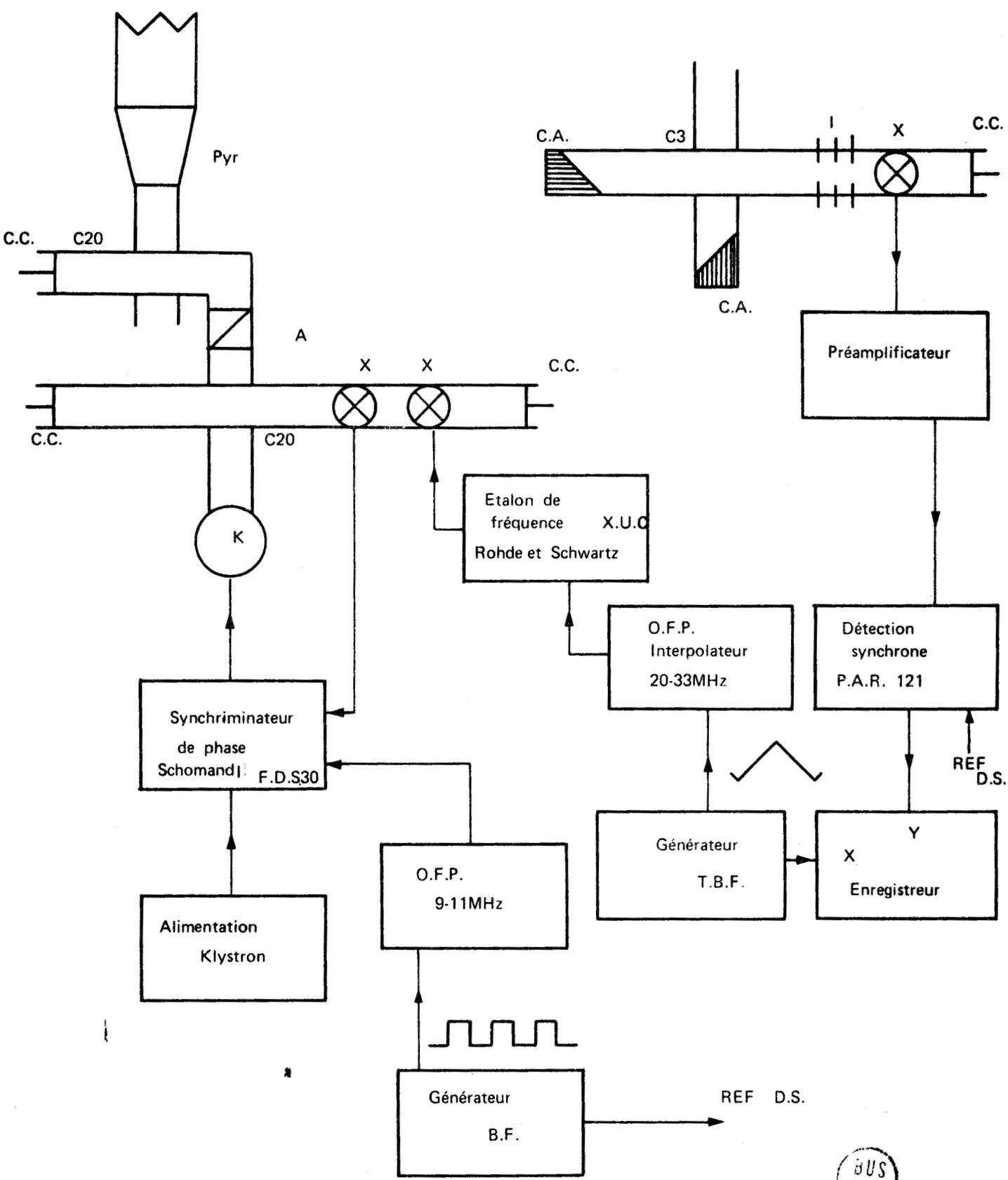
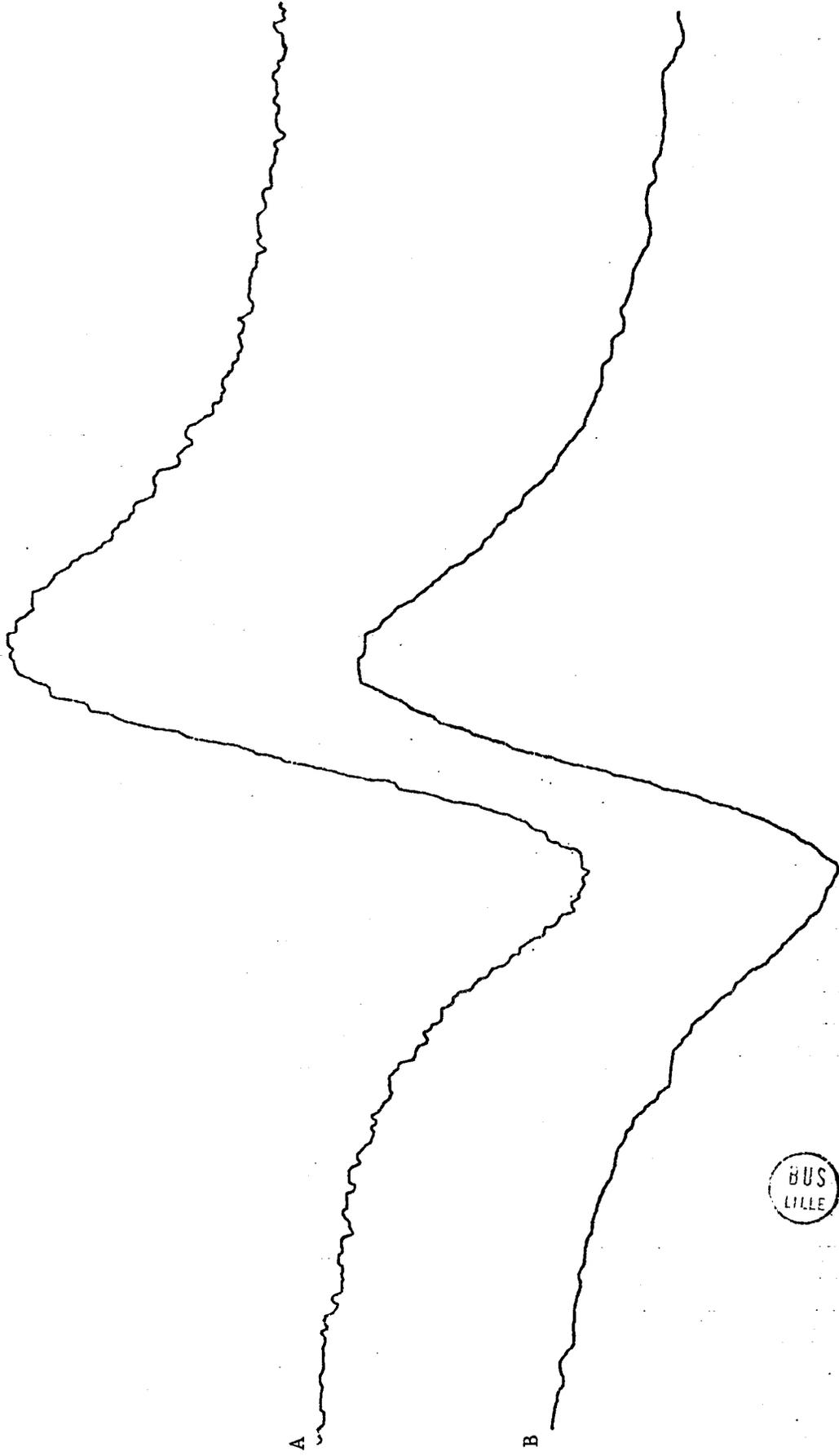


Figure 15: Spectromètre à double modulation de la source
 Les symboles utilisés sont ceux de la figure 14

BUS
LILLE



BUS
LILLE

Figure 16: Mesure des décalages de fréquence par comparaison des résultats obtenus en double irradiation et par double modulation de la source

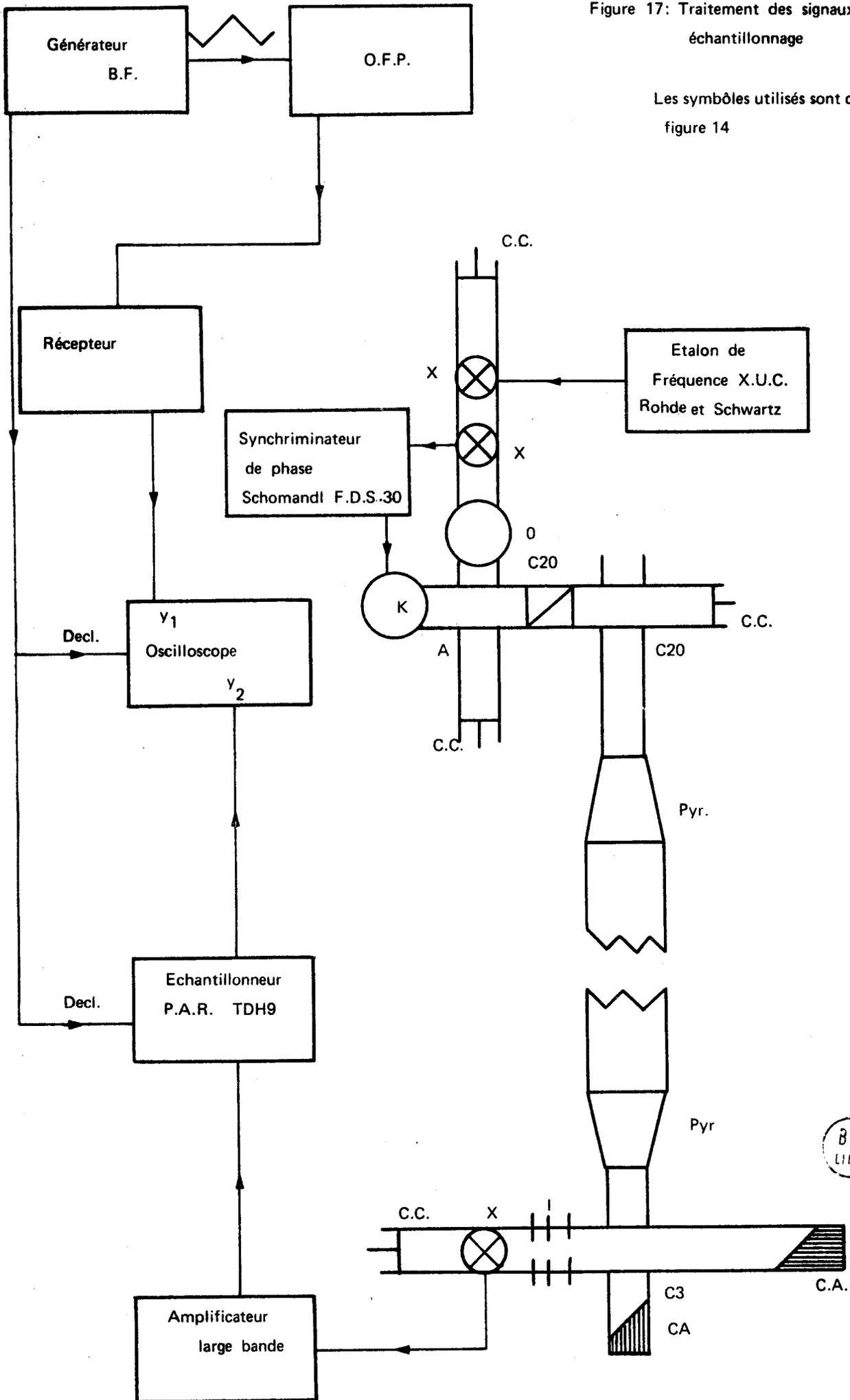
Dans nos expériences, celle-ci consiste à balayer périodiquement la fréquence de sonde et à intégrer le signal d'absorption sur un grand nombre de balayages. Pour éviter que le signal d'absorption ne soit entièrement masqué par les variations de transmission de la cellule, laquelle dépend de la fréquence ν , nous avons modifié la courbe de transmission de façon à ce qu'elle présente un extremum pour une fréquence ν égale à ν_0 . La transmission de la cellule est alors stationnaire au voisinage de la fréquence ν_0 . La figure 17 reproduit le schéma du dispositif utilisé. La fréquence de sonde est balayée en commandant la fréquence de l'oscillateur qui fournit la référence au synchronisateur de phase FDS30. Cette commande est effectuée à l'aide d'un générateur de signaux triangulaires (CRC GB 860). Celui-ci fournit aussi des impulsions qui déclenchent la rampe de l'échantillonneur (Waveform Eductor PAR TDH 9) et le balayage de l'oscilloscope. Nous n'insisterons pas ici sur les conditions d'utilisation de l'échantillonneur et la méthode de mesure des fréquences décrites par ailleurs {6}.

La figure 18 reproduit la photographie d'un oscillogramme obtenu à une pression de 2,3 millitorrs. La trace inférieure visualise un marqueur de fréquence fixe pour toute la durée de l'expérience, il correspond à la fréquence de la transition en l'absence de rayonnement de pompe. La trace supérieure représente une partie de la raie étudiée, en absence puis en présence de pompage; en absence de pompage, son maximum coïncide évidemment avec le marqueur, et ensuite lorsqu'une puissance de pompe de 2,5 Watts est appliquée, la raie est déplacée. La technique d'échantillonnage a l'avantage de mettre directement en évidence le décalage de fréquence étudié. Toutefois elle ne permet pas de procéder à une étude quantitative précise des écarts de fréquence car les signaux observés sont "modulés" par la courbe de transmission de la cellule.

On peut espérer obtenir des effets plus importants en remplaçant notre cellule à ondes progressives par une cavité hyperfréquence résonnant simultanément sur deux fréquences {20}; celle-ci permet en effet de réaliser des champs électromagnétiques plus importants. Les circulateur et modulateur utilisés habituellement sur notre spectromètre à cavité {6} ont été supprimés de façon à permettre l'introduction d'une puissance de pompe plus importante.

Figure 17: Traitement des signaux par échantillonnage

Les symboles utilisés sont ceux de la figure 14



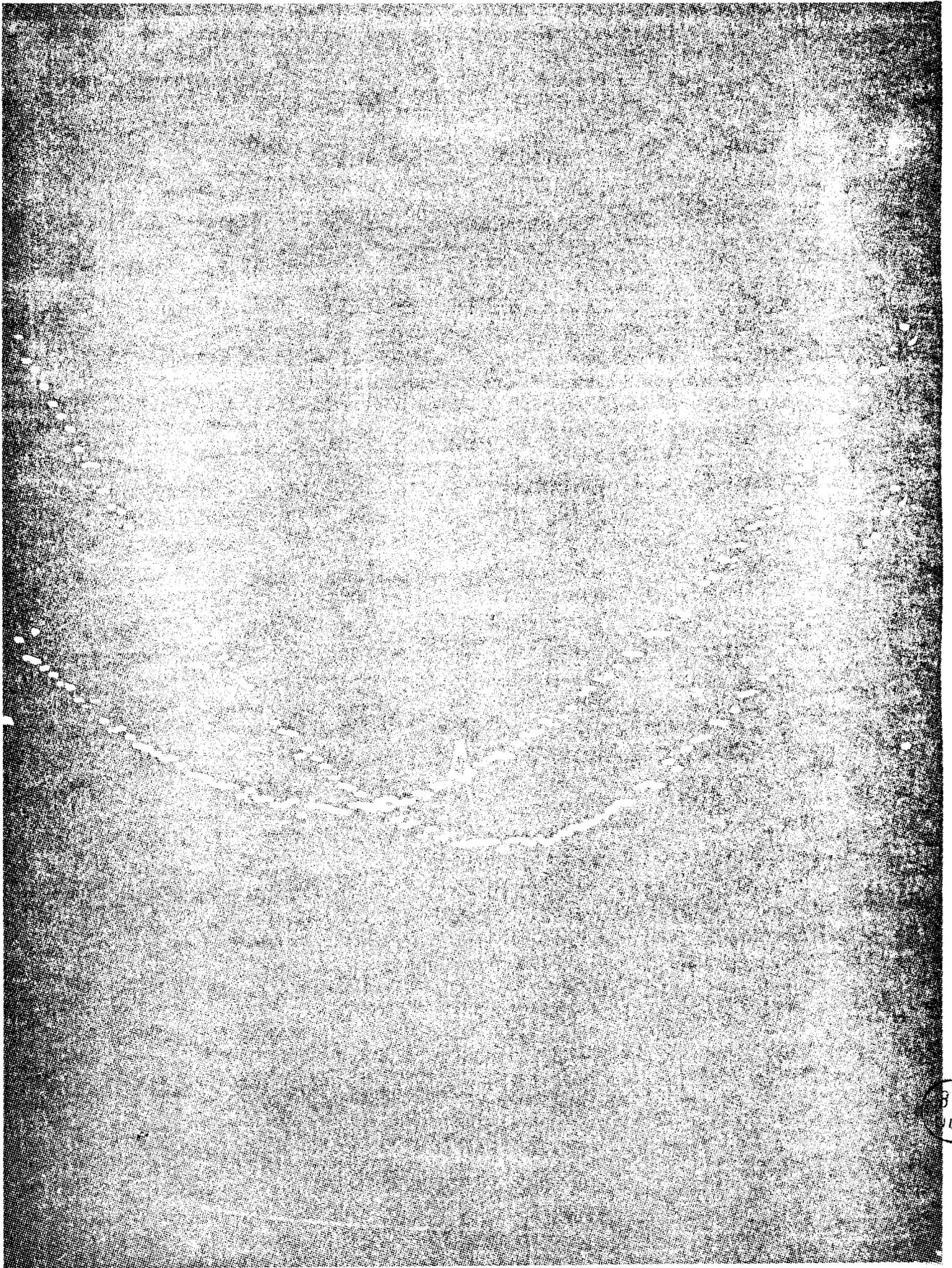


Figure 18

La courbe A de la figure 19 représente le signal obtenu en absence de gaz : c'est le sommet de la courbe de réponse de la cavité, la courbe B montre la raie $6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$ à une pression de 4 millitorrs, la fréquence de la cavité étant accordée sur celle de la raie en absence de pompage. La courbe C reproduit le signal enregistré en présence de pompage (3,5 Watts à 70 GHz). On observe bien un déplacement de la fréquence de résonance du gaz mais dans les conditions de l'expérience la raie est considérablement élargie. Ceci peut être attribué aux fortes inhomogénéités du champ électrique de pompe. En effet, comme nous le verrons au paragraphe suivant, le décalage en fréquence est proportionnel à la puissance de pompe (IV.4.2) la courbe obtenue en C peut être considérée comme la superposition de raies d'absorption décalées de différentes valeurs par rapport à la fréquence ν_0 de la transition en absence de pompage. En conclusion, si elle permet une visualisation directe des phénomènes, la technique d'échantillonnage ne permet pas de faire une étude quantitative du décalage ni en cellule à ondes progressives, ni en cavité. Pour cette raison l'étude quantitative du déplacement a été entreprise à l'aide du spectromètre à modulation d'absorption.

II - 4 - ETUDE DU DEPLACEMENT EN FONCTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

II-4-1- ETUDE EN FONCTION DE LA PRESSION

Les déplacements sont mesurés en comparant les amplitudes respectives des enregistrements obtenus par double modulation de la source et en double irradiation (II.3.2). Le tableau III reporte les mesures effectuées sur l'ammoniac en présence d'un rayonnement de 1,5 Watt à 70,3GHz. L'ammoniac présente en effet l'intérêt d'avoir des transitions intenses dans le domaine étudié.

Pression	millitorr	0,7	2,4	5,5	9,5	14,7
Décalage	kHz	2,67	2,72	2,85	2,62	2,78

On peut donc en conclure qu'à puissance de pompe fixe, pour une raie donnée le décalage de fréquence est indépendant de la pression.

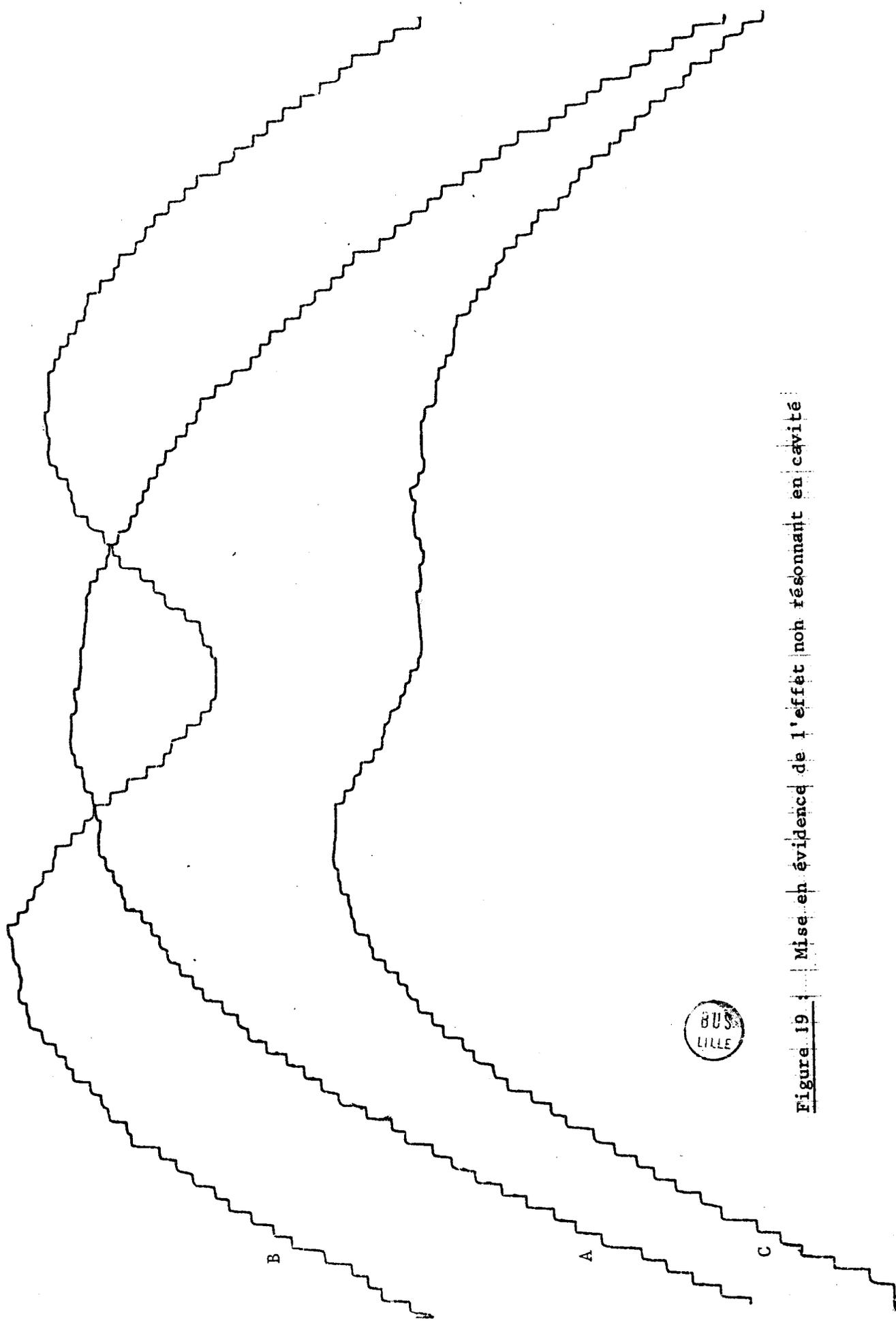


Figure 19 : Mise en évidence de l'effet non résonnant en cavité

II-4-2 ETUDE EN FONCTION DE LA PUISSANCE DE POMPE

L'étude de l'évolution du décalage avec la puissance du rayonnement hyperfréquence de pompe a aussi été entreprise à l'aide de notre spectromètre à modulation d'absorption.

La fréquence du rayonnement de pompe est celle pour laquelle la puissance délivrée par le carcinotron de pompe est la plus importante 70,3 GHz. La figure 20 reproduit des enregistrements obtenus dans ces conditions à une pression de SO_2 de 8,7 millitorrs lorsque la fréquence de sonde est balayée sur 2,4 MHz autour de celle de la transition $6_{15} \rightarrow 5_{24}$. Les repères indiquent les puissances relatives envoyées dans la cellule; celles-ci ont été déterminées directement sur la courbe d'étalonnage du carcinotron.

Des études similaires ont été entreprises sur la raie $3_3 \rightarrow 3_3$ de l'ammoniac. Les résultats obtenus (fig.21) montrent que, pour une transition donnée, l'amplitude du décalage en fréquence est proportionnelle à la puissance de pompe.

CONCLUSION

En présence d'un fort rayonnement microonde, dont la fréquence diffère notablement de celle de toute transition du gaz irradié, la fréquence d'une transition de ce gaz varie. Le déplacement de fréquence observé dépend de la nature du gaz et de la transition observée. Il est par contre indépendant de la pression et proportionnel à la puissance de pompe.

Ces résultats expérimentaux vont servir de base à un essai d'interprétation physique de l'effet observé. Celle-ci fait l'objet du chapitre suivant.

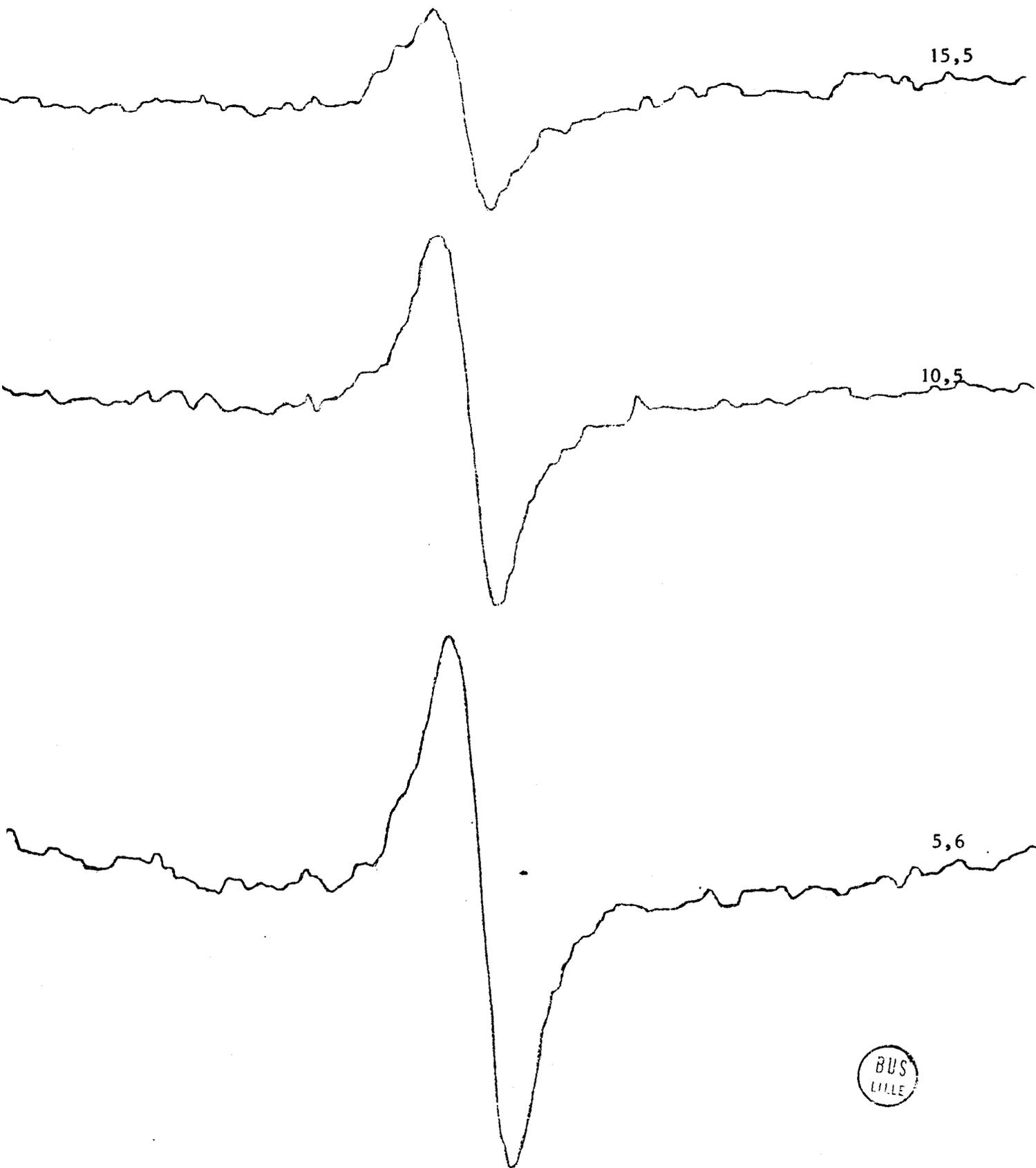


figure 20: Etude de l'amplitude de l'effet non résonnant en fonction de la puissance de pompe sur la raie $6_{15} \rightarrow 5_{24}$ de SO_2

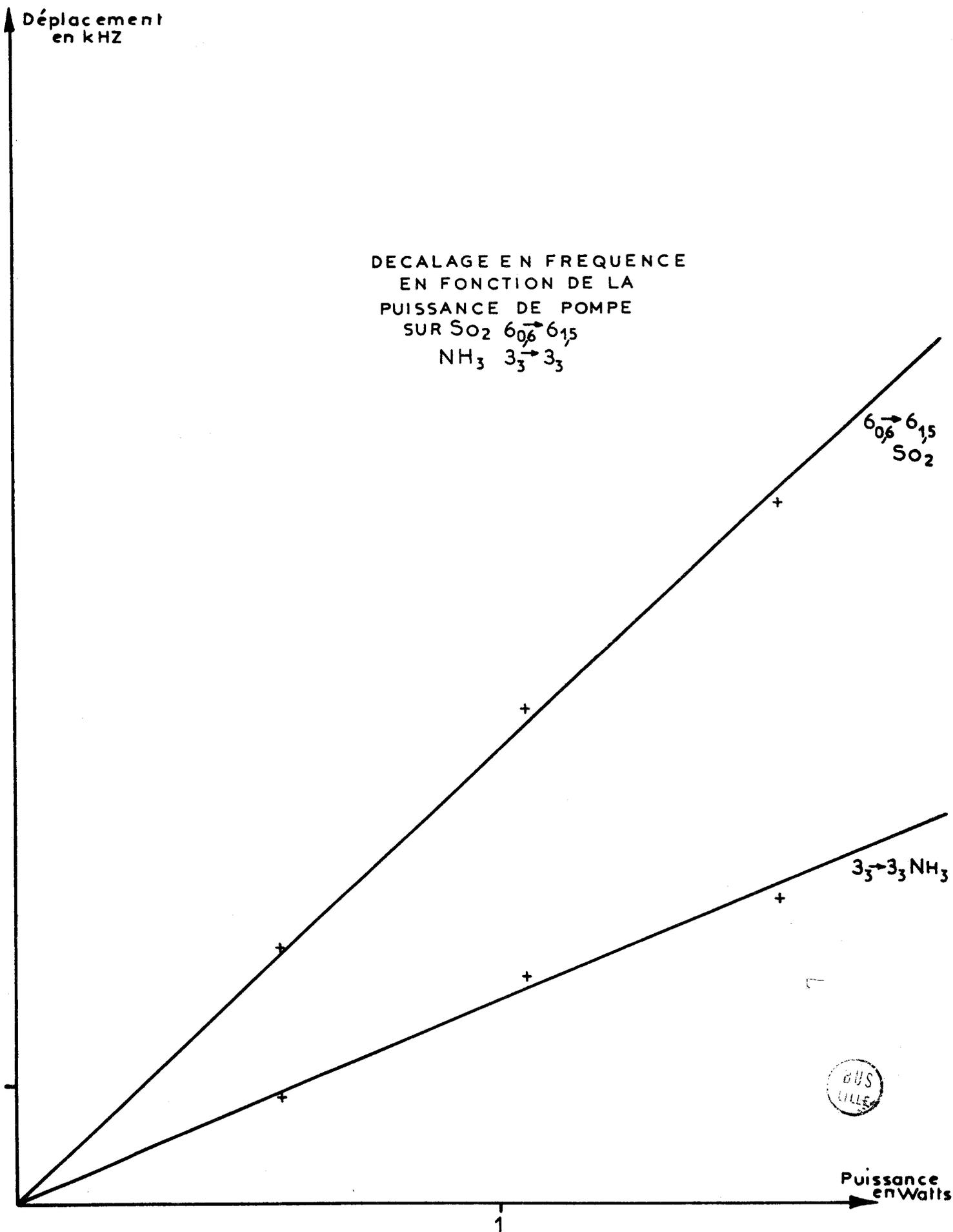


Figure 21: Décalage en fréquence en fonction de la puissance de pompe sur

SO₂ 60,6 → 61,5 NH₃ 3,3 → 3,3

III - INTERPRETATION PHYSIQUE DES PHENOMENES NON RESONNANTS

Les résultats acquis au chapitre précédent et notamment la proportionnalité entre le décalage de fréquence et la puissance de pompe nous ont conduits à supposer que celui-ci pouvait provenir de la déformation de la molécule dans le champ électrique de pompe. Le déplacement des niveaux d'énergie, dû à la polarisabilité, est en effet indépendant de la fréquence de pompe et de la pression; classiquement, il est d'ailleurs proportionnel à la puissance de pompe. Dans un premier paragraphe, nous examinerons donc la possibilité d'attribuer le décalage de fréquence observé à un effet lié à la polarisabilité des molécules irradiées.

III- 1 POLARISABILITE

III - 1 - 1 DEFINITION. CALCUL CLASSIQUE. CALCUL QUANTIQUE

Une molécule de moment dipolaire $\vec{\mu}$, de tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$ est caractérisée, en l'absence de champ extérieur, par son hamiltonien H_0 . En présence d'un champ électrique homogène, l'opérateur hamiltonien de cette molécule s'écrit {25}:

$$H = H_0 + H'$$

$$H' = - E \sum_g \phi_{Zg} \mu_g - \frac{1}{2} E^2 \sum_{g,h} \phi_{Zg} \phi_{Zh} \alpha_{gh} \quad (3.1)$$

où E est l'amplitude du champ électrique, dont la direction sert à fixer l'axe Z, g, h se rapportent aux axes principaux d'inertie de la molécule.

μ_g désigne les composantes du moment dipolaire par rapport aux axes principaux d'inertie.

ϕ_{Zg} sont les cosinus directeurs entre l'axe Z fixé dans l'espace et les axes principaux d'inertie g de la molécule.

Le premier terme de cette expression est lié à l'énergie d'orientation du dipôle dans le champ électrique, le second au dipôle induit.

La valeur moyenne temporelle du premier terme de la perturbation H' est nulle tandis que celle du terme lié à la polarisabilité ne l'est pas; en effet,

$$\langle \frac{1}{2} \alpha E^2 \rangle = \langle -\frac{1}{2} \alpha E'^2 \cos^2 \omega' t \rangle = -\frac{1}{4} \alpha E'^2 \quad (3.2)$$

où E' désigne l'amplitude maximale du champ électrique de pompe.

Pratiquement, on peut résoudre le problème en supposant la molécule soumise à deux perturbations simultanées:

- une perturbation stationnaire W_P liée à la polarisabilité du gaz

$$W_P = -\frac{1}{4} E'^2 \sum_{g,h} \alpha_{gh} \Phi_{Zg} \Phi_{Zh}$$

- une perturbation dépendant du temps, dont un terme évolue à la fréquence ω' , l'autre à la fréquence $2\omega'$:

$$H' - W_P = -E' \cos \omega' t \sum_g \Phi_{Zg} \mu_g - \frac{1}{4} E'^2 \cos 2\omega' t \sum_{g,h} \Phi_{Zg} \Phi_{Zh} \alpha_{gh}$$

Nous étudierons d'abord l'influence de la perturbation stationnaire W_P . Des difficultés peuvent provenir du fait que les niveaux d'énergie sont dégénérés; en effet, chaque niveau d'énergie d'une toupie asymétrique est dégénéré $(2J+1)$ fois; J est le nombre quantique associé au moment cinétique total, M caractérise la projection de ce moment cinétique sur un axe fixe de l'espace. Cependant cette dégénérescence M n'offre aucune difficulté pour l'application d'une théorie de perturbation des niveaux non dégénérés. Nous allons montrer en effet que les éléments de matrice de la perturbation sont diagonaux par rapport au nombre quantique M . Dans ce cas, on peut traiter le problème pour chaque valeur de M prise séparément. Les éléments de matrice de la perturbation doivent être évalués dans la base des vecteurs propres $|J, \tau, M\rangle$ du hamiltonien de la molécule qui est, en général, une toupie asymétrique. WANG {26} a démontré que l'on peut développer ces vecteurs propres sous forme de combinaison linéaire des vecteurs $|J, K, M\rangle$ du hamiltonien d'une toupie symétrique, vecteurs correspondant aux mêmes valeurs de J et de M

$$|J, \tau, M\rangle = \sum_K C_{J\tau KM} |J, K, M\rangle \quad (3.3)$$

Or les éléments de matrice des cosinus directeurs ϕ_{Zg} et ϕ_{Zh} sont diagonaux par rapport à M dans cette base {27}. Il s'en suit que les éléments de matrice de ces opérateurs sont aussi diagonaux par rapport à M dans la base fournie par les vecteurs propres $|J, \tau, M\rangle$ du hamiltonien de la toupie asymétrique.

En faisant un développement au premier ordre par rapport à la perturbation, la correction, due à la polarisabilité, de l'énergie du niveau $J \tau M$ est donnée par la relation:

$$\langle J, \tau, M | W_P | J, \tau, M \rangle = - \frac{E'{}^2}{2} \sum_{J', \tau', g} \frac{1}{2} \alpha_{gg} |\langle J, \tau, M | \phi_{Zg} | J', \tau', M \rangle|^2 \quad (3.4)$$

La théorie des groupes permet en effet d'établir que les termes croisés $\phi_{Zg} \phi_{Zh}$ avec $g \neq h$ sont nuls par raison de symétrie {42}

En utilisant la relation suivante:

$$\langle J', \tau', M' | \phi_{Zg} | J, \tau, M \rangle = \phi_{Zg_{J, J'}} \phi_{Zg_{J, \tau}} \phi_{Zg_{J, M}} \quad (3.5)$$

et les valeurs des différents éléments de matrice réduits, on aboutit à l'expression:

$$W_P = - \frac{E'{}^2}{4} \sum_g \alpha_{gg} \left[\frac{J^2 - M^2}{4J^2(4J^2 - 1)} \sum_{\tau'} (\phi_{Zg})_{J, \tau}^2 + \frac{M^2}{4J^2(J+1)^2} \sum_{\tau'} (\phi_{Zg})_{J, \tau}^2 + \frac{(J+1)^2 - M^2}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \sum_{\tau'} (\phi_{Zg})_{J, \tau}^2 \right] \quad (3.6)$$

On peut expliciter cette expression en utilisant les quantités tabulées {28} $g_{S_{J, \tau; J', \tau'}}$

$$W_P = - \frac{E'{}^2}{4(2J+1)} \sum_g \alpha_{gg} \left[\frac{J^2 - M^2}{J(2J-1)} \sum_{\tau'} g_{S_{J, \tau; J-1, \tau'}} + \frac{M^2}{J(J+1)} \sum_{\tau'} g_{S_{J, \tau; J, \tau'}} + \frac{(J+1)^2 - M^2}{(J+1)(2J+3)} \sum_{\tau'} g_{S_{J, \tau; J+1, \tau'}} \right] \quad (3.7)$$

Cas particulier des toupies symétriques

Dans le cas particulier d'une toupie symétrique, le tenseur de polarisabilité se simplifie à cause de la symétrie de la molécule; on a par exemple, $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ et les éléments non diagonaux s'annulent. La correction classique d'énergie s'écrit:

$$W_P = \frac{E'^2}{4} \left[(\alpha_{zz} - \alpha_{xx}) \cos^2 \theta + \alpha_{xx} \right] \quad (3.8)$$

où θ désigne l'angle entre la direction du champ et l'axe de symétrie de la molécule. La correction d'énergie au 1er ordre est proportionnelle à la seconde puissance du champ et vaut {29}:

$$W_P = - \frac{E'^2}{4} \alpha_A \left[\frac{J^2 - M^2}{(2J+1)(2J-1)} + \frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)} \right] - \frac{E'^2}{4} \alpha_{xx} \quad (3.9)$$

L'anisotropie de polarisabilité α_A est définie par $\alpha_A = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}$. Le dernier terme de W_P peut être omis car il affecte de la même façon tous les niveaux d'énergie. La formule (3.9), beaucoup plus simple que l'expression (3.7), permet un calcul rapide de l'effet de la polarisation sur un niveau $|J.M.\rangle$ de l'ammoniac, par exemple.

III - 1- 2- ESTIMATION DE L'ORDRE DE GRANDEUR DES VARIATIONS D'ENERGIE

Il est nécessaire de confronter les ordres de grandeur des déplacements de fréquence liés à la polarisabilité et ceux des déplacements de fréquence observés expérimentalement.

La contribution de l'effet de polarisabilité dépendra de l'anisotropie de polarisabilité de la molécule étudiée. Pour estimer cet effet dans les conditions les plus favorables, on peut supposer que l'ellipsoïde de polarisabilité se réduit à une droite. La correction d'énergie W_P est donc toujours inférieure à $\frac{1}{2} \alpha \langle \cos^2 \theta \rangle \frac{E'^2}{2}$ où α est la polarisabilité du gaz irradié $\langle \cos^2 \theta \rangle$ la valeur moyenne du cosinus de l'angle entre la direction de polarisation et celle du champ électrique.

On en déduit:

$$\Delta W_P < \frac{1}{2} \alpha \frac{E'^2}{2} \Delta \langle \cos^2 \theta \rangle$$

où Δ désigne la différence des valeurs dans l'état initial et dans l'état final; en majorant $\Delta < \cos^2 \theta >$ par 1, on obtient:

$$\Delta W_P < \frac{1}{4} \alpha E'^2$$

En général α est de l'ordre de 10^{-40} M.K.S. {30} {31}. Dans notre cellule E' est de l'ordre de 10000V/m au maximum de puissance injectée. L'écart de fréquence correspondant $\Delta \nu_P = \frac{\Delta W_P}{h}$ correspondant est inférieur à 4Hz.

Ceci est conforme aux résultats obtenus par Mizushima sur les déplacements de fréquence causés par la polarisabilité des toupies linéaires {31}

Les déplacements de fréquence observés ne peuvent donc pas être attribués à la polarisabilité du gaz irradié.

III-2 - EFFET STARK DANS UN CHAMP VARIANT RAPIDEMENT

III-2-1 PRINCIPES GENERAUX

Le déplacement des fréquences de transition peut aussi être dû à un " effet Stark rapide " causé par le champ hyperfréquence de pompe. Cet effet serait analogue à celui étudié par Autler et Townes {33} pour lequel la fréquence du champ de pompe appartenait au domaine des radiofréquences. Le traitement théorique de ce problème nécessite la résolution de l'équation d'évolution pour une molécule soumise à un champ

$$\xi' = E' \cos \omega' t + E \cos \omega t$$

Pratiquement, dans nos expériences, on irradie le gaz à l'aide d'un rayonnement non résonnant de forte puissance (pompe), et on observe les modifications du gaz dues à celui-ci à l'aide d'un rayonnement de faible puissance dont la fréquence ω est voisine de la fréquence ω_0 d'une transition du gaz.

Pour résoudre le problème théorique correspondant nous utiliserons le formalisme des " opérateurs habillés", principalement développé au laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure (Paris) par Cohen-Tannoudji, Haroche et leurs collaborateurs {34}. Ils l'ont appliqué au problème d'un atome soumis simultanément à une irradiation optique, à un champ magnétique statique et à un champ radiofréquence. Di Giacomo et Santucci l'ont appliqué aux expériences de double résonance {35} en introduisant la notion d'opérateur densité habillé.

Pratiquement, le formalisme proposé par Cohen Tannoudji s'adapte très bien aux expériences de double irradiation avec pompe non résonnante. Dans celles-ci, le rayonnement de sonde ne sert qu'à mettre en évidence les fréquences de résonance de l'ensemble molécule + champ de pompe que l'on appellera par la suite " molécule habillée par le champ de pompe " et dont le hamiltonien est indépendant du temps. On évite de cette façon la majeure partie des difficultés rencontrées dans le calcul des perturbations dépendant du temps

III - 2 - 2 - DESCRIPTION DU SYSTEME

L'espace des états de la molécule habillée est l'espace produit tensoriel de l'espace des états $|n'\rangle$ du champ et de l'espace des états $|k\rangle$ de la molécule. Dans ce calcul, on néglige la dégénérescence des niveaux par rapport au nombre quantique m . La molécule est décrite dans la base des états propres $|k\rangle$ du hamiltonien H_S de la molécule isolée.

$H_R = \mathcal{K} \omega' a'^{\dagger} a'$ est le hamiltonien du champ de pompe [41], a'^{\dagger} et a' désignant les opérateurs de création et d'annihilation d'un photon $h\omega'$. Les états propres $|n'\rangle$ de H_R sont tels que:

$$H_R |n'\rangle = n' \hbar \omega' |n'\rangle$$

Le hamiltonien H du système total s'écrit:

$$H = H_S + H_R + H_I$$

où H_I caractérise l'interaction entre la molécule et le champ de pompe

$$H_I = - \vec{\mu} \cdot \vec{E}' = - \lambda' \mu (a'^{\dagger} + a')$$

$2\lambda' \sqrt{n'} = E'$ amplitude du champ électrique de pompe

$\lambda' (a'^{\dagger} + a')$ désigne l'opérateur amplitude du champ électrique de pompe.

μ l'opérateur de la composante du moment dipolaire électrique qui lui est couplée.

En l'absence d'interaction, H se réduit à $(H_S + \mathcal{K} \omega' a'^{\dagger} a')$ dont les niveaux d'énergie sont $(E_k^0 + \mathcal{K} \omega' n')$ et les kets propres correspondants $|k\rangle \otimes |n'\rangle$, notés $|k, n'\rangle$.

III - 2 - 3 - CALCUL DES VALEURS PROPRES DU HAMILTONIEN GLOBAL

La fréquence de sonde est voisine de celle de la transition $i \rightarrow j$ entre les états propres $|i\rangle$ et $|j\rangle$ du hamiltonien H_S de la molécule isolée. Dans une première étape nous allons restreindre la base de l'espace des états de la molécule aux seuls états $|i\rangle$ et $|j\rangle$ caractérisés par :

$$H_S |i\rangle = \omega_i |i\rangle$$

$$H_S |j\rangle = \omega_j |j\rangle$$

Nous calculerons ensuite les valeurs propres du hamiltonien total en considérant tous les états propres de la molécule.

Il est nécessaire de pousser le calcul de perturbation au second ordre; en effet la correction d'énergie au premier ordre est nulle car l'opérateur \hat{u} n'a pas d'éléments diagonaux dans la base choisie.

L'énergie $E_{n',i}^{(2)}$ du niveau $|i, n'\rangle$ calculée au second ordre s'écrit:

$$E_{n',i}^{(2)} = E_i^0 + n' \hbar \omega' + \sum_{k, p' \neq i, n'} \frac{|\langle i, n' | \hat{u} | k, p' \rangle|^2}{E_i^0 - E_k^0 + (p' - n') \hbar \omega'}$$

A) En limitant la base de l'espace des états de la molécule aux kets $|i\rangle$ et $|j\rangle$

$$E_{n',i}^{(2)} = E_j^0 + n' \hbar \omega' - \frac{2\lambda'^2 n'}{\hbar} \omega_0 \frac{|\langle i | \mu | j \rangle|^2}{\omega_0^2 - \omega'^2}$$

$$E_{n',j}^{(2)} = E_j^0 + n' \hbar \omega' + \frac{2\lambda'^2 n'}{\hbar} \omega_0 \frac{|\langle i | \mu | j \rangle|^2}{\omega_0^2 - \omega'^2}$$

La nouvelle fréquence de résonance ω de la molécule est donnée par

$$\hbar \omega = E_{n',j}^{(2)} - E_{n',i}^{(2)} = E_{n',j}^0 - E_{n',i}^0 - \frac{4\lambda'^2 n'}{\hbar} \omega_0 \frac{|\langle i | \mu | j \rangle|^2}{\omega_0^2 - \omega'^2}$$

Le décalage de fréquence observé

$$\Delta \omega_{ij} = \omega - \omega_0 = \frac{4\lambda'^2 n'}{\hbar^2} \frac{\omega_0 |\langle i | \mu | j \rangle|^2}{\omega_0^2 - \omega'^2}$$

$$\Delta \omega_{ij} = \frac{\mu_{ij}^2}{\hbar^2} \frac{\omega_0}{\omega_0^2 - \omega'^2} \quad \text{en posant } \mu_{ij} = |\langle i | \mu | j \rangle|$$

Ce résultat avait d'ailleurs été établi par C. H. Townes (13) à l'aide de la méthode des coefficients de Dirac, au prix d'un calcul beaucoup plus long.

De ce résultat, deux conséquences peuvent être tirées:

. le décalage $\Delta\omega_{ij}$ s'effectue donc vers les hautes fréquences quand $\omega' < \omega_0$ et vers les basses fréquences si $\omega' > \omega_0$. Le sens du décalage dépend du signe de $(\omega - \omega_0)$. Ceci avait été prévu par BONCH-BRUEVICH et KHODOVOI {36 }

. le décalage $\Delta\omega_{ij}$ dû au champ hyperfréquence est, en général, du même ordre de grandeur que le décalage $\Delta\omega_{ij}^{(s)}$ provoqué par un champ statique de même amplitude:

$$\Delta\omega_{ij}^{(s)} = \frac{2\mu_{ij}^2 E^2}{\hbar^2 \omega_0}$$

on a donc:

$$\frac{\Delta\omega_{ij}}{\Delta\omega_{ij}^{(s)}} = \frac{1}{2} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega'^2}$$

B) Toutefois, étant donné qu'il faut pousser le développement de la perturbation au second ordre, il serait incorrect, dans le cas général, de restreindre l'espace des états de la molécule à deux dimensions. Un calcul effectué en ne négligeant pas les autres niveaux d'énergie de la molécule permet d'écrire:

$$E_{n'i}^{(2)} = E_i^0 + n' \hbar \omega' + \frac{2\lambda'^2 n'}{\hbar} \left[\frac{|\mu_{ij}|^2 \omega_0}{\omega_0^2 - \omega'^2} + \sum_{k,i} \frac{|\mu_{ik}|^2 \omega_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega'^2} \right]$$

$$E_{n',j}^{(2)} = E_j^0 + n' \hbar \omega' + \frac{2\lambda'^2 n'}{\hbar} \left[\frac{-|\mu_{ij}|^2 \omega_0}{\omega_0^2 - \omega'^2} + \sum_{h,j} \frac{|\mu_{jk}|^2 \omega_{jk}}{\omega_{jk}^2 - \omega'^2} \right]$$

avec $\omega_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar}$

Ces expressions présentent une analogie formelle avec celles qui ont été établies par Mizushima {37} dans le cas où l'effet Stark est provoqué par le rayonnement de sonde existant seul.

Pratiquement, dans la somme sur les états $|k\rangle$, on peut négliger les termes liés à des transitions avec des états excités d'énergie électronique ou vibrationnelle, en effet dans ce cas ω_{ik} et ω_{jk} sont très supérieurs à ω_0 . Dans le second terme de correction d'énergie n'interviennent donc que les éléments de matrice de μ correspondant à des transitions entre niveaux de rotation. Compte tenu des règles de sélection, on peut facilement calculer ce terme dans les différents cas particuliers. L'établissement d'une formule analytique générale ne présente pas d'intérêt étant donné la complexité des expressions analytiques donnant μ_{k1} et ω_{k1} .

Un calcul effectué sur la transition $6_{15} \rightarrow 5_{24}$ de l'anhydride sulfureux ($\nu_0 = 23414\text{MHz}$) donne les résultats reportés au tableau III, dans le cas où l'intensité du champ de pompe est de 1130 V/m

Fréquence de pompe GHz	Formalisme à deux niveaux d'énergie Hz	Conexion due aux autres niveaux Hz
70 $\nu_0 + 36,4$	86	10.260
55 $\nu_0 + 21,6$	154	-1.300
24,4 $\nu_0 + 1$	10.000	-300
22,4 $\nu_0 - 1$	-10.000	-290
20 $\nu_0 - 3,4$	- 3.000	-280

Tableau III.

L'ordre de grandeur des résultats théoriques correspond bien à celui des mesures expérimentales. Pratiquement, quand $|\omega' - \omega_0| \ll |\omega' - \omega_{jk}|$, $|\omega' - \omega_{ik}|$ le système à deux niveaux décrit avec une bonne précision la molécule en interaction avec le champ de pompe.

La principale limite théorique provient du fait que l'on a négligé l'interaction de la molécule avec le champ de sonde par rapport à l'énergie d'interaction avec le champ de pompe.

En effet, bien que la puissance de sonde soit très inférieure à celle de pompe, son influence peut n'être pas négligeable car le champ de sonde est résonnant. Les théories de l'élargissement par saturation de la transition de sonde permettent de calculer l'ordre de grandeur des phénomènes liés à cette interaction. Dans les conditions expérimentales, usuelles, cet élargissement s'élève à quelques kilohertz. Un calcul plus rigoureux devrait donc tenir compte du hamiltonien d'interaction de la molécule avec le champ de sonde.

Cependant, pour pouvoir attribuer de façon certaine le déplacement observé à un effet Stark dans un champ variant rapidement, deux tests supplémentaires sont nécessaires:

- La comparaison des ordres de grandeur relatifs des effets Stark dans un champ statique et dans un champ variant rapidement.

- Le changement de sens des déplacements de fréquence quand on pompe successivement à une fréquence inférieure puis supérieure à la fréquence ω_0 de la transition de sonde .

III - 3 - COMPARAISON DES ORDRES DE GRANDEUR DES EFFETS STARK DANS UN CHAMP STATIQUE ET DANS UN CHAMP VARIANT RAPIDEMENT .

Pour éviter certains inconvénients liés aux insuffisances du modèle servant de base au calcul théorique, on peut comparer directement les ordres de grandeur des déplacements par effet Stark dans un champ statique et dans un champ hyperfréquence.

Pour un système à deux niveaux, le déplacement de fréquence dû à un champ électrique statique se calcule facilement à l'aide de la théorie des perturbations stationnaires. L'écart de fréquence $\Delta\omega_{\text{stat.}}$ dû à un champ électrique statique E vaut:

$$\Delta\omega_{\text{stat.}} = \frac{\mu^2 E^2}{2\hbar\omega_0}$$

On a donc

$$\frac{\Delta\omega_{\text{stat.}}}{\Delta\omega_{\text{hyper.}}} = \frac{2(\omega_0^2 - \omega'^2)}{\omega_0^2}$$

Notre spectromètre ne permet pas la comparaison directe des déplacements causés par le champ hyperfréquence et par le champ statique. En effet la mise en évidence des effets liés au champ statique nécessite l'utilisation d'un spectromètre permettant de placer le gaz étudié dans un champ électrique constant, par exemple un spectromètre de type Hughes et Wilson {38} ou spectromètre à cellule de type plans parallèles {31}. Pour comparer les déplacements de fréquence, nous utiliserons donc la figure obtenue par double modulation de la source. Elle nous a permis précédemment d'évaluer le déplacement causé par le champ de pompe (II.3). De la même façon, elle nous permettra de mesurer l'écart de fréquence dû au champ statique. Celui-ci est étudié au moyen d'un deuxième spectromètre (figure 22), de type Hughes et Wilson décrit par ailleurs {39}. La cellule d'absorption, réalisée en guide RG.52U de 3 mètres de longueur possède une électrode plane parallèle aux grands côtés du guide. Une tension en créneau de fréquence 5kHz provenant d'un générateur de fonctions Tektronix (série 160) est appliquée à cette électrode. Le générateur fournit aussi une référence à l'ensemble de détection de phase PAR 121. La source hyperfréquence est un klystron EMI R 9675 stabilisé en phase sur un harmonique d'un oscillateur étalon (Rhode et Schwarz XUC). On balaie la fréquence du klystron en agissant sur celle de l'oscillateur pilote. La figure 23 reproduit les enregistrements obtenus sur la raie $6_{15} \rightarrow 5_{24}$ de SO_2 à une pression de 3,5 millitorrs. La fréquence de sonde est balayée sur un intervalle de 700 kHz autour de ν_0 . L'enregistrement 23-1 a été obtenu par spectromètre Stark en appliquant au gaz un champ électrique de 8000 V/m. Le décalage de la fréquence de transition observé est mesuré à l'aide de l'enregistrement 23-2 obtenu par double modulation de la source; l'excursion rapide de fréquence du klystron est de 9,75 kHz. Du rapport des amplitudes, on déduit que le champ électrique statique appliqué produit un décalage de la fréquence de transition de 11,1 kHz. Le décalage de fréquence dû au champ de pompe est de l'ordre de 2kHz (II.4.2). Des formules donnant $\Delta\omega_{\text{stat}}$ en fonction de $\Delta\omega_{\text{hyper}}$ et en fonction du champ statique, on peut déduire qu'un décalage de fréquence de 2kHz dû au champ de pompe est produit par un champ d'amplitude maximale 14000 V/m. Ce champ est bien dans les ordres de grandeur des champs existant dans la cellule.

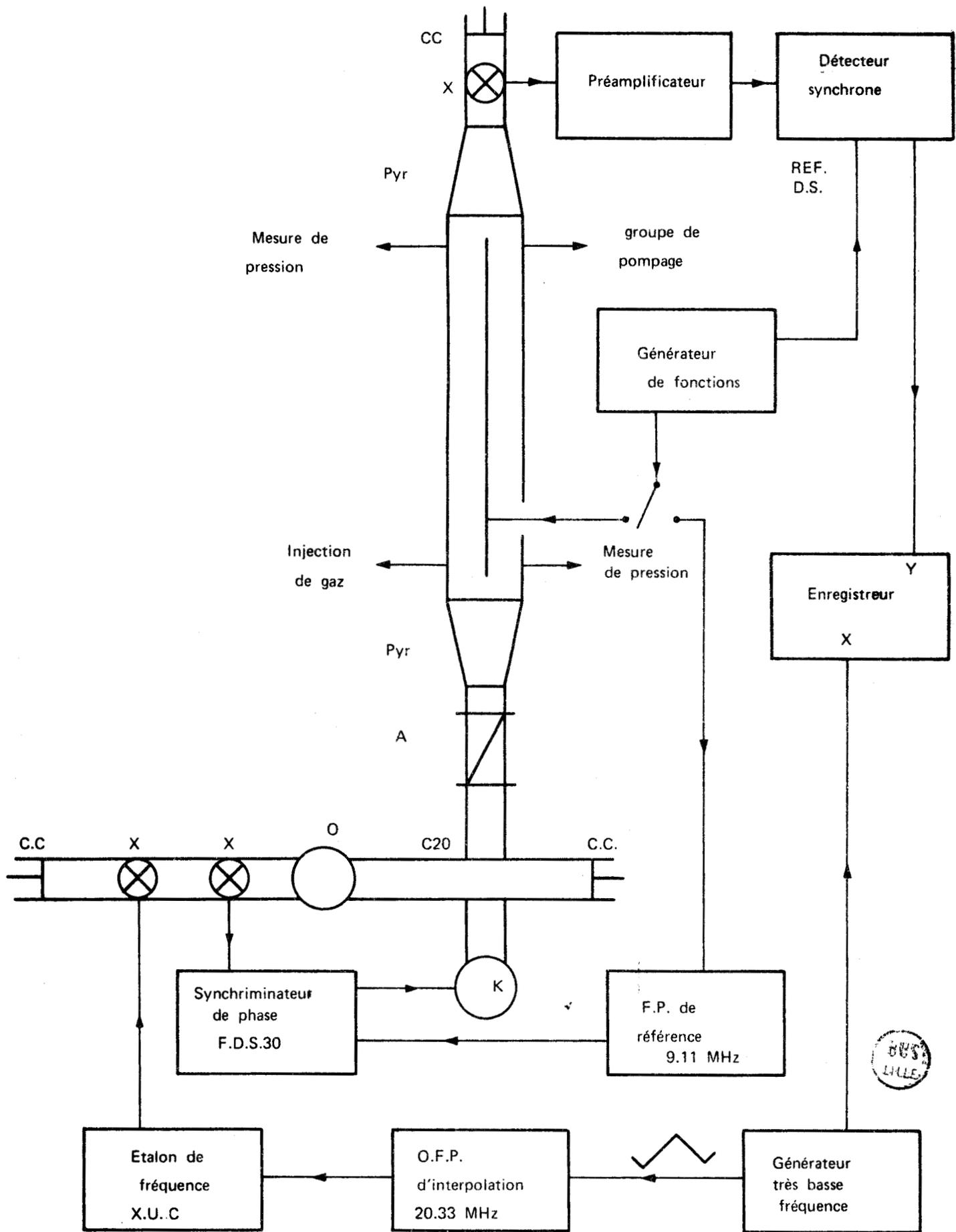


Figure 22: Spectromètre pour mesure à l'aide de la méthode de double modulation des faibles déplacements causés par l'effet Stark.

Les symboles sont identiques à ceux utilisés à la figure 14.

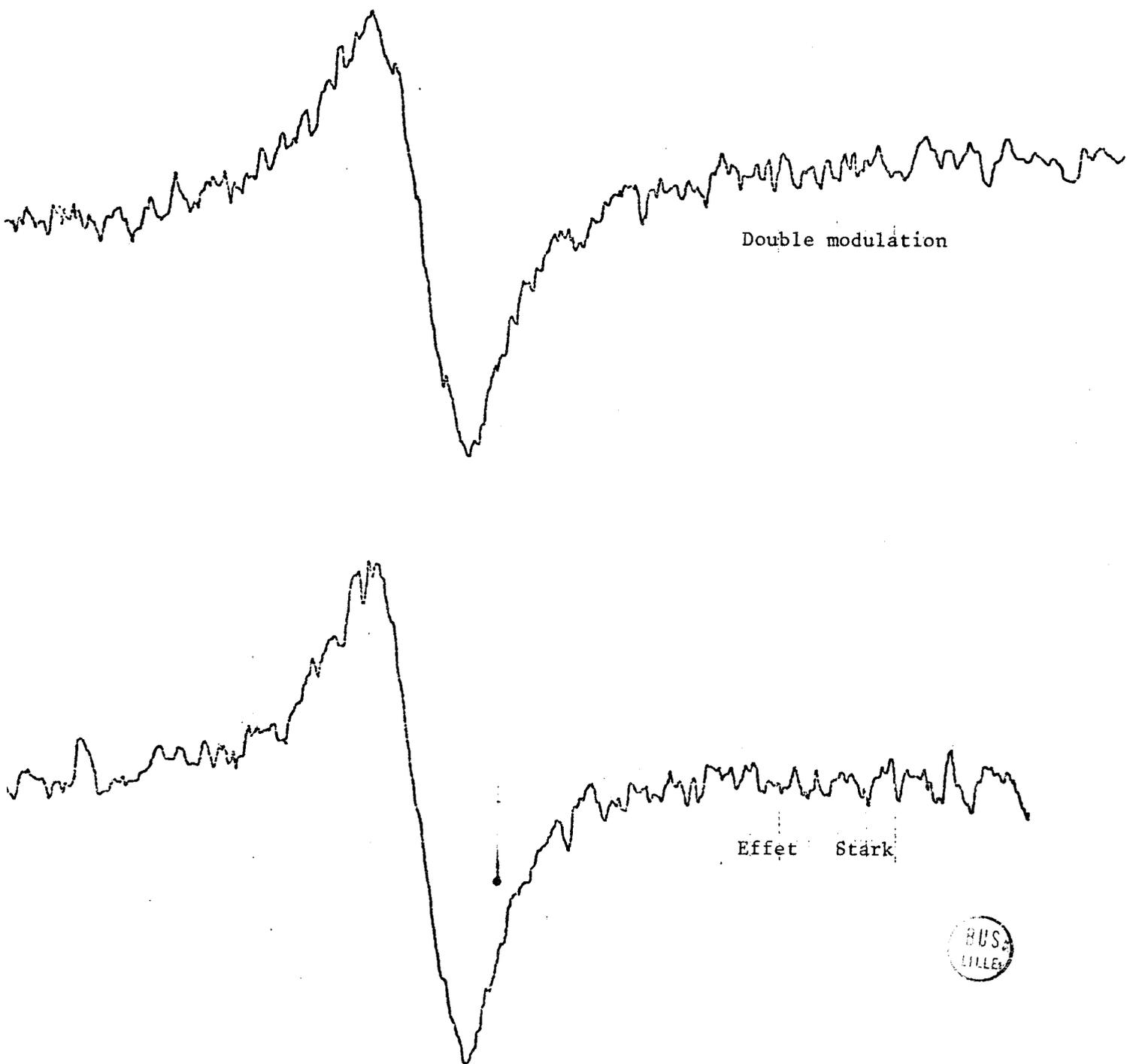


Figure 23 : Comparaison de l'effet Stark et de la double modulation sur la transition $6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$ de SO_2

Dans le calcul théorique effectué précédemment (III.2) on a supposé les niveaux d'énergie de la molécule isolée non dégénérés. La comparaison des effets Stark dans un champ statique et dans un champ rapidement variable permet d'affirmer que, dans le cadre de nos expériences, les effets liés à la dégénérescence m sont trop faibles pour être observés. En effet, dans un champ statique et pour la raie $6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$ de SO_2 ils ne sont visibles que pour des champs statiques supérieurs à 80000V/m. Les déplacements dus à un champ hyperfréquence étant, en général, du même ordre de grandeur que ceux causés par un champ statique de même amplitude; ces expériences ne laissent aucun espoir d'observer de tels effets, en effet, notre spectromètre ne permet pas d'introduire dans la cellule d'absorption des champs de pompe supérieurs à 13000 V/m

III -4 - CHANGEMENT DE SENS DES DECALAGES

Dans le formalisme du hamiltonien habillé comme dans celui de Townes, le calcul prévoit un décalage de fréquence $\Delta\nu$

$$\Delta\nu = \frac{\mu^2 E^2}{4h} \frac{\omega_0}{\omega'^2 - \omega_0^2}$$

Donc, lorsque la fréquence ω' de pompe est choisie successivement inférieure et supérieure à la fréquence ω_0 , le décalage de fréquence change de sens. Pour que la théorie soit applicable, il faut que la fréquence ω' de pompe soit notablement différente de celle de toute transition du gaz.

Pour réaliser la manipulation de façon concluante, il faut que les conditions expérimentales autres que la fréquence de pompe soient très voisines dans les deux expériences successives. Ceci impose de choisir les fréquences de pompe dans la même gamme de fréquence que celle de sonde. Cette exigence engendre des conditions expérimentales particulièrement difficiles.

III -4 -1 DIFFICULTES EXPERIMENTALES

Les principaux problèmes expérimentaux sont le découplage des signaux de sonde et de pompe, la réalisation de la modulation de la puissance de pompe et la détermination du sens des déplacements.

La fréquence étant choisie aux environs de 23 GHz, la modulation par tout ou rien de la puissance de pompe est effectuée en appliquant au réflecteur de klystron de pompe une tension en créneau de 50 Volts par transmission optoélectronique {23}. Dans ces conditions, l'oscillateur de pompe ne peut évidemment plus être stabilisé en phase. Ceci ne présente pas d'inconvénient majeur car le phénomène étudié ne dépend pas de façon critique de la fréquence de pompe (cf. tableau III).

Le problème le plus important est celui du découplage des signaux de pompe et de sonde. La puissance de pompe est très importante ($\sim 100\text{mW}$) et modulée à 100 % tandis que la puissance de sonde est faible ($\sim 100\mu\text{W}$) et son taux de modulation n'atteint que quelques millièmes. Le phénomène à étudier est l'évolution de cette modulation de pompe, synchrone de la modulation de la puissance de pompe. Pour extraire l'information de sonde, on peut essayer de filtrer la puissance issue de la cellule d'absorption par une cavité hyperfréquence fonctionnant en transmission et accordée sur la fréquence de sonde. Dans ces conditions, le signal parasite de pompe est encore plus de 1000 fois supérieur au signal utile ce qui exclut toute observation correcte de celui-ci. On peut améliorer la sélectivité de la détection en utilisant conjointement une cavité et une détection superhétérodyne à 30 MHz. La modulation parasite n'est alors plus que 20 à 50 fois supérieure au signal utile, qui évolue beaucoup plus vite que celle-ci en fonction de la fréquence. L'information peut alors être extraite à l'aide du détecteur synchrone PAR 121.

Le sens de l'absorption en présence de champ de pompe peut être déterminé par comparaison avec celui du signal dû à la puissance parasite de pompe. Celui-ci est toujours dans le sens d'une diminution d'absorption.

III -4 -2 DESCRIPTION DU MONTAGE REALISE (figure 24)

L'oscillateur de pompe est un klystron EMI 9602. Sa puissance modulée à l'aide d'un balayage à transmission optoélectronique est introduite dans la cellule par la voie directe d'un coupleur 20 dB. Par la voie dérivée de celui-ci, on injecte la puissance de sonde, issue du klystron EMI R 9675 stabilisé en phase, sur l'harmonique d'un étalon de fréquence (XUC Rohde et Schwarz

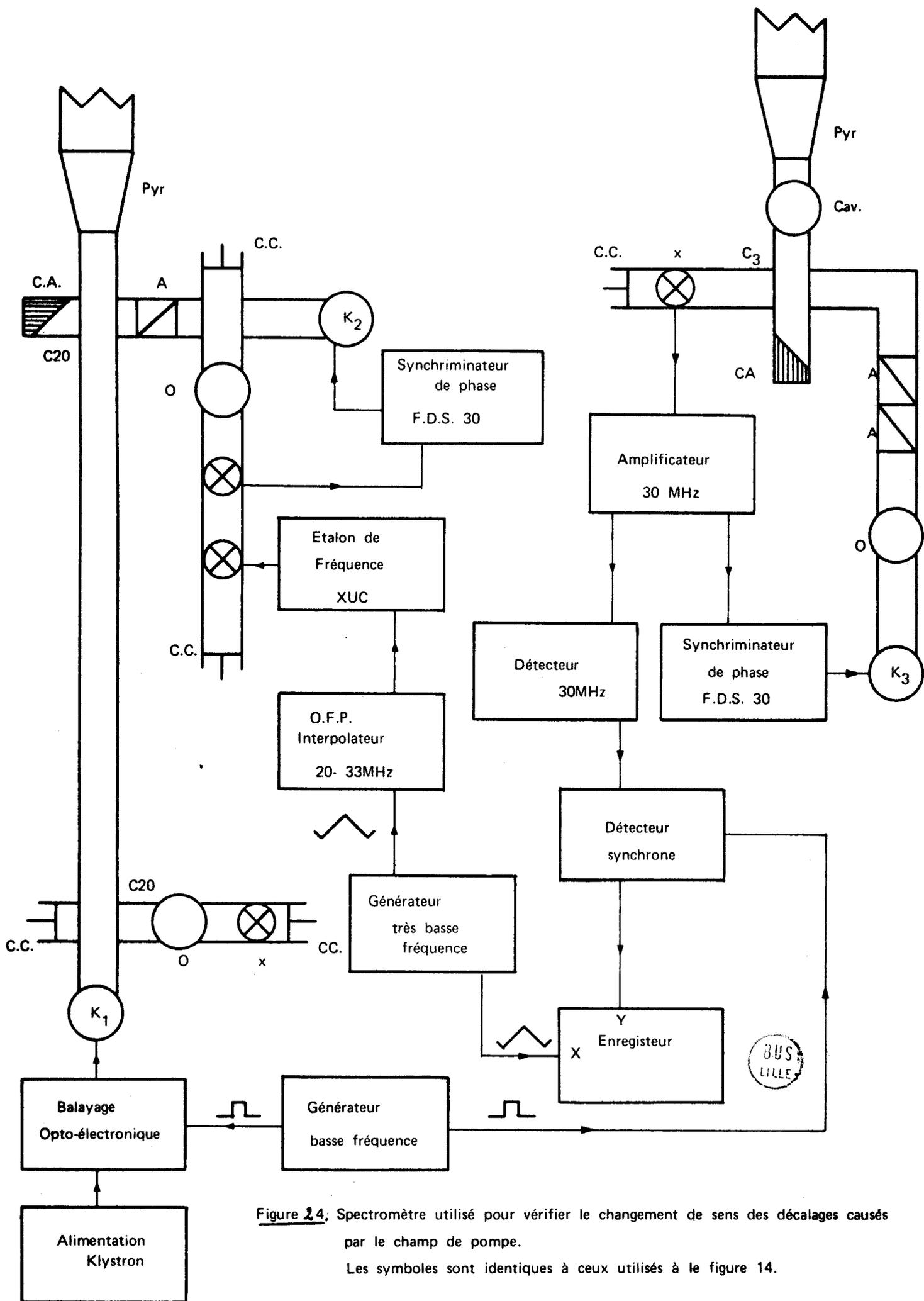


Figure 24; Spectromètre utilisé pour vérifier le changement de sens des décalages causés par le champ de pompe. Les symboles sont identiques à ceux utilisés à la figure 14.

La fréquence de sonde est balayée en agissant sur celle de l'étalon de fréquence par l'intermédiaire de l'O.F.P. qui sert d'interpolateur à celui-ci.

En bout de cellule, la puissance hyperfréquence transmise est filtrée par une cavité de coefficient de qualité 2000 et fonctionnant en transmission {20}. Le signal issu de celle-ci est envoyé sur un cristal mélangeur par une voie d'un coupleur directif 3 dB . Par l'autre voie de ce coupleur, on envoie la puissance issue de l'oscillateur local. Celui-ci est un klystron 2K33 stabilisé en phase à l'aide d'un synchroinateur de phase Schomandl FDS 30. La puissance d'oscillateur local est ajustée à l'aide de deux atténuateurs (De Mornay Bonardi DBE 420).

Le battement issu du cristal détecteur est envoyé à une chaîne d'amplification et de détection décrite par ailleurs {40}. La composante basse fréquence du signal détecté est ensuite traitée par un détecteur synchrone PAR 121.

III -4 -3- RESULTATS EXPERIMENTAUX

La figure 25 donne un exemple d'enregistrements obtenus en pompant successivement à une fréquence inférieure (figure 25.1) puis supérieure (figure 25.2) à la fréquence ν_0 de la transition $6_{15} \rightarrow 5_{24}$ de SO_2 234GHz. La fréquence de sonde est balayée sur un intervalle de 1,1 MHz autour de ν_0 . La puissance de pompe s'élève à environ 200 mW, la pression à 4 millitorrs . Les fréquences de pompe sont respectivement de 22,8 GHz et de 24,2 GHz. Elles ont été choisies suffisamment différentes de celle de toute transition de SO_2 pour que les conditions d'application du calcul théorique soient remplies.

Ces enregistrements confirment bien les précisions théoriques établies précédemment (III.2): la fréquence de la transition de sonde est déplacée vers les hautes fréquences quand la fréquence ω' de pompe est inférieure ω_0 , vers les basses fréquences quand ω' est supérieure à ω_0 .

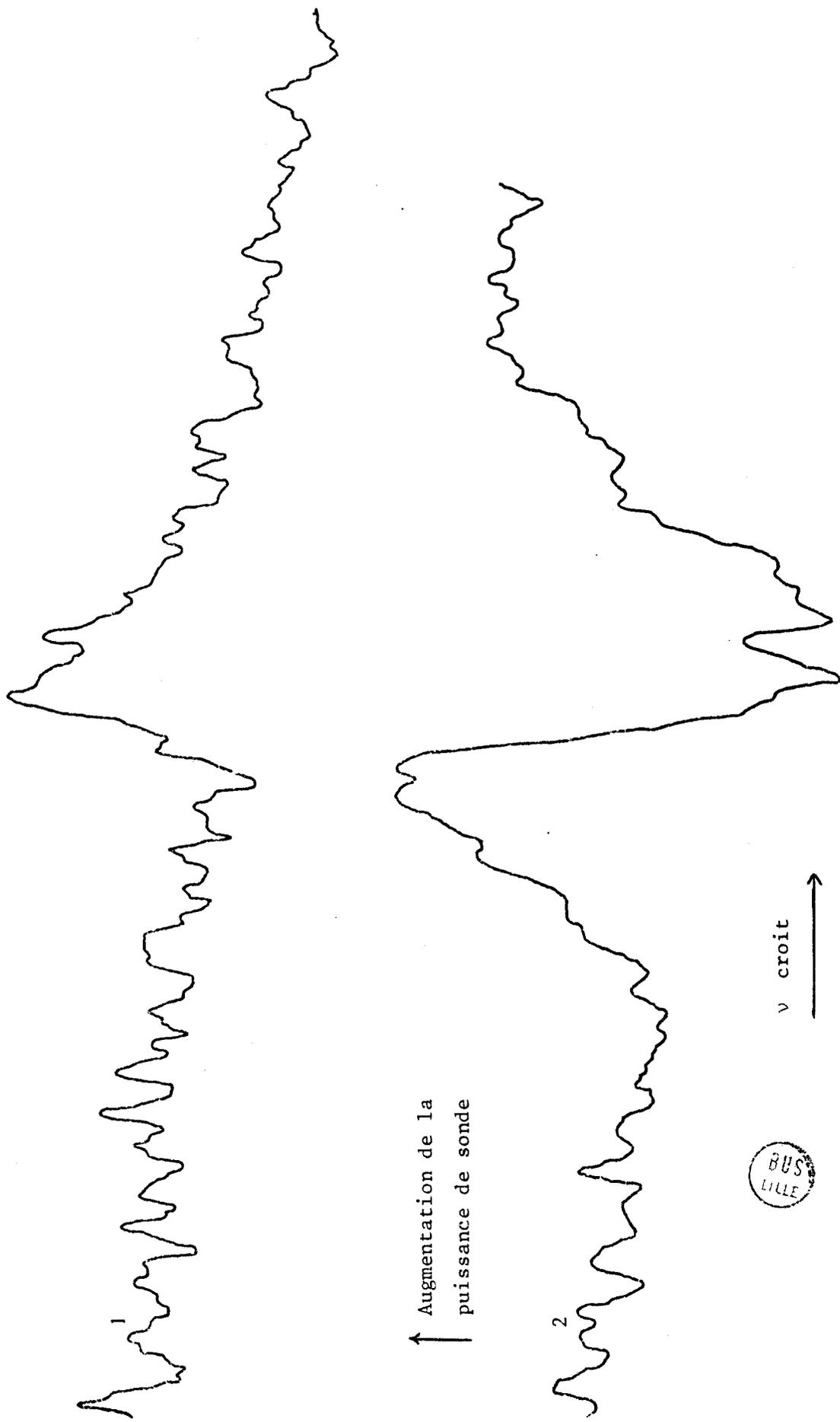


Figure 25: Manipulation de vérification du retournement des formes

III- 4 - 4 - CONCLUSION

La concordance entre résultats théoriques et expérimentaux est donc bonne. Elle permet d'interpréter le phénomène observé comme un effet Stark dans un champ variant rapidement.

Une étude théorique plus rigoureuse devrait tenir compte de l'interaction entre la molécule et le champ de sonde. Bien que le champ de sonde soit nettement plus faible que le champ de pompe., cette interaction n'est pas négligeable. Les déplacements de fréquence observés sont en effet du même ordre de grandeur que l'élargissement par saturation causé par le champ de sonde. Ceci s'explique par le fait que la perturbation de sonde étant résonnante, les termes qui lui sont liés apparaissent au premier ordre du calcul de perturbation dans le formalisme du hamiltonien habillé tandis que les termes liés à la perturbation non résonnante apparaissent au second ordre. Rappelons toutefois que dans notre étude expérimentale du phénomène, nous avons essayé de minimiser cet effet en opérant avec une puissance de sonde extrêmement réduite.

C O N C L U S I O N

Notre travail a permis d'obtenir un ensemble de résultats concernant les effets de double résonance sur des transitions sans niveau commun et les effets dus à un champ rapidement variable et non résonnant.

Les résultats expérimentaux obtenus au cours des études de double résonance sur des transitions sans niveau commun ont permis de mettre en défaut de l'hypothèse des collisions fortes. L'étude de l'évolution de l'amplitude du phénomène en fonction des fréquences de pompe et de sonde a notamment permis de confirmer les résultats obtenus par T. OKA en spectro-métrie Stark: les transitions satisfaisant aux règles de sélection de type dipolaire électrique sont favorisées au cours des chocs entre molécules polaires.

La sensibilité de l'appareillage utilisé permet de détecter des variations relatives d'intensité beaucoup plus faibles que celles qui peuvent être observées avec d'autres spectromètres. Des transferts d'énergie par un état intermédiaire ont ainsi pu être mis en évidence. Le spectromètre bras équilibrés et à détection superhétérodyne qui vient d'être réalisé devrait permettre d'améliorer encore la sensibilité de l'appareillage et d'observer ainsi des transferts d'énergie à plusieurs états intermédiaires.

L'étude entreprise a d'autre part été l'occasion de la première mise en évidence expérimentale de l'effet AUTLER-TOWNES dans un champ micro-onde non résonnant. Cet effet vient d'ailleurs d'être observé dans un champ laser par M. IWAO et K. RAM {43}. Du point de vue théorique, le formalisme du hamiltonien habillé a permis de retrouver simplement les résultats établis par TOWNES. Il semble très bien adapté à l'étude de tels phénomènes et doit permettre le traitement théorique complet du problème en tenant compte de l'interaction entre la molécule et le champ de sonde.

L'étude expérimentale correspondante, celle des formes de raies quand les élargissements par saturation et les déplacements par effet Stark rapide sont du même ordre de grandeur, doit aussi être entreprise.

De plus, ayant déjà réalisé la propagation dans un guide d'ondes de champs de pompe et de sonde croisés, nous pourrions étudier expérimentalement les effets de la dégénérescence M sur l'effet Stark dans un champ microonde non résonnant. Ceux-ci devraient aussi présenter un grand intérêt théorique, le formalisme utilisé à cette occasion pouvant servir de base au traitement de problèmes voisins.

B I B L I O G R A P H I E

- { 1} R. KARPLUS et J. SCHWINGER - Phys. Rev. 1948, 73, 1020.
- { 2} P.W. ANDERSON - Phys. Rev. 1950, 76, 647
- { 3} A. JAVAN - Phys. Rev, 1957, 107,1579
- { 4} J.H. VAN VLECK et V.F. WEISSKOPF - Rev. Mod. Phys. 1945, 17, 227
- { 5} J. MESSELYN - Thèse de Doctorat, Lille, 1968 C.N.R.S.n°A.O. 2252
- { 6} B. MACKE - Thèse de Doctorat, Lille 1970
- { 7} T. YAJIMA - J. Phys. Soc. Jap., 1960, 15, 1668
- J. Phys. Soc. Jap., 1961, 16, 1594
- J. Phys. Soc. Jap., 1961, 16, 1709
- { 8} G. FLYNN - J. Mol. Spect. 1968, 23, 1.
- { 9} A. BATTAGLIA, A. GOZZINI, E. POLACCO -Nuovo Cimento 1959 ; 14,1076
- {10} T. OKA - J. Chem. Phys., 1970, 53, 3272
Cet article permet une bibliographie complète des
travaux de T.OKA sur ce sujet.
- {11} A.M. RONN et E. BRIGHT WILSON Jr.-J. Chem. Phys., 1967,46,3262
- {12} R.G. GORDON, P.E. LARSON, C.H. THOMAS et E.BRIGHT WILSON Jr.
-J. Chem. Phys, 1969, 50, 1388
- {13} C.H. TOWNES, A.L.SCHAWLOW Microwave Spectroscopy, Mc.Graw Hill,
New York 1955
- {14} J. LEGRAND, B. MACKE, J. MESSELYN et R. WERTHEIMER -
Rev. Phys. Appl. , 1968, 3, 237.
- {15} B. MACKE, J. MESSELYN et R. WERTHEIMER - Onde Elec. 1966,46,123
- {16} J.M. LAPAUW, Mémoire d'ingénieur C.N.A.M. , 1969
- {17} M.REDON et M. FOURRIER - C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, 271, 1056
- {18} C.F HANSEN et W.E. PEARSON - J. Chem. Phys., 1970, 53,3559
- {19} J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. BELLET et J. THIBAUT- C.R. Acad.
Sc. Paris, 1969, 268, 922
- {20} J. LEGRAND - Thèse de 3e cycle, Lille 1968
- {21} D.J.E. INGRAM - Spectroscopy at Radio and Microwave frequencies
p.78, Butterworth, London, 1967
- {22} A.M. RONN -Ph.D. Thesis, Harvard University 1966 .
- {23} J. THIBAUT- Thèse de 3e cycle, Lille (à paraître)
- {24} R. KARPLUS - Phys. Rev., 1948, 73, 1027
- {25} S. GOLDEN et E. BRIGHT WILSON Jr.-J. Chem. Phys. 1948, 16, 669

- {26} S.C. WANG - Phys. Rev. 1929, 34, 243
- {27} P.C. CROSS, R.M. HAINER et G.W. KING, - J.Chem. Phys., 1944, 12, 210
- {28} P.F. WACKER, M.R. PRATTO, Microwave Spectral tables: line strengths of asymmetric rotors
N.B.S. Monograph 70. vol. II (dec.64)
- {29} J.E. WOLLRAB - Rotational spectra and molecular structure
Academic Press New York & London 1967
- {30} DENBIGH - Trans. Farad. Soc. 1940, 36, 936
- {31} M. SCHARPEN, J. MUENTER et V. LAURIE - J. Chem. Phys. 1970, 53, 2513
- {32} M. MIZUSHIMA. - "Some corrections to the second order Stark effect of linear molecules" in MANGINI "Advances in molecular spectroscopy" vol.3 p 1167 WILEY
- {33} S.H. AUTLER et C.H. TOWNES - Phys. Rev. 1955, 100, 703
- {34} C. COHEN TANNODJI et N. POLONSKI - J. Phys., 1965, 26, 405
C. COHEN TANNODJI et S. HAROCHE - C.R. Acad. Sc. Paris 1966 262, 37
C. COHEN TANNODJI et S. HAROCHE - J. Phys. 1969, 30, 125
C. COHEN TANNODJI et S. HAROCHE - J. Phys., 1969, 30, 153
- {35} A. DI GIACOMO et S. SANTUCCI, Nuovo Cimento. 1969, 63B, 407
- {36} A.M. BONCH-BRUEVICH et V.A. KHODOVOI - Usp. Fiz. Nauk, 1967, 71
- {37} M. MIZUSHIMA, - Phys. Rev. 1964, 133, 414
- {38} HUGHES et E.B. WILSON Jr. - Phys. Rev. 1947, 71, 562
- {39} A. MOISES, - D.E.A., Lille 1965
- {40} P. GLORIEUX, - D.E.A., Lille 1969
- {41} A. MESSIAH, - Mécanique Quantique, Dunod, Paris 1964.
- {42} G.W. KING, R.M. HAINER, P.C. CROSS - J. Chem. Phys. 1943, 11, 27
- {43} M. IWAO et K.J. RAM - Act. Phys. Polon. 1970, 37, 151
- {44} P. GLORIEUX, J. LEGRAND, B. MACKE, et J. MESSELYN C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, 270, 1412

T A B L E D E S M A T I E R E S

	<i>Pages</i>
INTRODUCTION GENERALE	1
I - DOUBLE RESONANCE SUR DES TRANSITIONS SANS NIVEAU COMMUN	
I- 1 INTRODUCTION	3
I- 2 RECHERCHE DES EFFETS DE DOUBLE RESONANCE SUR DEUX TRANSITIONS SANS NIVEAU COMMUN	5
I -2-1 DOMAINE EXPERIMENTAL	5
I -2-2 RESULTAT OBTENUS	7
I- 3 PREMIERE INTERPRETATION	9
I -3-1 INTERPRETATION GENERALE	9
I -3-2 APPLICATION AUX CAS PARTICULIERS	10
I -4 CARACTERISTIQUES DU PHENOMENE ETUDIE	13
I -4-1 INFLUENCE DE LA PRESSION	13
I -4-2 INFLUENCE DE LA PUISSANCE DE POMPE	14
I -4-3 INFLUENCE DE LA FREQUENCE DE POMPE	15
CONCLUSION	16
II - DOUBLE IRRADIATION AVEC POMPAGE NON RESONNANT	18
II- 1 MISE EN EVIDENCE	18
II-1-1 APPARITION D'UN EFFET EN COMPETITION AVEC L'EFFET PRECEDENT	18
II-1-2 CRITIQUES ET CONTRE MANIPULATIONS	19
II- 2 EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES	20
II-2-1 MISE EN EVIDENCE SUR D'AUTRES TRANSITIONS DE SONDE	21
II-2-2 POMPAGE DANS D'AUTRES GAMMES DE FREQUENCE	21
II-2-3 MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET SUR D'AUTRES CORPS	23
II-3 INTERPRETATION PHENOMENOLOGIQUE	25
II-3-1 DEPLACEMENT DE LA FREQUENCE DE LA TRANSITION OBSERVEE	25
II-3-2 ESTIMATION DE L'AMPLITUDE DU DEPLACEMENT	26
II-3-3 VERIFICATION EXPERIMENTALE DIRECTE	27
II-4 ETUDE DU DEPLACEMENT EN FONCTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES	29

II-4-1	ETUDE EN FONCTION DE LA PRESSION	29
II-4-2	ETUDE EN FONCTION DE LA PUISSANCE DE POMPE	30
III-	INTERPRETATION PHYSIQUE DES PHENOMENES NON RESONNANTS	31
III-1	POLARISABILITE	31
III-1-1	DEFINITION. CALCUL CLASSIQUE. CALCUL QUANTIQUE	31
III-1-2	ESTIMATION DE L'ORDRE DE GRANDEUR DES VARIATIONS D'ENERGIE	34
III-2	EFFET STARK DANS UN CHAMP VARIANT RAPIDEMENT	36
III-2-1	PRINCIPES GENERAUX	36
III-2-2	DESCRIPTION DU SYSTEME	37
III-2-3	CALCUL DES VALEURS PROPRES DU HAMILTONIEN GLOBAL	37
III-3	COMPARAISON DES ORDRES DE GRANDEUR DES EFFETS STARK DANS UN CHAMP STATIQUE ET DANS UN CHAMP VARIANT RAPIDEMENT	41
III-4	CHANGEMENT DE SENS DES DECALAGES DE FREQUENCE	43
III-4-1	DIFFICULTES EXPERIMENTALES	43
III-4-2	DESCRIPTION DU MONTAGE REALISE	44
III-4-3	RESULTATS EXPERIMENTAUX	45
III-4-4	CONCLUSION	46
	CONCLUSION GENERALE	47
	BIBLIOGRAPHIE.	49

.....

