

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean LEMAIRE

*

ETUDE EXPERIMENTALE ET CONTRIBUTION
A L'INTERPRETATION DES PHENOMENES
DE DOUBLE RESONANCE INFRA-ROUGE MICROONDE
DE L'AMMONIAC



Soutenue le 4 juin 1974 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

MM. E. CONSTANT

Président

R. WERTHEIMER

Rapporteur

B. MACKE

Examineur

L. GALATRY

Membres invités

F. LEGAY

E R R A T A

- page 2 : ligne 6 : remplacer {5} par {5, 179}.
- page 6 : ligne 18, formule (2-2) : remplacer au dénominateur $(\omega' - \omega_0)$ par $(\omega' - \omega'_0)$
- page 7 : ligne 7, lire $\frac{h\nu'_0}{kT}$ au lieu de $\frac{h\nu'}{kT}$.
- page 8 : 6^{ème} ligne à partir du bas, lire Spin Flip.
- page 32 : lignes 14 et 17, lire 3-6 au lieu de 3-5.
lignes 21 et 24, lire 3-8 au lieu de 3-7.
- page 33 : dernière ligne, lire marqueurs de fréquence.
- page 34 : ligne 28, lire 3-6 au lieu de 3-5.
ligne 29, lire 3-8 au lieu de 3-7.
- page 36 : lire 00^0 .
- page 54 : Courbe A : Bande passante du récepteur de contrôle.
- page 78 : Tous les u_{jk} de cette page doivent être primés. Lire u'_{jk}
- page 83 : lire 4-3-3. Absorption en présence d'effet Doppler.
- page 84 : ligne 5, lire $\delta P(v)$ au lieu de $P(v)$.
- page 88 : x' est exprimé en Mhz.
- page 90 : numérotation des équations, lire 4-29 et 4-30
au lieu de 7-29 et 7-30.
- page 104 : l'équation donnant \bar{S} doit être numérotée 4-36.
- page 105 : lire en ordonnée $\bar{S} = \frac{\bar{P}_1 + \bar{P}_2 - s}{s_0}$
- page 116 : remplacer a : courbe B = 0 par a : courbe B = ∞
- page 127 : lire en ordonnée $\bar{S} = \frac{\bar{P}_1 + \bar{P}_2 - s}{s_0}$
- page 153 : 5^{ème} ligne à partir du bas, lire : en fonction de la fréquence microonde à l'intérieur du profil de raie.
- page 156 : lire, en fonction de la fréquence de sonde.
- page 200 : lire : Fig. 5-38.
- page 201 : ligne 10, remplacer {186} par {187}.
- page 253 : lire 7-6. Conclusion.

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFLBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des lettres

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Michel (Jean)	Sciences de la Terre
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Me LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LINDER Robert	Botanique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. SCHILTZ René	Physique
Me SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
Ml DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Me LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Marie	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
Mle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Me EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUIGOU Jean-Louis	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LANGRAND Claude	Mathématiques
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE François	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Me N'Guyen Van Chi Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques et Sociales
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
M. YVON Jean-Pierre	Mathématiques
Me ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mes parents,

à ma femme,

*et à ceux
qui me sont chers.*

I N T R O D U C T I O N

Les techniques utilisées pour l'étude des phénomènes qui résultent de deux irradiations simultanées d'un gaz moléculaire à faible pression étaient réservées jusqu'à ces dernières années au domaine des fréquences hertziennes. Dans le domaine optique, ces techniques étaient principalement limitées par la faible densité spectrale des sources conventionnelles. Cette situation a beaucoup évolué avec l'introduction des sources cohérentes et notamment des lasers qui permettent de surmonter les problèmes d'intensité et de largeur d'émission.

Le principe de ces études de double irradiation en spectroscopie moléculaire est le même qu'en résonance magnétique et en spectroscopie atomique. Phénoménologiquement les effets observés sont dus à un comportement non linéaire du gaz. Cependant, une molécule possède un nombre de niveaux d'énergie beaucoup plus important dûs aux rotations et aux vibrations et permet une plus grande variété d'études. Un résumé assez complet des aspects théoriques et expérimentaux de ces études a été publié très récemment par SHIMODA {1}. La mise au point de ces sources et leur introduction en spectroscopie moléculaire sont à la base d'un développement considérable de nouvelles techniques expérimentales qui ne pouvaient être envisagées auparavant. Une bibliographie relativement complète des performances actuelles de ces différentes techniques expérimentales encore récentes mais déjà nombreuses {2} laisse prévoir d'importants progrès en spectroscopie fine par laser dont la résolution peut atteindre 10^{10} . {3}

Les expériences de double irradiation infrarouge-microonde utilisant un laser sont très récentes puisque les travaux les plus intéressants sur ce sujet n'ont été publiés que durant ces trois dernières années. Les principaux résultats acquis dans ce domaine comme ceux obtenus par des techniques de double irradiation microonde-microonde seront décrits dans la partie réservée aux résultats antérieurs dont nous partirons pour situer notre travail. Nous donnerons également dans ce deuxième chapitre les conditions imposées à cette étude qui est encore limitée actuellement à quelques cas particuliers. Les nouvelles techniques introduites au laboratoire et parti-

culières à ces expériences seront décrites dans le chapitre III. Les méthodes de traitement des signaux y seront données afin de faciliter la compréhension des phénomènes physiques à partir de la forme de ces signaux.

Dans le domaine hertzien, les techniques de double résonance semblent remonter à 1955 pour les expériences microonde-radiofréquence [4] et à 1959 pour les expériences microonde-microonde [5]. Plus difficiles à mettre en oeuvre que celles de simple résonance, elles ont surtout été développées dans le cas où les transitions connectées par les deux rayonnements possèdent un niveau commun. Les effets correspondant à ce système à trois niveaux sont les plus intenses et peuvent être traités par une théorie de perturbations au premier ordre en utilisant l'hypothèse des collisions fortes. Les publications les plus récentes [6], [7], [8] donnent une bibliographie assez complète sur les différents aspects de ces études.

Le quatrième chapitre est consacré à l'extension de ces expériences au domaine infrarouge. L'étude expérimentale d'un système à trois niveaux dont la largeur de la transition de pompe est principalement affecté par l'effet Doppler n'a jamais été effectuée à notre connaissance. Les différences entre nos résultats et ceux publiés par d'autres auteurs seront interprétés ; elles reposent sur certaines difficultés expérimentales qui seront détaillées. L'étude théorique correspondante donnée par YAJIMA [9] est insuffisante pour expliquer la forme des figures d'absorption ; elle a dû être complétée en tenant compte du terme à un quantum.

Le système à quatre niveau donne naissance à des signaux beaucoup plus faibles mais est particulièrement bien adapté à l'étude des processus de collisions intermoléculaires. On trouvera dans une publication récente de OKA [10] une bibliographie très complète des différentes techniques expérimentales développées en vue d'une meilleure connaissance de ces processus d'interactions moléculaires. Pour étudier ces mécanismes, différentes méthodes basées soit sur les mesures de largeur de raie, soit sur la fluorescence optique ou encore sur les propriétés des jets moléculaires ont été utilisées. La double irradiation sans niveau commun présente l'avantage sur ces techniques de permettre l'étude d'une très grande variété de dispositions.

En se limitant aux phénomènes intervenant uniquement lors des collisions de deux molécules identiques et en négligeant les chocs à plus de deux molécules, on peut considérer que la collision se traduit par des transitions des états initiaux A et B des deux molécules incidentes vers les états A' et B' avec variation ΔE de l'énergie cinétique relative de l'ensemble des deux molécules. On suppose dans ce schéma que les molécules gardent leur identité au cours du choc. D'un point de vue macroscopique, le processus de collision se caractérise principalement par un temps de relaxation ; ce temps correspond à un paramètre moyen sur un ensemble de phénomènes qui peuvent être très différents. Du point de vue microscopique, pour définir le processus de collision, il faut répondre en particulier aux questions qui concernent :

- la relation entre les états quantiques de chaque molécule avant et après une collision,
- les conditions que doivent respecter les états initiaux A et B des deux molécules pour conduire à une collision avec échange d'énergie.

Les réponses à ces questions dépendent du paramètre d'impact caractéristique de la collision considérée dans la mesure où celui-ci détermine le nombre de termes à prendre en considération dans l'interaction électromagnétique exprimée sous forme d'un développement multipolaire.

Dans de nombreux travaux antérieurs, c'est la largeur des raies des transitions microondes qui a été mesurée. Ces mesures constituent la principale source d'information à propos du temps de relaxation car la largeur des raies est caractéristique de ce paramètre et donc ainsi du paramètre d'impact moyen b . D'autres mesures directes ont été obtenues par *UNLAND* et col. {11} à l'aide d'une technique de double résonance. Ces résultats ne fournissent cependant que des valeurs moyennes sans donner de précisions en ce qui concerne les mécanismes de collision.

La deuxième question est relative à l'existence des collisions "fortes" et "faibles". Les considérations théoriques de *ANDERSON* {12} fournissent certaines informations sur les relations entre les différents états quantiques avant et après la collision et prévoient ainsi une réponse aux deux questions. Le point de vue expérimental correspondant peut être basé sur les techniques de double irradiation dont l'application à l'étude des collisions n'a été proposée que plus récemment {13}. En utilisant un rayonnement de forte puissance, *T. OKA* {14}, {15}, {16}, {17} a observé des transitions préférentielles $A \rightarrow A'$ induites par collisions pour un certain nombre de gaz purs. Cepen-

dant cette méthode n'a pas permis de mettre en évidence de relation préférentielle entre les états des deux molécules "incidentes". Une partie de notre travail porte essentiellement sur cette troisième question relative à l'étude des états B et B' des "partenaires". La mise en évidence des transitions $B \rightarrow B'$ qui n'ont jamais été observées à notre connaissance sera exposée au chapitre 5 qui comprendra la description des résultats expérimentaux et leur interprétation.

Une partie de cette interprétation fait intervenir le déplacement des niveaux d'une molécule soumise à un champ rapidement variable. Du développement au chapitre 6 de cette étude de l'"effet Stark rapide" dû à la présence d'un champ infrarouge non résonnant, découlera la description d'une méthode originale de spectroscopie précise dans le domaine infrarouge.

Les derniers paragraphes seront consacrés à une étude plus détaillée des transitions par collision de type $\Delta J = 0$ et de type $\Delta J = \pm 1$.

SITUATION DE NOTRE TRAVAIL PAR RAPPORT AUX
ETUDES ANTERIEURES DE DOUBLE RESONANCE

Les études des phénomènes liés à l'irradiation d'un gaz par deux rayonnements en résonance avec deux transitions ayant un niveau commun, que nous appellerons dans la suite études de double résonance à trois niveaux, ont été largement développées au laboratoire {18}, {19}, {1}, {8}, {20}. L'extension au domaine infrarouge de la fréquence de pompe modifie profondément les formes des figures d'absorption. Le rôle de l'effet Doppler sera mis en évidence dans le chapitre suivant. Mais, les principaux avantages de l'utilisation d'un rayonnement de pompe de fréquence élevée résident surtout dans l'importance des modifications de population qu'il est possible d'atteindre. Ceci rend cette technique particulièrement adaptée aux études des phénomènes de double résonance à quatre niveaux qui ont été beaucoup moins développées que celles relatives aux systèmes à trois niveaux.

Après avoir rappelé le principe de ces techniques, nous montrerons les avantages d'un rayonnement de pompe infrarouge. Le choix de la source de pompe débouche sur le problème de la recherche des coïncidences pour déterminer les molécules qui peuvent être étudiées.

Un résumé des résultats encore peu nombreux acquis dans ce domaine permettra de situer notre contribution.

2-1. GENERALITES SUR LES SYSTEMES A QUATRE NIVEAUX

Le principe utilisé dans un tel système est le suivant : un fort champ (pompe) à la fréquence de résonance ν' d'une transition entre deux états $1'$ et $2'$ du gaz couple ces deux états et tend à égaliser leurs populations n_1 , et n_2 . Les collisions inélastiques transmettent cette perturba-

tion de la distribution d'équilibre de Boltzmann aux autres niveaux d'énergie. Les changements de population qui en résultent sont étudiés à partir des variations d'intensité des raies d'absorption correspondantes. Celles-ci sont observées à l'aide d'un rayonnement à la fréquence ν (sonde) dont la puissance est suffisamment faible pour n'apporter qu'une contribution négligeable à ces modifications de population.

L'importance des effets liés aux collisions sur l'intensité de la transition de sonde est fonction des modifications des populations des niveaux de cette transition par rapport à l'équilibre de Boltzmann. Celles-ci dépendent des variations $\delta n_{1'}$ et $\delta n_{2'}$ des populations des niveaux 1' et 2' de la transition de pompe. Pour estimer l'importance du pompage, on peut admettre dans un premier temps que seules les populations des niveaux 1' et 2' sont modifiées par le rayonnement de pompe et que

$$n_{1'} + n_{2'} = n_{1'}^0 + n_{2'}^0 \quad (2-1)$$

où $n_{1'}^0$ et $n_{2'}^0$ sont les populations des niveaux 1' et 2' de la transition de pompe à l'équilibre de Boltzmann.

L'efficacité du pompage est donnée par {21} :

$$n_{1'} - n_{2'} = \left(n_{1'}^0 - n_{2'}^0 \right) \left(\frac{1 + (\omega' - \omega_0)^2 \tau^2}{1 + (\omega' - \omega_0)^2 \tau^2 + 4x'^2 \tau^2} \right) \quad (2-2)$$

où $\omega = 2\pi \nu$

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

ω_0' est la pulsation de résonance de la transition de pompe

τ est un paramètre qui caractérise le temps moyen de relaxation.

$x' = \left| \frac{\mu' E'}{2\hbar} \right|$ où μ' est l'élément de matrice de la composante du moment dipolaire correspondant au champ électrique entre les deux niveaux connectés par la transition ν_0' .

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

Cette formule n'est strictement applicable que dans le cas d'un système limité aux deux niveaux de la transition de pompe, mais elle n'est utilisée ici que dans le but d'estimer les écarts de population.

En introduisant le paramètre de pompage :

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

(ϕ tend vers 0 lorsque $x'^2 \tau^2$ tend vers 0 et vers 1 lorsque $x'^2 \tau^2 \gg 1$).

On obtient :

$$\delta n_{1'} = -\delta n_{2'} = - \left(n_{1'}^0, -n_{2'}^0 \right) \frac{\phi}{2} = - \frac{n_{1'}^0}{2} \left[1 - e^{-\frac{h\nu'_0}{kT}} \right] \phi \quad (2-4)$$

Lorsque le rayonnement de pompe est du domaine microonde, on augmente le paramètre de pompage jusqu'à une valeur proche de 1 en utilisant des générateurs puissants mais, l'exposant $\frac{h\nu'}{kT}$ est de l'ordre de 10^{-2} et les écarts par rapport à l'équilibre de Boltzmann restent faibles. C'est principalement pour cette raison que les études des systèmes à quatre niveaux dans ce domaine sont encore peu nombreuses.

Comme nous le verrons au chapitre 4, le résultat (2-4) n'est strictement applicable que dans le cas où la largeur des raies due à l'effet Doppler est négligeable. Cependant, il permet d'estimer $\delta n_{1'}$, et de montrer l'intérêt d'utiliser un rayonnement de pompe appartenant à un domaine dont les fréquences sont supérieures à celles du domaine microonde. Les expériences de double résonance infrarouge microonde s'inscrivent donc normalement dans le prolongement des techniques de double résonance microonde-microonde qui ont été entreprises depuis plusieurs années au laboratoire.

2-2. CHOIX DE LA SOURCE DE POMPE

Les sources conventionnelles du domaine optique ont pour la plupart des spectres d'émission très larges, ce qui ramène la puissance disponible par intervalle spectral à des valeurs très faibles. La sélection d'une bande de fréquence de largeur comparable à celle des raies d'absorption du gaz à faible pression n'est que très difficilement obtenue et, étant donnée la conception de ces sources, les étendues des faisceaux qu'elles émettent sont difficilement compatibles avec une introduction et une propagation convenable dans un guide d'onde hyperfréquence.

Un laser évite ces inconvénients. En effet, en plus de la faible divergence du faisceau qui facilite son utilisation, l'émission est pratiquement

monochromatique à l'intérieur du profil de gain (§ 3-2) et la puissance disponible sur cette faible étendue spectrale peut atteindre plusieurs watts.

Pour obtenir une irradiation cohérente dans le domaine infrarouge, plusieurs types de sources peuvent actuellement être envisagés.

La fréquence des émissions des lasers à semi-conducteur {22} peut être accordée sur une gamme d'environ 2 cm^{-1} en agissant soit sur la température, soit sur le courant {23 à 25}, soit sur la pression mécanique {26 et 27}. Les diodes $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{Te}$ offrent la possibilité de centrer la fréquence de l'émission dans toute la région allant de $6,5$ à $28 \mu\text{m}$ par variation de la concentration x {23 à 25}. Cependant la puissance émise reste inférieure à 1 mW , ces diodes sont surtout utilisées en spectroscopie {25}, {28}, {29}.

Les oscillateurs paramétriques couvrent des gammes de plusieurs centaines de cm^{-1} {30 à 32} qui peuvent s'étendre jusqu'au domaine millimétrique {33} mais ils ne fonctionnent qu'en impulsion.

Par battement dans un cristal As Ga entre les raies du laser à CO_2 et une onde millimétrique, il est possible de couvrir continûment les domaines compris entre les raies du laser à CO_2 {34 à 36}. La puissance émise reste de l'ordre de quelques microwatts.

Notons aussi qu'en utilisant l'effet non linéaire du gaz étudié une fréquence microonde accordable peut être "additionnée" à une fréquence laser fixe, ce qui revient à recourir à des transitions à deux photons {37 et 38} pour le pompage.

Il semble que la source la plus intéressante pour obtenir de la puissance dans le domaine infrarouge compris entre 5 et $25 \mu\text{m}$ soit le "Spin Flit Raman Laser" (S.F.R.L.) {39 à 48}. Ce laser déjà utilisé en spectroscopie infrarouge {44}, peut délivrer une puissance de 1 watt avec une largeur de raie inférieure à celle des transitions du gaz {48}.

Signalons enfin que de nouvelles techniques d'excitation pour les lasers moléculaires à CO_2 à haute pression {49}, peuvent ouvrir une voie vers les lasers infrarouges accordables sur une large gamme {50}.

Au début de notre étude, le nombre des lasers utilisables en tant que sources de pompe était assez restreint. Notre choix s'est porté pour plusieurs raisons sur le laser à anhydride carbonique ou à protoxyde d'azote dont le domaine d'émission se situe vers 1000 cm^{-1} :

- Pour un paramètre de pompage ϕ donné, la variation de population

$$\delta n_{1'} = - \frac{n_{1'}^0}{2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu'}{kT}} \right) \phi$$

croît proportionnellement à ν' lorsque $h\nu'$ est beaucoup plus petit que kT comme dans le cas des fréquences de pompe du domaine microonde, mais tend très vite vers une valeur asymptotique $\left(- \frac{n_{1'}^0}{2} \phi \right)$ dès que $h\nu'$ est supérieur à kT qui est de l'ordre de 200 cm^{-1} à la température ordinaire. Il est donc intéressant d'effectuer un pompage à une fréquence ν' de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1} au moins, valeur au dessus de laquelle l'écart de population $\delta n_{1'}$ n'évolue plus que très peu vers la valeur asymptotique.

- Sans entrer dans le détail des processus d'interaction, on peut supposer que le niveau supérieur de la transition de pompe noté $2'$ est un niveau de rotation appartenant à un état vibrationnellement excité. Si on désire mettre en évidence des modifications de population des niveaux de cet état par l'intermédiaire de l'observation de l'intensité des raies de rotation, il faut que ce niveau ne soit pas trop élevé pour permettre l'étude préliminaire du spectre de rotation correspondant. L'intensité des raies est défavorisée par le facteur de Boltzmann correspondant à la température ordinaire. Pratiquement, l'observation des niveaux au dessus de 1500 cm^{-1} pose de difficiles problèmes de sensibilité.

- Sans modification des éléments optiques de la cavité et par simple changement du gaz et des conditions d'excitation, ce laser émet soit sur les transitions de rotation vibration de l'anhydride carbonique, soit sur celles du protoxyde d'azote (§ 3-2) et met à notre disposition environ 250 raies d'émissions.

- La puissance émise peut atteindre plusieurs dizaines de watts en fonctionnement continu.

Ces deux dernières caractéristiques sont nettement meilleures que

celles offertes par d'autres lasers du domaine infrarouge.

Nous venons de résumer les principaux avantages du laser à CO_2 ou à N_2O en tant que source de rayonnement de pompe. Il n'en subsiste pas moins une limitation essentielle pour le genre d'études entreprises : les fréquences d'émission accessibles ne couvrent qu'une partie très réduite du spectre entre 880 et 1100 cm^{-1} . Les différentes raies sont distantes d'environ 2 cm^{-1} dans le cas du CO_2 et 0,7 cm^{-1} dans le cas du N_2O alors que la largeur de la courbe de gain n'atteint que quelques millièmes de cm^{-1} (§ 3-2). Cette restriction impose des conditions très sévères pour le choix de la molécule étudiée.

2-3. CONDITIONS IMPOSEES AUX SPECTRES DES MOLECULES ETUDIEES

Les expériences de spectroscopie hertzienne fine sont généralement limitées aux pressions inférieures à 50 millitorrs. Dans ce domaine, les largeurs des raies infrarouges dues essentiellement à l'effet Doppler sont aussi de l'ordre de quelques millièmes de cm^{-1} et l'obtention d'un effet résonnant nécessite un recouvrement entre la raie d'émission du laser et la raie d'absorption du gaz. Cette coïncidence limite l'écart supérieur entre ces deux raies à une valeur de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

A quelques rares exceptions près, aux environs de 1000 cm^{-1} , la précision des spectres infrarouges est de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} cm^{-1} . La simple confrontation des tables de mesure des raies de certaines molécules avec celles du laser à anhydride carbonique ou à protoxyde d'azote ne peut être déterminante pour la sélection du gaz. Une étude expérimentale préliminaire est indispensable pour déterminer l'existence d'une coïncidence entre une raie d'émission laser et une raie d'absorption du gaz.

D'autres conditions supplémentaires doivent être prises en considération. La coïncidence doit non seulement être exacte mais aussi correspondre à une disposition favorable pour les expériences envisagées :

- Pour permettre une étude préalable convenable du spectre hyperfréquence, il est souhaitable, comme nous l'avons vu précédemment, que les énergies des deux niveaux de la transition de pompe soient relativement faibles. De plus, en admettant que l'importance des phénomènes sur l'intensité de la

transition de sonde croît avec l'écart de population δn_1 , qui est proportionnel à n_1 , il est particulièrement intéressant d'utiliser une disposition dont le niveau inférieur de la transition de pompe appartient à un état fortement peuplé.

- Le paramètre de pompage ϕ dépend du moment dipolaire μ' correspondant à la transition de pompe. Les effets observés seront donc fonction de l'intensité de la transition de pompe.

- En admettant toujours que la transition de pompe se situe entre deux niveaux de rotation appartenant à des états de vibration différents, il faut que la coïncidence mette en jeu des niveaux de rotation accessibles avec les techniques microondes habituelles si on veut faire une étude d'un système à trois niveaux qui s'y rattache.

Cette dernière condition nous amène à ajouter à toutes les caractéristiques imposées au gaz et nécessaires à son interaction avec le rayonnement infrarouge, celles relatives à son interaction avec le rayonnement microonde. En particulier, la variation d'absorption microonde croît non seulement avec l'écart de population des niveaux de la transition mais aussi avec l'élément de matrice correspondant du moment dipolaire. Celui-ci doit donc être le plus grand possible pour détecter de faibles modifications de population. D'autre part, le rayonnement microonde à utiliser doit rester dans une gamme de fréquence où la technique est suffisamment bien maîtrisée non seulement pour des raisons de commodité mais surtout pour garder une bonne sensibilité de la détection du signal microonde.

Si le choix du laser comme source de pompe présente de réels avantages de puissance et de monochromaticité, nous voyons que, dans le cadre d'une étude de double résonance, il impose un certain nombre d'exigences qui n'ont pu être surmontées que dans quelques cas particuliers.

2.4. RECHERCHE DE COINCIDENCES

La recherche de gaz présentant une interaction avec le rayonnement d'un laser est d'un grand intérêt. L'interaction qui en résulte peut être mise

à profit non seulement pour moduler le faisceau laser (CH_3F , CH_3B_4 , CH_3Cl , CH_3I , NF_3 , NH_3 , NH_2D , $\text{C}^{13}\text{H}_3\text{F}$ ) et obtenir des impulsions par la méthode dite du "Q switch" (SF_6 , C_2H_4 , CH_3OH , PF_5 , CF_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$, C_3H_8 , C_4H_{10} , C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, BCl_3 ...) mais aussi pour des études de spectroscopie par effet Stark (HDCO , H_2CO , HCOOH , D_2O , CH_3CN , CH_4) ou de structure fine (NH_2D , N^{15}H_3 , SF_6) par absorption non linéaire ou encore d'effet transitoire ($\text{C}^{13}\text{H}_3\text{F}$, NH_3 , NH_2D). Ces recherches se sont développées dès la mise au point des lasers correspondants mais, pour un grand nombre de ces molécules, la coïncidence a été obtenue soit en augmentant la pression du gaz pour élargir les raies d'absorption, soit en déplaçant les fréquences de résonance de celles-ci par effet Stark ou Zeeman. La première des méthodes n'est pas utilisable pour les études envisagées et, dans un but de simplification des premières expériences, nous avons voulu éviter la deuxième technique.

Dans un premier temps, nous avons donc envisagé de n'exploiter que les coïncidences que nous appellerons exactes avec un gaz qui présente un spectre microonde accessible avec le matériel du laboratoire. Celles-ci sont encore peu nombreuses et les études de double irradiation infrarouge microonde n'ont pu être développées par divers auteurs que sur le bromure de méthyle, le protoxyde d'azote, l'ammoniac N^{14}H_3 ou N^{15}H_3 , le chlorure et le fluorure de méthyle.

2.5. RESULTATS ANTERIEURS

2.5.1. Double irradiation microonde-microonde.

Les premières expériences sans niveau commun ont été réalisées par *COX*, *FLYNN* et *WILSON* [13] sur la molécule OCS en présence d'un champ Stark parallèle aux champs de pompe et de sonde respectivement en résonance avec les transitions $J = 0 \rightarrow 1$, $M = 0$ et $J = 1 \rightarrow 2$, $M = \pm 1$. Aucun effet sur l'intensité de la raie de sonde n'a été observé à l'application ou à l'arrêt du champ de pompe. Bien que négatif, ce premier résultat est intéressant puisqu'il montre que les transitions par collisions entre les niveaux de la transition de pompe et les niveaux $M = \pm 1$, $J = 1$ et 2 sont de même importance ou n'existent pas.

Les premières modifications d'intensité des raies dues aux colli-

sions semblent avoir été observées par OKA {14} sur la molécule d'oxyde d'éthylène avec un rayonnement de pompe en résonance avec la transition $2_{12} \rightarrow 2_{21}$ et une fréquence de sonde en coïncidence avec l'une des transitions $3_{21} \rightarrow 3_{30}$ ou $3_{12} \rightarrow 3_{21}$. A l'application du champ de pompe, ces deux raies subissent respectivement une diminution et une augmentation d'intensité. Ce résultat confirme l'existence de transitions préférentielles induites par collisions ; elles ont été traduites par OKA sous forme de règles de sélection du type dipolaire électrique ($\Delta J = \pm 1$ et $eo \leftrightarrow oe$). En utilisant une technique plus sensible basée sur la modulation en carré de la puissance de pompe, *ROMM* et *WILSON* {51} ont confirmé sur d'autres gaz la prédominance de ce type d'interaction et des temps de relaxation de la molécule OCS ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre très élaboré par *UNLAND* et *FLYGARE* {11}.

Depuis ces premiers résultats, plusieurs auteurs ont étudié dans les gaz purs, les relaxations induites par collisions pour les molécules H_2CO , H_2CCO {15}, HCN {15}, {52}, {53}, NH_3 {16}, {53}, {54}, CH_3OH , CH_3NH_2 {17}, {53} OCS {55}, C_2H_5OH , CH_2D et CH_2OH {56}. En plus de la prédominance des transitions satisfaisant aux règles de sélection dipolaires, les résultats confirment également l'hypothèse des "résonances rotationnelles" introduites par *ANDERSON* {12} ; celles-ci se traduisent dans le cas particulier de l'ammoniac par un taux de transitions induites par collision avec $\Delta J = \pm 1$ du même ordre de grandeur que celui correspondant à $\Delta J = 0$. Dans les expériences avec modulation de la puissance de pompe sur la molécule HCN , les mesures des variations d'intensité et des rotations de phase conduisent à la détermination d'un ensemble de constantes de relaxation en accord avec les résultats théoriques de *GORDON* et ses collaborateurs {57}, {52}, {58}.

Les études des transitions induites par collision ont également été développées en fonction de la nature des "partenaires". Trois types de partenaires ont été envisagés : des molécules polaires, des molécules non polaires et des atomes de gaz rare {53}, {56}, {59 à 63}. Des temps de relaxation ont été mesurés directement {11}, {64} ou déduits d'effets transitoires dans le domaine microonde ou infrarouge {64 à 70}.

Notre contribution porte principalement sur la molécule d'ammoniac qui a fait l'objet de travaux en double résonance microonde-microonde et en double résonance infrarouge-microonde.

Pour les premiers, les résultats expérimentaux obtenus par *OKA* sur ce gaz s'interprètent très bien en admettant que les interactions du type dipôle-dipôle sont nettement prédominantes. Comme dans toutes les expériences mettant en évidence les transitions induites par collisions entre molécules polaires, celles-ci conduisent aux conditions :

$$\Delta J = 0, \pm 1 ; \Delta M = 0, \pm 1 \{54\} ; \text{parité } + \leftrightarrow - ; \Delta K = 0 \quad (2-5)$$

OKA a également montré que les transitions respectant la règle $\Delta J = 0$ ont une plus grande probabilité que les transitions $\Delta J = \pm 1$ pour les niveaux correspondant à $J \approx K$ mais ont des probabilités de même ordre de grandeur pour $J \gg K$. Lors de ces expériences, la variation d'intensité $\frac{\Delta I}{I}$ du doublet (J, K) est mesurée lorsque la transition (J+1, K) est "saturée" par le rayonnement de pompe. Pour vérifier l'efficacité du pompage, la valeur ΔI est mesurée à pleine puissance puis aux $\frac{2}{3}$ de la puissance de pompe, la "saturation" est bien obtenue si les mesures sont identiques aux erreurs expérimentales près {15}. Les mesures des rapports $\frac{\Delta I}{I}$ ont été réalisées pour un "premier groupe de systèmes à quatre niveaux" qui sont caractérisés chacun par un couple de transition constitué par le doublet de sonde (J, K = J) et le doublet de pompe (J+1, K = J), et pour un "second groupe de systèmes à quatre niveaux" caractérisés chacun par le doublet de sonde (J+1, K = J) et le doublet de pompe (J+2, K = J). Nous avons reporté [figure 2-1] les courbes données par *OKA* qui traduisent les variations relatives d'intensité en fonction du nombre quantique K pour les deux groupes de systèmes à quatre niveaux envisagés.

2.5.2. Double irradiation infrarouge-microonde

Les premières expériences de double irradiation infrarouge-microonde ont été réalisées sur le bromure de méthyle par *RONN* et *LIDE* {71} à l'aide d'un spectromètre à modulation Stark. Le rayonnement de sonde était résonnant avec les transitions $J = 1 \rightarrow 2$ ou $J = 0 \rightarrow 1$. Le rayonnement de pompe d'environ 50 watts était issu d'un laser à CO_2 oscillant en multiraies (P₁₈ à P₂₄ des deux bandes les plus intenses).

L'expérience précédente a été reprise au laboratoire {72} avec un spectromètre hertzien de type vidéo. Le gaz est irradié avec l'émission P₂₀ de la bande 001-100 du CO_2 responsable des signaux obtenus par les précé-

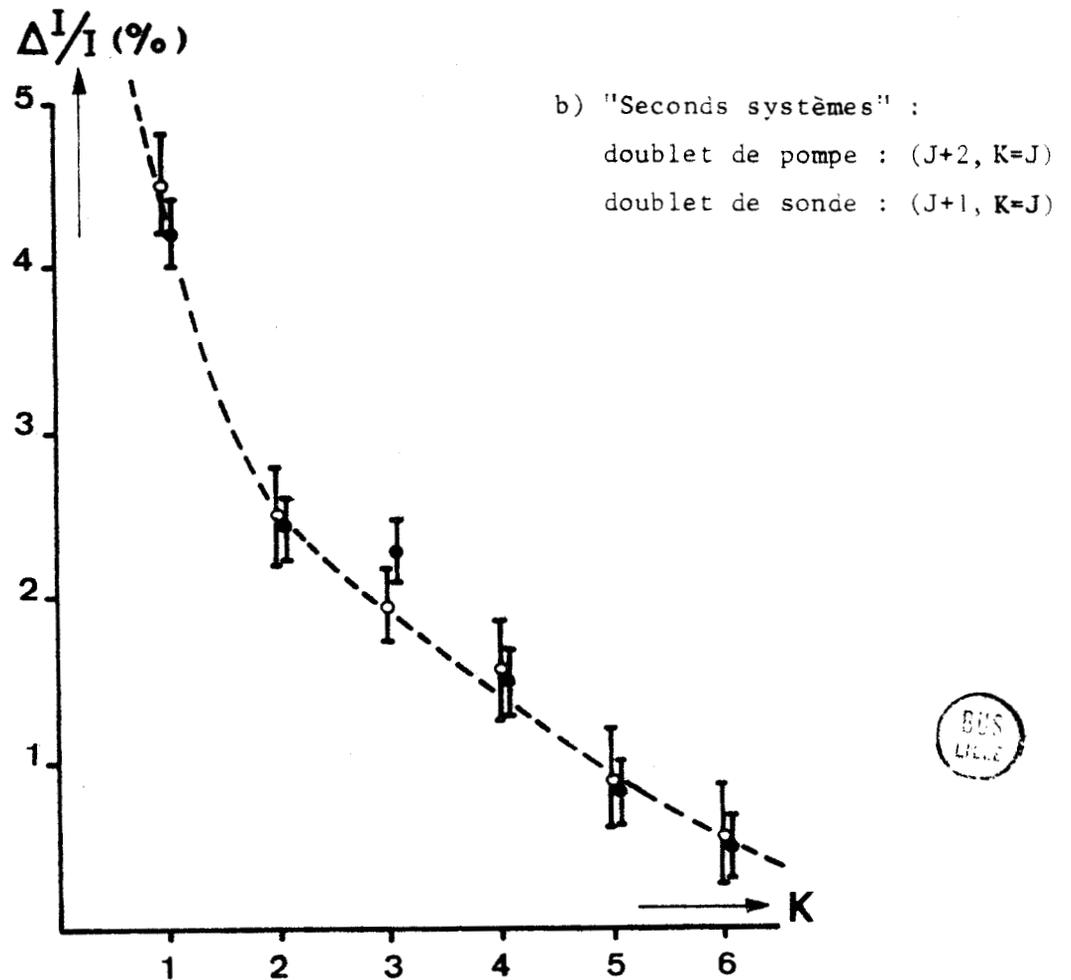
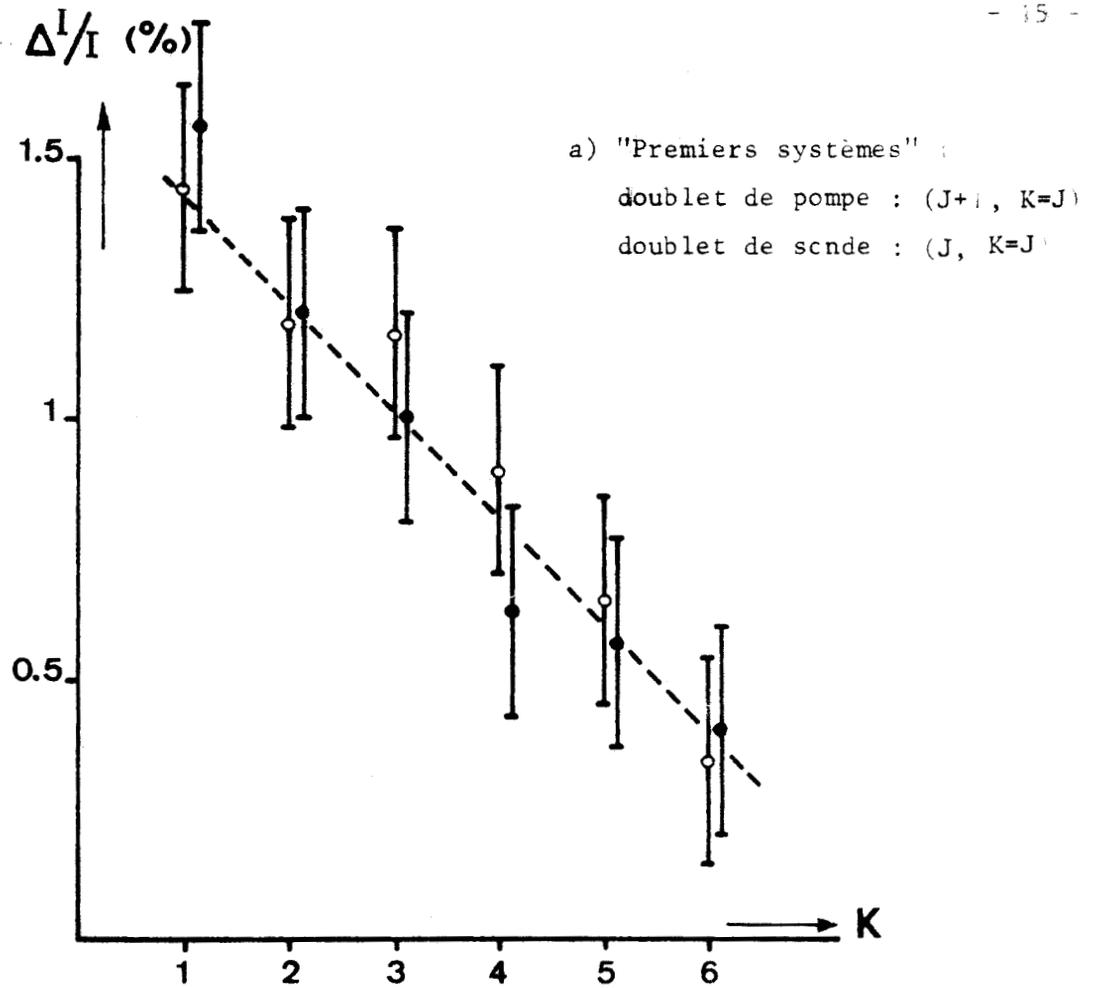


Fig. 2-1. : Variations relatives d'intensité pour les "premiers et seconds systèmes à quatre niveaux" dans le NH₃ d'après OXA (10).

dents auteurs. Cette puissance de pompe est modulée mécaniquement et le signal détecté sur les transitions de sonde $J = 2 \rightarrow J = 3$ est observé après amplification synchrone à la fréquence de modulation de ce faisceau infrarouge (§ 3-2 et 3-4).

La confrontation des résultats laisse apparaître des différences notables mais cependant un résultat commun : la diminution de l'intensité des raies passe par un maximum pour une pression de gaz dans la cellule comprise entre 1 et 2 Torr. Cette constatation indique une coïncidence médiocre entre l'émission de pompe et l'absorption du bromure de méthyle. Etant donnée la grande densité du spectre hertzien dans la région étudiée {73}, {74}, les raies se recouvrent et aucune interprétation sélective des phénomènes n'est possible.

Ce problème de coïncidence peut être résolu parfaitement si l'émission laser et l'absorption se produisent simultanément sur les mêmes transitions d'un même gaz. L'étude du protoxyde d'azote a été envisagée {75}, {76} lorsque celui-ci est présent à la fois dans le milieu amplificateur et dans la cellule du spectromètre [figure 2-2].

Le spectre microonde de cette molécule est simple {77}. Les mesures préliminaires des fréquences des raies de rotation les plus intenses effectuées au laboratoire sont rassemblées dans le tableau suivant :

	J = 2 → 3	J = 5 → 6	J = 8 → 9
Etat fondamental	75 369,25	150 735,05	226 094,04
Etat ν_2 (dégénéré)	75 399,26	150 795,04	226 183,90
	75 541,70	151 079,91	226 611,22
Etat $2\nu_2$ (dégénéré)	75 532,47*		
Etat ν_1	75 053,41*		
* Les raies ont été observées grâce à une technique d'échantillonnage			

TABLEAU 2-1

Fréquences des raies de rotation du N_2O observées en microondes (valeurs en MHz)

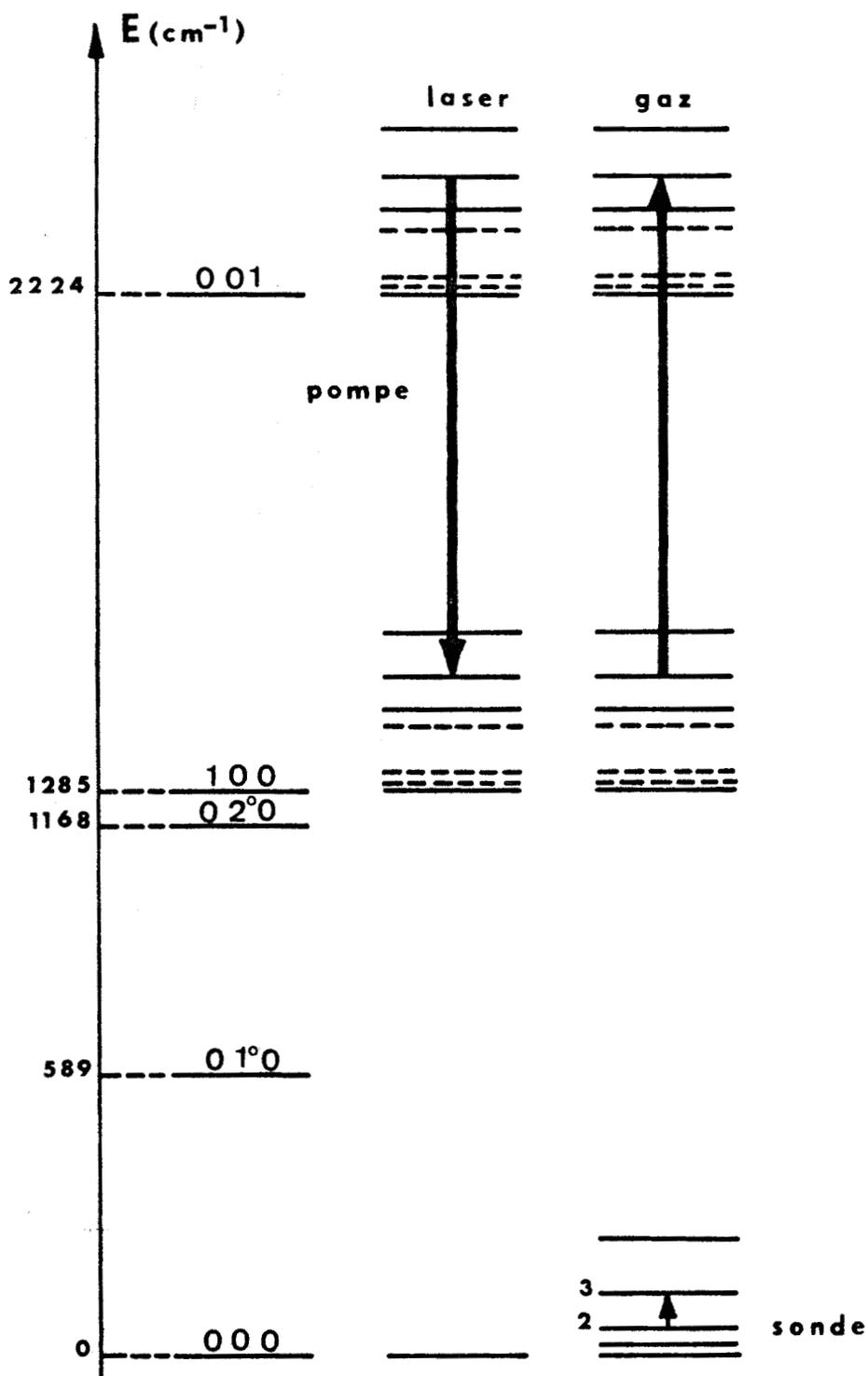


Fig. 2-2. : Niveaux d'énergie de la molécule de protoxyde d'azote.
 Disposition relative du système à quatre niveaux étudié. (75, 76)

Malheureusement, la bande d'émission du N_2O située vers $10,8 \mu m$ est composée des transitions de rotation-vibration entre les états v_3 et v_1 (§ 3-2) et la puissance maximale est obtenue pour des valeurs de J de l'ordre de 20.

L'intensité des raies de rotation dans les états v_1 , v_2 et $2v_2$ situés respectivement vers 1285 cm^{-1} , 589 cm^{-1} et 1168 cm^{-1} sont faibles et seules des modifications d'intensité des transitions de rotation de l'état fondamental ont pu être examinées.

L'évolution en fonction du temps de l'absorption microonde à la fréquence de résonance de la transition $J = 2 \rightarrow 3$ de l'état fondamental a été analysée [75], [76] par une technique d'échantillonnage (§ 3-4) pour différentes valeurs de la pression [fig. 2-3].

En notant que les signaux observés sur les transitions de sonde $J = 2 \rightarrow 3$, $5 \rightarrow 6$ et $8 \rightarrow 9$ sont semblables et indépendants de la transition d'émission du laser, l'interprétation des formes enregistrées a été basée sur des phénomènes indépendants de l'état de rotation de la molécule.

A forte pression, les chocs intermoléculaires sont prédominants et les temps de relaxation très courts ; le signal a été attribué à un phénomène thermique global. L'évaluation des échanges thermiques se traduit par une équation différentielle de la forme :

$$p + \chi \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \right) = \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

avec p : puissance absorbée par le gaz

χ : conductibilité thermique du gaz

ρ : masse volumique

c : capacité calorifique

$\theta = \theta(r,t)$ différence entre la température du gaz situé à une distance r du centre du guide supposé circulaire et sa température initiale.

Après intégration sur toute la section du guide et en se limitant au premier ordre, le signal microonde est de la forme [75], [76] :

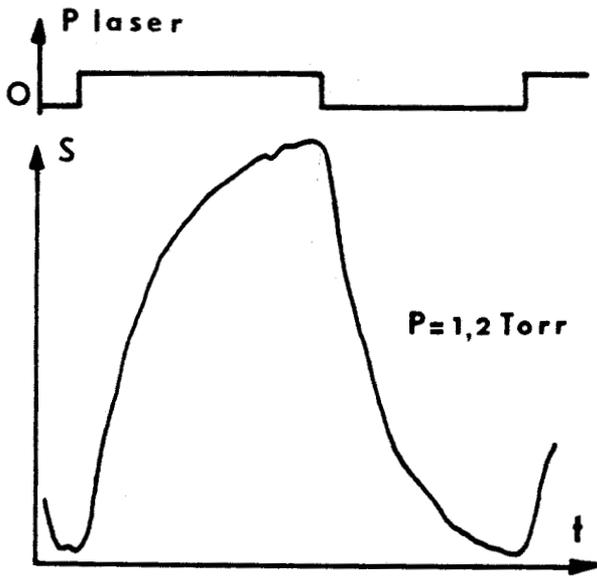


Fig. 2-3a

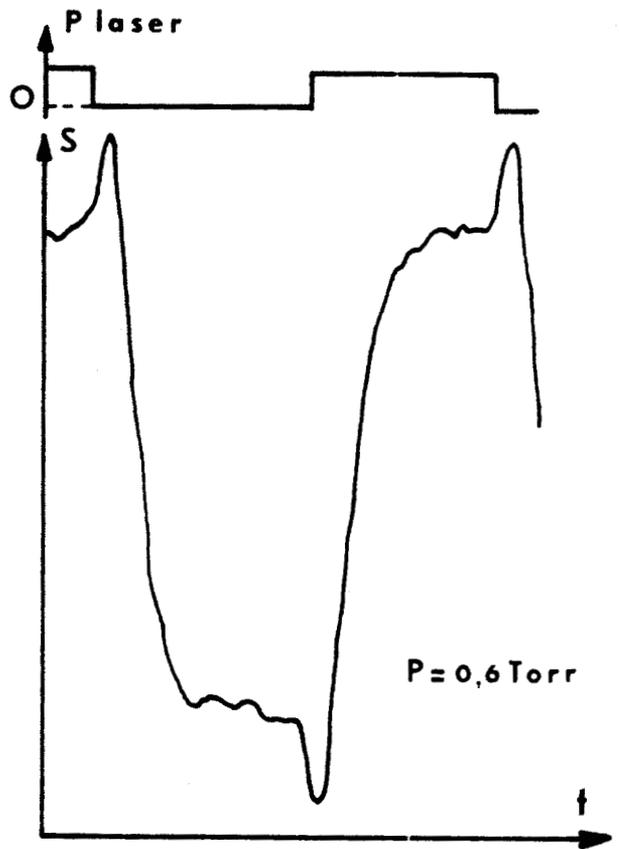


Fig. 2-3b

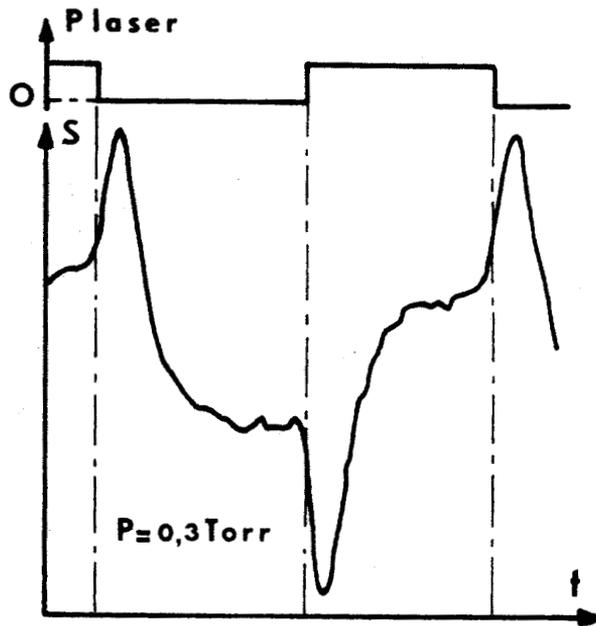


Fig. 2-3c



Fig. 2-3. : Modification d'intensité en fonction du temps de la transition de rotation de sonde $J = 2 \rightarrow 3$ du N_2O irradié par l'émission du même gaz.

$$\Delta I = \frac{p a^3}{16 \chi} \frac{\partial I}{\partial \theta} \left[1 - \frac{32 \exp \left(- \frac{\chi \gamma_1^2 t}{\rho c a^2} \right)}{\gamma_1^5 J_1(\gamma_1)} \right] \quad (2-6)$$

où γ_n est le zéro de rang n de la fonction de Bessel d'ordre zéro.

L'exposant $-\frac{\chi \gamma_1^2}{\rho c a^2}$ peut être mesuré expérimentalement et, la théorie cinétique des gaz permet de calculer $\frac{\chi}{\rho c}$ pour le protoxyde d'azote. Le calcul donne $\exp \left(- \frac{570 t}{P} \right)$ où P est exprimé en torrs alors que les mesures expérimentales conduisent à des résultats compris entre $\exp \left(- \frac{600 t}{P} \right)$ et $\exp \left(- \frac{300 t}{P} \right)$.

En tenant compte de la différence entre les modèles choisis et la réalité expérimentale, des limites de validité de la théorie cinétique des gaz, des causes d'erreur expérimentales, les résultats théoriques et expérimentaux sont en bon accord et justifient l'hypothèse proposée d'un échauffement global du gaz.

A faible pression, la résolution des équations différentielles qui régissent les populations des niveaux permet de déduire une limite supérieure de la probabilité de désexcitation spontanée entre les états v_1 et v_0 [75]. Cependant, ces résultats sont basés sur un modèle simple qui ne tient compte ni des autres niveaux de vibration ni de la structure rotationnelle, ni des phénomènes liés aux chocs contre les parois, ni de ceux d'auto-absorption du rayonnement.

Afin de trouver une disposition plus favorable des niveaux, une étude systématique de l'absorption du rayonnement infrarouge pour une centaine de raies du laser à CO_2 par le bromure de méthyle a été entreprise [75], [76] après avoir introduit un élément sélectif de bonne qualité dans la cavité laser (§ 3-2). Les courbes d'absorption en fonction de la pression donnent des renseignements sur l'écart entre la transition du gaz et la fréquence du rayonnement [78]. De meilleures coïncidences ont aussi été décelées mais l'identification à partir des données spectroscopiques de la tran-

sition responsable de l'absorption est très incertaine. L'une de ces coïncidences à la fréquence de l'émission P_{10} est particulièrement intéressante puisqu'elle correspond à une seule transition d'absorption possible dont le niveau inférieur est le niveau fondamental $J = 7, K = 0$ [fig. 2-4a]. En irradiant le gaz avec cette émission, deux types de phénomènes ont été observés en voie de sonde {75}, {76}.

- Sur les transitions rotationnelles de la molécule de $\text{CH}_3\text{Br}^{81}$ pour lesquelles K reste égal à zéro et qui appartiennent au niveau fondamental de vibration : les transitions $K = 0 \rightarrow 0, J \rightarrow J+1, F = J+\frac{3}{2} \rightarrow J+\frac{5}{2}$ et $F = J+\frac{1}{2} \rightarrow J+\frac{3}{2}$ d'une part et $F = J-\frac{1}{2} \rightarrow J+\frac{1}{2}$ et $F = J-\frac{3}{2} \rightarrow J-\frac{1}{2}$ d'autre part ne sont pas résolues. L'analyse de l'évolution en fonction du temps de l'absorption microonde au centre de ces raies laisse apparaître avant une décroissance exponentielle un signal rapide qui traduit une augmentation d'intensité dès l'application du rayonnement de pompe [fig. 2-4b]. Pour la transition rotationnelle $J = 7 \rightarrow 8$ une diminution d'intensité très importante a été observée {75}, {76}, en présence du champ de pompe. Les sens des variations d'intensité des transitions de sonde $J \rightarrow J+1, K = 0$ et en particulier la forte décroissance de la raie $J = 7 \rightarrow J = 8, K = 0$ de l'état fondamental de vibration montrent que l'ensemble des niveaux de rotation $J = 7, K = 0$ de cet état fondamental constituent bien les niveaux inférieurs des transitions de pompe en coïncidence avec l'émission P_{10} du laser à CO_2 . La dépopulation introduite permet d'expliquer l'accroissement d'intensité des transitions rotationnelles $J \rightarrow J+1, K = 0$ pour $J < 6$ par la répercussion en cascade de ce déséquilibre sur les niveaux de rotation inférieurs grâce à des transitions induites par collisions. Pour satisfaire aux résultats expérimentaux, celles-ci doivent respecter au moins de façon préférentielle les "règles de sélection" du type dipolaire électrique $\Delta K = 0 ; \Delta J = \pm 1$ en accord avec les résultats obtenus par OKA en double irradiation microonde-microonde {14 à 16}.

- Sur les autres transitions rotationnelles du $\text{CH}_3\text{Br}^{81}$ et sur toutes celles du $\text{CH}_3\text{Br}^{79}$: à pression élevée, les modifications en fonction du temps de l'intensité de toutes ces transitions de sonde appartenant à l'état fondamental de vibration présentent les mêmes caractéristiques et ont été interprétées par le même "effet thermique global" que dans le cas du protoxyde d'azote {75}, {76}.

Les résultats décrits précédemment ont constitué une première étape dans les expériences de double irradiation infrarouge-microonde entreprises au laboratoire en vue d'étudier des phénomènes de relaxation dans les gaz.

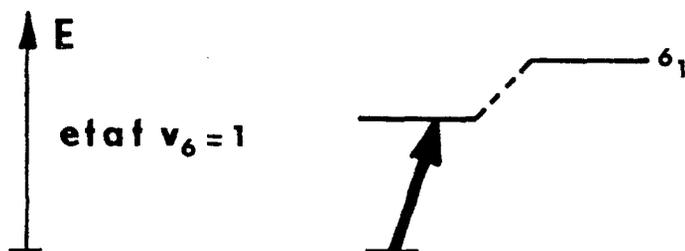


Fig. 2-4a.

Position relative des transitions de pompe et de sonde dans le cas du bromure de méthyle, {75, 76}.

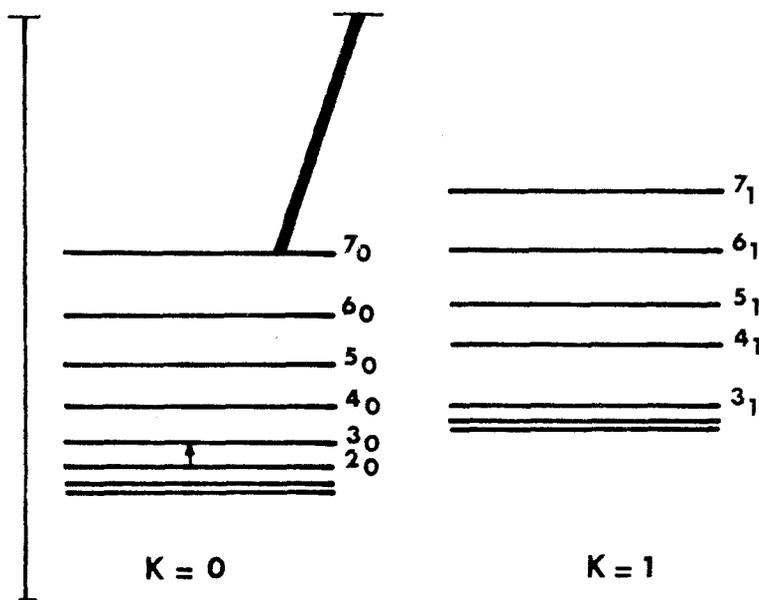
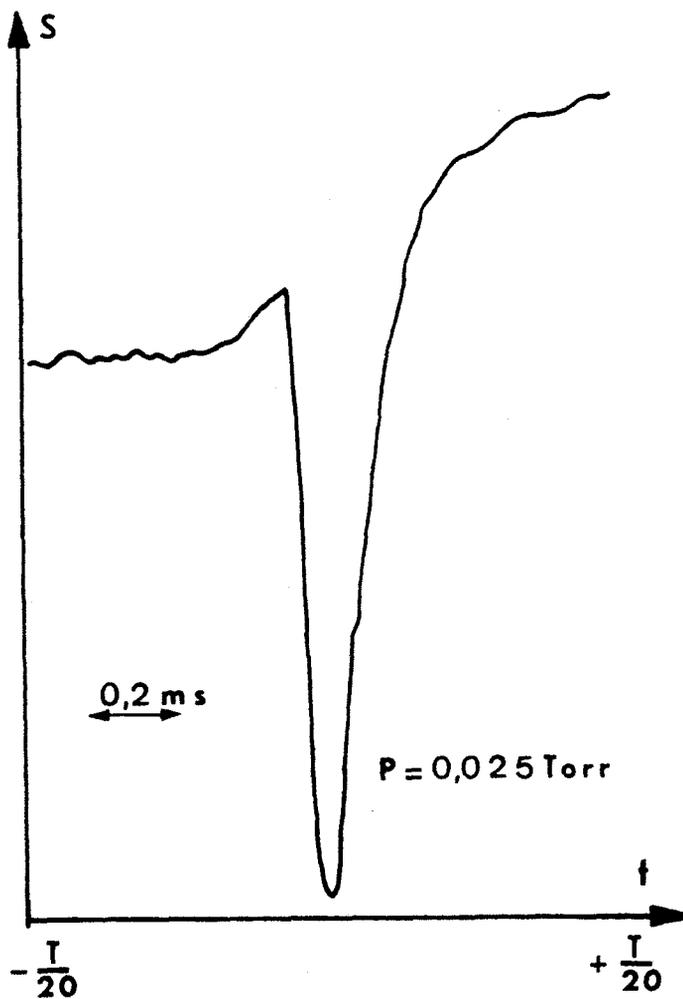


Fig. 2-4b.

Evolution en fonction du temps de l'intensité de la transition de sonde $K=0, J = 2 \rightarrow 3$ du bromure de méthyle irradié par l'émission P_{10} du CO_2 . {75, 76}.



Parallèlement, dans d'autres laboratoires, des résultats ont été obtenus avec l'ammoniac irradié par le CO_2 {79}. Dans ces expériences, le rayonnement de pompe n'est pas en coïncidence exacte avec une transition du gaz étudié. Des effets ne peuvent être observés qu'après élargissement des raies par augmentation de pression. "Les temps de relaxation vibrationnelle due aux collisions étant très courts, l'énergie de vibration fournie par le rayonnement de pompe est très rapidement transformée en énergie de translation et de rotation" {78}. Le résultat est principalement un "effet thermique global" identique à celui observé sur le protoxyde d'azote {75}, {76} et qui conduit à une diminution d'intensité des raies d'inversion observées entre niveaux de l'état fondamental de vibration.

Le problème de la coïncidence qui régit le choix du gaz s'est modifié à la suite des travaux de spectroscopie d'absorption saturée {80}, et de spectroscopie infrarouge par effet Stark {81}, {82}, {83}. Ces derniers travaux ont montré en particulier l'existence d'une coïncidence entre l'émission P_{13} du laser à N_2O et l'absorption asQ (8,7) de l'ammoniac.

Celle-ci a été utilisée par SHIMIZU et OKA {84} pour dépeupler le niveau supérieur du doublet d'inversion $J = 8, K = 7$ de l'état fondamental de vibration. Un accroissement d'absorption de la transition microonde de 800 % a été observé. En calculant la valeur moyenne du paramètre de pompage $\phi(v)$ donné par l'expression (2-3) sur toutes les vitesses des molécules suivant la direction du rayonnement, ces auteurs ont obtenu un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales du rapport $\frac{\Delta I}{I}$ pour une pression supérieure à 10 millitorrs mais un désaccord très net pour les pressions inférieures.

Les résultats relatifs à ce système à trois niveaux diffèrent de ceux que nous avons obtenus. Ils seront discutés de façon plus détaillée dans le chapitre IV pour être comparés aux nôtres. Des diminutions relatives d'intensité des doublets $J = 9, K = 7$ et $J = 7, K = 7$ de 3 % environ ont également été observées ; ces décroissances confirment donc l'existence des transitions préférentielles par collisions respectant les règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0$ et parité $+\leftrightarrow -$ {16} dans l'ammoniac pur. Nous reviendrons également sur ce point au chapitre V.

Cette coïncidence a également été exploitée dans d'autres laboratoires {37}, {38}, {85}, {86}, {87}, {88}. Un spectromètre à double irradiation infrarouge-hertzien a également été réalisé par KREINER et ses collaborateurs {86}. Les études de ces auteurs portent aussi sur l'irradiation de l'am-

moniac par l'émission P_{13} du N_2O . Leurs résultats, voisins de ceux décrits précédemment [84] diffèrent également des nôtres et seront discutés dans le chapitre IV. Cette installation expérimentale a aussi été utilisée pour des expériences de triple résonance [87] dont le but est de montrer que le changement d'intensité du doublet $J = 7, K = 7$ a pour principale origine les transferts par collision. *FOURRIER* et ses collaborateurs ont mis en évidence le "dip" d'absorption saturée de la transition infrarouge $asQ(8,7)$ par détection microonde de l'absorption du doublet $J = 8, K = 7$ [85]. Plus récemment, ces auteurs ont réalisé un spectromètre à double résonance infrarouge-microonde permettant de déplacer, sous l'effet d'un fort champ statique, certaines composantes des raies de l'ammoniac de 6 GHz et d'exploiter ainsi de nombreuses coïncidences [89]. Cette méthode avait déjà été utilisée par *SHIMIZU* et *OKA* [84] pour amener la transition $asQ(4,4)$ de l'espèce isotopique $N^{15}H_3$ de l'ammoniac en coïncidence avec l'émission P_{15} du laser à N_2O , ces auteurs ont pu observer un accroissement d'intensité d'environ 50 % de la composante $M = 4$ du doublet $J = 4, K = 4$. L'intensité de la composante $M = 3$ n'est que très faiblement modifiée par les transitions par collisions.

Parallèlement à ces études, d'autres coïncidences ont été trouvées et exploitées [90], [91], [92]. Les expériences sur le chlorure de méthyle [90] ont été réalisées à haute pression (entre 0,5 et 20 Torr) et les résultats obtenus concernent essentiellement les relaxations vibrationnelles. En particulier, jusqu'à une pression de 20 Torr, les auteurs ont montré que le temps de relaxation vibrationnel est une fonction linéaire de la pression et de la section de la cellule. Ces résultats sont interprétés en admettant que les relaxations vibrationnelles ont lieu dans cette gamme de pression presque uniquement après diffusion sur les parois de la cellule.

Dans un autre domaine de fréquence, *TAKAMI* et *SHIMODA* [91], [92] ont observé des transitions entre niveaux vibrationnels en utilisant différents systèmes à trois niveaux. La fréquence du laser He-Xe utilisé peut être accordée par effet Zeeman sur plusieurs transitions du formaldéhyde. *SHIMIZU* a mesuré par double résonance infrarouge-radiofréquence des transitions entre sous niveaux Stark de la molécule de PH_3 irradiée par une émission de N_2O [93]

Pour étendre les possibilités de coïncidence, *OKA* et ses collaborateurs ont développé les techniques de transitions à deux photons, l'un infra-

rouge, l'autre hyperfréquence {37}. Cette méthode a été étendue à l'observation du "dip" d'absorption saturée sur deux transitions infrarouges de l'ammoniac {38}.

Rappelons également que l'étude des effets transitoires sur le système à trois niveaux a été développé par LEVY et ses collaborateurs {67}.

2.6. TRANSITION DE POMPE ET TRANSITIONS DE SONDE UTILISEES DANS NOTRE CAS.

Notre contribution est basée sur l'exploitation de la coïncidence entre l'émission P_{13} du laser à N_2O et la raie d'absorption $asQ(8,7)$ de l'ammoniac entre l'état fondamental et l'état de vibration $v_2 = 1$ {81}. La vibration correspondante [fig. 2-5a] est totalement symétrique.

La structure pyramidale de cette molécule implique le passage par effet tunnel de l'un à l'autre des deux isomères optiques de la molécule {94}. Ceci donne naissance à un dédoublement des niveaux d'énergie [fig. 2-5b] qui se traduit par un spectre d'inversion très caractéristique. Le niveau inférieur du doublet correspond à un état de vibration qui est totalement symétrique dans l'inversion et le niveau supérieur correspond à l'état antisymétrique de vibration. Dans l'état fondamental de vibration où la séparation est de l'ordre de $0,8 \text{ cm}^{-1}$, ce spectre d'inversion qui appartient au domaine microonde est très bien connu. Il peut être représenté par un développement en série des puissances de $J(J+1)$ et de K^2 mais, une expression de forme exponentielle de ces puissances proposée par COSTAIN {95} pour rendre compte de la forme du potentiel, donne un meilleur accord avec les résultats expérimentaux :

$$\begin{aligned} v_{inv}^0 &= v_i^0 \exp f(J,K) \\ &= 23\,785,88 \exp \left[-6,36996 \cdot 10^{-3} J(J+1) + 8,88986 \cdot 10^{-3} K^2 \right. \\ &\quad \left. + 8,6922 \cdot 10^{-7} J^2(J+1)^2 - 1,7345 \cdot 10^{-6} J(J+1) K^2 \right. \\ &\quad \left. + 5,3075 \cdot 10^{-7} K^4 \right] \end{aligned} \quad (2-7)$$

Les niveaux d'énergie de rotation peuvent être représentés par une expression de la forme {96}, {97} :

$$F(J,K) = BJ(J+1) + (C-B) K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4 \quad (2-8)$$

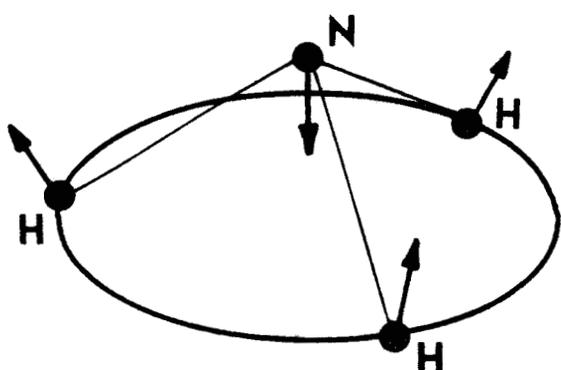


Fig. 2-5a. :
Déformation de la molécule de NH_3
dans l'état de vibration ν_2 .

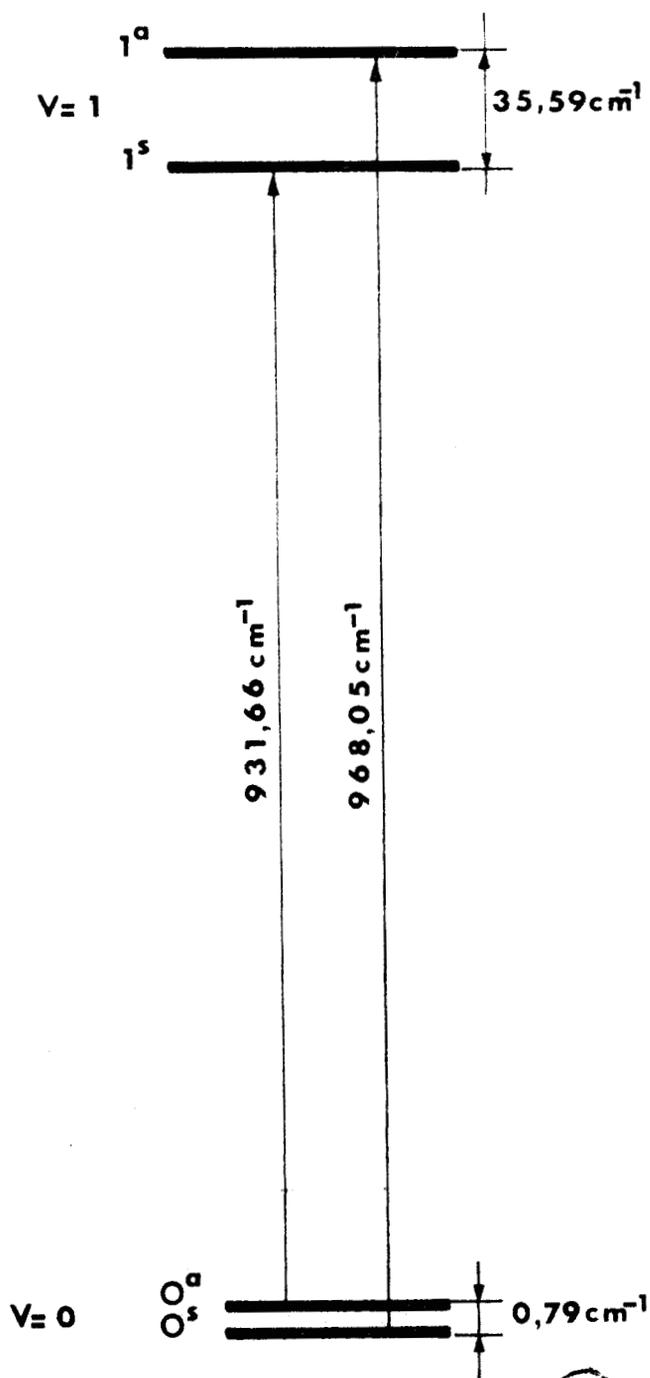


Fig. 2-5b. : Positions relatives des
niveaux d'énergie séparés par effet
tunnel dans l'état fondamental et l'état
de vibration ν_2 . [96]

expression à laquelle il faut ajouter la quantité :

$$\pm \frac{1}{2} E_{inv} (v, J, K)$$

pour rendre compte du dédoublement des niveaux d'énergie par effet tunnel.

Les constantes peuvent être tirées des mesures expérimentales des spectres de rotation vibration. Elles ont été déterminées pour l'état v_2 par différents auteurs {96}, {98}. Ceux-ci ont montré que dans l'état excité v_2 , le spectre d'inversion peut également être représenté par une fonction des puissances de $J(J+1)$ et de K^2 . Le tableau 2-2 ci-après, reproduit les constantes données par *GARING* et ses collaborateurs {98} pour l'état $v_2 = 1$ et pour les spectres de rotation pure noté $\frac{a+s}{2}$ et d'inversion noté $a-s$. Ces valeurs sont très voisines de celles données par *MOULD* et ses collaborateurs {96}.

Constantes	$\frac{a+s}{2}$	$a-s$
v_0	950,24	35,60
B	9,981	-0,176
C	6,090	0,072
D_J	$8,91 \cdot 10^{-4}$	$-3,33 \cdot 10^{-4}$
D_{JK}	$-17,48 \cdot 10^{-4}$	$9,33 \cdot 10^{-4}$
D_K	$10,47 \cdot 10^{-4}$	$-6,55 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU 2-2

Constantes moléculaires pour l'état v_2 de l'ammoniac {98}
(valeurs en cm^{-1})

Notons que les mesures des fréquences d'un grand nombre de transitions entre l'état fondamental et l'état v_2 ont été obtenues par *SHIMIZU* {81} par spectroscopie Stark en utilisant les émissions d'un laser à CO_2 ou à N_2O .

Le spectre de rotation a été calculé par *MOULD* et ses collaborateurs à partir de l'expression (2-8) en tenant compte de l'inversion. Les fréquences s'expriment sous la forme :

$$\nu = 2 B^0 J(J+1) - 4 D_J^0 (J+1)^3 - 2 D_{JK}^0 (J+1) K^2 \\ \pm \frac{1}{2} \left[\nu_{\text{inv}} (0, J, K) + \nu_{\text{inv}} (0, J+1, K) \right]$$

et où ν_{inv} est donné par l'expression (2-7).

$$\nu_{\text{inv}}^0 = \nu_i^0 \exp f(J, K) \quad \text{avec} \quad \nu_i^0 = 0,7934 \text{ cm}^{-1}$$

et où les constantes ont été obtenues en utilisant la moyenne des valeurs données par différents auteurs {96}, {99}.

$$B_0 = 9,9440 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_J^0 = 0,000811 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_{JK}^0 = -0,00151 \text{ cm}^{-1}$$

Pour les plus faibles valeurs de J et de K , les niveaux sont représentés sur la figure [2-6] où, pour plus de clarté, l'espace entre les doublets d'inversion n'a pas été tracé à l'échelle. Pour une valeur de J fixée, ces doublets se placent approximativement sur des paraboles symétriques par rapport à l'axe J . Pour $K = 0$, un seul des niveaux du doublet existe pour des raisons de symétrie de la fonction d'onde de spin, aussi n'avons-nous pas représenté cette colonne puisqu'aucune de ses transitions n'est accessible en spectroscopie microonde. Chacun des doublets dans l'état fondamental de vibration sera noté (J, K) .

La transition qui coïncide avec l'émission P_{13} du laser à N_2O est représentée par une double flèche sur la figure [2-6]. Pour les transitions de sonde, nous considérerons essentiellement trois types de doublets caractérisés par trois types de phénomènes nettement différents :

* Le doublet $(J, K) = (8, 7)$ qui possède avec la transition de pompe le niveau $(+, J = 8, K = 7)$ en commun et qui sera étudié au chapitre 4.

* Les doublets $(J, K) = (7, 7)$ et $(9, 7)$ pour lesquels les transitions induites par collisions modifient les populations et qui conduisent à des ob-

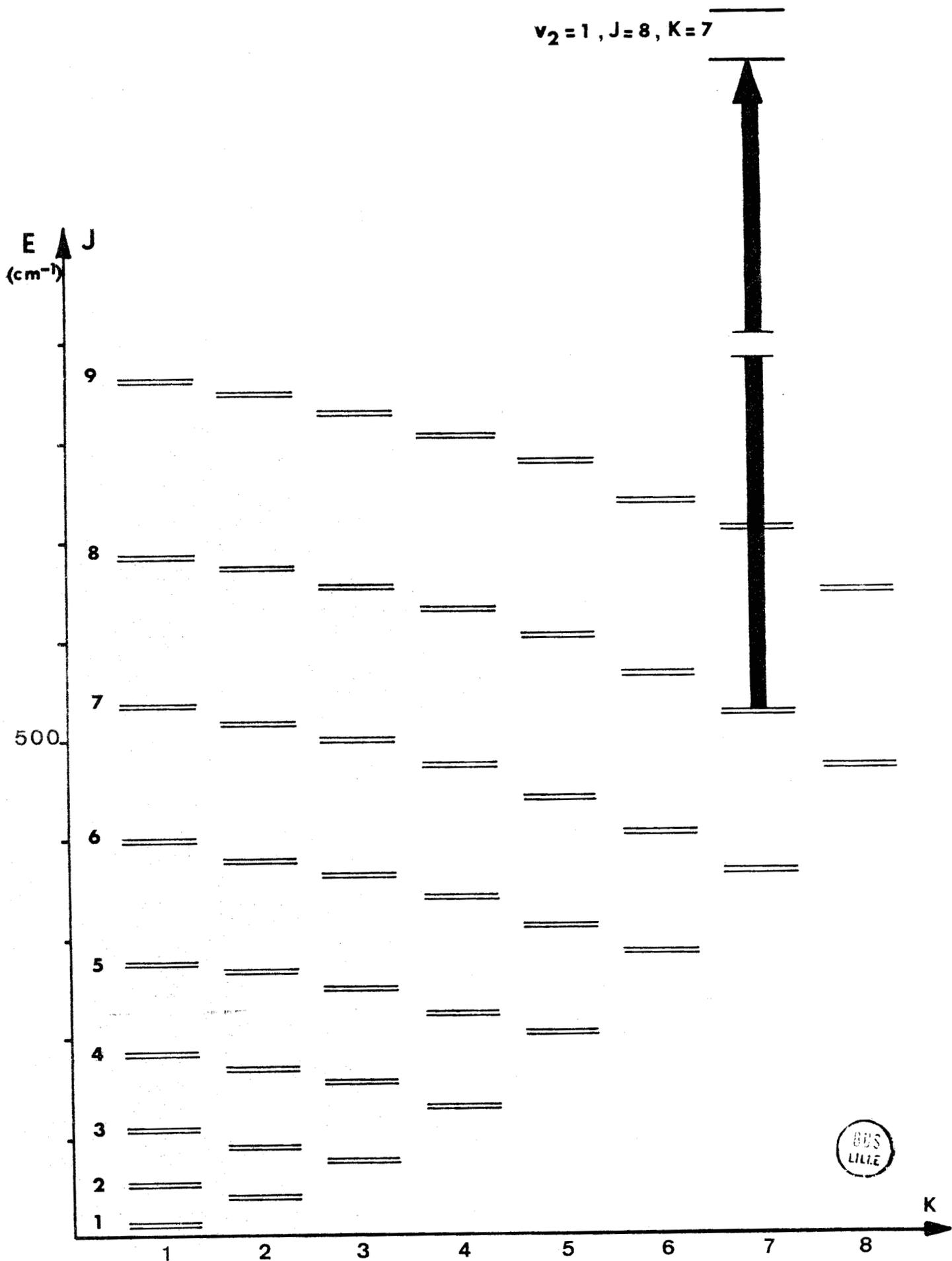


Fig. 2-6. : Etats de rotation de la molécule NH_3 : position relative des doublets d'inversion dans l'état fondamental de vibration (la colonne $K=0$ a été omise).

servation identiques à celles décrites précédemment et étudiées en double résonance microonde-microonde plus particulièrement par *OKA*. Celles-ci seront étudiées au chapitre 5.

* Les autres doublets $K \neq 7$ et $J \neq 7, 8$ et 9 qui ne sont pas directement connectés à l'un des niveaux du doublet $(J,K) = (8,7)$ par des transitions induites par collisions feront l'objet d'une étude expérimentale dont les résultats seront également décrits au chapitre 5.

APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

Le spectromètre à double irradiation infrarouge-microonde est essentiellement constitué par un spectromètre microonde classique comprenant, en plus de la source microonde, une source infrarouge constituée par un laser. La cellule doit en outre permettre l'introduction, la propagation et la détection des deux rayonnements avec l'aide des techniques propres à chacun de ces domaines.

Il est intéressant de moduler la puissance de pompe pour obtenir en voie de sonde un signal périodique et bénéficier des possibilités qu'offrent les méthodes de traitement de ces signaux pour accroître la sensibilité du spectromètre. Cependant ces techniques sont conditionnées par de grandes constantes d'intégration qui ne sont compatibles qu'avec l'emploi de sources stables ou lentement variables. Les dispositions particulières prises pour satisfaire à ces conditions de stabilité des deux sources seront exposées ainsi que les méthodes de traitement du signal.

La description de l'appareillage expérimental peut ainsi être facilement décomposée en quatre parties schématisées sur la figure 3-1 :

- Les cellules d'interaction
- La source infrarouge
- La source microonde
- La détection du signal.

3-1. LES CELLULES D'INTERACTION :

Deux cellules ont été conçues : la première en guide WR.90 de dimensions intérieures $10,16\text{mm} \times 22,86\text{mm}$ a une longueur de 6m ; la seconde en guide WR.42 de section $4,318 \times 10,668\text{mm}$ a une longueur de 3m. Elles diffèrent légèrement des cellules des spectromètres microondes classiques par leur cou-

plage avec la source infrarouge. La traversée de la cellule par les deux rayonnements nécessite deux jeux de deux fenêtres d'étanchéité : l'une transparente dans le domaine des ondes centimétriques, l'autre transparente dans l'infrarouge. Pour la cellule en guide WR.90 surdimensionné pour les microondes utilisées, les méthodes d'introduction et de séparation des rayonnements déjà décrites par ailleurs [75 et 76] consistent à utiliser un coude à pan coupé dont la partie qui constitue le réflecteur a été remplacée par une mince feuille de cuivre percée en son centre d'un trou de 6 mm de diamètre et recouverte d'une lame à faces parallèles en chlorure de sodium. Une feuille de diélectrique pincée entre deux brides de raccordement assure l'étanchéité et permet le passage du rayonnement de sonde. Pour la cellule en guide WR.42, on emploie un coupleur directif à 3dB Hewlett Packard K.752.A dont la voie directe est utilisée pour l'introduction du rayonnement infrarouge [fig. 3-1 et 3-5]. De ce côté, l'étanchéité est obtenue par une fenêtre en chlorure de sodium de 1mm d'épaisseur collée sur la bride d'entrée. La voie dérivée rendue étanche par une fenêtre de diélectrique hyperfréquence est utilisée pour l'introduction du rayonnement microonde [fig. 3-1 et 3-5].

Pour la séparation des rayonnements à la sortie de la cellule, on utilise deux dispositifs différents. Le premier est identique au précédent mais est utilisé symétriquement ; le signal microonde étant détecté sur la voie dérivée ; le second dispositif [fig. 3-1 et 3-7] est constitué par un coude percé dans l'axe du guide d'onde et prolongé par un tube sous coupure pour la fréquence de sonde utilisée. L'extrémité est rendue étanche par une fenêtre en chlorure de sodium de 1mm d'épaisseur [fig. 3-1 et 3-7]. A l'aide du premier couplage, seule la moitié de la puissance hyperfréquence qui contient les informations relatives aux figures d'absorption peut être détectée. Cette atténuation n'existe pas avec le deuxième dispositif, par contre, la partie du faisceau infrarouge réfléchi par les parois du coude autour du tube sous coupure, n'est plus dirigée dans l'axe de la cellule. Pour cette raison, cette méthode n'a pu, dans certains cas, être utilisée. En effet, certaines expériences relatives au système à trois niveaux développées dans le chapitre 4 ne peuvent aboutir que si le faisceau infrarouge n'est pas diffusé par les parois. De plus, lorsque le rayonnement est puissant, comme dans le cas des émissions du CO₂ utilisées au chapitre 6, une partie importante du rayonnement infrarouge est déviée vers la fenêtre de diélectrique hyperfréquence qui est alors détruite par échauffement. Nous avons essayé de remédier à cet ennui en remplaçant cette fenêtre par une feuille de mica de 50µm d'épaisseur. Celle-ci résiste beaucoup mieux au rayonnement de pompe mais la faible dilatation qu'elle subit en présence de laser contribue à modifier la répartition des ondes stationnaires à l'intérieur de

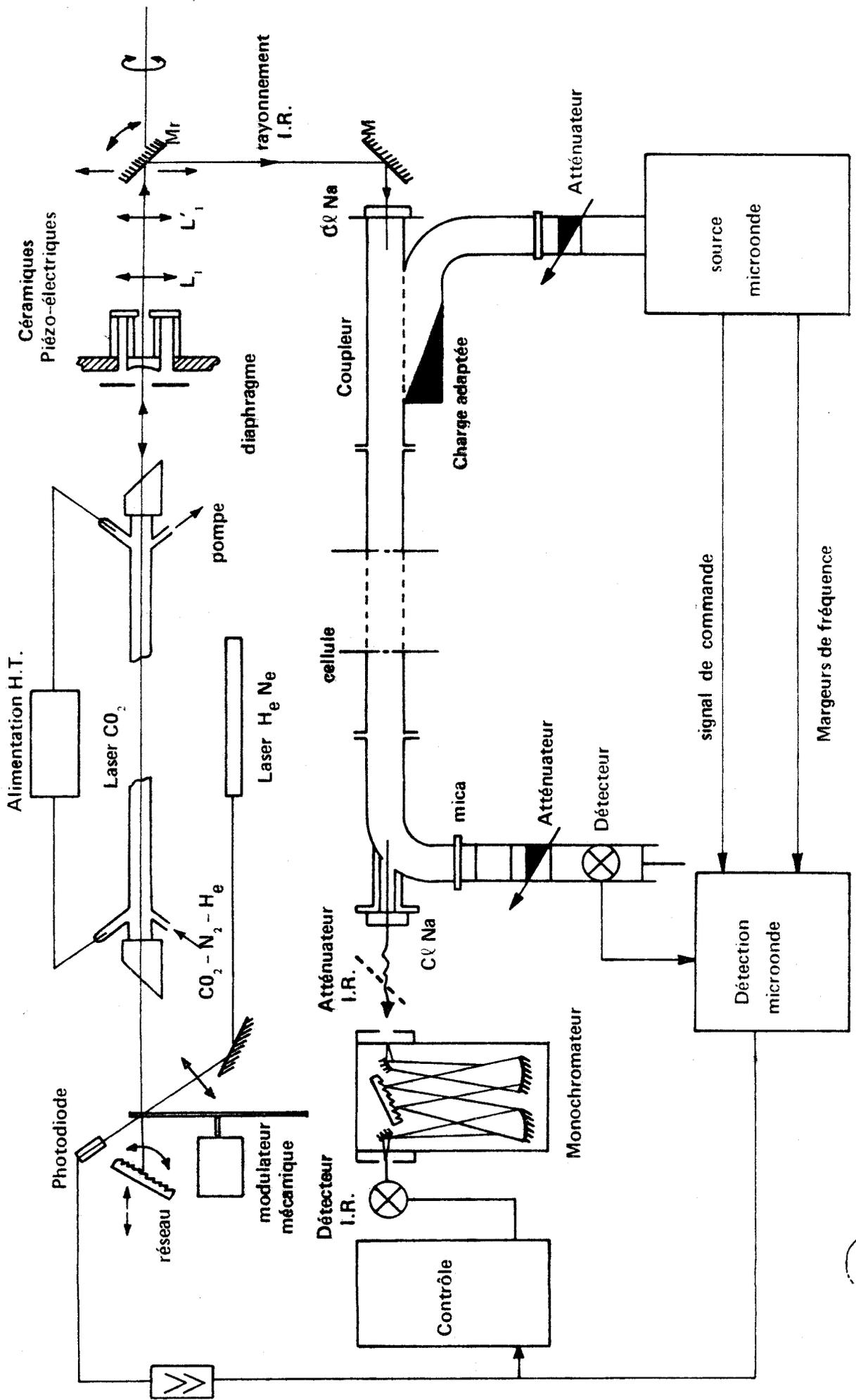


Fig. 3-1. : Schéma d'ensemble de l'installation expérimentale.

la cellule. Cet effet varie en synchronisme avec la fréquence de modulation de la puissance laser et se traduit par un signal parasite qui peut perturber profondément les enregistrements. L'emploi de ce deuxième dispositif pour la séparation des rayonnements est donc limité aux seules expériences qui mettent en jeu des puissances de pompe faibles et ne nécessitent pas un faisceau infrarouge parfaitement parallèle. Il sera utilisé pour les expériences décrites au chapitre 5.

Le gaz est introduit à une extrémité de la cellule ; à l'autre extrémité, l'évacuation est assurée par un groupe de pompage constitué par une pompe secondaire à diffusion d'huile et une pompe primaire à palettes. La plupart des expériences sont réalisées en régime d'écoulement permanent afin d'assurer une bonne pureté au gaz. L'admission de celui-ci est contrôlée partiellement par un robinet à aiguille de faible conicité (Hoke 1335 M4Y). Pour faciliter les réglages, la réserve d'ammoniac est plongée dans un mélange réfrigérant afin d'abaisser la différence de pression entre l'amont et l'aval du robinet à fuite. Les réglages les plus fins sont obtenus en ajustant le débit de l'écoulement gazeux par l'intermédiaire d'un autre robinet conique de 4mm de diamètre placé en dérivation avec la vanne qui sépare la cellule du groupe de pompage. Il est possible de cette façon d'effectuer des écoulements de faible débit correspondant à des gradients de pression très faibles tout le long de la cellule. La pression est mesurée à l'aide d'une jauge de Pirani LKB placée au centre de la cellule. Malheureusement, cette jauge se trouve être à la fois très peu fidèle et imprécise pour les mesures de pression de l'ammoniac. Nous avons noté une pollution progressive du filament qui rend très difficile la reproduction des conditions expérimentales. Dans de nombreux cas, nous nous sommes basés sur la largeur des raies pour définir un ordre de grandeur de la pression.

A l'entrée de la cellule, [fig. 3-1 et 3-5] un atténuateur permet de doser la puissance microonde. A la sortie de la cellule, [fig. 3-1 et 3-7] un déphaseur permet d'adapter au mieux la cellule pour obtenir une transmission aussi constante que possible en fonction de la fréquence. Un atténuateur suit ce déphaseur ; il permet, par action simultanée avec celui placé près de la source, de modifier le champ microonde à l'intérieur de la cellule tout en envoyant sur le cristal détecteur une puissance constante. Cette méthode présente l'avantage de conserver les caractéristiques de l'ensemble de la détection lors des mesures en fonction de la puissance de sonde.

3-2. LA SOURCE INFRAROUGE ET L'APPAREILLAGE ANNEXE3-2-1. La source infrarouge

Pour les raisons invoquées au chapitre précédent, la source infrarouge est constituée par un laser moléculaire à anhydride carbonique ou à protoxyde d'azote dont nous rappellerons d'abord très brièvement le mode de fonctionnement. La source utilisée actuellement a été réalisée au laboratoire. L'étude et la conception ont été données par ailleurs {100} dans leur plus grande partie. Nous examinerons les exigences auxquelles elle devait satisfaire avant de retracer les principales étapes de sa réalisation et d'en donner les principales caractéristiques :

3-2-1-1. Mode de fonctionnement du laser à CO₂ et à N₂O :

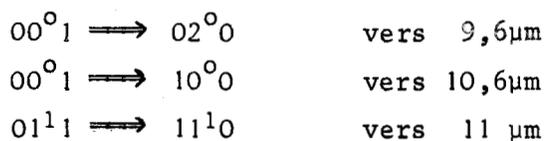
Les nombres d'onde des vibrations fondamentales des molécules d'anhydride carbonique et de protoxyde d'azote {101} sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

	CO ₂	N ₂ O
ν_3	2349	2223
ν_1	1388	1285
ν_2	667	589

Les valeurs sont données en cm^{-1} .

Chaque niveau d'énergie est noté $\nu_1 \nu_2^l \nu_3$ où les ν_i sont les nombres quantiques de vibration et l le nombre quantique du moment cinétique associé à la vibration dégénérée ν_2 .

Trois bandes d'émission ont été observées avec le laser à CO₂ {102 à 109}. Elles se situent [fig. 3-2] vers 9,6 μm 10,6 μm et 11 μm et ont été identifiées à partir des constantes obtenues par spectroscopie classique {101, 110, 111, 112} aux transitions :



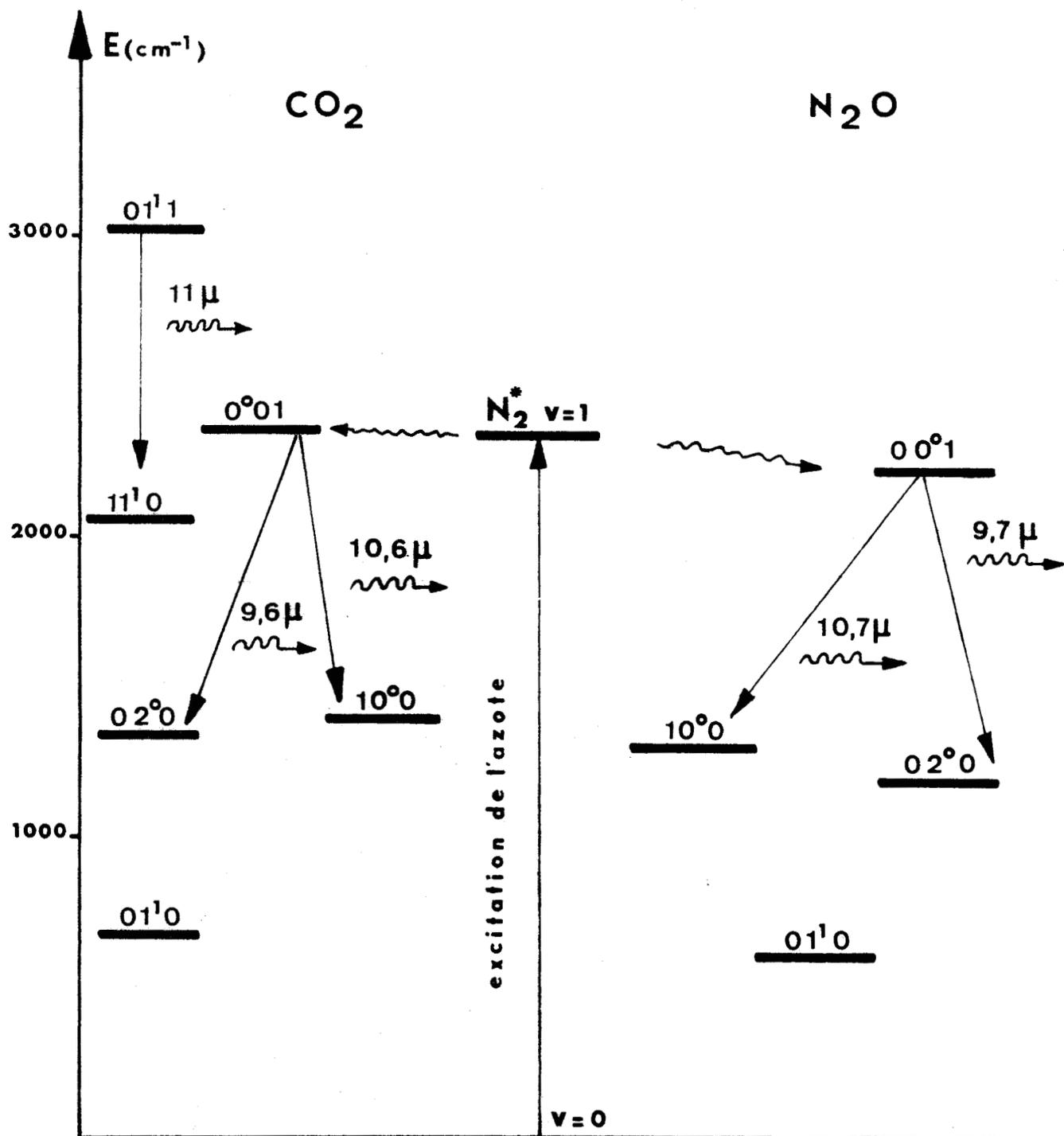
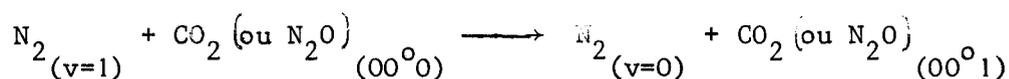


Fig. 3-2. : Disposition des niveaux d'énergie des molécules N_2 , CO_2 et N_2O mis en jeu pour les différentes émissions.

La principale bande d'émission obtenue avec le laser à N_2O {113, 114, 115, 116, 117} a été identifiée également à partir des résultats obtenus par spectroscopie classique {113, 118, 119, 120} à la transition $00^0_1 \longrightarrow 10^0_0$. Une autre oscillation très faible a également été obtenue sur la bande $00^0_1 - 02^0_0$ {121}.

Pour ces deux types de laser moléculaire, le mécanisme de base est le même, il consiste à enrichir la population des niveaux supérieurs 00^0_1 . Dès la mise en évidence des premières amplifications de l'anhydride carbonique, *LEGAY* et ses collaborateurs {122} prévoient la possibilité de réaliser un maser optique par excitation vibrationnelle des gaz CO , CO_2 et N_2O en repeuplant les niveaux supérieurs par collisions moléculaires à partir de l'azote activé et ceci pour plusieurs raisons :

* Le niveau $v = 1$ de l'azote qui se situe vers 2331 cm^{-1} ne diffère que de 18 cm^{-1} et 107 cm^{-1} respectivement des niveaux 00^0_1 du CO_2 et du N_2O [fig. 3-2]. L'énergie de translation due à l'agitation thermique correspond à 210 cm^{-1} pour une température de 300° K , le transfert par chocs moléculaires a donc une grande probabilité de se produire et peut se représenter par une relation :



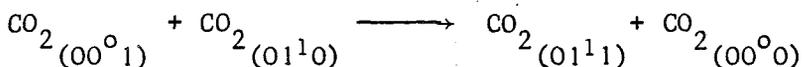
* L'azote vibrationnellement excité est facilement produit dans une décharge électrique.

* La durée de vie de l'azote dans cet état est très grande.

L'introduction de l'azote activé a considérablement amélioré le rendement du laser à anhydride carbonique {113 et 114} et a permis à *PATEL* {113} d'obtenir les premières émissions cohérentes avec le protoxyde d'azote.

La bande située vers $11 \mu\text{m}$ du laser à CO_2 est obtenue à partir du même niveau 00^0_1 mais en accordant la cavité, à l'aide d'un élément dispersif, uniquement dans le domaine correspondant aux fréquences des transitions de cette bande. Ceci a pour effet de défavoriser le transfert radiatif à partir du

niveau 00^0_1 et de favoriser l'enrichissement du niveau 01^1_1 par chocs moléculaires du type :



créant ainsi l'inversion de population entre les niveaux 01^1_1 et 11^1_0 .

Les rendements peuvent encore être accrus en ajoutant à l'azote de l'hélium qui a un effet très important sur la puissance d'émission. Les expériences effectuées ont conduit à attribuer à ce gaz plusieurs actions {123}, {124}, {125} :

* Il réduit le coefficient de diffusion de l'anhydride carbonique et atténue ainsi le phénomène de désexcitation au contact des parois {123}.

* La température électronique T_e qui correspond au taux d'excitation optimal de l'azote est de 1,8 eV {124}. Dans la décharge CO_2 (ou N_2O) - N_2 , T_e est généralement bien inférieur à 1,8 eV. La présence d'hélium qui ne subit pas de collisions inélastiques a pour rôle de réduire la section efficace électronique {124}.

* Enfin, il a été montré expérimentalement que l'introduction de l'hélium facilite l'entretien de la décharge et permet d'obtenir un maximum de puissance plus élevé {125} à condition d'augmenter l'intensité de la décharge.

Chaque niveau de vibration se décompose en fait en sous-niveaux de rotation, les émissions correspondent donc à des transitions de rotation-vibration. Le nombre des émissions laser observées a évolué rapidement dès l'introduction dans la cavité d'un élément sélectif {108}, {126}. Le spectre discret est actuellement constitué par, approximativement, 140 raies espacées de $1,8 \text{ cm}^{-1}$ environ pour l'anhydride carbonique et de 80 raies espacées d'environ $0,8 \text{ cm}^{-1}$ pour le protoxyde d'azote {127}.

L'enveloppe de ces spectres couvre presque complètement la gamme comprise entre 880 et 1100 cm^{-1} [fig. 3-3a]. Le recouvrement des domaines d'émission des bandes $00^0_1 - 10^0_0$ des deux gaz a été utilisé pour connaître

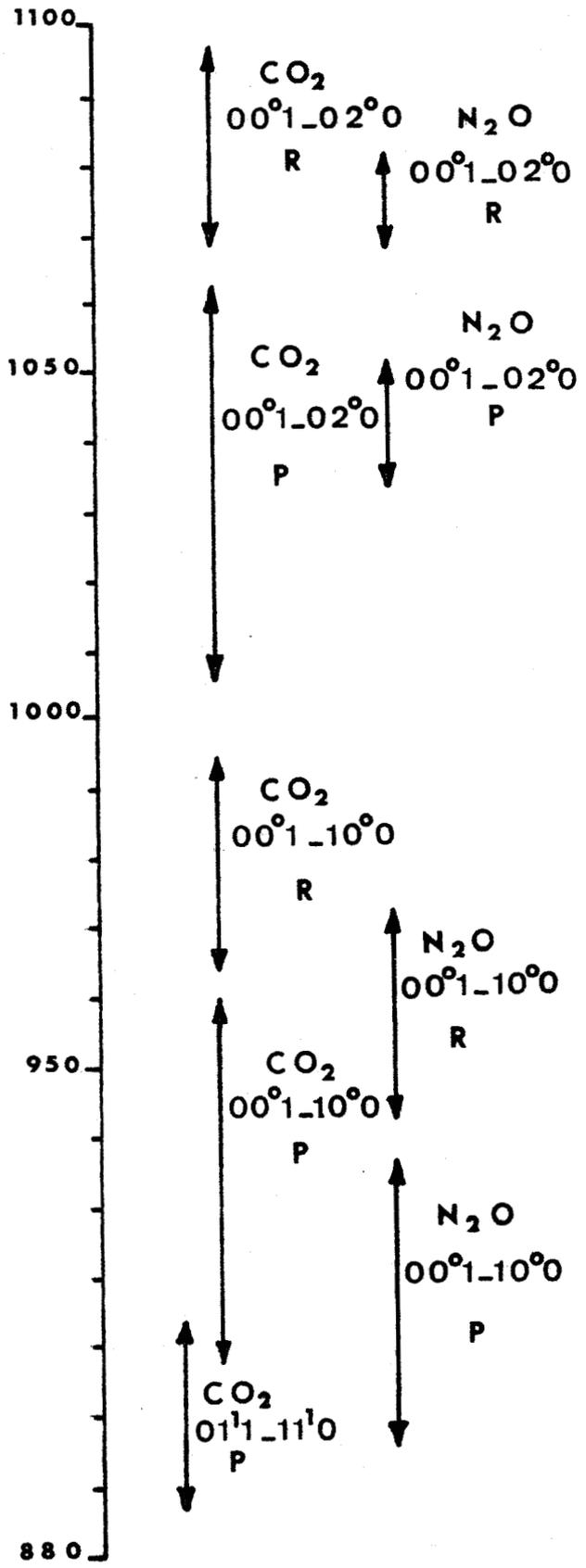


Fig. 3-3a. : Gammes des fréquences couvertes par l'enveloppe des différentes bandes d'émission du CO₂ et du N₂O comprises entre 880 et 1100 cm⁻¹.

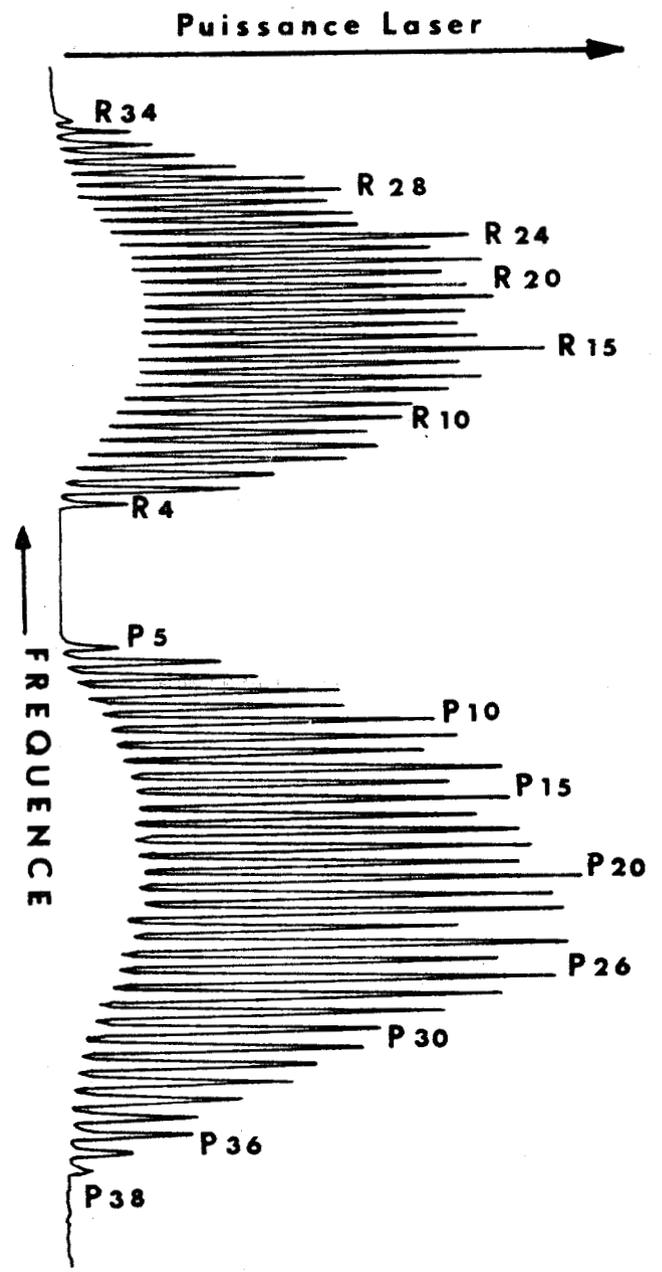


Fig. 3-3b. : Profil de la puissance relative des émissions appartenant à une même bande. Bande 00°1 - 10°0 du N₂O d'après OPPENHEIM et col. (128).



la fréquence des raies du N_2O avec précision. Il sera également exploité dans l'étude de l' "effet Stark rapide" développée au chapitre 6.

La puissance du laser à CO_2 est d'environ cinq fois plus importante que celle du laser à N_2O ; ceci s'explique en partie par la différence d'énergie entre le niveau de l'azote excité et les niveaux 00^0_1 de ces deux gaz. Dans chaque bande, la puissance d'émission est maximale pour des valeurs du nombre quantique J de l'ordre de 20. Comme exemple, la bande d'émission $00^0_1 - 10^0_0$ du N_2O obtenue en enregistrant grâce à la rotation du réseau la puissance d'émission en fonction de la fréquence [128] a été reproduite [fig. 3-3b]. Pour ce gaz, les émissions utilisables sont pratiquement réduites à cette seule bande ; celles correspondant aux transitions $00^0_1 - 02^0_0$ sont extrêmement faibles et caractérisées par une grande instabilité.

3-2-1-2. Conception et réalisation de la source infrarouge.

a) Conception

Le milieu amplificateur est obtenu par excitation du mélange CO_2 (ou N_2O) - N_2 - H_e . Cette excitation peut être réalisée à l'aide d'une décharge électrique sur toute la longueur du tube contenant le gaz. Le tube est fermé aux extrémités par des lames transparentes au rayonnement. Celles-ci sont traitées par des couches anti-reflets ou sont placées sous incidence brewsterienne pour la longueur d'onde moyenne afin de minimiser les pertes par réflexions.

Pour créer un oscillateur, le milieu amplificateur est placé à l'intérieur d'une cavité Pérot Fabry constituée par deux miroirs placés de chaque côté du tube amplificateur. Pour extraire une partie de la puissance, le couplage de cette cavité avec l'extérieur peut être réalisé soit au niveau de l'un des miroirs, soit par l'intermédiaire d'une lame placée sous incidence variable à l'intérieur de la cavité.

Les sources utilisées au laboratoire pour toutes les expériences antérieures de double résonance étaient limitées à celles du domaine microonde. Pour passer au stade de la double résonance infrarouge-microonde, un premier laser moléculaire commercial CGE a été introduit au laboratoire. Lors des premières expériences [72], de nombreuses difficultés sont apparues dues essentiellement à l'instabilité tant en fréquence qu'en amplitude de cette source. De plus, le gain trop faible de la cavité interdisait toute émission cohérente avec le protoxyde d'azote.

En se basant sur une bibliographie très abondante {129} dans ce domaine alors récent, nous avons recherché systématiquement les causes d'instabilité et l'origine des pertes à l'intérieur de la cavité avant d'entreprendre la réalisation d'une source mieux adaptée aux expériences envisagées.

• Analyse des causes d'instabilité :

La largeur théorique de la raie émise pour une transition de rotation vibration donnée est fixée approximativement par : {130}

$$\Delta\nu_{osc} = \frac{\pi h \nu}{P} (\Delta\nu_c)^2 \quad (3-1)$$

P est la puissance à l'intérieur de la cavité,

ν : fréquence d'émission

$\Delta\nu_c$: finesse de frange de résonateur

$$\Delta\nu_c = \frac{c}{2\pi n L} (1-R)$$

R : coefficient de réflexion des miroirs

n : indice du milieu amplificateur

L : longueur de la cavité.

Dans le cas où l'élargissement des raies est dû à l'effet Doppler, ce qui est toujours le cas à ces fréquences et pour des pressions inférieures à 10 Torr, la fonction de distribution s'exprime par :

$$\mathcal{J}(\nu - \nu_{12}) = \left(\frac{m c^2}{2\pi kT \nu_{12}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-m c^2 (\nu - \nu_{12})^2}{2kT \nu_{12}} \right) \quad (3-2)$$

pour les transitions entre deux niveaux notés 1 et 2.

Le coefficient d'amplification maximum du rayonnement de fréquence ν s'écrit alors {131}, {132}, {133} :

$$\alpha_{max}(\nu) = \frac{h\nu}{c} \left(N_2 B_{21} - N_1 B_{12} \right) \mathcal{J}(\nu - \nu_{12})$$

ou encore

$$\alpha_{max}(\nu) = \frac{c^2}{8\pi\nu^2} \frac{A_{21}}{\Delta\nu_D} \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) \times \sqrt{\frac{\text{Log } 2}{\pi}} \quad (3-3)$$

où N_2 et N_1 sont les populations respectives de l'état supérieur (indice 2)

et de l'état inférieur (indice 1) ; g_2 et g_1 les poids statistiques liés à la dégénérescence des niveaux.

A_{21} le coefficient d'émission spontanée d'Einstein et

$\Delta v_D = 2v \left[\frac{2kT \text{ Log } 2}{mc^2} \right]^{1/2}$ la largeur Doppler totale de la raie due à l'agitation des molécules, largeur qui est de l'ordre de 50 MHz pour les molécules N_2O ou CO_2 à la fréquence d'émission ($30 \cdot 10^{12}$ Hz).

Le milieu devient amplificateur si $\frac{N_2}{g_2}$ est supérieur à $\frac{N_1}{g_1}$

et l'oscillation prend naissance si l'amplification compense les différentes pertes P_i . On admet que la puissance de sortie est alors proportionnelle à :

$$\alpha_{\max}(\nu) = \sum_i P_i \quad (3-4)$$

Pour des miroirs dont le coefficient de réflexion est de 0,99, le terme Δv_{osc} qui est de l'ordre de 10^{-9} Hz dans le cas du laser à CO_2 est toujours beaucoup plus petit que Δv_D . La stabilité en fréquence du laser dépend donc essentiellement de la longueur optique de la cavité.

Les fréquences de résonance de cette cavité sont données par $\nu = \frac{kc}{2nL}$; la stabilité en fréquence dépend donc des variations relatives $\frac{\Delta n}{n}$ des indices des milieux traversés par le rayonnement et de la stabilité relative $\frac{\Delta L}{L}$ de la longueur géométrique de la cavité. Ce dernier terme est généralement considéré comme prépondérant {134 à 136}.

- La stabilité de l'indice dépend essentiellement de la stabilité de la température, de la pression, du courant de décharge et de la composition des différents milieux à l'intérieur de la cavité. Il est difficile d'évaluer théoriquement l'ordre de grandeur de ces variations d'indice. D'autre part, expérimentalement, on ne peut dissocier les causes des fluctuations de fréquence les unes des autres et attribuer à chacune d'elle leur importance relative. Les variations de fréquence mesurées par *MOCKER* {137} en fonction de la pression totale de gaz, de la pression partielle de CO_2 et du courant de la décharge électrique sont respectivement de l'ordre de 5 MHz par Torr pour une pression totale moyenne de 12 Torrs, 2 MHz par Torr pour la même pression totale et pour une variation de la pression partielle de CO_2 de 2 à 3 Torrs et 0,5 à 1 GHz par mA pour une intensité moyenne de la décharge de 10 mA.

- On distingue deux causes principales de la variation de la longueur géométrique de la cavité :

- La variation de longueur due à la température, elle peut s'exprimer par $\left| \frac{\Delta v}{v} \right| = \alpha \Delta T$ où α est le coefficient de dilatation thermique du matériau qui constitue la structure supportant les miroirs.

- Les variations de longueur dues aux vibrations : elles sont principalement provoquées par les vibrations provenant du milieu ambiant qui peuvent modifier la longueur du trajet optique et la configuration géométrique de la cavité. On peut montrer {100} qu'une vibration entraînant une rotation aussi petite que $5 \cdot 10^{-6}$ radians des fenêtres au voisinage de l'angle de Brewster conduit à une variation relative de fréquence $\left| \frac{\Delta v}{v} \right| = 10^{-8}$ pour deux fenêtres de 5mm d'épaisseur distantes de 2,5 mètres. Il n'est pas possible de donner un ordre de grandeur de l'influence de toutes ces vibrations sur la stabilité de l'émission car celle-ci dépend essentiellement de la manière dont le laser est isolé du milieu extérieur et de la rigidité de l'ensemble des supports. Les vibrations thermiques sont négligeables puisqu'elles conduisent à une variation relative de l'ordre de 10^{-11} au maximum. Celle-ci est donnée par $\left| \frac{\Delta v}{v} \right| = \left(\frac{2kT}{Y V} \right)^{1/2}$ où Y est le module d'Young du matériau et V son volume {135}, {136}, {138}, {139}.

- Une autre source d'instabilités de grande importance est liée au phénomène de compétition entre les différentes émissions. Dans le cas où l'élément dispersif placé à l'intérieur de la cavité est insuffisamment sélectif, plusieurs émissions peuvent avoir lieu simultanément si leurs fréquences sont des multiples entiers de $\frac{c}{2nL}$. Ce fonctionnement "multiraie" est toujours accompagné d'un phénomène de compétition constitué par une répartition aléatoire de la puissance entre les différentes émissions {140}. Une très faible déformation de la configuration géométrique de la cavité favorisant une émission par rapport aux autres, une grande instabilité tant en amplitude qu'en fréquence caractérise alors l'émission.

Lorsque le fonctionnement "monoraie" est assuré, il peut cependant rester "multimode" : les dimensions de la cavité résonnante sont grandes devant la longueur d'onde d'émission ; dans ces conditions, plusieurs modes peuvent osciller simultanément si la largeur de la courbe de gain est supérieure à la distance séparant deux modes successifs. Deux types de mode peuvent être distingués : les modes longitudinaux et les modes transverses. Pour un laser puissant dont la longueur de la cavité est de l'ordre de 3m, les modes longitu-

dinaux sont séparés de $\frac{c}{2L} = 50$ MHz et la courbe de gain est toujours inférieure à 100 MHz. Il est donc possible de n'obtenir qu'un seul mode longitudinal en ajustant la longueur de la cavité pour l'accorder au voisinage du maximum de la courbe de gain.

A chaque mode longitudinal correspond un certain nombre de modes transverses dont les fréquences de résonance dépendent fortement de la géométrie de la cavité et qui sont rattachés à une répartition particulière du champ électrique à l'intérieur de la cavité. Un fonctionnement "multimode" se caractérise par des instabilités mais aussi par des directions d'émission en dehors de l'axe de la cavité ce qui, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, ne peut être accepté pour certaines des expériences entreprises. Le calcul du champ électrique a été effectué dans le cas d'une cavité plan-plan et d'une cavité confocale [141], [142]. La géométrie confocale ne convient pas car elle favorise fortement l'excitation des modes transverses. Quant à la cavité plan-plan, elle n'est pratiquement jamais utilisée pour les lasers car les réglages sont très critiques et ne permettent pas d'obtenir facilement un fonctionnement stable. La méthode utilisée par les auteurs cités précédemment pour les résonateurs confocaux a été appliquée par HOURIEZ [100] au cas de la cavité plan-concave qui est la plus couramment utilisée. Cette méthode consiste à calculer le champ self-consistant en utilisant le principe de Huyghens et en imposant au champ électrique sur l'un des miroirs de se retrouver identique à lui même après réflexion sur l'autre miroir, à un facteur d'amplitude γ près. La quantité $1 - \gamma\gamma^*$ représente alors les pertes subies par le champ. Les résultats obtenus dans l'approximation de miroirs de diamètre très grands sont donnés [100] par :

- la condition de résonance :

$$\nu = q \frac{c}{2L} + \frac{c}{2\pi L} \left[(2p+m+1) \text{Arc cos} \left(1 - \frac{L}{R1} \right) \right] \quad (3-5)$$

- la répartition du champ sur le miroir après normalisation :

$$E(r) = E_0 \sqrt{2\pi} p! e^{-\frac{r^2}{\omega^2}} L_p^0 \left(\frac{2r^2}{\omega^2} \right) \quad \text{pour } m = 0$$

$$E(r) = E_0 \sqrt{\pi} p! (p+m)! \left(\frac{r}{\omega} \sqrt{2} \right)^m e^{-\left(\frac{r^2}{\omega^2} \right)} L_p^m \left(\frac{2r^2}{\omega^2} \right) \quad \text{pour } m \neq 0$$

(3-6)

avec q, p, m : entiers

L : longueur de la cavité prise selon l'axe optique

R₁ : rayon de courbure du miroir 1 ; R₂ = ∞

L_p^m : polynome de Legendre associé

$$\omega = \omega_1 = \left[\left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^2 \frac{R_1^2 L}{R_1 - L} \right]^{1/4} \quad \text{pour le champ électrique sur le miroir 1.}$$

$$\omega = \omega_2 = \left[\left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^2 L(R_1 - L) \right]^{1/4} \quad \text{pour le champ électrique sur le miroir 2.}$$

Les courbes qui représentent la répartition en puissance en fonction de $\frac{r}{\omega}$ pour m et p ≤ 1 {100} ont été reproduites sur la figure 3-4. Elles sont en bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement dans un tout autre domaine {143}.

Le calcul des pertes P_{p,m,q} en fonction du nombre de Fresnel N = $\frac{a^2}{\lambda L}$ pour chacun des modes {144 à 146} montre en particulier que l'élimination du premier mode parasite TEM_{1,0,0} par augmentation des pertes P_{1,0,0} entraîne l'élimination de tous les modes supérieurs, et donc un fonctionnement en mode unique TEM_{0,0,0} comme on peut s'en rendre compte à partir des courbes de la figure 3-4.

b) Considérations sur la puissance de sortie :

Pour les lasers moléculaires, la densité de puissance dans la cavité W est importante et il faut tenir compte du paramètre de saturation W₀.

Dans ces conditions, le coefficient d'amplification $\alpha = \frac{1}{W} \frac{dW}{dz}$ au sommet de la courbe de gain s'écrit : {147}

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{W}{W_0}} \quad \text{avec} \quad \alpha_0 = \frac{c^2}{4\pi^2 \nu_0^2 \Delta\nu_L} A_{21} \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) \quad (3-7)$$

où Δν_L est la largeur à mi-hauteur de la raie considérée comme Lorentzienne.

La résolution de l'équation $\alpha = \frac{1}{W} \frac{dW}{dz}$ {148} donne l'expression de la puissance de sortie P_S dans le cas où le coefficient de réflexion du miroir 1 est égal à 1.

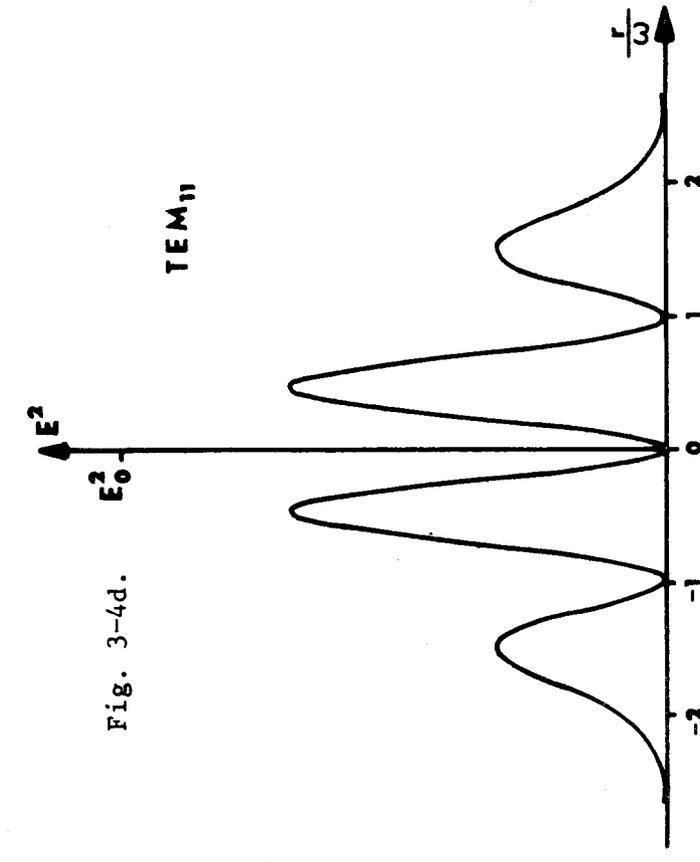
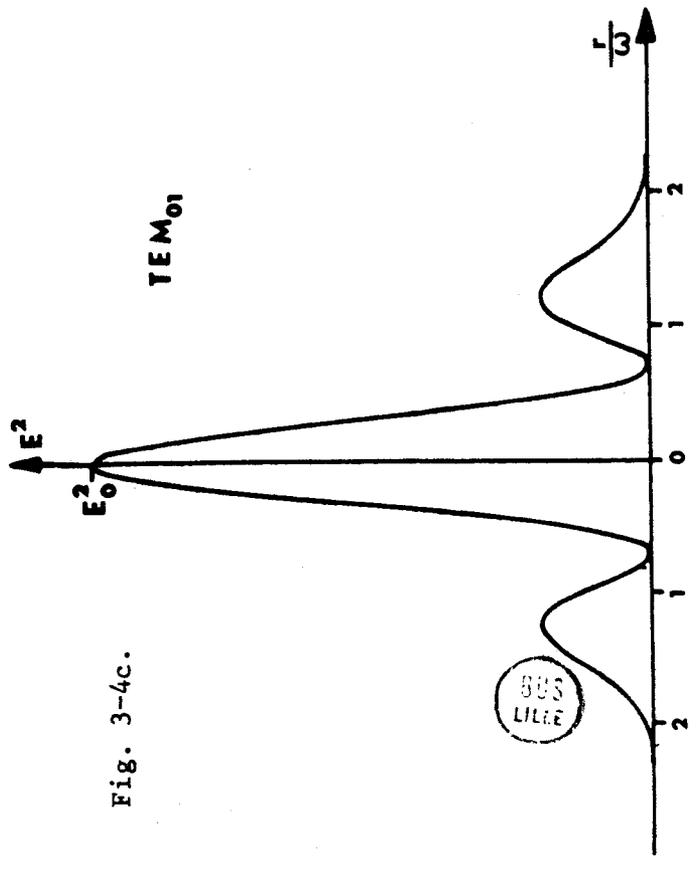
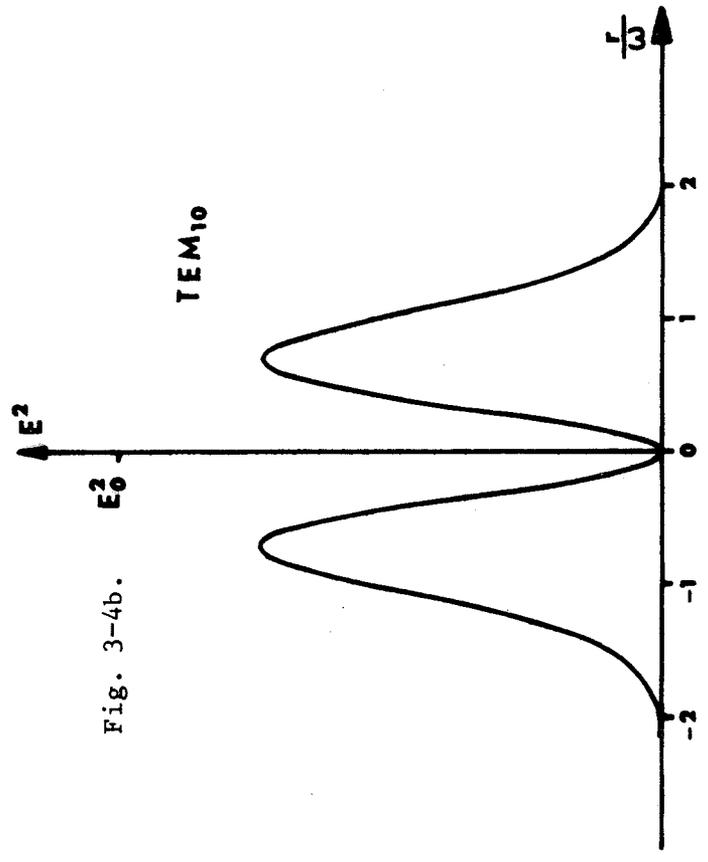
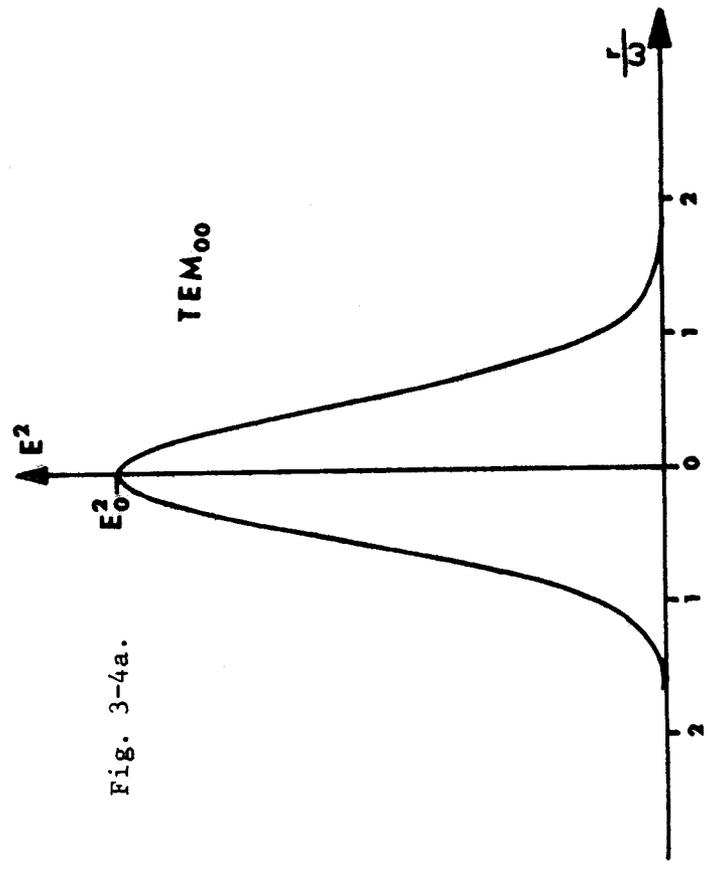


Fig. 3-4. : Distribution relative de la puissance en fonction de $(\frac{r}{a})$ pour différents modes.

$$P_S = W_0 \frac{t_2}{a_2 + t_2} \left[\alpha_0 L + \text{Log}(1 - a_2 - t_2) \right] \quad (3-8)$$

avec t_2 : coefficient de transmission du miroir 2.

a_2 : pertes de ce miroir.

Le coefficient de couplage optimum s'en déduit facilement dans le cas où $a_2 + t_2 \ll 1$:

$$\frac{t_2}{a_2} = (\alpha_0 L a_2)^{1/2} - 1 \quad (3-9)$$

Ces résultats montrent qu'un accroissement de la puissance de sortie peut être obtenu en augmentant soit la longueur L de la cavité, soit le coefficient d'amplification α_0 ou encore, en optimisant le coefficient de couplage ou en réduisant les pertes a_2 au niveau des miroirs.

c) Réalisation de la source :

La stabilité en fréquence et la stabilité en amplitude sont étroitement liées puisque la puissance d'émission dépend essentiellement du point de fonctionnement sur le profil de gain. La réalisation du laser a été entreprise en vue d'obtenir une stabilité relative de la fréquence d'émission de l'ordre de 10^{-8} mais aussi un gain de la cavité suffisant pour permettre l'oscillation avec le protoxyde d'azote.

~ Réalisation mécanique :

Une instabilité relative de 10^{-9} de la longueur de la cavité correspond à une variation absolue de 30 \AA pour une cavité de 3m. La cavité du laser fourni par la C.G.E. n'était pas compensée en température et sa conception légère favorisait la propagation des vibrations de grande amplitude. Une structure rigide en invar supérieur dont la dilatation est compensée par de l'acier a donc été réalisée {100}. La liaison mobile nécessaire à la dilatation du support de granit est constituée par une glissière à rouleaux Schneeberger sans jeu et dont le coefficient de frottement est très faible. L'élément dispersif est maintenant placé sur une platine goniométrique de précision Micro-control TR 160. L'accord fin de la longueur de la cavité non prévu sur le laser d'origine est obtenu soit par déformation mécanique d'une pièce de liaison entre les supports de miroir et les barres d'invar soit par l'intermédiaire de deux céramiques piézo-électriques qui supportent les miroirs.

L'accord de la cavité dépend essentiellement de la qualité des supports de miroir dont les réglages des différents degrés de libertés ne doivent pas modifier la longueur de la cavité tout en étant précis, reproductibles et stables ; les déplacements angulaires doivent être fins et continus. Aussi, avons-nous été obligés de réaliser de nouveaux supports très différents de ceux d'origine trop imprécis et dont les degrés de rotation interféraient entre eux et avec le réglage de la longueur de la cavité. Un premier type de support, basé sur la rotation sur trois billes d'une rotule sphérique creuse autour de son centre confondu avec le centre de la face réfléchissante du miroir a été réalisé [100]. Ces supports, bien que beaucoup plus performants que ceux d'origine se sont cependant révélés insuffisants : les déplacements angulaires se font par à-coups et la reproductibilité est mauvaise à cause de la liaison mécanique rotule-billes qui est à frottements trop élevés. Un second type de support de miroir a donc été réalisé. Le principe en est un cardan dont les axes de rotation passent par un même point confondu avec le centre du miroir [100]. La rotation du miroir autour des deux axes concourants est obtenue par des vis micrométriques de précision et s'effectue sans vibration et sans translation du miroir. Ces supports offrent ainsi toutes les qualités recherchées pour un accord fin de la cavité.

Les causes de variation de la longueur géométrique de la cavité dues aux vibrations ont été minimisées en éliminant autant que possible tout couplage entre la structure rigide du laser et les sources de vibration. En particulier, la pompe à palettes a été éloignée et toutes les liaisons avec les organes annexes ont été rendues souples. D'autre part, le banc est supporté par l'intermédiaire d'amortisseurs "vibra-chocs" à fréquence de résonance très basse afin d'éviter la propagation des vibrations du sol.

~ Alimentation et évacuation du gaz :

La stabilisation de l'indice du milieu amplificateur est essentiellement définie par la stabilisation de la température, de la pression des gaz et du courant de la décharge.

Le refroidissement de l'enceinte est obtenu par une circulation d'eau rendue régulière et exempte de turbulence par une série d'étranglements.

Une bonne stabilisation de la pression a été obtenue en régulant les débits de gaz. A partir des bouteilles standard haute pression, la détente des gaz à un seul étage du laser d'origine a été remplacée par un système à double détente dont le deuxième étage est constitué soit par un débitmètre soit

par un détendeur étanche suivi d'un capillaire. Pour augmenter la puissance de sortie du laser, la longueur de la cavité étant limitée par des raisons d'encombrement, les pertes réduites au minimum et le coefficient de couplage optimisé, nous avons pu accroître le gain en augmentant la vitesse d'écoulement des gaz. Le remplacement de la pompe à palette initiale (de $15 \text{ m}^3/\text{h}$) par une pompe de plus grande capacité ($80 \text{ m}^3/\text{h}$) a pour effet d'entraîner plus rapidement les molécules de CO ou de NO issues de la dissociation du CO_2 ou du NO_2 par la décharge électrique {149} et de réduire la température du mélange {150}.

Le gain du milieu amplificateur est plus faible dans le cas du protoxyde d'azote que dans le cas de l'anhydride carbonique. Pour la même configuration géométrique, le nombre de Fresnel correspondant doit être plus grand. La capacité de pompage plus élevée offre la possibilité d'utiliser un tube de diamètre supérieur pour favoriser l'émission avec le protoxyde d'azote. L'évacuation des gaz a été rendue plus régulière en intercalant un ballast à chicanes entre le tube amplificateur et la pompe à palettes.

~ Alimentation électrique :

Pour obtenir la stabilité en fréquence désirée, les fluctuations de l'intensité de la décharge électrique doivent être inférieures à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mA}$. L'alimentation de base fournissait une tension non filtrée obtenue par le redressement 6 alternances de la tension issue d'un transformateur triphasé. La tension alternative résiduelle de fréquence fondamentale 300 Hz conduisait en fonctionnement à une variation d'intensité de 5 mA, crête à crête. Une cellule de filtrage classique en π nous a permis de réduire cette valeur à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mA}$. Cependant, un tel système ne régule pas les variations plus lentes dues à l'instabilité de la décharge. La régulation électronique qui fait suite à la cellule de filtrage consiste à introduire dans le circuit un élément actif dont l'impédance élevée en alternatif reste faible en continu {100}, {156}. Elle comprend une triode de puissance dont la charge cathodique est constituée par une pentode de pente élevée. Les fluctuations de l'intensité ainsi régulée sont inférieures à 10^{-3} mA .

~ Composants optiques :

1°) L'élément dispersif.

L'élément dispersif du laser d'origine était constitué par un prisme en chlorure de sodium. La sélection des raies d'émission s'obtenait par rotation d'un bras supportant l'un des miroirs de la cavité autour d'un axe passant par le centre de ce prisme.

Une amélioration très importante des qualités de la source a été obtenue en la remplaçant par un réseau qui travaille par réflexion. Les avantages de cet élément dispersif par rapport au prisme sont multiples :

- Il élimine la mécanique nécessaire à la rotation du bras qui, de par sa conception en porte-à-faux, était très sensible aux vibrations engendrées par le milieu ambiant.

- Placé dans l'axe de la cavité et remplaçant à lui seul le prisme et un miroir, il réduit le nombre de réglages optiques tout en les simplifiant.

- Il élimine les problèmes liés à l'hygroscopie du chlorure de sodium.

- Enfin, son avantage le plus important réside en sa plus grande sélectivité qui assure un fonctionnement monoraie. Avec le prisme, nous n'avions jamais pu obtenir moins de deux raies simultanément.

Par contre :

- Il est relativement coûteux ; les copies de réseau généralement utilisées en spectroscopie classique ne supportent pas les flux de puissance qui peuvent atteindre des centaines de watts par cm^2 à l'intérieur de la cavité, il est donc nécessaire d'utiliser une matrice de réseau.

- Il peut introduire des pertes plus importantes si l'énergie diffractée dans les différents ordres n'est pas négligeable.

Les gravures des réseaux très délicates à réaliser dans le domaine des $10\mu\text{m}$ n'étaient pas d'excellente qualité jusqu'à ces dernières années. Les premiers essais ont été effectués à la Compagnie Générale d'Electricité avec un réseau de longueur d'onde de miroitement de $23\mu\text{m}$ comportant 45,7 traits au millimètre et travaillant dans les conditions de Littrow dans l'ordre 2. Cependant, lorsque le réseau est utilisé dans un ordre déterminé correspondant à un angle d'incidence i , une partie de l'énergie est diffractée dans les directions i' définies par $\sin i' = \frac{k\lambda}{a} - \sin i$. Pour $i' \neq i$, cette énergie est inutilisée dans le cas d'un couplage effectué par le miroir situé à l'autre extrémité de la cavité et est d'autant plus importante que le nombre de valeurs de k satisfaisant à cette équation est grand $\{100\}$. Pour ce réseau utilisé dans l'ordre 2 les trois valeurs de k possible (0, 1 et 3) introduisent une

perte non négligeable de la puissance.

Des progrès récents dans la fabrication et le contrôle de la régularité des traits ont permis à *MANUCCIA* et col. {151} de comparer l'efficacité et la sélectivité de plusieurs réseaux et de trouver que pour un réseau dont la longueur d'onde de miroitement est de $8\mu\text{m}$, l'efficacité vers $10\mu\text{m}$ peut atteindre 96 % dans le cas d'une polarisation perpendiculaire aux traits du réseau. L'énergie perdue diffractée uniquement dans l'ordre zéro est de 1,6 %. Parallèlement, des relevés d'efficacité ont été réalisés sur les réseaux de la maison Jobin Yvon {152}. Les courbes obtenues ont confirmé l'optimum d'efficacité pour la polarisation perpendiculaire aux traits et pour un angle de miroitement de l'ordre de 45° .

La matrice de réseau utilisée actuellement a été fournie par la maison Jobin et Yvon. Elle comporte 150,50 traits par millimètre et son angle de miroitement est voisin de 37° . Une mince couche d'or déposée sous vide augmente le coefficient de réflexion de l'acier inoxydable sur lequel elle est tracée. Elle possède une meilleure efficacité et une sélectivité plus grande que le réseau dont la longueur d'onde de miroitement est de $23\mu\text{m}$.

On peut caractériser cette sélectivité par l'angle $d\beta$ dont il faut faire tourner le réseau ou le bras qui supporte le miroir situé derrière le prisme pour garder l'accord de la cavité lorsque la longueur d'onde varie de $d\lambda$: cette sélectivité est de $14 \cdot 10^{-3} \text{ rd } \mu\text{m}^{-1}$ pour le prisme, de $51 \cdot 10^{-3} \text{ rd } \mu\text{m}^{-1}$ pour le réseau $23\mu\text{m}$ et de $113 \cdot 10^{-3} \text{ rd } \mu\text{m}^{-1}$ pour le réseau $8\mu\text{m}$. Ces chiffres expliquent facilement le passage d'un fonctionnement "multiraie" avec le prisme à un fonctionnement "monoraie" avec les réseaux.

A partir de ce fonctionnement, la sélection des premiers modes s'obtient en augmentant les pertes pour les modes d'ordre supérieur (§ 3-2-1-2). Un diaphragme à iris placé devant l'un des miroirs de la cavité remplit ce rôle et permet d'adapter le diamètre utile en fonction du gain.

2°) Autres éléments :

C'est en se basant sur les résultats d'une étude comparative des propriétés optiques et mécaniques des différents milieux transparents ou réfléchissants vers $10\mu\text{m}$ {100} et les progrès récents effectués dans ce domaine que les éléments optiques ont été déterminés.

- Les fenêtres qui isolent le milieu amplificateur [fig. 3-1] de l'extérieur sont en chlorure de sodium qui allie à de bonnes caractéristiques mécaniques un coefficient d'absorption très faible (inférieur à 0,5 % pour 5mm d'épaisseur). Il est cependant moyennement hygroscopique, c'est pourquoi ces fenêtres sont gardées sous atmosphère sèche lorsque le laser ne fonctionne pas.

- Les miroirs sont réalisés par dépôt sous vide d'une couche d'or sur des substrats en acier inoxydable ou en silicium. Ces substrats sont caractérisés par une bonne conductibilité thermique. Le coefficient de réflexion (de l'ordre de 0,994) ainsi obtenu est comparable à celui des couches multidiélectriques plus coûteuses.

- Le germanium se travaille facilement et possède de bonnes caractéristiques de conductibilité thermique et de transparence lorsqu'il est suffisamment pur et monocristallin. Le couplage avec l'extérieur s'effectue par une lame concave de 10m de rayon de courbure taillée dans un lingot de germanium très pur. La face externe de la lame est traitée "antireflet" ; la face interne non traitée assure un coefficient de réflexion de l'ordre de 75 %. Ce mode de couplage présente plusieurs avantages :

* Fixé sur une céramique piézo-électrique [fig. 3-1], cette lame très légère se prête facilement à un réglage électrique de la longueur de la cavité.

* La valeur du couplage ainsi réalisé (de l'ordre de 25 %) est voisine de l'optimum pour l'émission P_{13} de la bande $00^{\circ}1 - 10^{\circ}0$ du N_2O qui sera la plus utilisée.

* Contrairement au miroir d'origine qui, percé en son centre, perturbe fortement le mode fondamental et favorise les modes supérieurs [fig. 3-4], la lame en germanium couple la cavité sur toute la surface utile rendant plus facile et plus stable le réglage "monomode".

Par contre :

* Le diamètre du faisceau de sortie est plus important et, pour être introduit dans la cellule en guide WR.42 (§ 3-1) contenant le gaz à étudier, il doit être réduit par un système afocal.

* Le germanium n'est pas transparent dans le visible et l'alignement de l'ensemble des éléments optiques, généralement réalisé à l'aide du faisceau d'un laser He-Ne, est plus difficile.

d) Contrôle des caractéristiques de la source réalisée.

~ Contrôle de la stabilité :

Pour déterminer la stabilité de la source, une première méthode qui présente l'avantage de n'utiliser aucune fréquence de référence, consiste à observer le déplacement du "Lamb dip." en fonction du temps {100}. Cependant, ce contrôle est peu précis et nécessite des conditions particulières de fonctionnement car le creusement n'apparaît qu'à la saturation du gain, c'est-à-dire à basse pression et pour un coefficient de qualité élevé de la cavité. La stabilité ainsi mesurée à moyen et long terme est de l'ordre de quelques 10^{-8} .

En vue d'études de spectroscopie fine, l'asservissement du laser a été réalisé en comparant sa fréquence à celle issue d'un second laser stabilisé de façon classique sur un "Lamb dip" {153 à 156}. Le laser de puissance accordé sur la même raie est stabilisé à partir du battement obtenu par mélange des deux rayonnements {155}, {156}. Cette méthode basée sur des techniques d'échantillonnage rapide en fréquence du battement utilise l'information digitale issue du fréquencemètre échantillonneur Hewlett Packard 5327 C-003 qui sert à la mesure. Celui-ci est caractérisé par une cadence de mesure très rapide. Il fournit une information codée qui est transformée par un convertisseur digital analogique pour être comparée à une tension de consigne {155}, {156}. Après avoir été amplifié à l'aide d'un amplificateur haute tension {156}, le signal d'erreur qui en résulte agit sur la longueur de la cavité par l'intermédiaire de céramiques piézo-électriques [fig. 3-1]. Ce montage a permis de mesurer l'amplitude des fluctuations de la fréquence du battement des deux lasers laissés libres et d'estimer à $5 \cdot 10^{-8}$ la stabilité relative à moyen terme du laser source pour une durée de 10 minutes. Par contre, l'analyse spectrale du battement entre les deux lasers asservis l'un à l'autre a montré que l'émission a, dans ce cas, une demi-largeur inférieure à 6 kHz, ce qui correspond à une stabilité de $2 \cdot 10^{-10}$ de la fréquence {155}, {156}, sur le temps de l'enregistrement de la bande passante du récepteur de contrôle [fig. 3-5].

La méthode d'asservissement utilise à elle-seule les deux détecteurs dont nous disposons et n'a pas pu être mise en oeuvre pour les expériences de double irradiation mais, la stabilité atteinte dans ce cas confirme l'excellente qualité de l'émission de la source lorsque les dimensions du résonateur sont correctement contrôlées.

~ Modulation en puissance de la source.

Les procédés de modulation sont multiples. Ils peuvent être inter-

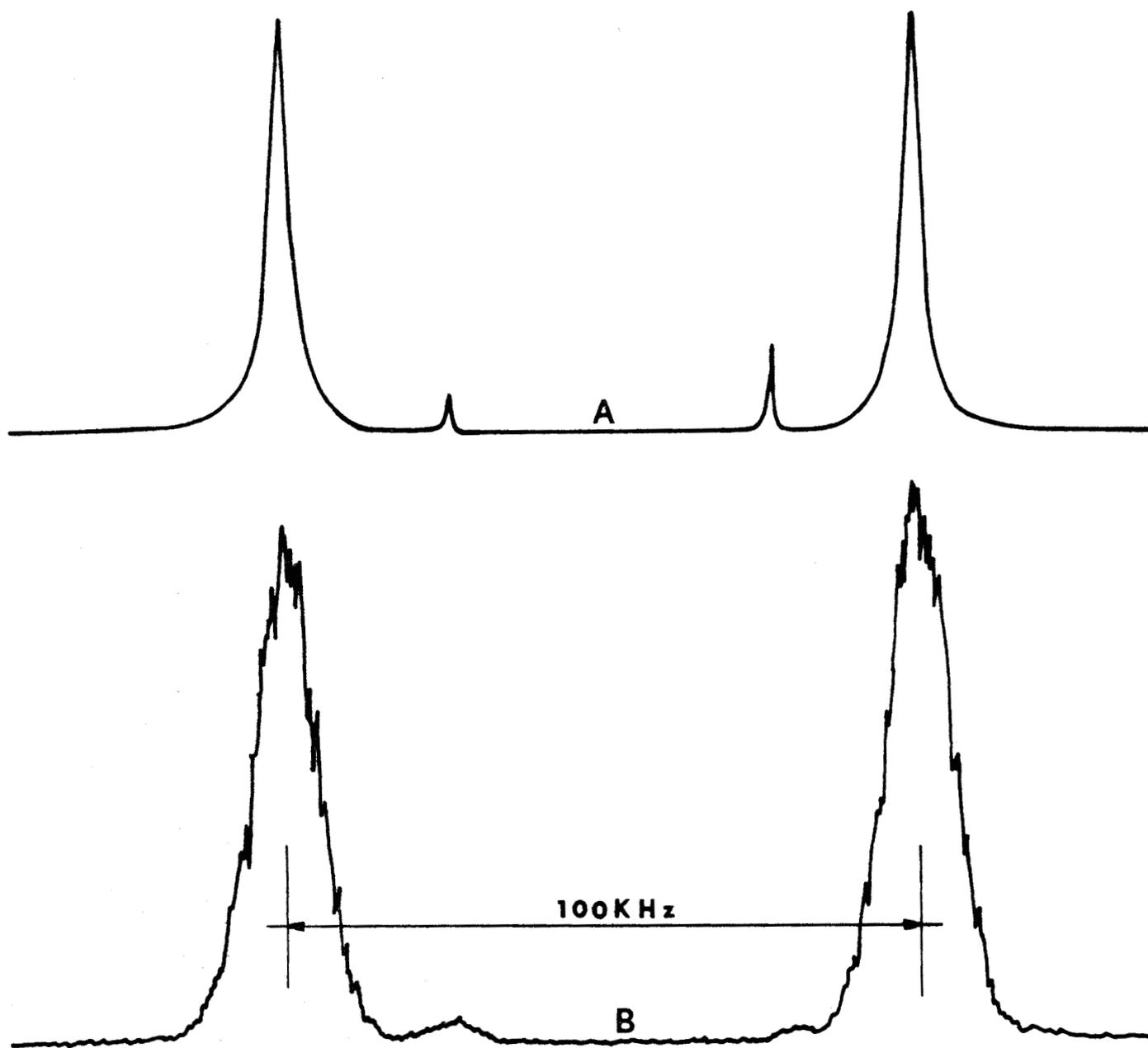


Fig. 3-5. : Enregistrement, à l'aide du battement des deux lasers,
de la réponse d'un récepteur radio-fréquence.
Vitesse de balayage : 2kHz/sec.



nes à la cavité ("Q - Switch") ou externes. Après une analyse critique de ces différentes méthodes {100}, la modulation interne par l'intermédiaire d'un modulateur mécanique a été retenue. Lorsqu'une pale de ce modulateur découvre la cavité, l'énergie emmagasinée dans le milieu amplificateur est brutalement libérée sous la forme d'une impulsion de grande amplitude dont le temps de montée est de l'ordre de quelques μ s. Après cette impulsion, pendant le reste du cycle, la forme de la découpe est très particulière ; elle sera donnée (§ 5, [fig. 5-3 et 5-14]) en même temps que l'analyse des signaux de double résonance en fonction du temps. Nous verrons en particulier que l'arrêt de l'oscillation s'effectue lentement, ce qui masque les phénomènes rapides (§ 5-3-1-2).

Afin de permettre l'utilisation des méthodes de traitement des signaux périodiques (§ 3-4), il est nécessaire de disposer d'un signal de référence synchrone avec la modulation de la puissance infrarouge. Celui-ci est fourni par une photodiode qui détecte un faisceau lumineux issu d'un laser He-Ne et haché par le même modulateur mécanique [fig. 3-1]. Pour réduire les instabilités du déphasage (§ 3-4) entre l'impulsion laser et le signal de référence, le laser He-Ne et la photodiode peuvent être rendus solidaires du banc du laser à CO_2 .

~ Résumé des principales caractéristiques de la source :

- La fréquence d'émission est comprise entre 26,5 et 31,8 THz [fig. 3-3a].
- Elle est continûment accordable par variation de la longueur de la cavité sur le profil de 140 raies dans le cas du CO_2 et de 70 raies dans le cas du N_2O
- Les raies ont une largeur d'émission de 50 MHz et sont séparées d'environ 55 GHz dans le cas du CO_2 et 27 GHz dans le cas du N_2O
- L'émission remarquablement monochromatique a une stabilité naturelle de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$.
- La puissance maximale en fonctionnement continu (obtenue pour des valeurs de J voisines de 20 [fig. 3-3b]) est de quelques dizaines de watts avec le CO_2 et de quelques watts avec le N_2O .
- L'émission peut être modulée par tout ou rien à 225 Hz avec un temps de montée de 1 μ s mais un temps de descente de 100 μ s environ.
- La divergence du faisceau est de quelques milliradians et son diamètre, compris entre 6 et 16mm, dépend du diamètre du diaphragme placé à l'intérieur de la cavité.

3-2-2. Appareillage infrarouge annexe.

3-2-2-1. Mesure de fréquence.

La raie émise par le laser peut être identifiée grâce à un monochromateur Huet M.65 placé après la cellule qui contient le gaz. Il est construit suivant le montage Czerny-Turner à deux miroirs concaves de focale 0,65m. Le réseau de 102×102 mm de surface utile est taillé pour la longueur d'onde de miroitement de $10\mu\text{m}$ et comprend 75 traits/mm. La commande de rotation est linéaire en cm^{-1} . Les fentes (l'une droite, l'autre courbe) sont à ouverture symétrique. La précision de l'étalonnage est de 1 cm^{-1} mais la reproductibilité de mesure est de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Le pouvoir de résolution est nettement suffisant pour séparer les différentes irradiations émises par le protoxyde d'azote qui sont distantes d'environ $0,7 \text{ cm}^{-1}$.

Si ce monochromateur présente toutes les caractéristiques indispensables pour identifier chacune des raies émises par le laser, il n'est pas suffisant pour déterminer leurs fréquences avec précision. Celles-ci sont cependant nécessaires pour certaines de nos mesures et en particulier pour les expériences qui seront développées dans le chapitre 7. Nous utiliserons alors les fréquences publiées par d'autres auteurs et qui ont été déterminées par battement entre différentes sources constituées soit par d'autres lasers soit par des klystrons hyperfréquences. Toute la bibliographie sur ces méthodes de mesure est récapitulée dans l'annexe 1 qui comprend aussi le tableau des fréquences utilisées.

3-2-2-2. Détecteurs.

Les détecteurs sont utilisés sur une faible gamme spectrale (comprise entre $9\mu\text{m}$ et $11\mu\text{m}$). Leur sensibilité est approximativement constante dans ce domaine. Trois différents types ont été utilisés :

a) Thermopile de Moll.

La thermopile KIPP et ZONEN, type CA_2 utilisée, est constituée par une série de 10 thermocouples noircis disposés pour présenter une surface réceptrice de 10mm de diamètre. La force électromotrice induite par le rayonnement est de l'ordre de $0,16\mu\text{V}/\mu\text{W}$. Ce détecteur ne peut supporter des flux de puissance supérieurs à quelques dizaines de mW/cm^2 et son temps de réponse est très important (de l'ordre de plusieurs secondes).

b) Détecteur photoconducteur :

Ce détecteur au germanium dopé or, du type GAN-100, nous a été fourni par la C.S.F. C'est un photoconducteur constitué par un monocristal parallélépipédique de germanium dans lequel ont été introduites des traces d'or

qui constituent l'impureté absorbante. Ce cristal qui doit être refroidi à la température de l'azote liquide est monté dans un dewar métallique muni d'une fenêtre en KRS.5 de 1mm d'épaisseur. Ce matériau (Iodobromure de thallium $Tl\ I + Tl\ Br$) assure une transmission minimale sous incidence normale de 70 % du faisceau infrarouge dans le domaine 0,4 à 40 μ m. Il est insensible à la lumière ambiante, chimiquement stable et présente de bonnes propriétés mécaniques.

Pour exploiter la variation de résistance du cristal sous l'effet du rayonnement, ce détecteur doit être polarisé par l'intermédiaire d'une pile (- 30V) et d'une résistance de charge. A 77° K, sa détectivité D^* ($\lambda = 9,6\mu$ m, 2000, 1) est de $2 \cdot 10^8 \text{ cm W}^{-1} \text{ Hz}^{1/2}$ † pour un angle de vue de 110° et sa sensibilité caractérisée par la variation relative de résistance du cristal est de 4 % pour un flux de 1 mW/cm^2 . La constante de temps propre du détecteur est de 0,1 μ s mais le temps de réponse dépend essentiellement de la résistance de charge (il est de l'ordre de 5 μ s pour une résistance de 150 k Ω). Ce détecteur dont la réponse est relativement linéaire en fonction de l'éclairement peut admettre sans risque de détérioration des surcharges lumineuses de 1 à 2 watts.

c) Détecteur photovoltaïque :

Ce détecteur nous a été fourni par la S.A.T. L'élément photosensible est constitué par un monocristal $Cd_x Hg_{1-x} Te$ dont la composition caractérisée par le paramètre x a été ajustée pour fixer la réponse maximale aux environs de 10,6 μ m. Ce détecteur fonctionne également à la température de l'azote liquide ; le cristal est monté à l'intérieur d'un dewar métallique muni d'une fenêtre en germanium.

Du point de vue électronique, il peut être considéré comme un générateur de courant sous l'action du rayonnement lumineux. L'effet photovoltaïque permet d'obtenir une fréquence de coupure très élevée et un niveau de bruit faible. Le détecteur possède une résistance interne d'environ 10 Ω et son temps de réponse est inférieur à 10 μ s. Sa détectivité D^* ($\lambda = 10,6\mu$ m ; 1800, 1)

† La détectivité est définie à la longueur d'onde λ , pour une fréquence de modulation f et une largeur de bande passante de l'électronique associée Δf , par :

$$D^* = \frac{S}{B} \times \frac{1}{P} \sqrt{A \cdot \Delta f}$$

avec S : tension délivrée par le détecteur irradié

B : tension de bruit du détecteur

P : puissance totale lumineuse reçue par la surface sensible (en watts)

A : surface sensible du détecteur (en cm^2)

Δf : bande passante de l'électronique associée (en Hz)

pour un angle de vue de 30° est comprise entre $3 \cdot 10^9$ et $10^{10} \text{ cm W}^{-1} \text{ Hz}^{1/2}$, mais ce détecteur est très fragile ; sa surface sensible de $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ ne peut supporter une puissance supérieure à 1 mW . Il est principalement utilisé pour obtenir les battements entre les rayonnements issus des deux lasers {155}, {156}.

d) Plaques photo-sensibles.

Il est également possible de détecter les rayonnements laser par leurs effets thermiques sur certains éléments. Nous disposons depuis peu de plaques photosensibles de la maison "Optical Engineering Inc.". Elles sont constituées par des supports en aluminium recouverts d'un dépôt à base de phosphore. La fluorescence de ces phosphores lorsqu'ils sont éclairés par une longueur d'onde du domaine ultraviolet (3600 \AA) décroît lorsque la température augmente. Quand le rayonnement tombe sur la surface sensible ainsi éclairée, l'énergie absorbée accroît la température du dépôt et produit une image thermique qui apparaît en sombre sur un fond fluorescent. Le flux de puissance nécessaire s'étage de $0,06$ à 200 W/cm^2 en 8 plaques. Le flux de puissance maximum admissible est environ 4 fois supérieur. Le temps d'apparition des images varie de 1 à $0,03$ seconde.

3-2-2-3. Atténuateurs, mesure de puissance :

Nos premières mesures de puissance étaient limitées aux valeurs inférieures à 100 mW/cm^2 seuil de destruction de la thermopile de Moll car le détecteur germanium-or non étalonné et ne présentant qu'une surface sensible très réduite ne pouvait être utilisé. Nous disposons depuis peu d'un calorimètre étalonné modèle S-3600 de la maison "Scientech Inc." qui nous permet de mesurer avec une bonne précision (voisine de 3 %) les puissances comprises entre $0,1 \text{ mW}$ et 3 W . Pour les valeurs supérieures, les mesures sont réalisées en prélevant une faible partie de la puissance incidente par l'intermédiaire d'une lame en chlorure de sodium ou en germanium traité ou non, placée sous incidence variable ou, en intercalant un atténuateur. Nous utilisons, dans ce dernier cas, une "grille de polarisation" réalisée par la maison "Cambridge Physical Sciences" en déposant un réseau de fils d'aluminium dont la période est inférieure à $0,4 \mu\text{m}$ sur un substrat en KRS.5. La transmission à $10,6 \mu\text{m}$ est de l'ordre de 70 % lorsque le vecteur \vec{E} est perpendiculaire à la grille, elle décroît jusqu'à 0,25 % lorsque la grille est parallèle au vecteur \vec{E} . Le flux maximum de puissance admissible est de $10 \text{ watts par cm}^2$.

La grille que nous utilisons a été déposée sur une lame très légèrement prismatique et dont les faces ne sont pas planes ; ceci a pour conséquence

de détruire les qualités géométriques du faisceau lorsque celui-ci se propage sur de grandes longueurs.

Comme nous le verrons au chapitre 4, l'inclinaison du faisceau modifie profondément les résultats expérimentaux ; l'alignement très critique condamne donc l'utilisation de cette grille pour les mesures effectuées en fonction de la puissance infrarouge. Pratiquement, lorsqu'elle ne peut être utilisée, l'atténuation est obtenue en réduisant les alimentations en hélium et en anhydride carbonique du laser ou encore en modifiant l'intensité de la décharge électrique.

3-2-2-4. Composants optiques divers.

Etant donné le mode de couplage utilisé dans la majeure partie des expériences entre la cavité laser et l'extérieur, le diamètre du faisceau infrarouge, près du miroir de sortie, est beaucoup plus grand que la petite dimension du guide d'onde WR.42 constituant l'une des cellules employées. Le diamètre est réduit à 4mm à l'aide d'un système afocal constitué par deux lentilles en germanium traitées "antireflet" sur les deux faces et de distances focales 12 et 4cm (notées L_1 et L'_1 sur la figure 3-1). Ces lentilles sont montées sur des supports à glissières dont les mouvements sont utilisés pour aligner leurs axes et annuler la vergence du système afocal afin de rendre le faisceau très peu divergent sur toute la longueur du guide d'onde hyperfréquence.

L'alignement avec cette cellule est réalisé par l'intermédiaire d'un miroir de renvoi (notée M_r sur la figure 3-1) dont le support offre trois degrés de liberté (deux rotations et une translation). La hauteur du faisceau est ajustée par l'intermédiaire des trois pieds réglables du banc qui supporte le laser.

3-3. LA SOURCE MICROONDE

Une grande partie des résultats expérimentaux relatifs aux phénomènes liés aux processus de collision est basée sur la comparaison des intensités ou des modifications d'intensité des raies. Il est donc important de pouvoir examiner plusieurs de ces raies pendant un laps de temps suffisamment court pour éviter de trop grandes modifications des conditions expérimentales.

C'est principalement pour cette raison que le carcinotron se prête mieux que le klystron à ce genre d'expériences. La gamme du carcinotron Varian V.A. 163.M. utilisé s'étend de 14,5 à 27 GHz et couvre la plus grande partie du spectre d'inversion de l'ammoniac (qui est compris entre 13 et 30 GHz) alors que trois klystrons sont nécessaires pour couvrir la même gamme. De plus, la fréquence d'émission est continûment accordable sur toute cette gamme par le seul balayage de la tension ligne sans aucun accord mécanique comme dans le cas d'un klystron. Ceci permet de grandes excursions de fréquence.

Le carcinotron offre aussi d'autres avantages :

- Le refroidissement assuré par la conduction et les convections de l'air ambiant évite la microphonie généralement introduite par l'air pulsé ou par l'écoulement de l'eau de refroidissement. La stabilisation en phase de cette source en est rendue plus efficace et moins délicate.

- Une électrode de commande qui se situe à un potentiel voisin de celui de la masse facilite la transmission de la correction relative à l'asservissement de cet oscillateur.

Par contre, la pente de conversion fréquence-tension très élevée de cette source (elle se situe entre 15 et 35 MHz volts⁻¹) la rend très sensible aux signaux parasites qui peuvent se trouver sur la tension de commande. En outre, le chauffage alternatif du filament fourni par l'alimentation générale du tube introduit une modulation en fréquence et en amplitude de l'émission. Ces deux inconvénients ont été éliminés en filtrant soigneusement la tension ligne du tube et en substituant au chauffage alternatif du filament un chauffage continu.

L'asservissement en phase [fig. 3-5] de cet oscillateur est de type classique {157}. Un synthétiseur de fréquence XUC Rhode et Schwartz piloté par le quartz étalon Général Radio 1115.B. du laboratoire fournit une des fréquences F , multiple de 10 Mz comprise entre 470 et 1000 MHz. Les fréquences intermédiaires $(F_x + \Delta)$ peuvent être obtenues par un interpolateur dont la fréquence $(20 \text{ MHz} + \Delta)$ doit être comprise entre 20 et 30 MHz. Il est constitué dans notre cas soit par un synthétiseur basse fréquence Schomandl ND.30.M, soit par un oscillateur à fréquence programmable {158}. Le battement, voisin de 30 MHz, obtenu par mélange de la fréquence du carcinotron F_c avec un multiple N de la fréquence du synthétiseur est réalisé en prélevant une partie de l'émission du carcinotron à l'aide d'un coupleur 20 dB ; le cristal placé sur cette voie

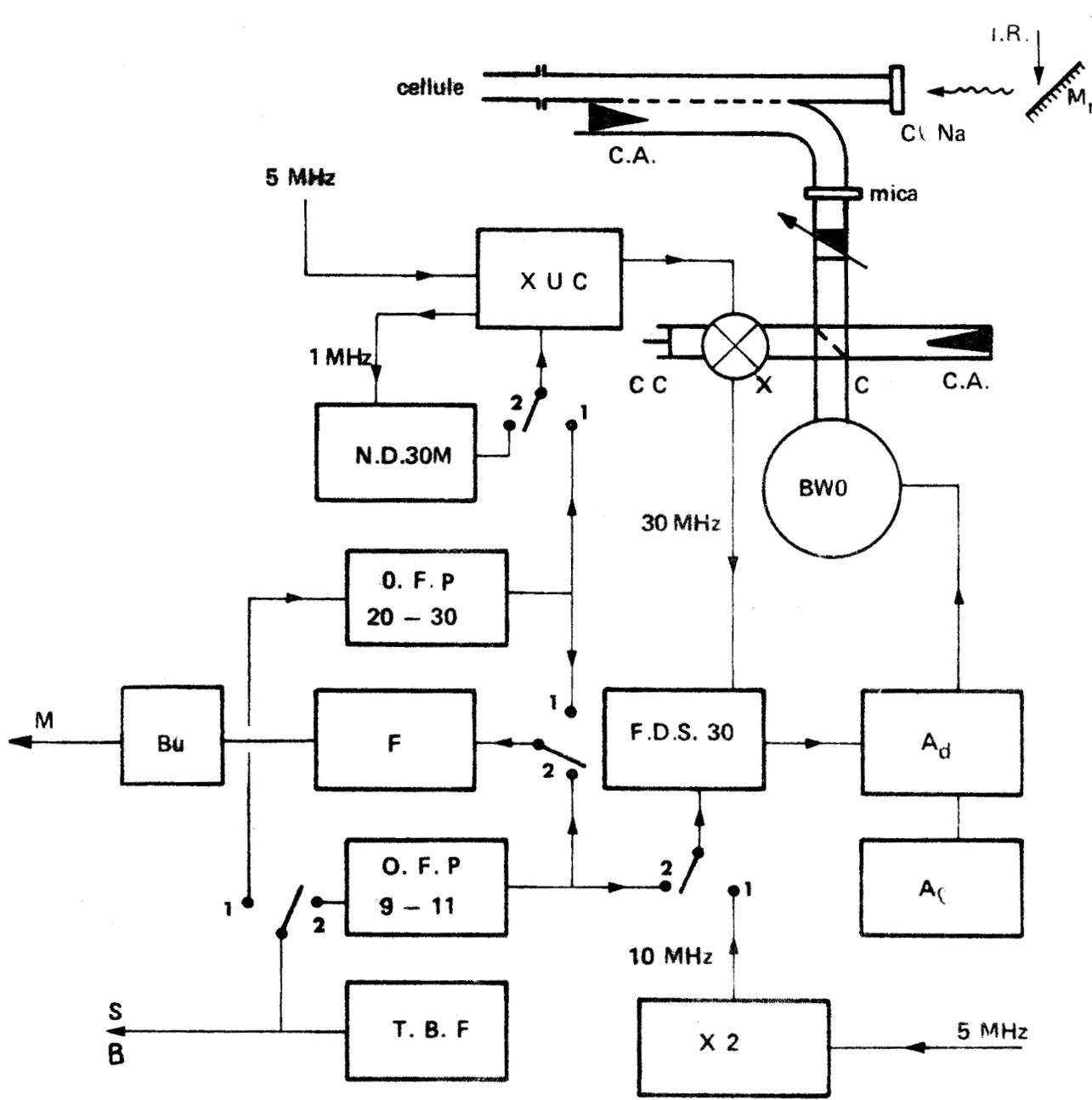


Fig. 3-6. : Diagramme d'ensemble de la stabilisation de la source hyperfréquence.

- | | |
|--|--|
| <p>A : atténuateur hyperfréquence</p> <p>A_d : adaptateur de signal de correction</p> <p>A_c : alimentation carcinotron</p> <p>B : signal de balayage en X de la table traçante</p> <p>Bu : adaptateur pour levée de plume de table traçante</p> <p>BW0 : carcinotron</p> <p>C : coupleur</p> <p>C.A. : charge adaptée</p> <p>C.C. : piston de court-circuit</p> <p>F : fréquencemètre</p> <p>F.D.S. 30 : Synchriminateur Schomanid</p> | <p>M : signal de levée de plume</p> <p>M_r : miroir de renvoi</p> <p>ND 30 M : synthétiseur 20-30 MHz</p> <p>O.F.P. : oscillateur à fréquence programmable</p> <p>S : signal de commande</p> <p>T.B.F. : Générateur de fonctions très basse fréquence</p> <p>X : cristal mélangeur</p> <p>X 2 : multiplicateur par 2</p> <p>XUC : synthétiseur 470 - 1000 MHz</p> |
|--|--|



dérivée [fig. 3-6] réalise la multiplication et le mélange des fréquences. Le battement $|F_c - N(F_x + \Delta)|$ est appliqué à l'entrée d'un synchronisateur de phase Schomandl FDS.30 dont la fréquence intermédiaire est comprise entre 29,5 et 31,5 MHz, et qui injecte sur la ligne du carcinotron une tension de correction proportionnelle à l'écart de phase entre le battement et une fréquence de référence également voisine de 30 MHz. Celle-ci est obtenue soit à partir d'un deuxième oscillateur à fréquence programmable {158}, soit après multiplication de la fréquence de l'étalon du laboratoire, dans ce cas elle est exactement de 30 MHz.

Le balayage en fréquence de la source ainsi stabilisée peut donc se faire en wobulant soit la fréquence de l'interpolateur du synthétiseur XUC, soit la fréquence de référence au niveau du synchronisateur Schomandl, ce qui permet des excursions maximales de la fréquence d'émission du carcinotron respectivement de l'ordre de 150 MHz et de 5 MHz.

La fréquence des oscillateurs programmables est affichée à l'aide d'un fréquencemètre Hewlett Packard HP.5327.C. qui donne également une information codée qui sera utilisée pour étalonner les enregistrements (§ 3-4) à l'aide d'un dispositif de levée de plume {159}. La tension de commande, le plus souvent triangulaire, des oscillateurs est issue d'un générateur de fonction Philips P.M. 5168.

Toutes les fréquences intervenant dans la chaîne sont synthétisées à l'exception de celle qui permet le balayage. La stabilité de l'ensemble est donc d'autant meilleure que la fréquence variable intervient avec un rang d'harmonique plus faible.

Le contrôle des qualités de stabilité et de monochromaticité de l'émission qu'il nous est possible d'effectuer consiste à décrire le profil de la bande passante d'un récepteur Hammarlund SP.600 à l'aide du battement obtenu par mélange de la fréquence du carcinotron avec l'harmonique d'un deuxième synthétiseur XUC Rhode et Schwartz. Les enregistrements effectués [fig. 3-7] lorsque la commande de balayage est appliquée d'une part au niveau du synchronisateur FDS 30 par l'intermédiaire de l'oscillateur à fréquence programmable 9-11 MHz lorsque toutes les autres fréquences sont synthétisées [fig. 3-7, courbe b] et d'autre part au niveau du synthétiseur XUC par l'intermédiaire de l'oscillateur à fréquence programmable 20-30 MHz [fig. 3-7, courbe c] peuvent être comparés au profil de la même bande passante décrite directement par l'un des oscillateur [fig. 3-7, courbe a]. Les amplitudes de

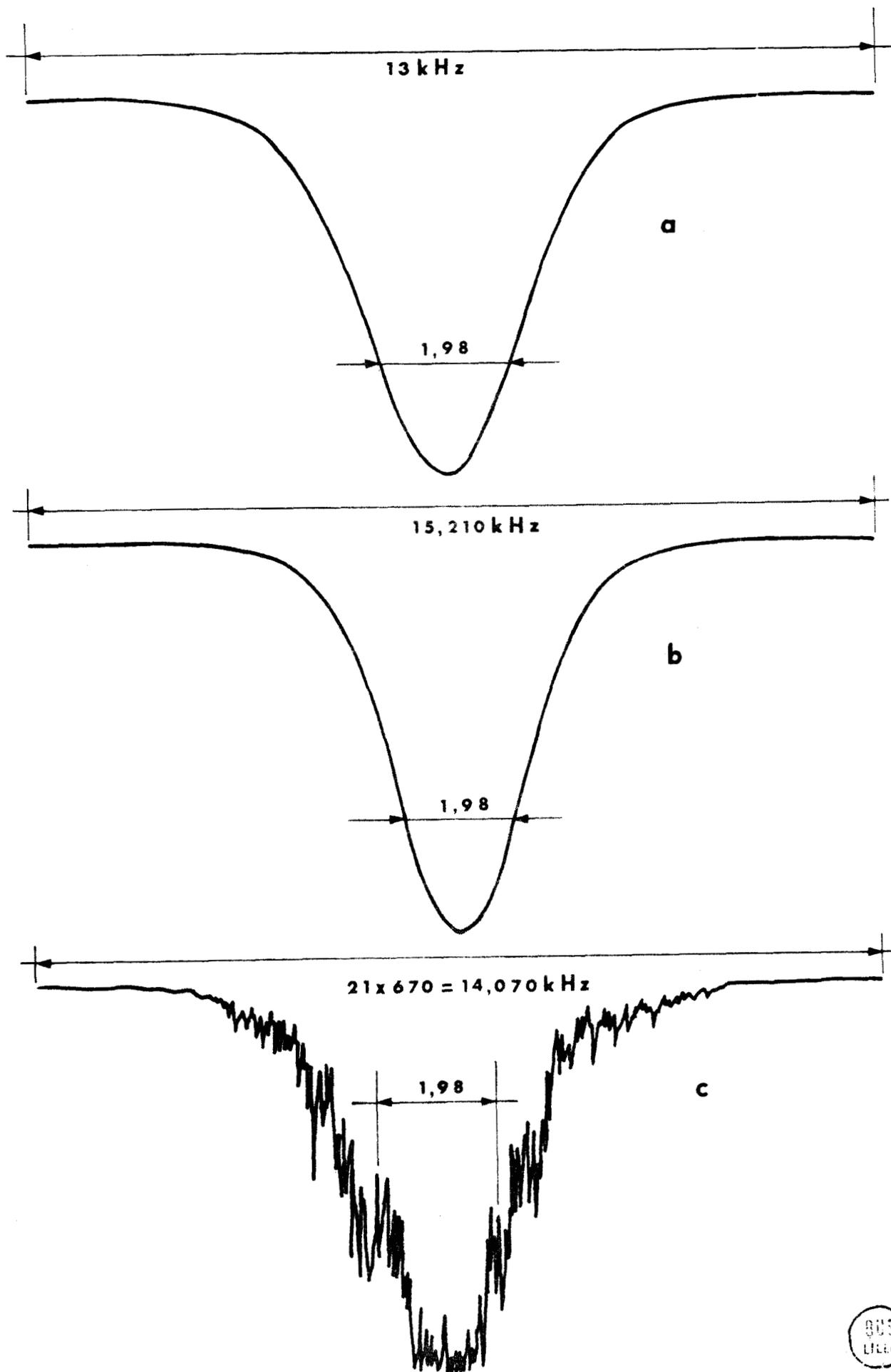


Fig. 3-7. : Courbe de réponse d'un récepteur décrite en balayant la fréquence microonde à différents niveaux de la chaîne de stabilisation.

balayage ont été choisies afin d'obtenir des figures comparables. La durée de chaque enregistrement est de 140 sec, ce qui correspond à une exploration de 100 Hz par seconde.

Ce contrôle n'est pas parfait, mais il montre cependant que la forme et la largeur à 3dB de la valeur maximale de la courbe de réponse du récepteur ne sont pas modifiées lorsque toutes les fréquences sont synthétisées à l'exception de celle, issue de l'oscillateur balayé, utilisée comme référence du synchronisateur. Par contre, les instabilités de l'oscillateur à fréquence programmable 20-30 MHz sont multipliées par le rang d'harmonique N égal à 21 dans ce cas et perturbent de façon beaucoup plus importante le spectre émis. Cependant, quelle que soit la méthode de balayage, la qualité de l'émission microonde est nettement suffisante puisque les instabilités restent négligeables devant la largeur des figures en voie de sonde qui seront présentées dans les chapitres suivants.

La simple connaissance de la fréquence de l'interpolateur et du rang d'harmonique N par lequel est multipliée la fréquence $(F_x + \Delta)$ du synthétiseur que l'on fait battre avec l'émission du carcinotron suffit à la détermination de la fréquence du rayonnement de sonde.

Pour modifier la fréquence du carcinotron et passer de l'observation d'une raie d'absorption de l'ammoniac à une autre contenue dans sa gamme d'émission, il suffit seulement de changer la fréquence du synthétiseur et la tension d'alimentation du carcinotron. La précision de la mesure de cette tension et la reproductibilité du point de fonctionnement permettent de s'affranchir de l'emploi d'un ondemètre.

3-4. DETECTION DES SIGNAUX.

Pour la partie infrarouge de nos expériences, seul le contrôle de la stabilité de l'émission laser est nécessaire. La détection du rayonnement donne naissance à des signaux de grande amplitude qui ne demandent aucun traitement pour être observés. Il n'en est pas de même de la détection du signal hyperfréquence : la modification de l'absorption microonde que l'on cherche à étudier se situe généralement en dessous du niveau du bruit du cristal détecteur constitué dans notre cas, par une diode 1.N.26 SYLVANIA. Après amplification, ce bruit doit être traité afin d'en extraire les informations relatives aux figures d'absorption.

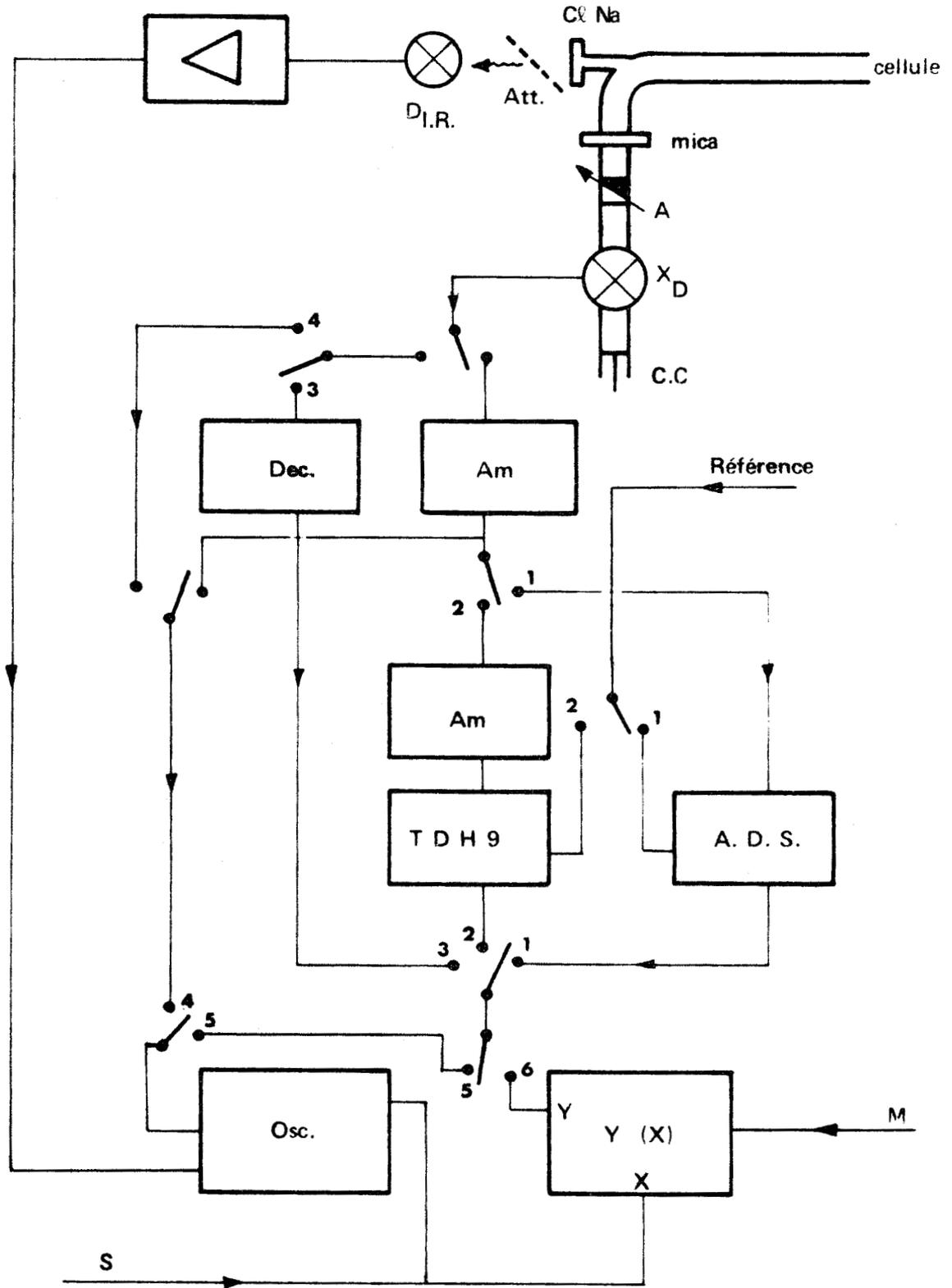


Fig. 3-8. : Détection des signaux. Schéma des différentes techniques de traitement et d'observation du signal.

- A : atténuateur microonde
- A. D. S.: amplificateur à détection synchrone
- Am : amplificateur
- Att. : atténuateur infrarouge
- C. C. : piston de court-circuit
- D.I.R. : détecteur infrarouge
- Dec : amplificateur « décadreur »

- M : signal de levée de plume
- Osc. : oscilloscope de contrôle
- S : signal de commande
- T.D.H.9 : « Waveform Educator »
- X_D : détecteur microonde
- Y (X) : table tracante X, Y



La modulation par tout ou rien de la puissance du rayonnement de pompe offre deux possibilités de traitement du signal : la démodulation synchrone et la technique d'échantillonnage [fig. 3-3].

~ Démodulation synchrone :

Dans la technique de démodulation synchrone, le signal issu du cristal détecteur placé à l'extrémité de la cellule [fig. 3-1 et 3-8] est amplifié avant d'être appliqué à un détecteur synchrone P.A.R. 121. L'amplificateur a été réalisé au laboratoire ; il est caractérisé surtout par un très faible niveau de bruit ; sa bande passante s'étend de 7 Hz à une valeur comprise entre 50 et 250 kHz qui dépend de la résistance d'entrée choisie afin d'adapter au mieux le cristal détecteur. La référence nécessaire au fonctionnement du détecteur de phase est fournie par le modulateur mécanique placé à l'intérieur de la cavité laser (§ 3-2-1-2). A la sortie du détecteur synchrone, on obtient une tension proportionnelle à la différence entre les absorptions en présence et en absence du rayonnement de pompe.

Pour enregistrer cette modification d'absorption sur tout le profil de la raie de sonde, le signal est envoyé à l'entrée Y d'une table traçante Hewlett Packard 7035.B. qui est balayée suivant l'axe X par une tension proportionnelle à celle qui est appliquée à l'oscillateur programmable de commande de la fréquence microonde du carcinotron [fig. 3-6 et 3-8]. Lors de l'utilisation de cette technique, la vitesse de balayage est très faible ; on admet généralement que la durée du passage sur la partie intéressante de l'enregistrement doit être de 20 à 50 fois la constante de temps d'intégration. Le fréquencemètre utilisé pour déterminer la fréquence de l'oscillateur fournit, à chaque changement de l'un de ses chiffres, une impulsion de courte durée qui est utilisée pour commander la levée de la plume de l'enregistreur {159}. Ce signal de marquage des enregistrements est indiqué par la lettre M sur les figures 3-6 et 3-8. Le chiffre de commande est déterminé en fonction de l'écart désiré entre deux levées de plume. Leur durée est choisie en fonction de la vitesse de balayage. Les marqueurs ainsi réalisés permettent d'étalonner en fréquence les enregistrements effectués.

~ Echantillonnage :

La technique d'échantillonnage peut être utilisée pour différentes analyses. Elle est particulièrement bien adaptée à l'étude de l'évolution des phénomènes en fonction du temps.

Pour extraire du bruit du cristal détecteur l'évolution de l'absorp-

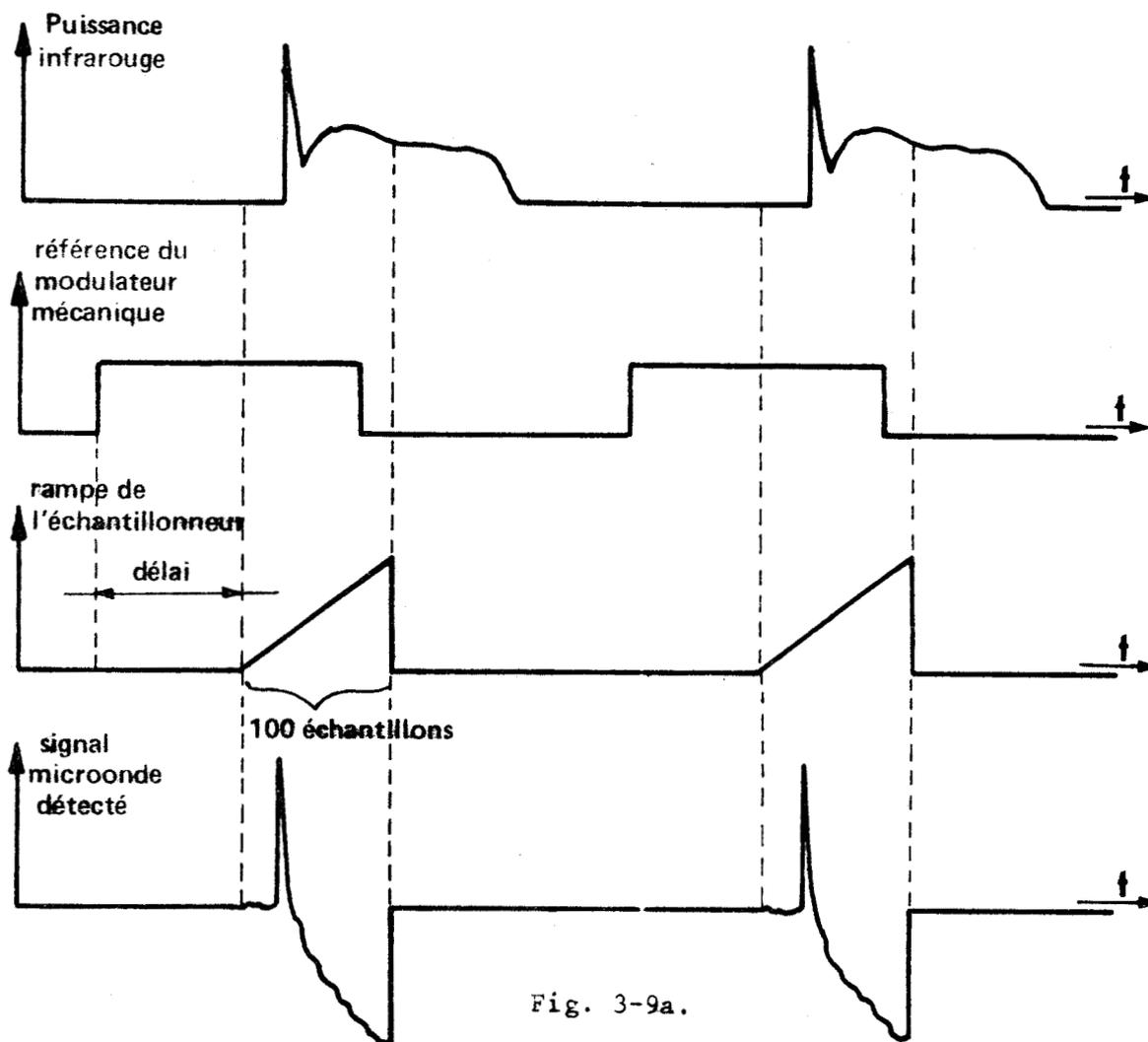


Fig. 3-9a.

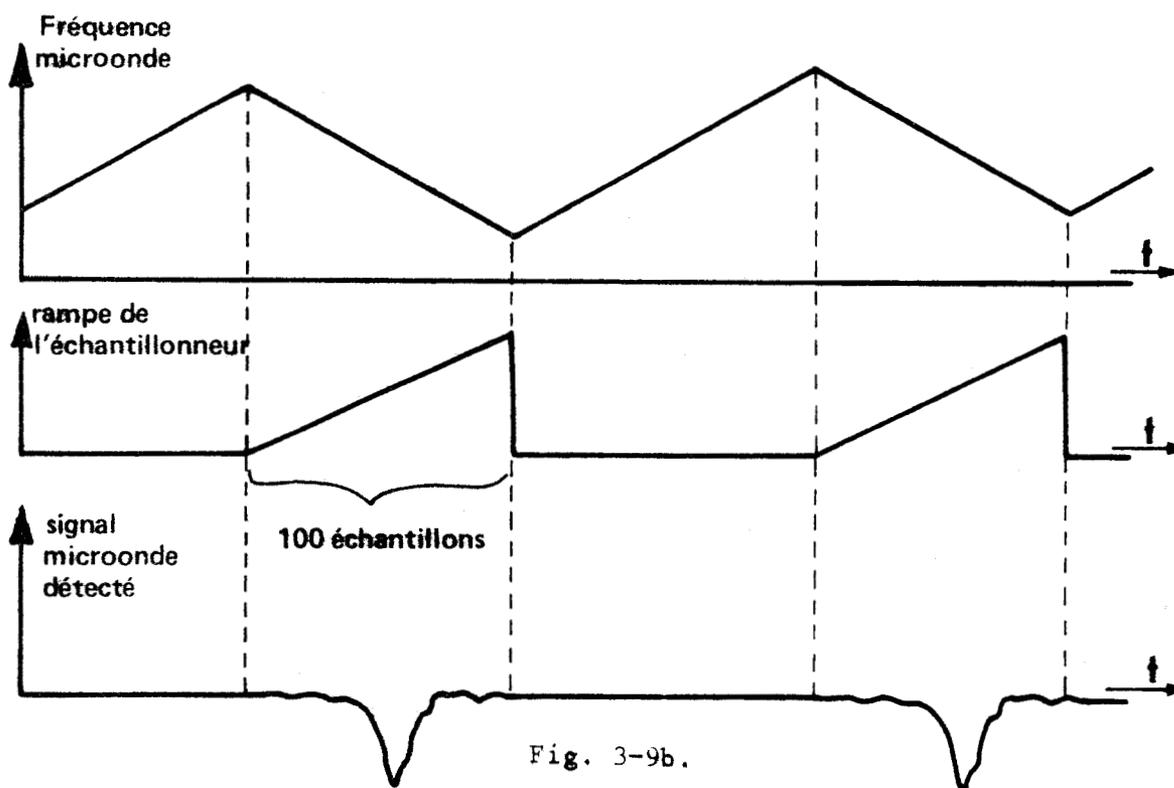


Fig. 3-9b.



Fig. 3-9. : Cycles des différents signaux relatifs à l'analyse par échantillonnage de l'évolution de l'absorption microonde (a) et de la mise en évidence des raies faibles (b).

tion microonde en fonction du temps pour une fréquence ν fixée à l'intérieur du profil de la raie de sonde, nous avons utilisé l'échantillonneur analogique à 100 canaux "Waveform Eductor" P.A.R. de type T.D.H.9. La portion du cycle du signal périodique que l'on désire étudier est décomposée en cent intervalles de temps auxquels correspondent un "échantillon" (ou "une porte"). Ces intervalles de temps gardent toujours la même position par rapport au début du cycle [fig. 3-9] qui est défini par une impulsion de déclenchement fournie dans notre cas par la référence du modulateur mécanique. On réalise une moyenne des signaux de chaque échantillon pendant un temps d'intégration correspondant à la durée de n cycles du signal périodique. On peut montrer que l'amélioration du rapport signal sur bruit est théoriquement proportionnel à \sqrt{n} . Il est donc intéressant d'utiliser un cycle le plus court possible pour une constante d'intégration donnée. L'impulsion de début du cycle fournie par le modulateur déclenche, après un délai ajustable, la rampe de l'horloge de l'échantillonneur. La durée de cette rampe de commande [fig. 3-9] est choisie égale à la partie du cycle que l'on désire traiter. Notons que la durée minimale de cette rampe est de 100 μ s, ce qui correspond à 1 μ s par échantillon et donc à une limite de la résolution de l'appareil de quelques microsecondes.

Lorsque la rampe sert à l'introduction des signaux dans les mémoires et à leur lecture, le signal peut être observé sur un oscilloscope avant et après l'échantillonnage. Dans ce cas, dès le début de l'analyse, on voit alors apparaître sur l'écran de l'oscilloscope le signal qui, se dégageant du bruit, croît avec une vitesse déterminée par la constante de temps d'intégration. Notons qu'il n'y a aucun décalage en temps entre le signal direct et le signal échantillonné. Lorsque ce dernier est formé, il est possible de lire, à basse vitesse, l'information stockée dans les mémoires. L'enregistrement du signal ainsi dégagé d'une grande partie du bruit est facilement obtenu en adoptant une durée de lecture de 100 secondes et un déclenchement manuel. Cette méthode sera très souvent utilisée pour enregistrer l'évolution de l'absorption en voie de sonde en fonction du temps dès l'application du rayonnement de pompe (§ 4 et 5).

Pour obtenir un signal périodique en voie de sonde, la fréquence de commutation de la puissance de pompe doit être stable. Pour cette raison, le modulateur mécanique est entraîné par un moteur synchrone. Cependant, pour éviter d'échantillonner les signaux parasites synchrones à la fréquence du secteur et presque toujours présents dans le bruit détecté, le nombre de pales du modulateur a été choisi pour éviter les fréquences multiples de 50 Hz. Ce nombre déterminé aussi en fonction de la largeur minimale des pales est de 9 dans la plus grande partie des mesures, ce qui correspond à une fréquence de 225 Hz.

Les instabilités aléatoires du déphasage entre la référence et le déclenchement du rayonnement laser limitent aussi à plusieurs microsecondes la résolution de l'appareillage. Ce "jitter" a plusieurs origines :

- Lorsqu'une pale découvre le miroir de la cavité, le déclenchement du rayonnement laser s'obtient lorsque la surface découverte est suffisante mais ne dépend que très peu des irrégularités des bords des pales et de l'inclinaison de ce bord par rapport au rayon du disque. Ces défauts de taille des pales sont par contre très importants pour le faisceau de référence qui est focalisé sur un petit diamètre.

- Le modulateur est isolé du banc laser car il engendre des vibrations. Celles-ci sont en grande partie aléatoires car elles proviennent de l'entraînement par courroie du disque modulateur. Elles introduisent une légère variation du délai entre le signal de référence et l'impulsion de déclenchement.

L'ensemble des fluctuations comprenant les vibrations et les irrégularités de taille des pâles doit être inférieur à $15\mu\text{m}$ pour que les instabilités de déclenchement n'excèdent pas $1\mu\text{s}$. Expérimentalement, nous n'avons jamais pu réduire à moins de $8\mu\text{s}$ ce "jitter". C'est pour cette raison que nous nous sommes limités à l'utilisation du Waveform Eductor TDH 9 dont la meilleure résolution est de quelques microsecondes.

La technique d'échantillonnage peut encore être utilisée pour observer des raies d'amplitude faible noyées dans le bruit de la détection [7]. La méthode consiste à balayer la fréquence de sonde sur tout le profil de la raie à l'aide d'une tension de commande en triangle appliquée à l'oscillateur programmable. En faisant coïncider la rampe de l'horloge de l'échantillonneur [fig. 3-9b] avec la montée ou la descente du triangle, on échantillonne le signal détecté en fonction de la fréquence sur l'intervalle spectral balayé.

~ Raies d'absorption en "forme vraie" :

Lorsque la fréquence de sonde est balayée, une raie d'absorption apparaît comme une légère décroissance dans le profil de l'intensité du rayonnement hyperfréquence détecté. Même pour les raies de l'ammoniac qui sont intenses, ce creusement reste faible par rapport au niveau continu dans lequel il apparaît. L'enregistrement de ce petit signal superposé à une tension continue beaucoup plus importante ne peut se faire directement [fig. 3-8]. Un amplificateur continu à gain fixe mais qui permet de retrancher au signal d'entrée une tension continue ajustable a été réalisé. Ce "décadreur" permet de n'amplifier que la partie utile du signal détecté.

SYSTEME A TROIS NIVEAUX

4.1. INTRODUCTION

Les phénomènes les plus importants observés en voie de sonde lorsque le gaz est irradié par l'émission P_{13} du N_2O (à la fréquence de l'absorption $as Q(8,7)$ de la bande ν_2) sont obtenus lorsque la transition possède un niveau en commun avec la transition de pompe. La seule disposition correspondante qu'il est possible d'atteindre dans le domaine microonde et qui caractérise le système que nous allons étudier dans ce chapitre est schématisée [fig. 4-1] par les niveaux 1, 2 et 3. Ceux-ci représentent respectivement le niveau inférieur et le niveau supérieur du doublet de sonde $(J,K) = (8,7)$ de l'état fondamental dont la fréquence se situe vers 23232,24 MHz [174] et [94] et le niveau $J=8, K=7, +$ de l'état vibrationnellement excité ν_2 , que nous noterons dans la suite $(87+)^*$. La transition $1 \rightarrow 3$ est interdite et le rayonnement de pompe connecte les niveaux 2 et 3 de la transition infrarouge dont la fréquence est de 27813,027 GHz, fréquence de l'émission P_{13} du N_2O (§ Annexe 1).

Nous commencerons par rappeler les résultats antérieurs et leur interprétation afin de mieux situer notre travail et mettre ainsi en évidence les différences essentielles entre ces résultats et les nôtres. L'aspect théorique est basé sur les travaux de *JAVAN* [21] mais nous nous appuyerons sur un traitement un peu différent développé par *MACKE* et col. [18] en utilisant l'opérateur d'évolution du système à trois niveaux.

L'exploitation de ces résultats théoriques permettra d'aboutir à un très bon accord avec les résultats expérimentaux qui seront exposés dans deux cas différents afin de montrer l'importance de la divergence du faisceau de pompe.

4.2. RESULTATS ANTERIEURS, TRAITEMENT SEMI-CLASSIQUE.

Le comportement quantique d'un système à trois niveaux a principa-

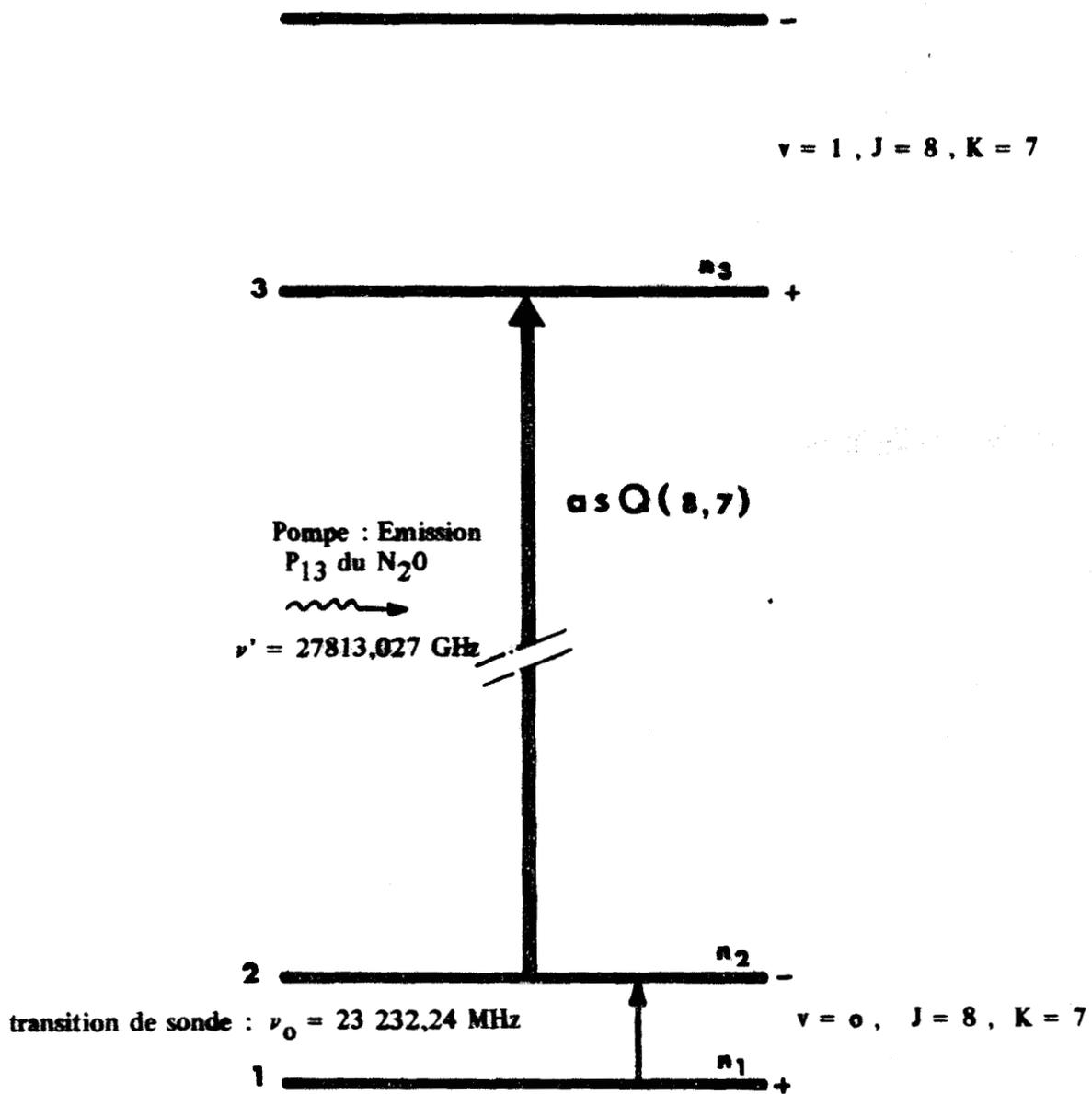


FIG. 4-1. : Disposition relative des transitions de "pompe" et de "sonde" pour le "système à trois niveaux".



lement été étudié dans le domaine hertzien. En se basant sur les considérations faites précédemment en termes de population (§ 2-1), les effets d'un pompage par un rayonnement du domaine infrarouge doivent conduire à des modifications relatives d'absorption en voie de sonde plus grandes que dans le cas d'un pompage microonde. SHIMIZU et OKA {84} ont, les premiers, utilisé la coïncidence entre l'émission P_{13} du N_2O et la raie $asQ(8,7)$ située à $927,74 \text{ cm}^{-1}$ {98} de l'état v_2 de l'ammoniac pour modifier les populations des deux niveaux de cette transition. Ils ont obtenu, pour une pression d'environ 1 millitorr, un accroissement d'intensité de la transition de sonde de 800 %. Des résultats semblables ont été publiés par KREINER et col. {86} puis par FOURIER et col. {89}. L'interprétation donnée par ces auteurs est basée sur un traitement semi-classique qui porte sur la détermination des populations des niveaux. Dans ce cadre, les actions des rayonnements de pompe et de sonde sont considérées comme séparées : la puissance de pompe modifie les populations des niveaux 2 et 3 [fig. 4-1] et le rayonnement de sonde traduit uniquement le changement d'intensité de la transition $1 \rightarrow 2$ qui en résulte. En présence du fort champ de pompe qui connecte les niveaux 2 et 3, la variation de population du niveau 2 est donnée {21} par l'équation (2-4).

$$\delta n_2(v) = - \left\{ \frac{n_2^o - n_3^o}{2} \right\} \phi = - \left\{ \frac{n_2^o - n_3^o}{2} \right\} \times \frac{4|x'|^2 \tau^2}{1 + 4\pi^2(v' - v_0')^2 \tau^2 + 4|x'|^2 \tau^2}$$

où v' est la fréquence vue par les molécules animées d'une vitesse dont la projection suivant l'axe du guide d'onde dirigé dans le sens de propagation des rayonnements est $-v$:

$$v' = v_L' + v_d'$$

$$v_L' = \text{fréquence du rayonnement émis par le laser et}$$

$$v_d' = \frac{v_L' v}{c}$$

La valeur moyenne sur toutes les vitesses est donnée par :

$$\delta N_2 = - \left\{ \frac{n_2^o - n_3^o}{2} \right\} \frac{r}{\sqrt{\pi}} \times \frac{4|x'|^2 \tau^2}{\sqrt{1+4|x'|^2 \tau^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp -r^2 \left(u \sqrt{1+4|x'|^2 \tau^2} - (v' - v_0') \right)^2 du}{1 + u^2}$$

(4-1)

où on a posé :

$r = \frac{\Delta v_p}{\Delta v'_d}$ avec $\Delta v_p = \frac{1}{2\pi\tau}$ et $\Delta v'_d = \frac{v'}{c} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$; la relation entre $\Delta v'_d$ et

la demi-largeur Doppler $\Delta v'_D$ est donnée par :

$$\Delta v'_D = \sqrt{\ln 2} \times \Delta v'_d = 0,832 \Delta v'_d$$

En faisant les approximations $n_3^o \ll n_1^o$ et $\frac{n_1^o - n_2^o}{n_1^o} \approx \frac{hv_{12}}{kT}$

où v_{12} est la fréquence de la transition 1-2, et en remarquant que $r^2 \ll 1$ (Δv_p est toujours inférieur à 0,5 MHz et $\Delta v'_d$ est de l'ordre de 50 MHz), la variation d'intensité relative s'écrit, après le calcul de l'intégrale de l'expression (4-1) {annexe 2} :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1}{2} \frac{kT}{hv_{12}} \times \frac{4|x'|^2 \tau^2}{1+4|x'|^2 \tau^2} \times r\sqrt{\pi} \sqrt{1+4|x'|^2 \tau^2} \times \exp - r^2 \left(\frac{v_L - v'_o}{\Delta v_p} \right)^2 \quad (4-2)$$

Cette expression a servi de base à SHIMIZU et OKA [84] pour interpréter les variations d'absorption en voie de sonde de la façon suivante : la valeur maximale $\frac{1}{2} \frac{kT}{hv_{12}}$ de la variation d'intensité de la transition (J,K) = (8,7) est multipliée par le facteur qui caractérise l'efficacité de la

saturation $\frac{4|x'|^2 \tau^2}{1+4|x'|^2 \tau^2}$, le facteur qui caractérise la largeur du "pompage"

$r\sqrt{\pi} \sqrt{1+4|x'|^2 \tau^2}$ et le facteur qui traduit le degré de coïncidence entre la fréquence de pompe et celle de la transition : $\exp - r^2 \left(\frac{v_L - v'_o}{\Delta v_p} \right)^2$. L'accord

avec les résultats expérimentaux des auteurs déjà cités n'est vérifié que pour le domaine des fortes pressions {84 et 86}.

Basé uniquement sur les variations de population, ce traitement ne peut rendre compte des figures d'absorption observées au laboratoire. Les enregistrements [fig. 4-2] obtenus par démodulation synchrone (§ 3-4) en balayant la fréquence microonde au voisinage de la transition de sonde montrent, en plus d'un creusement central, un élargissement important du signal par rapport à la raie de sonde. De plus, pour cette même disposition, l'accroissement relatif de l'intensité du doublet observé au laboratoire peut varier de 40 pour cent lorsque le faisceau infrarouge est parfaitement aligné le long de l'axe du guide

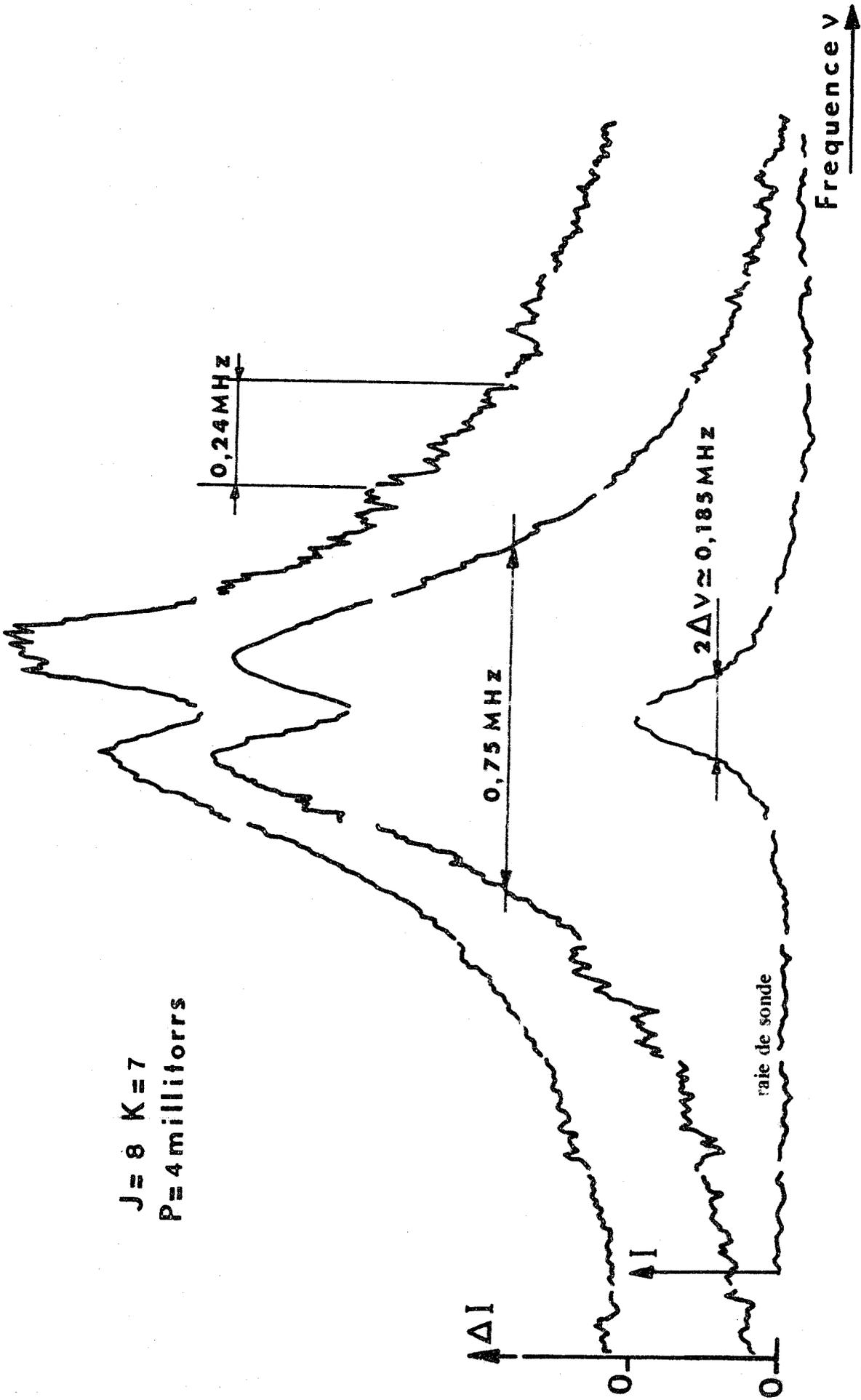


FIG. 4-2. : Enregistrements de la figure d'absorption obtenus en balayant la fréquence de sonde.



d'onde à 2000 pour cent lorsque le faisceau n'est plus aligné. Ces résultats diffèrent nettement de ceux précédemment cités et ne peuvent être interprétés à partir de la seule équation (4-2).

En utilisant un traitement théorique plus complet que celui basé sur la répartition des populations dans un système à deux niveaux, nos résultats expérimentaux pourront être interprétés et confrontés à ceux très différents proposés par les autres auteurs {84}, {86}.

4-3. TRAITEMENT THEORIQUE DU SYSTEME A TROIS NIVEAUX.

La différence essentielle avec les dispositions étudiées antérieurement en spectroscopie microonde dans le cadre des oscillations et des amplifications moléculaires {160}, {5}, {161}, {13}, {162 à 164}, {9}, {19}, {18} réside dans la présence d'un élargissement par effet Doppler de la transition de pompe beaucoup plus important que l'élargissement par collisions moléculaires et dont nous devons tenir compte dans le traitement théorique correspondant.

Du point de vue quantique, les actions des rayonnements de pompe et de sonde ne peuvent plus être considérés séparément. Le traitement théorique de l'absorption en voie de sonde, sans tenir compte de l'effet Doppler, a été réalisé par JAVAN {21} en résolvant l'équation d'évolution :

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = H |\psi\rangle \quad (4-3)$$

où $|\psi\rangle$ est un mélange des états propres $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ et $|\psi_3\rangle$ correspondant respectivement aux valeurs propres E_1 , E_2 et E_3 du hamiltonien H_0 de la molécule isolée :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{k=1}^3 a_k(t-t_0) \exp\left(-\frac{i E_k (t-t_0)}{\hbar}\right) |\psi_k\rangle$$

Pour résoudre ce problème, l'introduction de l'opérateur d'évolution {19}, {18} conduit à un traitement qui suit de très près celui de JAVAN mais permet de calculer directement les probabilités de transition dans un cadre plus large sans hypothèse particulière sur l'état de la molécule. C'est cette méthode que nous utiliserons pour déterminer l'absorption microonde dans le cas particulier de la disposition envisagée.

Dans ce formalisme, les champs électriques sont traités classiquement et le système moléculaire est soumis à un traitement quantique pour lequel on considère que l'espace des états est limité au sous-espace à trois dimensions défini par la base $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ et $|\psi_3\rangle$ que nous noterons $|1\rangle$, $|2\rangle$ et $|3\rangle$ pour alléger l'écriture.

4-3-1. Calcul de l'opérateur d'évolution.

Dans l'approximation dipolaire électrique, le hamiltonien d'une molécule isolée en présence d'un champ électromagnétique total \vec{E}_T s'écrit sous la forme :

$$H = H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{E}_T \quad (4-4)$$

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

Dans les expériences de double irradiation, le gaz est soumis au rayonnement de sonde $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin \omega t$ et au rayonnement de pompe $\vec{E}' = \vec{E}'_0 \sin \omega' t$

Le hamiltonien du système devient $H = H_0 + V(t)$ où $V(t) = -\vec{\mu} \cdot (\vec{E}_0 \sin \omega t + \vec{E}'_0 \sin \omega' t)$ caractérise l'interaction de caractère dipolaire électrique.

A ce hamiltonien H , on associe l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ dont l'équation d'évolution est :

$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = [H_0 + V(t)] U(t, t_0)$ et qui obéit à la condition initiale :

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

Pour passer à la représentation d'interaction {165}, on introduit l'opérateur d'évolution $U_0(t, t_0)$ associé au hamiltonien H_0 . Cet opérateur satisfait à l'équation d'évolution correspondante et à la même condition initiale. On obtient :

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

et $U(t, t_0)$ peut s'écrire sous la forme {165} :

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

où U' est l'opérateur d'évolution dans la représentation d'interaction satisfaisant à l'équation :

$$i\hbar \frac{dU'}{dt} = (U_0^+ V U_0) U' \quad (4-5)$$

et à la condition initiale :

$$U'(t_0, t_0) = 1 \quad (4-6)$$

Pour alléger l'écriture, il est commode de poser :

$$\begin{aligned} \omega'_0 &= \frac{E_3 - E_2}{\hbar} & \omega_0 &= \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \\ x' &= \frac{-\mu_{23} E'_0}{2\hbar} & x &= \frac{-\mu_{12} E_0}{2\hbar} \end{aligned}$$

μ_{23} et μ_{12} sont les éléments de matrice des projections du moment dipolaire responsable du couplage respectivement avec les champs électriques de pompe et de sonde. Pour la transition infrarouge de pompe, c'est la composante $\frac{\partial \mu}{\partial Q} Q$ qui définit le moment dipolaire de transition.

En posant $\alpha' = \omega' - \omega'_0$ et $\alpha = \omega - \omega_0$ et en négligeant les termes non résonnants en $(\omega + \omega_0)$ et $(\omega' + \omega'_0)$, l'équation différentielle (4-5) peut se développer sous la forme :

$$\frac{dU'}{dt} + \begin{pmatrix} 0 & x e^{i\alpha t} & 0 \\ -x^* e^{-i\alpha t} & 0 & x' e^{i\alpha' t} \\ 0 & -x'^* e^{-i\alpha' t} & 0 \end{pmatrix} U' = 0 \quad (4-7)$$

La résolution de cette équation se ramène à la résolution de 9 équations différentielles qui se regroupent en trois systèmes de trois équations différentielles {19}, {18}. En désignant par u'_{jk} les éléments de matrice de U' , ces systèmes ont la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} u'_{1k} + u_{2k} x e^{i\alpha t} = 0 \\ u'_{2k} - u_{1k} x^* e^{-i\alpha t} + u_{3k} x' e^{i\alpha' t} = 0 \\ u'_{3k} - u_{2k} x'^* e^{-i\alpha' t} = 0 \end{array} \right. \quad (4-8)$$

où k prendra les trois valeurs 1, 2 et 3 pour décrire les trois systèmes.

On recherche pour ces systèmes les solutions sous la forme {18}, {19} :

$$u_{jk} = A_{jk} e^{i(\lambda + \chi_{jk})t}$$

Le système (4-8) conduit alors à la résolution d'un système linéaire homogène à trois inconnues dont l'équation séculaire est :

$$\lambda^3 + \lambda^2 (\alpha - \alpha') - \lambda(\alpha\alpha' + |x|^2 + |x'|^2) - \alpha|x'|^2 + \alpha'|x|^2 = 0 \quad (4-9)$$

Cette équation se résout simplement si on considère que, dans les expériences entreprises, la puissance de sonde est toujours très faible, ce qui permet de négliger en première approximation les termes du deuxième ordre en $|x|$ {21}, et qui conduit aux solutions :

$$\lambda = -\alpha \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{\alpha'}{2} \pm \sqrt{\frac{\alpha'^2}{4} + |x'|^2} \quad (4-10)$$

En reportant les expressions $u'_{jk} = e^{i\chi_{jk}t} \sum A_{jkl} e^{i\lambda_l t}$ dans les systèmes (4-8) et en tenant compte de la condition initiale (4-6), on obtient les éléments de matrice de l'opérateur d'évolution $U'(t, t_0)$. Ceux-ci, récapitulés dans l'annexe 3, vérifient les relations $|u_{jk}| = |u_{kj}|$.

Pour l'absorption en voie de sonde, les éléments de matrice qui nous intéressent s'écrivent :

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

$$\text{et } u'_{13} = \frac{-x'x}{2\gamma(\Omega^2 - \gamma^2)} \left[2\gamma + 2i\Omega e^{i\Omega t} \sin \gamma t - 2\gamma e^{i\Omega t} \cos \gamma t \right] \quad (4-11)$$

$$\text{où } \Omega = \alpha + \frac{\alpha'}{2} \quad \text{et } \gamma = \left(\frac{\alpha'^2}{4} + |\mathbf{x}'|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-12)$$

Les éléments utiles de l'opérateur $U(t, t_0)$ s'en déduisent facilement, puisque :

$$u_{12} = u'_{12} e^{-\frac{i E_1(t-t_0)}{\hbar}} \quad \text{et} \quad u_{13} = u'_{13} e^{-\frac{i E_1(t-t_0)}{\hbar}} \quad (4-13)$$

4-3-2. Calcul des absorptions sans effet Doppler.

En négligeant les termes non résonnants, seuls interviennent les mécanismes d'absorption entre les états connectés par les transitions dont les fréquences sont voisines de celles des champs de pompe et de sonde. Ceci revient à négliger tous les autres états de la molécule isolée.

Une molécule qui se trouve dans un état $|2\rangle$ (ou $|1\rangle$) à l'instant initial t_0 a une probabilité d'effectuer une transition vers l'état $|1\rangle$ (ou $|2\rangle$) et de se trouver dans cet état à l'instant t qui est donné par :

$$\begin{aligned} p_{21}(t-t_0) &= |\langle 1|U(t, t_0)|2\rangle|^2 = |u_{12}(t, t_0)|^2 = |u'_{12}(t, t_0)|^2 \\ &= |u'_{21}(t, t_0)|^2 = p_{12}(t-t_0). \end{aligned}$$

Une molécule qui, à l'instant initial t_0 , se trouve dans l'état $|1\rangle$ sera de par la présence du champ de sonde dans un mélange des états $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Mais la présence du champ de pompe de pulsation ω' donne à la molécule une probabilité non négligeable d'effectuer une transition vers l'état $|3\rangle$. Cette probabilité est donnée par :

$$\begin{aligned} p_{13}(t-t_0) &= |\langle 3|U(t, t_0)|1\rangle|^2 = |u_{31}(t, t_0)|^2 = |u'_{31}(t, t_0)|^2 \\ &= |u'_{13}(t, t_0)|^2 = p_{31}(t-t_0). \end{aligned}$$

Ces probabilités de transition s'écrivent sous la forme :

$$p_{12}(t) = |x|^2 \left[(1+a)^2 \frac{\sin^2(\gamma+\Omega) t/2}{(\gamma+\Omega)^2} + (1-a)^2 \frac{\sin^2(\gamma-\Omega) t/2}{(\gamma-\Omega)^2} - \left(\frac{1-a^2}{\gamma^2-\Omega^2} \right) \left\{ \cos^2 \gamma t - \frac{1}{2} \cos(\gamma-\Omega)t - \frac{1}{2} \cos(\gamma+\Omega)t \right\} \right] \quad (4-14)$$

$$p_{13}(t) = \frac{|x|^2 |x'|^2}{\gamma^2} \left[\frac{\sin^2(\gamma-\Omega) t/2}{(\gamma-\Omega)^2} + \frac{\sin^2(\gamma+\Omega) t/2}{(\gamma+\Omega)^2} + \left(\frac{1}{\gamma^2-\Omega^2} \right) \left\{ \cos^2 \gamma t - \frac{1}{2} \cos(\gamma+\Omega)t - \frac{1}{2} \cos(\gamma-\Omega)t \right\} \right] \quad (4-15)$$

où $a = \frac{\alpha'}{2\gamma}$ et où, pour simplifier l'écriture, t est mis pour $t-t_0$.

Ce résultat, très voisin de celui de *JAVAN* {21} est identique à celui obtenu par *MESSELYN* {19} pour une disposition cependant différente.

Pour passer aux puissances absorbées, l'instant t_0 est pris égal à celui de la dernière collision. De façon générale, dans ce chapitre, on se place dans le cadre des collisions fortes que l'on peut définir à partir des propriétés suivantes :

- La durée d'une collision est supposée très courte comparée à la durée moyenne τ qui sépare deux collisions.
- La distribution des molécules qui s'établit entre les différents états après une collision est celle de Boltzmann.

En d'autres termes, le nombre de molécules ayant subi une collision dans l'intervalle de temps dt_0 et se trouvant dans l'état $|a\rangle$ après une collision est $n_a \frac{dt_0}{\tau}$ où dt_0 est un intervalle de temps long comparé à la durée de chaque collision mais court vis à vis du temps τ et où

$$n_a = \frac{Ng_a e^{-\frac{E_a}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}$$

avec N : nombre total de molécules
 g_i : dégénérescence du $i^{\text{ème}}$ niveau.

Nous admettons en outre que la présence des rayonnements n'affecte ni le nombre $N \frac{dt_0}{\tau}$ de collisions ni la répartition des molécules dans les différents états après la collision.

Nous verrons que cette hypothèse des collisions fortes est loin d'être vérifiée ; cependant, elle convient pour rendre compte des phénomènes observés dans le cadre des dispositions présentant un niveau commun {9}, {21}, {161}, {18 et 19}.

Les probabilités de transition de l'état $|1\rangle$ vers l'un des états $|2\rangle$ ou $|3\rangle$ sont fonction de $(t-t_0)$, où t_0 est l'instant de la dernière collision. Elles doivent être moyennées sur toutes les valeurs possibles de $t-t_0$ en intégrant par rapport à t_0 . On admet que les collisions sont régies par une distribution de Poisson caractérisée par une valeur moyenne τ de l'intervalle de temps qui sépare deux chocs. La puissance absorbée en voie de sonde s'exprime donc par :

$$P_1 = (n_1^0 - n_2^0) \frac{h\nu}{\tau^2} \int_{-\infty}^t |p_{12}(t-t_0)|^2 e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} dt_0$$

pour le processus à un quantum, et par :

$$P_2 = (n_1^0 - n_3^0) \frac{h\nu}{\tau^2} \int_{-\infty}^t |p_{13}(t-t_0)|^2 e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} dt_0$$

pour le processus à deux quanta. Ces intégrales conduisent à :

$$P_1 = (n_1^0 - n_2^0) h\nu |x|^2 \tau \left[\frac{(1-a)^2}{2 \left(1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2 \right)} + \frac{(1+a)^2}{2 \left(1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2 \right)} - \frac{(1-a^2) \cdot \left\{ (\gamma^2 - \Omega^2) \tau^2 (1 + 2\gamma^2 \tau^2) - 1 \right\}}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2) \left(1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2 \right) \left(1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2 \right)} \right] \quad (4-16)$$

$$P_2 = (n_1^0 - n_3^0) h\nu \frac{|x|^2 |x'|^2}{\gamma^2} \tau \left[\frac{1}{2 \left(1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2 \right)} + \frac{1}{2 \left(1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2 \right)} + \frac{(\gamma^2 - \Omega^2) \tau^2 (1 + 2\gamma^2 \tau^2) - 1}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2) \left(1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2 \right) \left(1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2 \right)} \right] \quad (4-17)$$

Lorsque la puissance de pompe est nulle, a se réduit à $-\frac{\alpha'}{|\alpha'|}$ et la puissance absorbée s'écrit :

$$P_1 = (n_1^0 - n_2^0) h\nu |x|^2 \tau \left(\frac{2}{1 + \alpha'^2 \tau^2} \right) = s = \frac{s_0}{1 + \alpha'^2 \tau^2} \quad (4-18)$$

qui représente la puissance s absorbée pour une transition en absence de saturation.

Il est commode d'introduire les grandeurs sans dimension

$$\alpha \tau = z = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_p} \quad \alpha' \tau = z' = \frac{\nu' - \nu'_0}{\Delta \nu_p}$$

$$|x'| \tau = m \quad a = \frac{-\alpha'}{2\gamma} = \frac{-z'}{2\beta}$$

$$\text{avec } \gamma \tau = \beta = \left(|x'|^2 \tau^2 + \frac{\alpha'^2}{4} \tau^2 \right)^{1/2} = \left(m^2 + \left(\frac{z'}{2} \right)^2 \right)^{1/2}$$

et

$$\Omega \tau = \delta = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_p} + \frac{\nu' - \nu'_0}{\Delta \nu_p} = z + \frac{z'}{2}$$

et de poser, pour alléger l'écriture :

$$\begin{aligned} Y &= 1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2 = 1 + (\beta - \delta)^2 & Z &= 1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2 = 1 + (\beta + \delta)^2 \\ X &= 1 + 4\gamma^2 \tau^2 = 1 + 4\beta^2 \\ N &= (\gamma^2 - \Omega^2) (1 + 2\gamma^2 \tau^2) - 1 = (\beta^2 - \delta^2) (1 + 2\beta^2) - 1 \end{aligned} \quad (4-19)$$

Avec les approximations déjà utilisées :

$$n_3^o \approx n_1^o e^{-5} \ll n_1^o \quad \text{et} \quad \frac{n_1^o - n_2^o}{n_1^o} \approx \frac{h\nu_{12}}{kT} = \frac{h\nu_o}{kT}$$

les puissances absorbées respectivement pour les processus à un et à deux quanta s'écrivent :

$$P_1 = s_o \left[\frac{(1-a)^2}{4Y} + \frac{(1+a)^2}{4Z} - \frac{N(1-a^2)}{2XYZ} \right] \quad (4-20)$$

$$P_2 = s_o \left[\frac{kT}{h\nu} \frac{m^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{4Y} + \frac{1}{4Z} + \frac{N}{2XYZ} \right] \right] \quad (4-21)$$

Les caractéristiques de ces absorptions à un et à deux photons ont été étudiées en détail dans le domaine microonde [18 et 19]. Afin de montrer l'influence de l'effet Doppler, nous comparerons ces résultats à ceux que l'on obtient dans le cas où la transition de pompe est essentiellement élargie par effet Doppler.

4-2-3. Absorption en présence d'effet Doppler.

Dans de nombreux cas, le fonctionnement des masers à trois niveaux est obtenu à basse pression ; condition pour laquelle l'élargissement par effet Doppler n'est plus négligeable par rapport à l'élargissement par collisions. C'est pour cette raison que *YAJIMA* [9] a introduit l'effet Doppler dans l'étude des systèmes à trois niveaux avec un rapport d'élargissement des deux effets arbitraire. Cependant, comme nous le verrons, le calcul effectué par cet auteur reste encore insuffisant pour rendre compte des figures d'absorption observées.

Pour tenir compte de l'effet Doppler, une hypothèse simplificatrice supplémentaire est nécessaire ; elle consiste à admettre qu'immédiatement après une collision, la distribution des vitesses s'effectue sans direction privilégiée et suit la loi de distribution de Maxwell. Les processus d'interaction avec les champs de pompe et de sonde peuvent alors être calculés simplement en moyennant sur la distribution de vitesse des molécules, considérant ainsi les processus qui ont lieu avant et après une collision comme totalement indépendants.

Pour l'ensemble des molécules dont la composante de la vitesse suivant l'axe de propagation des rayonnements est comprise entre v et $v+dv$, les puissances absorbées $P_1(v)$ et $P_2(v)$ données par les équations (4-16) et (4-17) s'écrivent sous la forme :

$$P(v) = \delta n(v, v+dv) f(v_v, v'_v, x'^2)$$

où v_v et v'_v sont les fréquences de sonde et de pompe vues par les molécules animées d'une vitesse dont la composante est $-v$ suivant l'axe du guide d'onde orientée positivement dans le sens de propagation commun aux rayonnements de pompe et de sonde :

$$v_v = v \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad \text{et} \quad v'_v = v' \left(1 + \frac{v}{c} \right) = v' + v'_d$$

En introduisant les grandeurs sans dimension $2\pi v' \frac{v}{c} = u$ et $R = \frac{v'}{v}$ et en posant encore (§ 4-2) :

$$r = \frac{\Delta v_p}{\Delta v'_d} \quad ; \quad \Delta v_p = \frac{1}{2\pi\tau} \quad \text{et} \quad \Delta v'_d = \frac{v'}{c} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2},$$

les puissances données par les équations (4-20) et (4-21) prennent la forme :

$$\bar{P} = s_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{r}{\sqrt{\pi}} P_u \left(z + \frac{u}{R}, z' + u, m^2 \right) e^{-r^2 u^2} du \quad (4-22)$$

où P_u dépend de la variable u par l'intermédiaire de β_v et de δ_v qui s'écrivent maintenant :

$$\beta_v = \left(m^2 + (z' + u)^2 \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \delta_v = \frac{1}{2} (z' + u) + \left(z + \frac{u}{R} \right)$$

Pour la disposition considérée, le rapport des fréquences $R = \frac{v'}{v}$ est de l'ordre de 1200. L'approximation $R \gg 2$ qui consiste phénoménologiquement à négliger l'effet Doppler pour la transition de sonde est donc tout à fait justifiée. Elle permet de simplifier notablement les calculs relatifs à l'expression de la puissance absorbée totale puisqu'il suffit, en posant $y = z' + u$, d'effectuer le changement de variable

$$\begin{aligned} z' &\rightarrow y && \text{qui conduit aux transformations} \\ \beta &\rightarrow \beta' = \left(m^2 + \left(\frac{y}{2} \right)^2 \right)^{1/2} && \delta \rightarrow \delta' = \frac{1}{2} y + z \\ a &\rightarrow a' = -\frac{y}{2\beta'} \end{aligned}$$

et aux expressions de $X'Y'Z'$ et N' déduites des équations (4-19).

Les expressions (4-20) et (4-21) deviennent :

$$\bar{P}_1 = s_0 \frac{r}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{(1-a')^2}{4Y'} + \frac{(1+a')^2}{4Z'} - \frac{(1-a')^2 N'}{2X'Y'Z'} \right) e^{-r^2 (y-z')^2} dy \quad (4-23)$$

$$\bar{P}_2 = s_0 \frac{m^2 r}{\sqrt{\pi}} \frac{kT}{h\nu} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\beta'^2} \left(\frac{1}{4Y'} + \frac{1}{4Z'} + \frac{N'}{2X'Y'Z'} \right) e^{-r^2 (y-z')^2} dy \quad (4-24)$$

Remarques :

Le changement simultané de z' en $-z'$ et de z en $-z$ ne change pas la forme de cette expression et transforme donc la figure d'absorption en sa symétrique par rapport à la fréquence centrale ν_0 .

Les intégrales (4-23) et (4-24) peuvent être regardées comme la superposition d'une suite de figures d'absorption qui correspondent chacune à une fréquence de pompe différente, et dont les amplitudes sont affectées par le poids correspondant à la distribution de Maxwell.

4.4. EXPLOITATION DES RESULTATS THEORIQUES.

4.4.1. Etude d'un cas particulier.

Dans un premier temps, une exploitation des résultats précédemment établis a été entreprise en utilisant les approximations introduites par YAJIMA {9}. Pour étudier une disposition un peu différente, cet auteur a utilisé les conditions :

$$\left. \begin{aligned} \frac{kT}{h\nu} \frac{m^2}{\beta^2} \gg (1+a)^2 ; (1-a)^2 \text{ et } (1-a^2) \\ \text{et } m^2 \gg 1 \end{aligned} \right\} \quad (4-25)$$

pour négliger les trois termes du processus à un quantum et le terme d'interférence $\frac{N'}{2X'Y'Z'}$ du processus à deux quantums devant les termes $\frac{1}{4Y'}$ et $\frac{1}{4Z'}$.

Ces approximations permettent d'exprimer complètement, sous une forme relativement simple, l'absorption en voie de sonde en fonction des variables m , z et z' . On obtient dans ce cas :

$$\begin{aligned} \frac{\bar{P}}{s_0} = & \frac{kT}{h\nu} \frac{m^2 r}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(1+z^2+m^2)^2 + 4m^2 z^2} \left[-2z \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y}{1+y^2} \exp\left(-4m^2 r^2 \left(y - \frac{z'}{2m}\right)^2\right) dy \right. \\ & + \frac{1+z^2-m^2}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1+y^2} \exp\left(-4m^2 r^2 \left(y - \frac{z'}{2m}\right)^2\right) dy + 2z \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y}{1+y^2} \exp\left(-r^2 n^2 \left(y - \sigma - \frac{z'}{n}\right)^2\right) dy \\ & \left. + (-1+z^2+m^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1+y^2} \exp\left(-r^2 n^2 \left(y - \sigma - \frac{z'}{n}\right)^2\right) dy \right] \quad (4-26) \end{aligned}$$

où on a posé $\sigma = \frac{z(1+z^2-m^2)}{1+z^2+m^2}$ et $n = \frac{1+z^2+m^2}{1+z^2}$

Les intégrales de cette expression ne possèdent une forme analytique simple que pour les valeurs extrêmes de r (§ annexe 3).

~ Dans le cas où $r \gg 1$: la largeur Doppler $\Delta\nu'_d$ est faible devant la largeur par collisions $\Delta\nu_p$. On suppose que r est suffisamment grand pour que $r^2 m^2 \gg 1$ et $r^2 n^2 \gg 1$. L'équation (4-26) conduit alors à l'expression :

$$\frac{P}{s_0} = \frac{kT}{h\nu} m^2 \left[\frac{z'^2 + 2zz' + 2(1+m^2+z^2)}{(z'^2+4m^2)(z'^2(1+z^2) + 2zz'(1+z^2-m^2) + (1+z^2-m^2)^2 + 4m^2)} \right] \quad (4-27)$$

Cette expression traduit la puissance absorbée relative au processus à deux photons en absence d'effet Doppler. Elle est bien identique à celle de l'équation (4-21) lorsqu'on néglige le terme d'interférence de la forme $\frac{N}{2XYZ}$ devant les termes $\frac{1}{4Y}$ et $\frac{1}{4Z}$.

~ Dans le cas où $r \ll 1$: la largeur Doppler $\Delta\nu'_d$ est grande devant l'élargissement par collisions $\Delta\nu_p$. En se limitant aux valeurs du paramètre de pompage x' bien inférieures à la largeur Doppler $\Delta\nu_d$ ($r^2 m^2 \ll 1$), deux cas doivent être distingués :

- si $r^2 n^2 \ll 1$, l'expression (4-26) devient (§ annexe 2) :

$$\frac{\bar{P}}{s_0} \approx \frac{kT}{hv} r\sqrt{\pi} \left[\frac{m(1+z^2-m^2) \exp(-r^2 z'^2) - m^2(1-z^2-m^2) \exp\left(-r^2 n^2 \left(\sigma + \frac{z'}{n}\right)^2\right)}{(1+z^2-m^2)^2 + 4m^2 z^2} \right] \quad (4-28')$$

- si $r^2 n^2 \gg 1$:

$$\frac{\bar{P}}{s_0} \approx \frac{kT}{hv} \left[\frac{r\sqrt{\pi} m(1+z^2-m^2) \exp -r^2 z'^2}{(1+z^2-m^2)^2 + 4m^2 z^2} + \frac{m^2 \left\{ 2zz' (1+z^2) + 2z^2 + 3z^4 + m^4 - 1 \right\}}{\left\{ (1+z^2-m^2) + 4m^2 z^2 \right\} \left\{ z'^2(1+z^2) + 2zz' (1+z^2-m^2) + (1+z^2-m^2)^2 + 4m^2 \right\}} \right] \quad (4-28'')$$

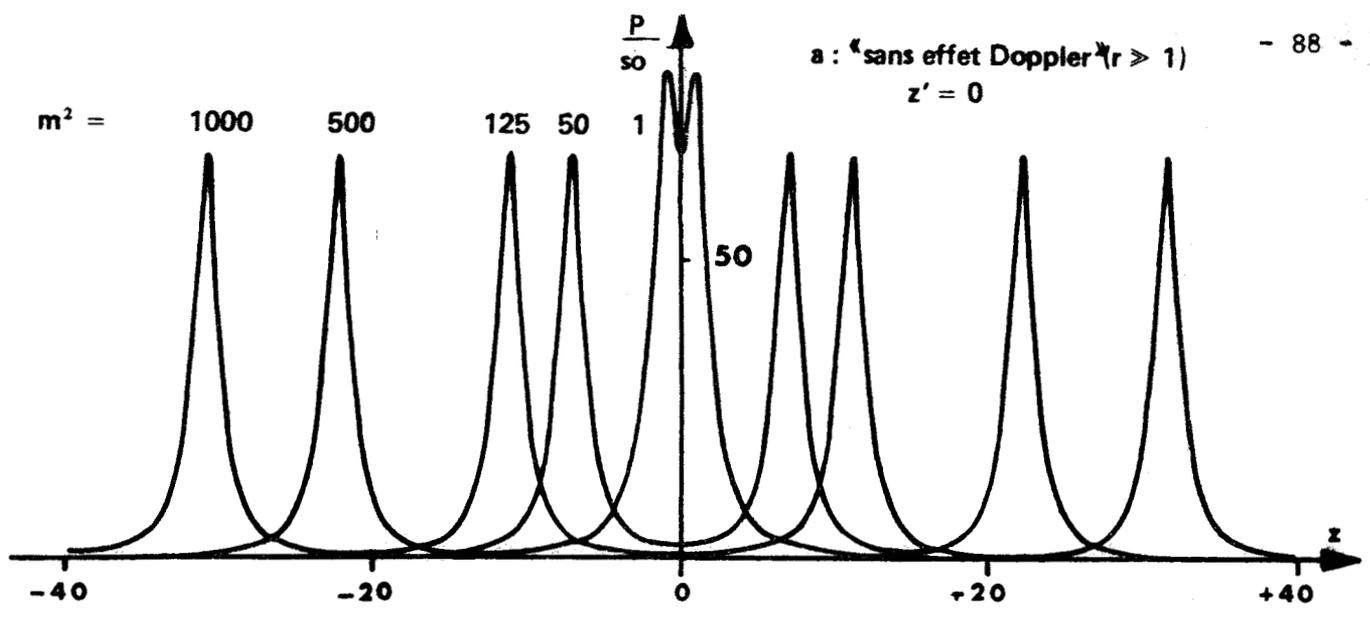
La traduction graphique de l'expression de $\frac{\bar{P}}{s_0}$ a été réalisée pour différentes valeurs des paramètres m^2 et z' . Pour éviter le calcul des intégrales de l'équation (4-26), nous avons utilisé les formes (4-28') et (4-28'') en introduisant une commutation de l'une des formes à l'autre lors du passage de l'une à l'autre des deux conditions $r^2 n^2 < 1$ et $r^2 n^2 > 1$. La commutation se traduit par de légères discontinuités dans les courbes au passage à la limite. Afin d'en donner une allure plus continue, un "lissage" a été tracé en pointillés [fig. 4-3].

Ces courbes ont été obtenues pour les constantes relatives à notre disposition, à savoir :

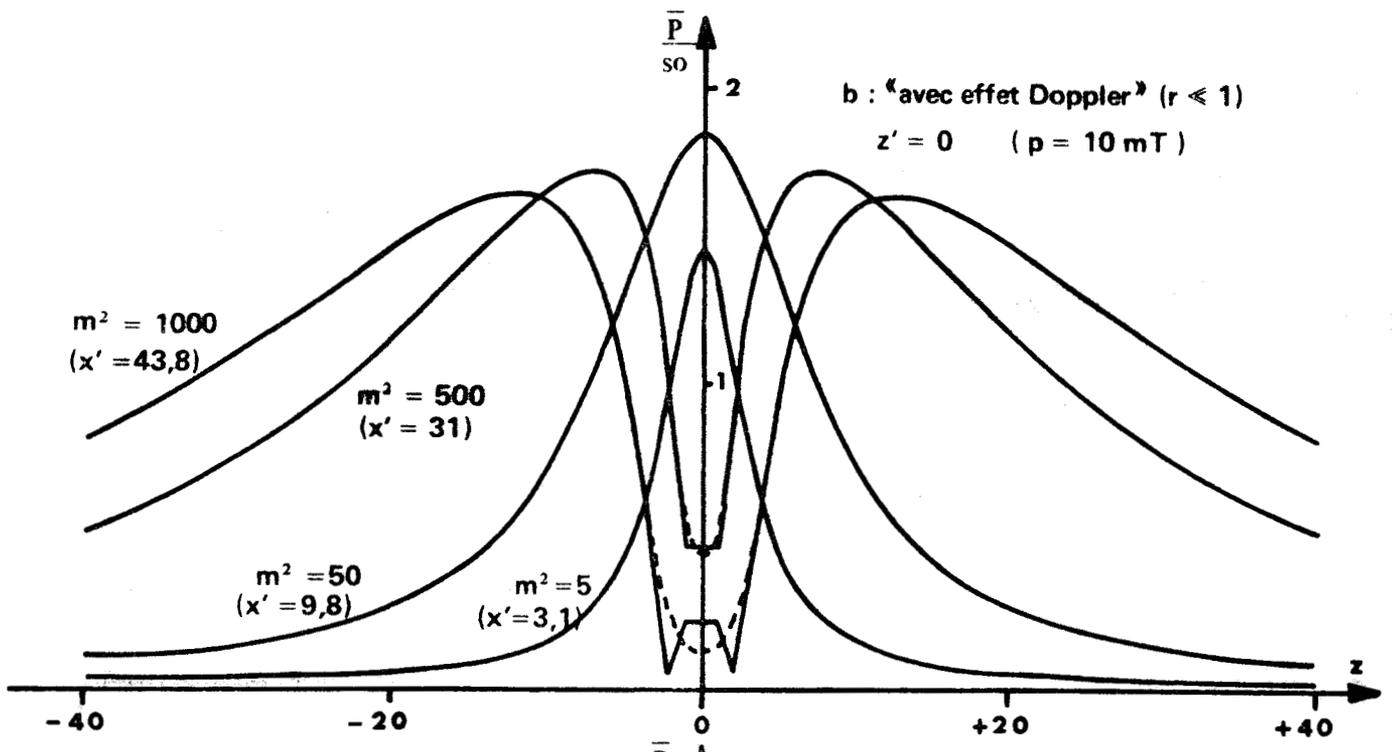
$$\frac{kT}{hv} = 269 \qquad \Delta\nu'_d = 50 \text{ MHz}$$

Le paramètre d'élargissement par collision pour la transition (3,7) a été pris égal à 22 kHz/mT (la valeur trouvée expérimentalement {94}, {166} est de 21,9 kHz/mT) et la pression a été choisie égale à 10mT. Le domaine de variation du paramètre m^2 est compris entre 1 (valeur minimale pour respecter l'inégalité (4-25)) et 1000 (valeur maximale qu'il est possible d'atteindre avec notre installation).

a : "sans effet Doppler" ($r \gg 1$)
 $z' = 0$



b : "avec effet Doppler" ($r \ll 1$)
 $z' = 0$ ($p = 10 \text{ mT}$)



c : "avec effet Doppler" ($r \ll 1$) $z' = 68,2$ ($p = 10 \text{ mT}$)

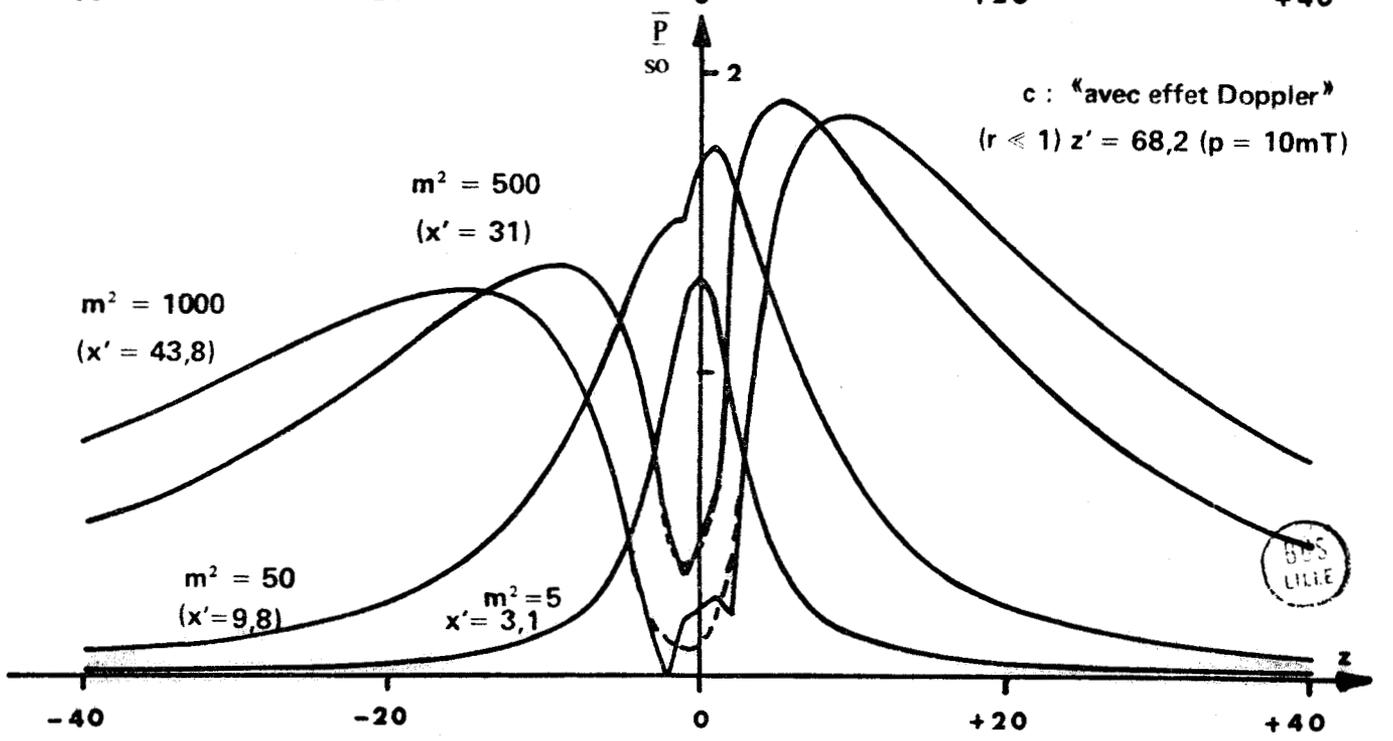


Fig. 4-3. : Figures d'absorption dans le cas particulier $\frac{kT}{h\nu} \frac{m^2}{\beta^2}$ et $m^2 \gg 1$.

Nous avons regroupé sur une même feuille [fig. 4-3] les courbes qui traduisent les expressions (4-27) et (4-28). En absence d'effet Doppler, lorsque m^2 est supérieur à 1, l'expression (4-27) traduit l'absorption relative au processus à deux photons qui donne lieu à une figure d'absorption caractéristique {21}, {164}, {19} formée de deux composantes d'amplitudes égales lorsque $z' = 0$ et séparées d'une quantité voisine de $2|x'|$.

L'effet Doppler fait disparaître pour les valeurs de m^2 inférieures à 100 le dédoublement caractéristique de la figure d'absorption [fig. 4-3-b] dont la demi-largeur reste cependant de l'ordre de $|x'|$ mais dont l'amplitude a été fortement réduite. La figure se scinde de nouveau en deux composantes lorsque le paramètre m^2 devient supérieur à 100. Le troisième réseau de courbes a été tracé avec les mêmes paramètres expérimentaux que précédemment mais pour un écart $z' = 68,2$ qui correspond pour une pression de 10mT à un décalage $\nu' - \nu_0 = 15$ MHz ; valeur que l'on obtient facilement par modification de la longueur de la cavité laser. L'effet Doppler masque encore le dédoublement de la raie mais ces courbes montrent en plus, comme on pouvait le prévoir, que la forme de la figure d'absorption n'évolue que très lentement avec la fréquence de pompe.

Bien que permettant une approche des formes observées en voie de sonde en particulier en ce qui concerne l'élargissement de la figure d'absorption par rapport à ce que l'on obtient lorsque le rayonnement de pompe est du domaine microonde {21}, {19}, {18}, l'expression théorique obtenue précédemment est très approximative. En effet, l'absorption centrale qui correspond à la valeur maximale du terme \bar{P} (inférieure à $2s_0$) reste de l'ordre de grandeur de l'intensité maximale de la raie [fig. 4-3-b] pour les paramètres utilisés et qui correspondent approximativement aux conditions expérimentales.

Il est donc nécessaire de tenir compte du terme relatif au processus à un photon qui est du même ordre de grandeur. Ceci résulte du fait que

$$\text{l'approximation (4-25) : } \frac{kT}{h\nu} \frac{m^2}{\beta'^2} = \frac{kT}{h\nu} \frac{m^2}{(m^2+y^2)^{1/2}} \gg 1 \text{ utilisée par YAJIMA}$$

{9} n'est plus valable lorsque les expressions à intégrer (4-23) et (4-24) ont des valeurs non négligeables dans un domaine d'intégration important par rapport au paramètre m . De plus, comme nous le verrons, nous serons amenés à utiliser des valeurs faibles du paramètre m^2 pour tenir compte de l'inhomogénéité du champ de pompe dans la cellule. Comme nous connaissons mal a priori le domaine de variation de ce paramètre dans nos expériences, la condition $m^2 \gg 1$

peut ne pas être vérifiée. Ainsi, avons-nous repris le calcul sans faire les approximations (4-25) utilisées précédemment.

4.4.2. Cas général.

Dans le cas où m^2 peut prendre des valeurs quelconques, le calcul des expressions de \bar{P}_1 et de \bar{P}_2 est donné dans l'annexe 4. Comme dans le cas précédent, une forme analytique ne peut être développée que pour les valeurs extrêmes de r .

~ Si la largeur Doppler est négligeable devant la largeur par collision (r^2 et $r^2 n^2 \gg 1$), on retrouve les termes d'absorption des processus à un et à deux quanta en absence d'effet Doppler :

$$\frac{P_1}{s_0} \sim \frac{y^4 + 2zy^3 + y^2(z^2 + 4m^2 + 2) + zy(2 + 7m^2) + (1 + m^2)^2 + z^2(1 + 3m^2)}{(y^2 + 4m^2 + 1) \left[y^2(1 + z^2) + 2yz(1 + z^2 - m^2) + (1 + z^2 - m^2)^2 + 4m^2 \right]} \quad (7-29)$$

expression identique à celle formulée par l'équation (4-20), et

$$\frac{P_2}{s_0} \sim \frac{y^2 + zy + z^2 + 3m^2 + 3}{(y^2 + 4m^2 + 1) \left[y^2(1 + z^2) + 2yz(1 + z^2 - m^2) + (1 + z^2 - m^2)^2 + 4m^2 \right]} \quad (7-30)$$

expression identique à celle formulée par l'équation (4-21).

~ Par contre, lorsque la largeur Doppler est nettement prédominante sur l'élargissement par collision ($r^2 \ll 1$), nous devons aussi distinguer plusieurs cas. Les conditions expérimentales sont telles que le paramètre x' est toujours beaucoup plus petit que la largeur Doppler $\Delta v'_d$, il reste alors à distinguer

deux cas suivant les valeurs de $rn = r \left(\frac{1 + m^2 + z^2}{1 + z^2} \right)$:

- si $r^2 n^2 \ll 1$, les expressions (4-23) et (4-24) prennent les formes approchées :

$$\frac{\bar{P}_1}{s_0} \sim \frac{1}{1 + z^2} + \frac{r\sqrt{\pi}}{1 + z^2} \left[\frac{B_1}{\sqrt{4m^2 + 1}} \exp(-r^2 z'^2) + \left(\frac{D_1 - C_1 \sigma n}{n} \right) \exp \left\{ -r^2 n^2 \left(\sigma + \frac{z'}{n} \right)^2 \right\} \right]$$

(4-31')

$$\text{et } \frac{\bar{P}_2}{s_0} \sim \frac{kT}{hv} \frac{m^2 r \sqrt{\pi}}{1+z^2} \left[\frac{B_2}{\sqrt{4m^2+1}} \exp(-r^2 z'^2) + \left(\frac{D_2 - C_2 \sigma n}{n} \right) \exp \left(-r^2 n^2 \left(\sigma + \frac{z'}{n} \right)^2 \right) \right] \quad (4-32')$$

- si $r^2 n^2 \gg 1$, les expressions (4-23) et (4-24) s'expriment approximativement sous les formes suivantes :

$$\frac{\bar{P}_1}{s_0} \sim \frac{1}{1+z^2} + \frac{1}{1+z^2} \left[\frac{B_1 r \sqrt{\pi}}{\sqrt{4m^2+1}} \exp(-r^2 z'^2) + \frac{D_1 + C_1 z'}{n^2 + (\sigma n + z')^2} \right] \quad (4-31'')$$

$$\frac{\bar{P}_2}{s_0} \sim \frac{kT}{hv} \frac{m^2}{1+z^2} \left[\frac{B_2 r \sqrt{\pi}}{\sqrt{4m^2+1}} \exp(-r^2 z'^2) + \frac{D_2 + C_2 z'}{n^2 + (\sigma n + z')^2} \right] \quad (4-32'')$$

où σ et n ont toujours les mêmes significations que dans l'expression (4-26) et où les coefficients B_1, C_1, D_1, B_2, C_2 et D_2 sont définis dans l'annexe 4.

L'exploitation graphique de ces résultats a été effectuée séparément afin de suivre l'évolution des deux termes d'absorption en fonction des différents paramètres. Il est ainsi possible de comparer les courbes relatives aux expressions (4-29), (4-31') et (4-32') pour les processus à un photon et les courbes relatives aux expressions (4-30), (4-31'') et (4-32'') pour le processus à deux photons.

Dans les expressions (4-29) et (4-30) qui représentent respectivement les absorptions des processus à un et à deux photons, le paramètre m^2 traduit à la fois la puissance de pompe $|x'|^2$ et la pression p . Si la grandeur $|x'|^2$ est fixée, les courbes représentant $\frac{P_1}{s_0}$ [courbes a des figures 4-4, 4-5 et 4-6] et $\frac{P_2}{s_0}$ [courbes a des figures 4-7, 4-8 et 4-9] tracées pour différentes valeurs de m^2 correspondent à différentes valeurs de la pression et inversement, si la pression est fixée, elles correspondent à différentes valeurs de $|x'|^2$. Il n'en est pas de même en présence d'effet Doppler ; la pression intervient dans les expressions (4-31) et (4-32) relatives aux processus à un et à deux photons. Les courbes ont été tracées pour différentes valeurs de $|x'|$ [courbes b des figures (4-4) et (4-5) pour $\frac{P_1}{s_0}$ et des figures (4-7) et (4-8) pour $\frac{P_2}{s_0}$] et de la pression [courbes c des mêmes figures respectivement pour $\frac{P_1}{s_0}$ et $\frac{P_2}{s_0}$].

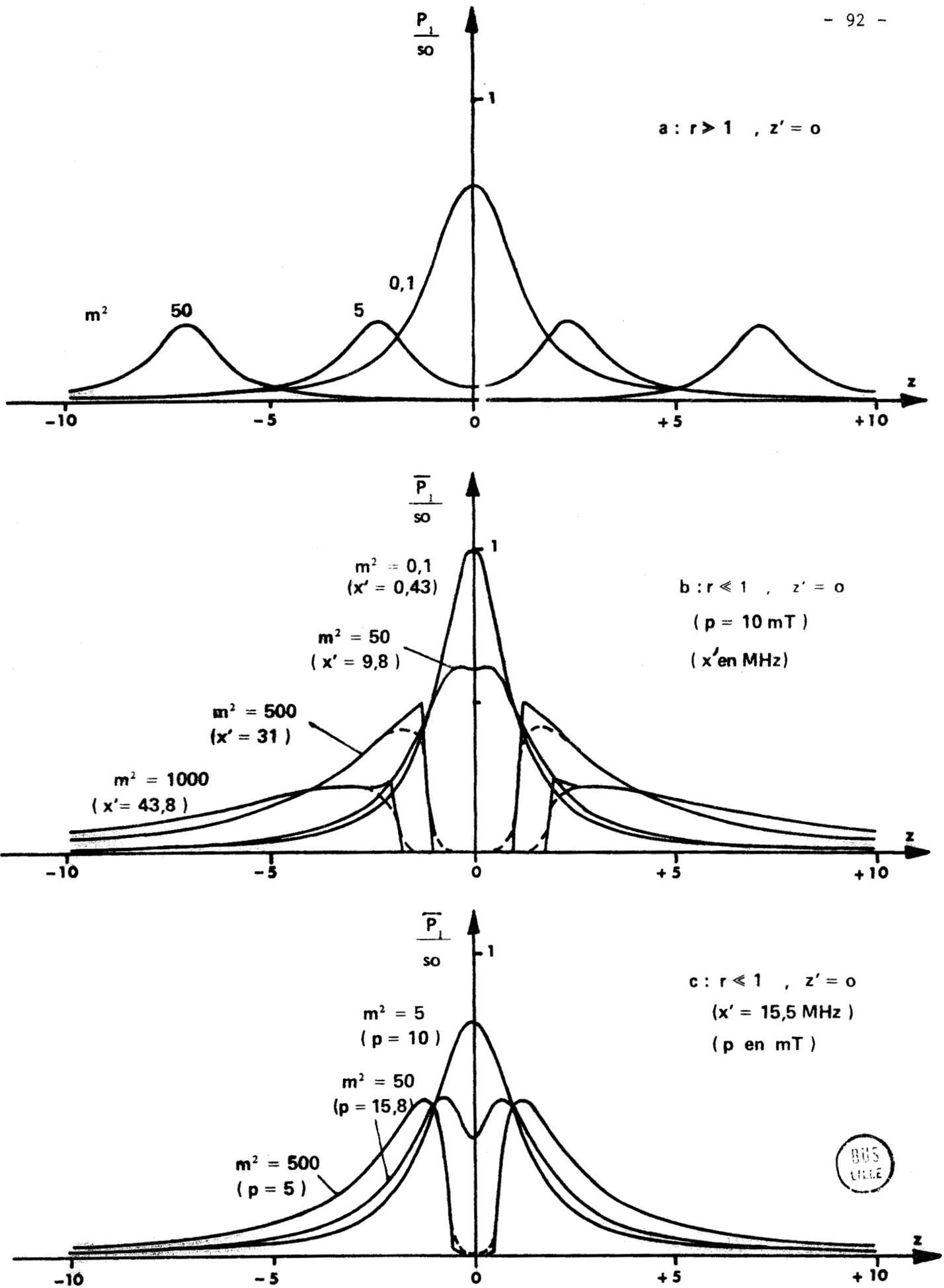


Fig. 4-4. : Figure d'absorption due au processus à un photon $\left[\frac{P_1}{s_0} \right]$ pour $z' = 0$
 a : sans effet Doppler ($r \gg 1$) ; b et c : avec effet Doppler ($r \ll 1$)
 (b : paramètre x' ; c : paramètre p).



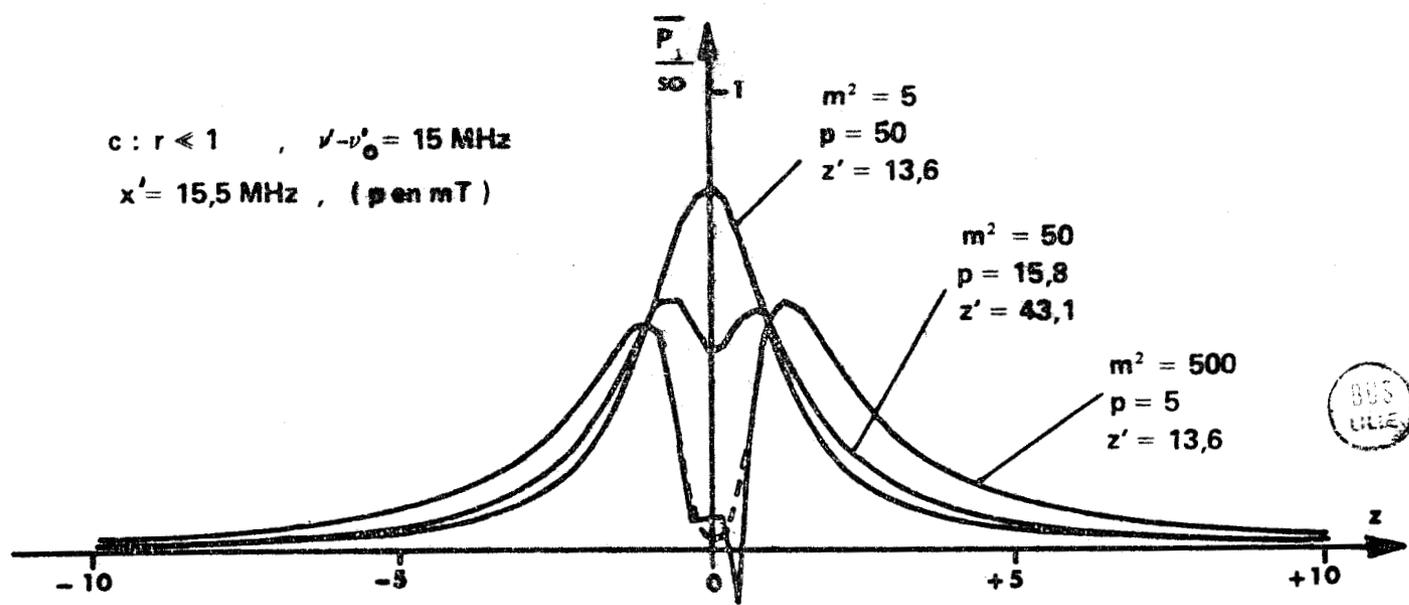
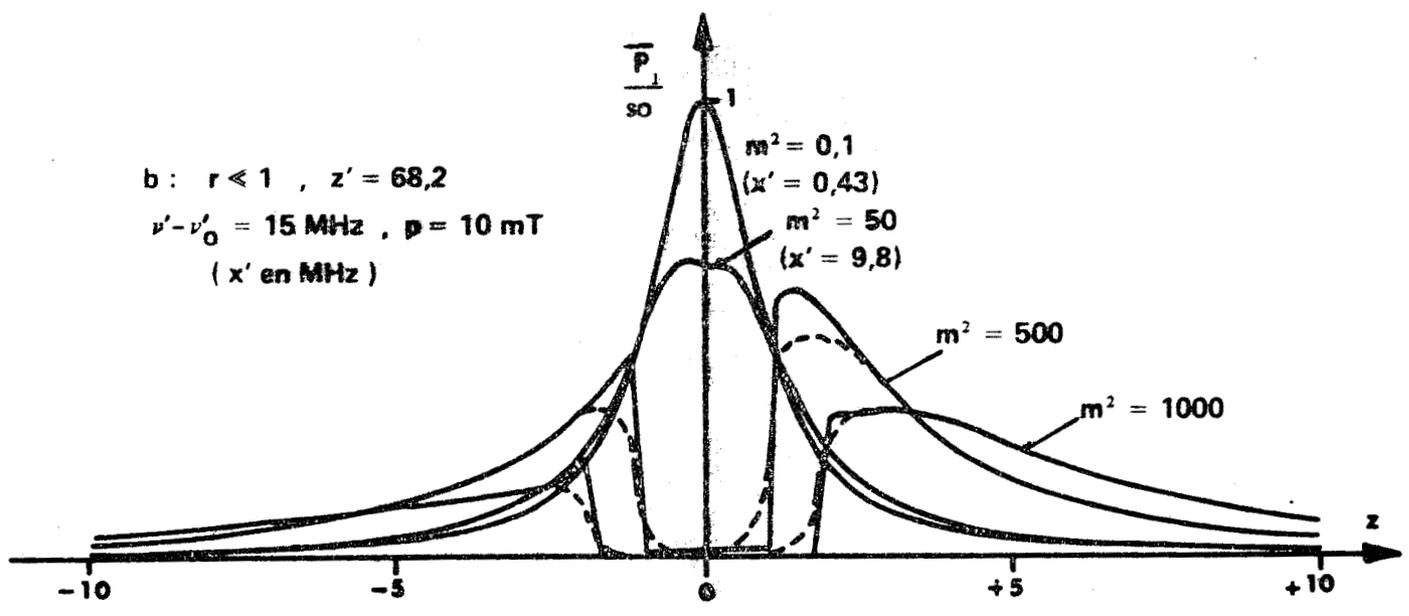
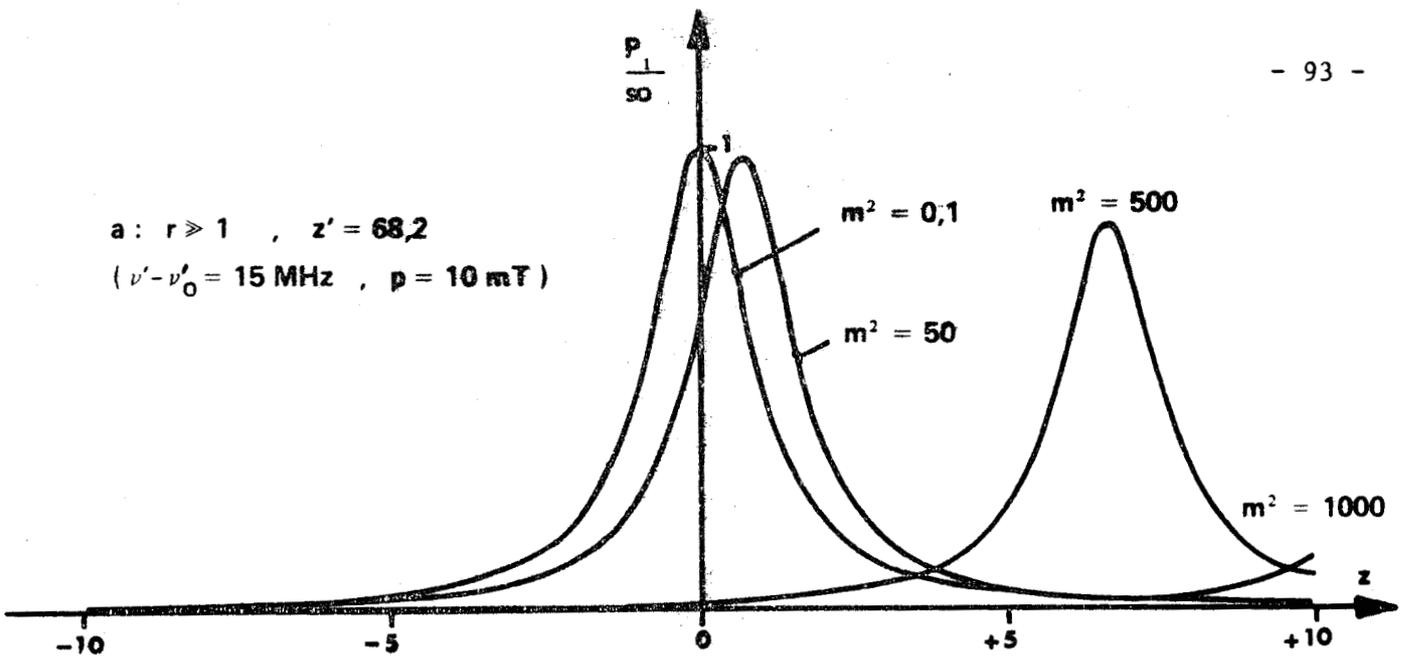
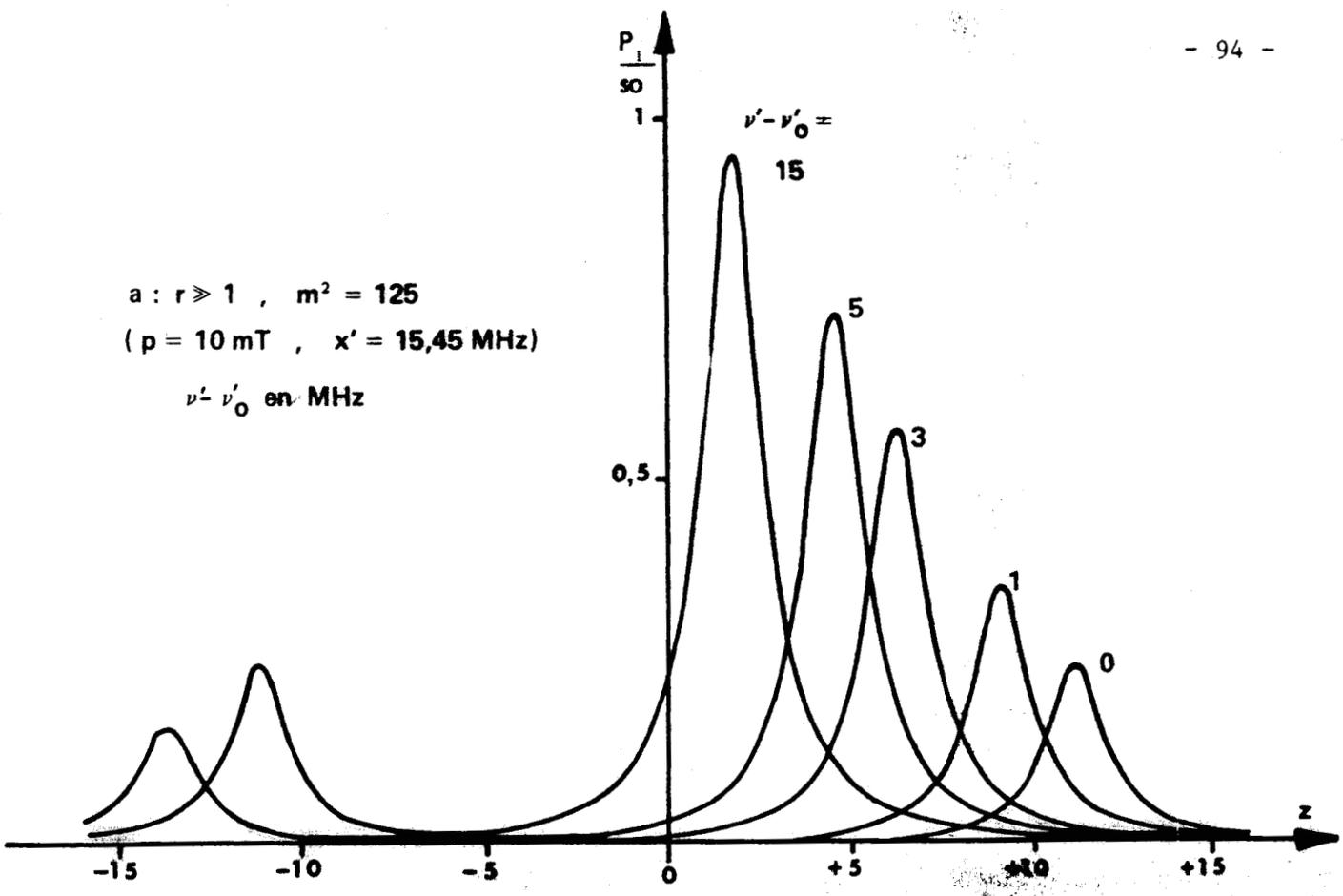


Fig. 4-5. : Figure d'absorption due au processus à un photon $\left(\frac{P_1}{s_0} \right)$ pour $z' = 68,2$

a : sans effet Doppler ($r \gg 1$) ; b et c : avec effet Doppler ($r \ll 1$)

(b : paramètre x' ; c : paramètre ν')

a : $r \gg 1$, $m^2 = 125$
 ($p = 10 \text{ mT}$, $x' = 15,45 \text{ MHz}$)
 $\nu' - \nu'_0$ en MHz



b : $r \ll 1$, $x' = 15,45 \text{ MHz}$
 $p = 10 \text{ mT}$, $m^2 = 125$

$\nu' - \nu'_0 = 0$
 $\nu' - \nu'_0 = 15 \text{ MHz}$

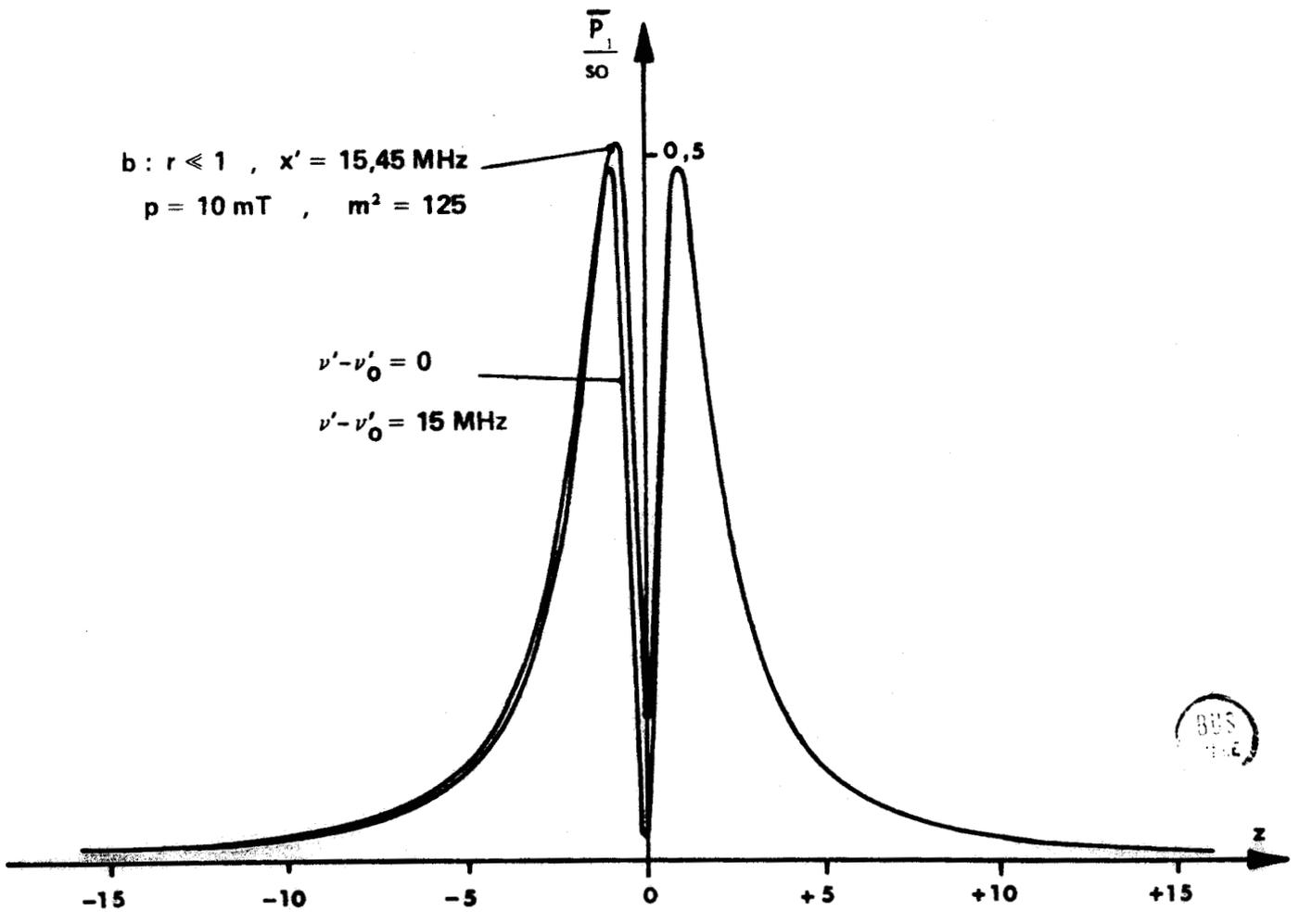


Fig. 4-6. : Figure d'absorption due au processus à un photon $\left(\frac{P_1}{s_0} \right)$ pour différentes valeurs de z' .

a : sans effet Doppler ($r \gg 1$) ; b : avec effet Doppler ($r \ll 1$).

La correspondance a été établie en absence d'effet Doppler de façon que pour $m^2 = 500$, la pression p soit égale à $5mT$. A titre d'exemple, nous avons indiqué entre parenthèses sur les courbes la correspondance que l'on obtient en prenant soit $p = 10mT$ pour les courbes à pression constante (courbes b) soit $|x'| = 15,45$ pour les courbes où ce paramètre est constant (courbes c). Toute autre correspondance peut facilement être établie à partir de la relation :

$$m = \frac{|x'|}{2\pi \rho p}$$

où ρ est le paramètre d'élargissement par collision de la raie microonde qui est encore pris égal à 22 MHz/Torr {166}.

Les autres paramètres $\frac{kT}{h\nu}$ et $\Delta\nu'_d$ conservent encore les valeurs fixées d'après les conditions expérimentales :

$$\frac{kT}{h\nu} = 269 \quad \Delta\nu'_d = 50 \text{ MHz}$$

Comme précédemment (§ 4-4-1), la commutation à la limite $rn = 1$ de l'une à l'autre des expressions (4-31') et (4-31'') pour $\frac{P_1}{S_0}$ et de l'une à l'autre des expressions (4-32') et (4-32'') pour $\frac{P_2}{S_0}$, introduit dans le tracé des courbes des discontinuités. Un "lissage" en pointillés permet, lorsque cela est nécessaire, de donner une allure plus continue aux courbes.

En absence d'effet Doppler, dès que m^2 est supérieur à 1, le terme P_1 donne lieu, comme précédemment, à une figure bien caractéristique {21}, {164}, {19} formée de deux composantes [fig. 4-4a] d'amplitudes égales et séparées d'une quantité voisine de $2|x'|$. Cette figure est considérablement modifiée par l'effet Doppler [fig. 4-4b et c]. La comparaison des réseaux [a, b et c] montre que, contrairement au cas précédent, l'effet Doppler affine la figure d'absorption qui garde jusqu'à des valeurs de $m^2 = 1000$ une largeur à mi-hauteur de l'ordre de grandeur de celle de la raie de sonde. Ce rétrécissement a permis de tracer les courbes correspondant à $m^2 = 500$ et 1000 sur le même graphique [fig. 4-4b et 4-4c] alors que les valeurs non nulles des fonctions correspondantes en absence d'effet Doppler [fig. 4-4a] se situent en dehors de l'épure respectivement en $z = \pm 22,3$ et $\pm 31,6$. Les valeurs de m^2 choisies pour tracer le réseau à paramètre $|x'|$ constant ont été déterminées afin de correspondre à des valeurs de la pression contenues dans notre domaine de travail.

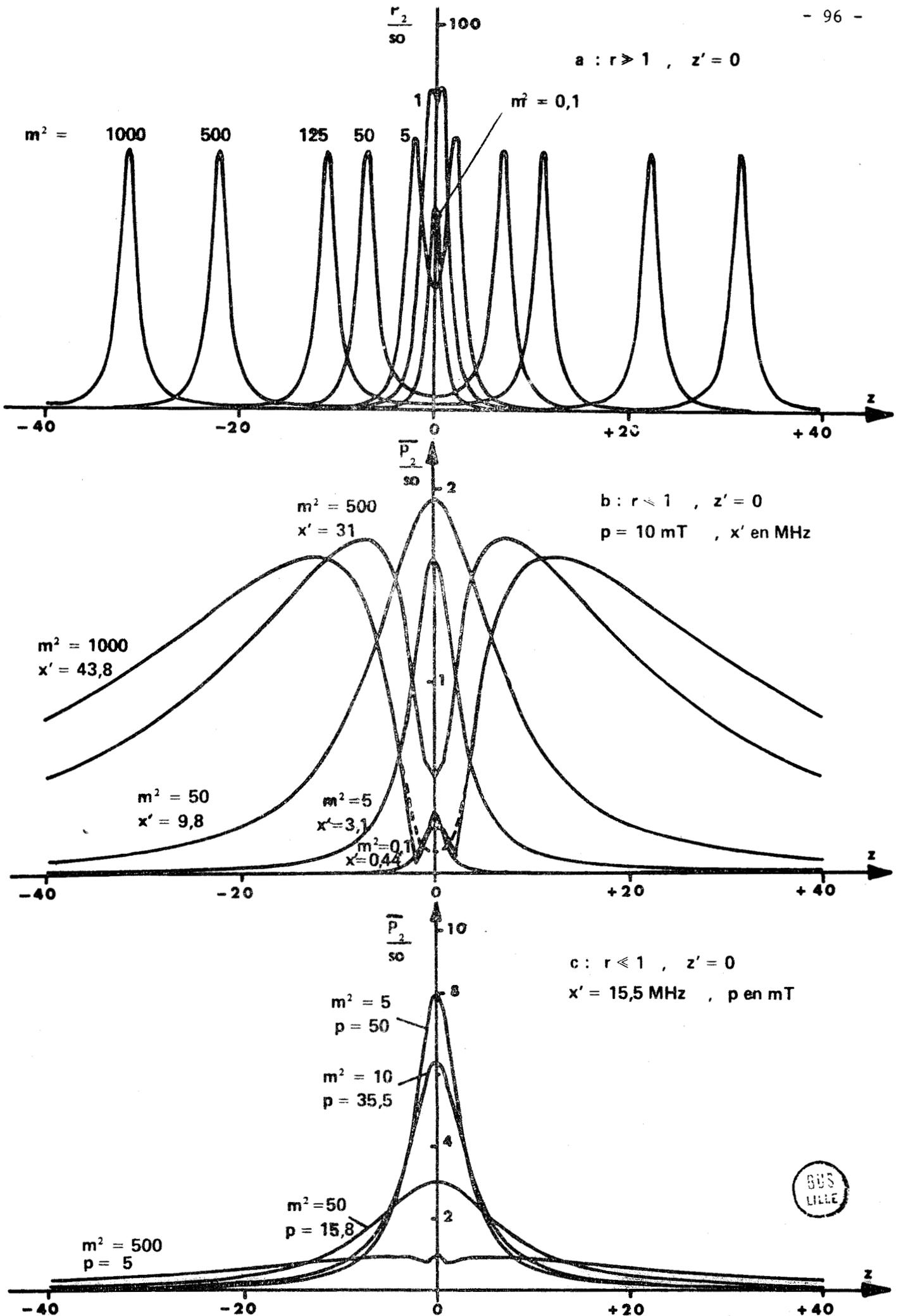


Fig. 4-7. : Figure d'absorption due au processus à deux photons $\left(\frac{P_2}{S_0}\right)$ pour $z' = 0$
 a : sans effet Doppler ($r \gg 1$) ; b et c : en présence d'effet Doppler ($r \ll 1$).
 (b : paramètre x' ; c : paramètre p)

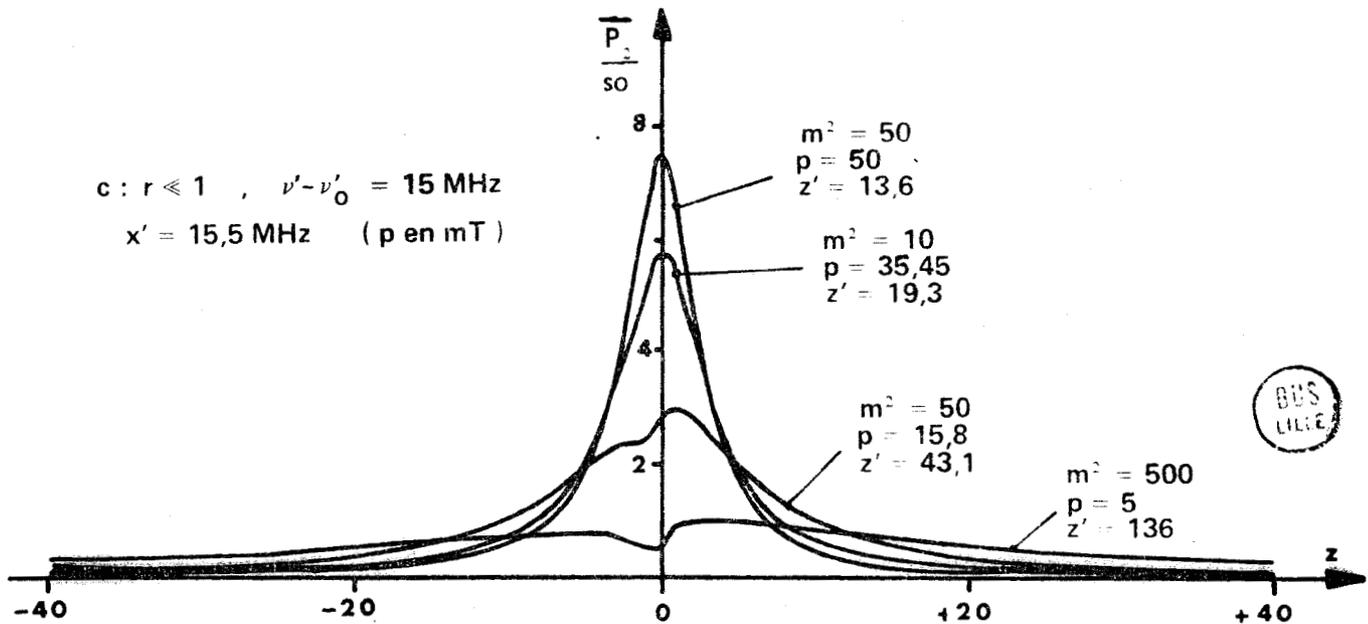
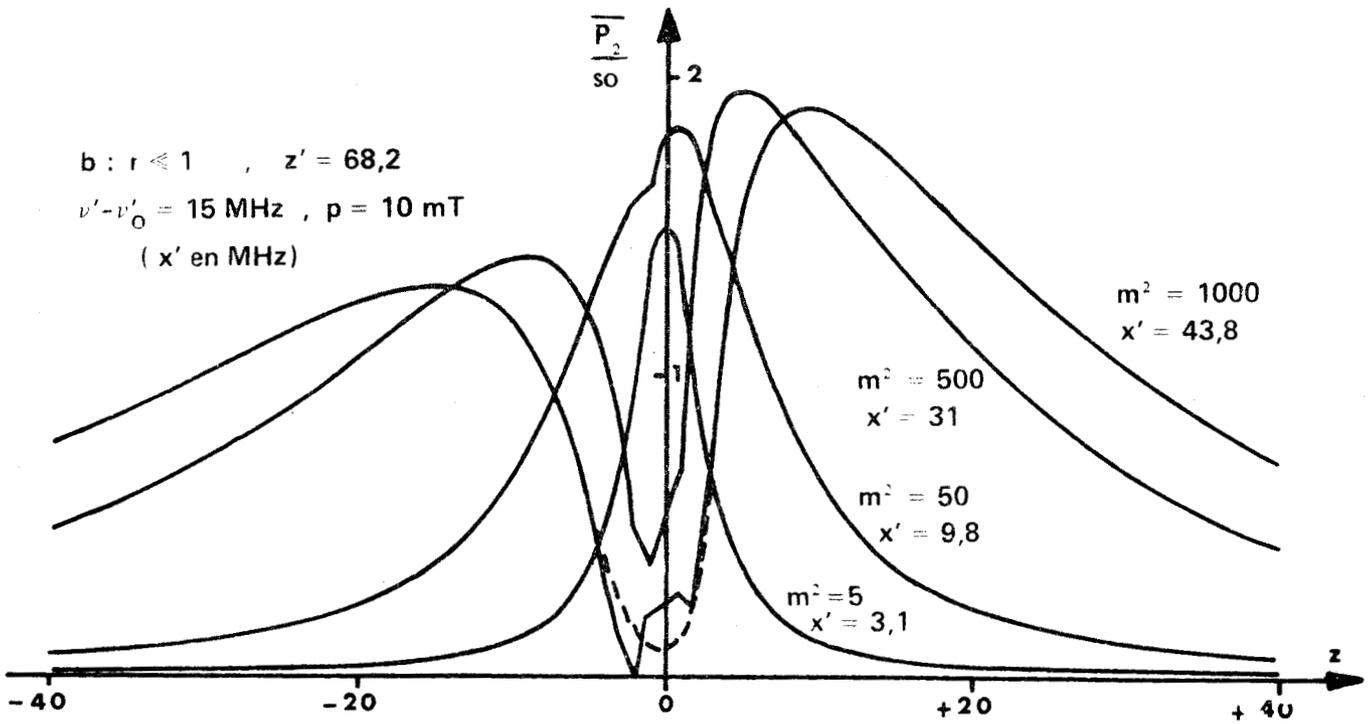
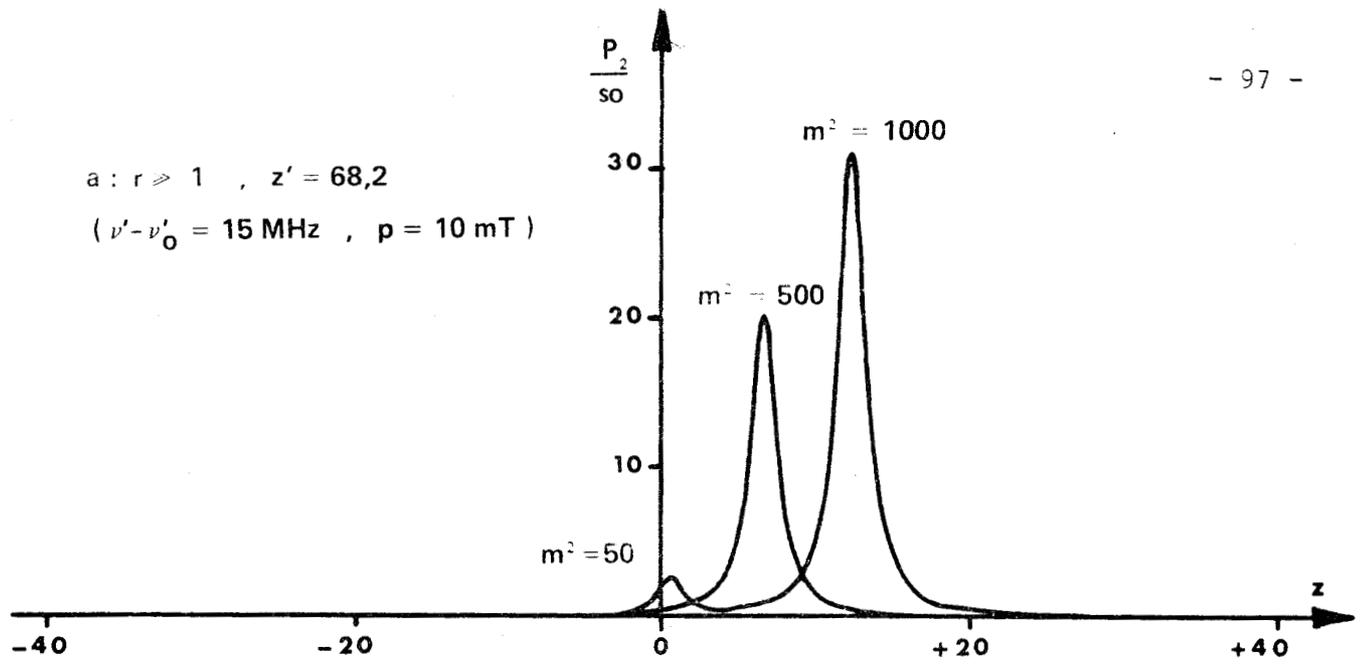


Fig. 4-8. : Figure d'absorption du processus à deux photons $\frac{P_2}{s_0}$ pour $z' = 68,2$

a : sans effet Doppler ; b et c : avec effet Doppler.

(b : paramètre x' ; c : paramètre p)



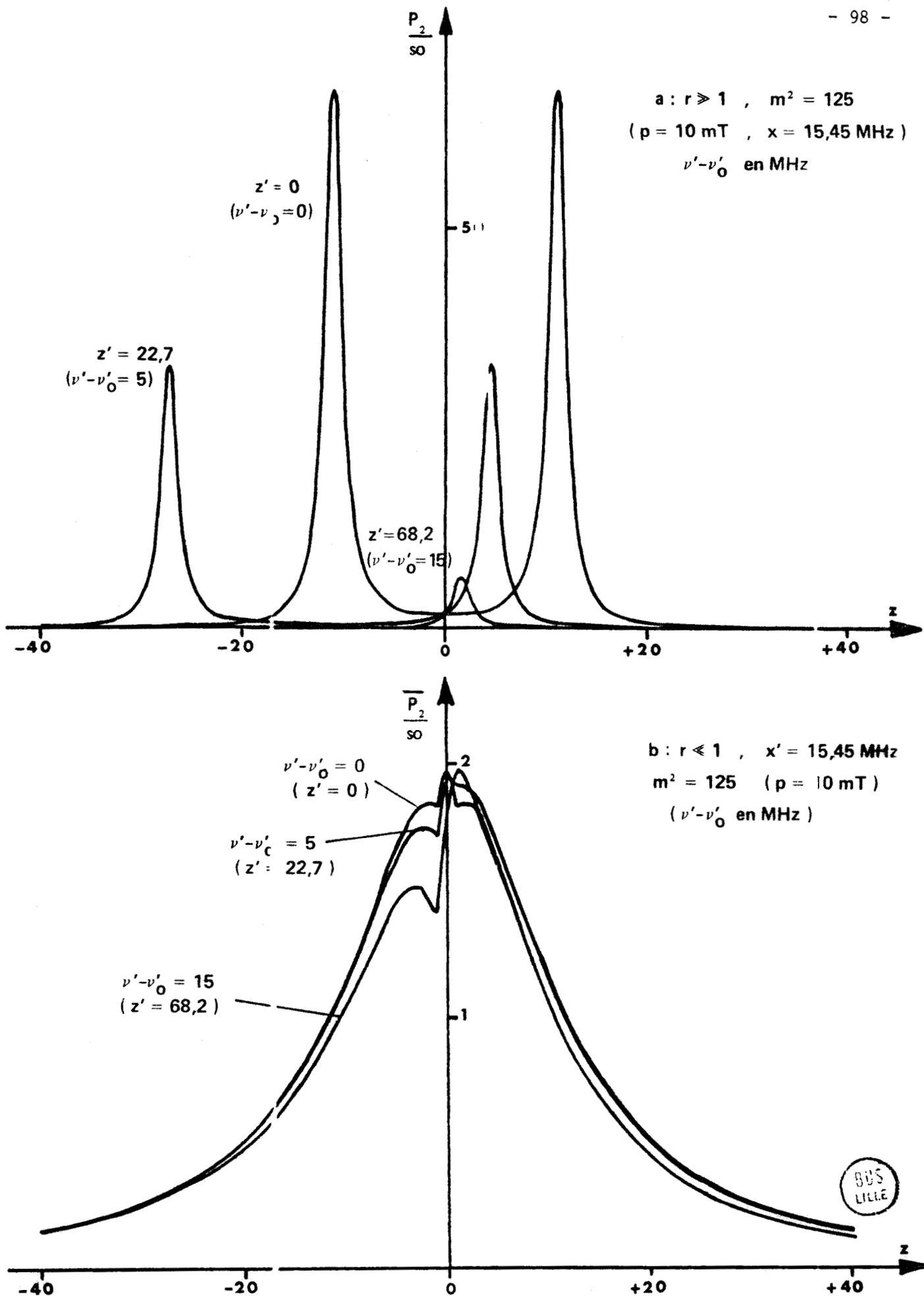


Fig. 4-9. : Figures d'absorption du proces us à deux photons $\left\{ \frac{P_2}{s_0} \right\}$ pour différentes valeurs de z' .

a : sans effet Doppler ($r \ll 1$) ; b : avec effet Doppler ($r \gg 1$).

La figure [4-5] regroupe les courbes tracées avec les mêmes paramètres que précédemment mais pour un écart $z' = 68,2$; cette valeur correspond (§ 4-4-1) pour une pression de 10mT à un décalage $\nu' - \nu'_0$ de 15 MHz. Ce changement n'altère que faiblement la forme de la figure d'absorption et montre qu'en plus du rétrécissement, l'effet Doppler maintient le maximum d'absorption au voisinage de la fréquence centrale de la raie de sonde. Ces résultats sont confirmés sur la figure suivante [fig. 4-6] où nous avons tracé le terme relatif au processus à un photon pour différentes valeurs de l'écart $\nu' - \nu'_0$ en absence (courbes a) et en présence (courbes b) d'effet Doppler.

Contrairement à ce qui a été observé pour le processus à un photon, en absence d'effet Doppler, la figure d'absorption du terme à deux photons [fig. 4-7, courbes b et c] a une largeur à mi-hauteur sensiblement égale à la distance $2|x'|$ qui sépare les deux maximums de la courbe [a] obtenue sans tenir compte de la répartition des vitesses. Les courbes ont été tracées avec les mêmes constantes que précédemment mais pour des valeurs de z comprises cette fois entre -40 et +40. L'effet Doppler réduit considérablement l'amplitude maximale des courbes et fait encore disparaître la séparation caractéristique en deux composantes lorsque les valeurs de m^2 restent inférieures à 50. La différence la plus grande est obtenue lorsque la fréquence de pompe s'écarte de la fréquence de résonance ν'_0 . Le paramètre z' a une grande influence sur l'amplitude des courbes qui traduisent l'expression de P_2 [fig. 4-8a] en particulier lorsque m^2 est faible. Par contre, comme on pouvait le prévoir, il ne modifie que légèrement la forme des courbes \bar{P}_2 [fig. 4-8b et c]. Ces résultats sont confirmés par l'ensemble des courbes tracées pour différentes valeurs de z' [fig. 4-9]. Les paramètres choisis sont $m^2 = 125$, $p = 10mT$ correspondant à $|x'| = 15,45$ MHz.

Cette étude montre qu'en général, l'effet Doppler repousse vers les valeurs de m^2 élevées, la séparation en deux composantes des figures d'absorption relatives aux deux processus. Il rétrécit celle qui correspond à P_1 mais élargit celle qui correspond à P_2 . Ceci peut être interprété comme un transfert de l'élargissement Doppler de la transition de pompe vers le signal de sonde par l'intermédiaire des transitions à deux photons.

Remarquons que les amplitudes des courbes représentant $\frac{\bar{P}_1}{s_0}$ et $\frac{\bar{P}_2}{s_0}$ sont dans certains cas voisines. Ceci justifie la nécessité de tenir compte de ce premier terme.

4.5. CONFRONTATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous interpréterons la différence entre les résultats obtenus par d'autres auteurs (§ 4-2) et ceux observés au laboratoire par la divergence du faisceau infrarouge utilisé ; celle-ci se traduit, au niveau de la molécule en interaction avec le champ par un élargissement du spectre du rayonnement de pompe.

Nous commencerons par adapter les résultats théoriques aux deux conditions expérimentales qui correspondent, successivement à une irradiation infrarouge, par un faisceau de rayons parallèles à l'axe du guide, et à une irradiation par un faisceau divergent.

Nous donnerons ensuite les résultats expérimentaux qu'il a été possible d'obtenir et nous les confronterons aux expressions théoriques.

4.5.1. Formulation des résultats

Expérimentalement, les signaux détectés sont observés après amplification sélective et démodulation synchrone (§ 3-4) à la fréquence de commutation du faisceau de pompe. En voie de sonde, on obtient ainsi la différence entre l'absorption en présence de pompe et l'absorption en son absence ou encore, la variation d'absorption ΔI qui correspond à la valeur théorique $P_1 + P_2 - s$. En unités réduites, ce signal s'écrit :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{P_1 + P_2 - s}{s_0} \quad (4-33)$$

où I est l'intensité maximale de la raie de sonde en absence de rayonnement infrarouge.

Notons également que dans toutes les expériences effectuées, le rapport $\frac{\Delta \nu}{\Delta \nu_d} = r$ et la grandeur $r_m = \frac{|x'|}{2\pi \Delta \nu_d}$ restent toujours beaucoup plus petits que 1.

4.5.1.1. Cas d'un faisceau parallèle.

a) Faisceau uniforme.

Expérimentalement, lorsque le laser fonctionne en mono-mode, l'utilisation d'un système afocal (§ 3-2) permet de rendre le faisceau de pompe quasi-parallèle. Lorsque, sur toute la longueur de la cellule qui mesure environ 3,6 m, ce faisceau est dirigé parallèlement à l'axe du guide d'onde, le

pourcentage d'énergie réfléchiée par les parois, qui ne sont cependant distantes que de 4mm, est faible. Dans ce cas, une molécule animée d'une vitesse v le long de la direction de propagation voit l'énergie de pompe transportée par une onde quasi-monochromatique (la largeur de l'émission infrarouge et les instabilités en fréquences (§ 3-2-1-2) sont négligeables devant le paramètre x'). Le traitement théorique développé précédemment s'applique au gaz irradié dans ces conditions et le signal correspondant est obtenu à partir des expressions (4-31) et (4-32) :

$$\begin{aligned}
 & - \text{si } r^2 n^2 \ll 1 \\
 S^{(1)}(r, m^2, z', z) &= \frac{\bar{P}_1 + \bar{P}_2 - s}{s_0} = \frac{r\sqrt{\pi}}{1+z^2} \left[\frac{B_1 + B_2 \frac{kT}{h\nu} m^2}{\sqrt{4m^2 + 1}} \exp(-r^2 z'^2) + \right. \\
 & \left. + \frac{D_1 - C_1 \sigma n + \frac{kT}{h\nu} m^2 (D_2 - C_2 \sigma n)}{n} \exp\left(-r^2 n^2 \left(\sigma + \frac{z'}{n}\right)^2\right) \right] \quad (4-34')
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \text{si } r^2 n^2 \gg 1 \\
 S^{(2)}(r, m^2, z', z) &= \frac{1}{1+z^2} \left[\left(B_1 + B_2 \frac{kT}{h\nu} m^2 \right) \frac{r\sqrt{\pi}}{\sqrt{4m^2 + 1}} \exp(-r^2 z'^2) + \right. \\
 & \left. + \frac{D_1 + C_1 z' + \frac{kT}{h\nu} m^2 (D_2 + C_2 z')}{n^2 + (\sigma n + z')^2} \right] \quad (4-34'')
 \end{aligned}$$

Pour illustrer la forme de ces résultats qui correspondent aux figures d'absorption obtenues expérimentalement, les expressions $\frac{\bar{P}_1 + \bar{P}_2}{s_0}$ et $\frac{\bar{P}_1 + \bar{P}_2 - s}{s_0}$ ont été traduites graphiquement pour $|x'| = 15,45$ MHz, $p = 10$ mT et pour $z' = 0$ [fig. 4-10a] et $z' = 68,18$ ($\nu' - \nu_0 = 15$ MHz) [fig. 4-10b].

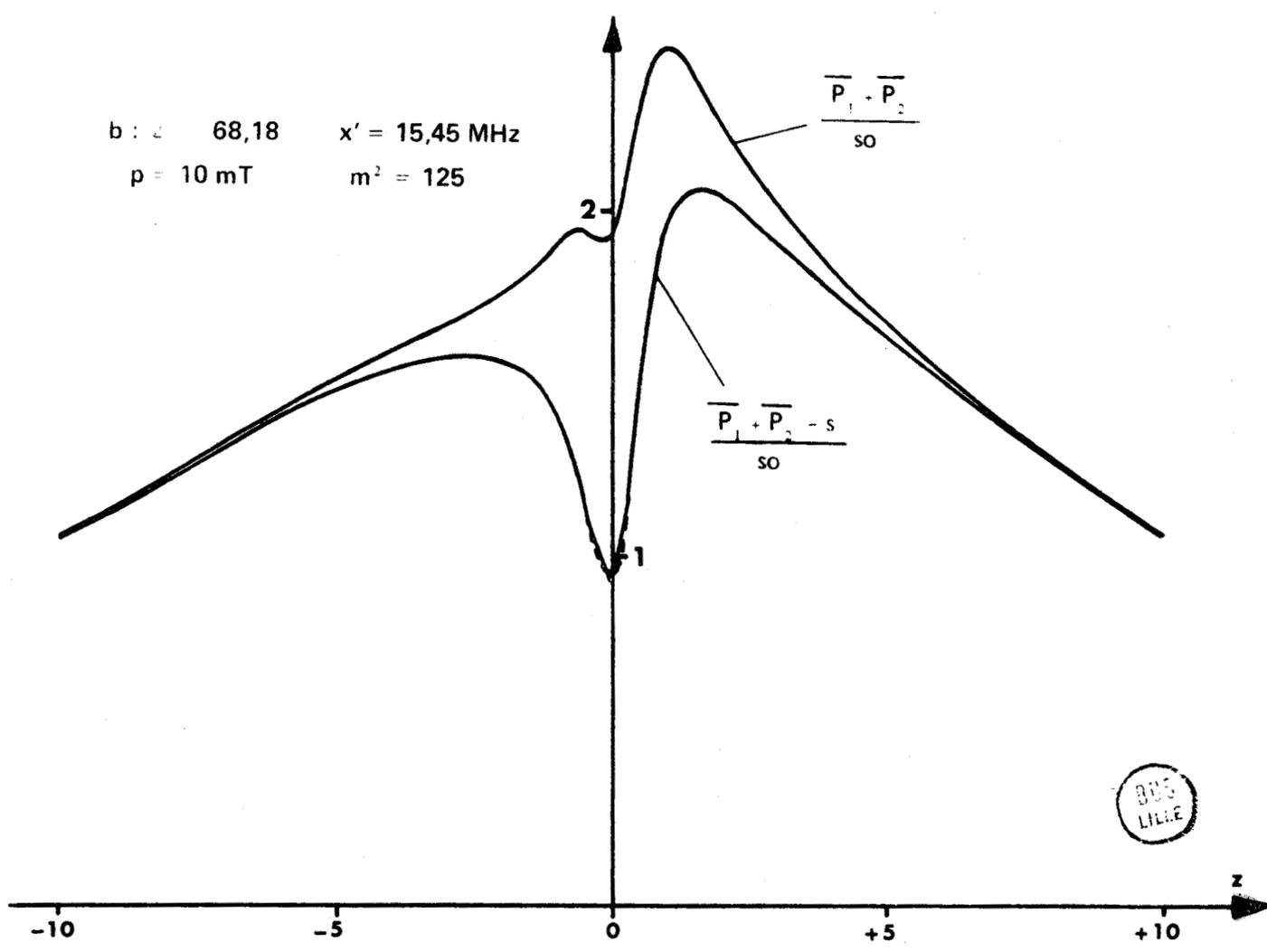
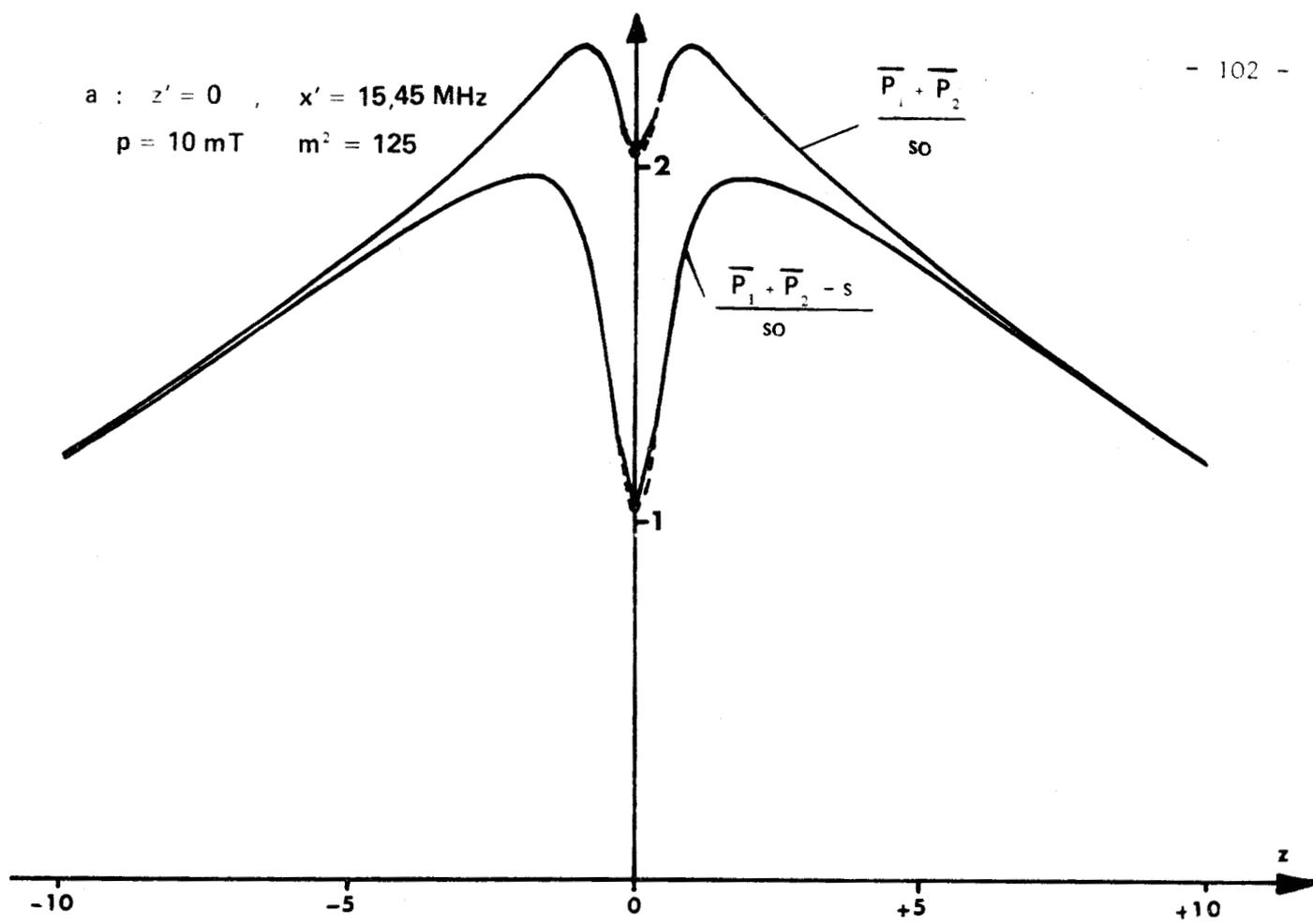


Fig. 4-10. : Courbes représentant $\frac{\overline{P}_1 + \overline{P}_2}{s_0}$ et le signal détecté $\frac{\overline{P}_1 + \overline{P}_2 - s}{s_0}$

a : $z' = 0$

b : $z' = 68,18$

Remarquons qu'il nous est possible expérimentalement à l'aide de l'amplificateur "décadreur" (§ 3-4) de n'observer que le signal correspondant à $\frac{\bar{P}_1 + \bar{P}_2}{s_0}$. Dans ce cas, nous n'avons jamais pu mettre en évidence de creusement au centre de la figure d'absorption, même pour un paramètre expérimental $|x'|$ supérieur à celui adopté pour tracer les courbes de la figure [4-10]. Comme nous allons le voir, cette différence s'explique facilement par les caractéristiques du champ de pompe.

b) Faisceau réel.

Du point de vue expérimental, nous devons tenir compte de la distribution de puissance infrarouge à l'intérieur de la cellule car, de par la conception de la source de pompe, le champ est fortement inhomogène. En effet, à l'intérieur de la cavité laser, la distribution du champ électrique dans un plan de section droite perpendiculaire à la direction de propagation est donnée (§ 3-2) par l'expression (3-6) qui s'écrit lorsque $m = 0$

$$E = E_0 \sqrt{2\pi} p ! e^{-\frac{\rho^2}{\omega^2}} L_p^0 \left(\frac{2\rho^2}{\omega^2} \right)$$

Dans le cas d'un fonctionnement dans le mode fondamental TEM_{00q} , la distribution de puissance est de la forme :

$$P = P_{\max} e^{-\frac{\rho^2}{d^2}} \quad (4-35)$$

où d est le diamètre du faisceau dans ce mode déterminé (§ 3-2) à partir des caractéristiques du résonateur {141}, {167}, {100}.

Puisque le couplage vers l'extérieur s'effectue sur toute la surface du miroir de sortie constitué par une lame en germanium traité antireflet sur une face (§ 3-2), nous admettons que la répartition de forme gaussienne au niveau du couplage avec l'extérieur se conserve tout le long du trajet du rayonnement infrarouge.

Pour tenir compte de cette condition expérimentale, on peut considérer comme indépendants les signaux donnés par chaque élément de volume de gaz $dX dY dZ$ dont chaque côté est très grand devant la longueur d'onde λ du rayonnement de pompe. Si on admet que la densité de puissance se conserve le long de l'axe OZ de la cellule, le résultat est obtenu en intégrant sur tout le volume de la cellule. Les signaux élémentaires sont caractérisés par le paramètre $|x'|^2$

fonction des variables X et Y. Le calcul correspondant est très lourd, aussi, nous sommes nous limités à l'approximation qui consiste à considérer, dans les deux directions X et Y, une densité de puissance en paliers comme celle représentée sur la figure [4-11a]. La largeur ℓ d'un palier

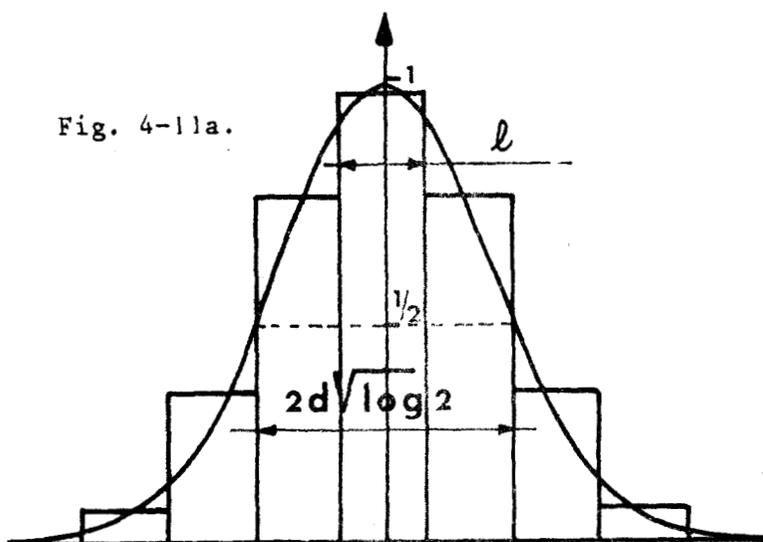


Fig. 4-11a.

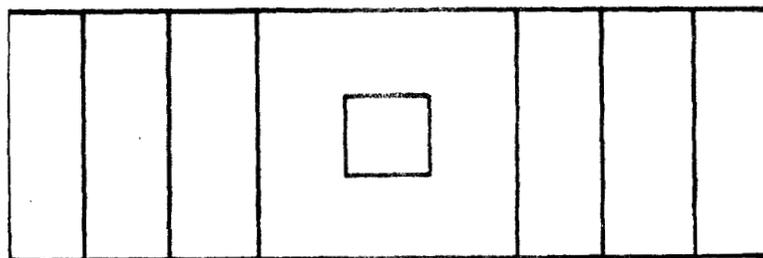


Fig. 4-11b.

Fig. 4-11. : Distribution de la puissance de pompe.

$$\bar{S} = \sum_i \frac{A_i}{A} S_i^{(\ell)}(r, m_i^2, z', z)$$

avec $\sum_i A_i = A$ et $\sum_i \frac{A_i}{A} m_i^2 = m^2$

(ℓ) est mis pour 1 ou 2 afin de représenter respectivement les expressions (4-34') et (4-34'').

A est la section du guide d'onde ; A_i la partie de cette surface qui correspond à un palier du champ de pompe caractérisé par le paramètre de pompage m_i et donnant lieu au signal $S_i^{(\ell)}$.

qui est aussi très grande par rapport à la longueur d'onde du rayonnement, est prise égale au tiers de la largeur à mi-hauteur de la courbe de Gauss (4-35) représentant la distribution de puissance :

$$d \sqrt{\text{Log } 2} = \frac{3}{2} \ell$$

Chaque palier a une hauteur h déterminée de façon à couvrir la même aire que la partie de la surface de la gaussienne qu'il représente [fig. 4-11a]. Un exemple de cette décomposition à l'intérieur du guide d'onde est donné sur la figure [4-11b]. Le signal s'exprime alors sous la forme :

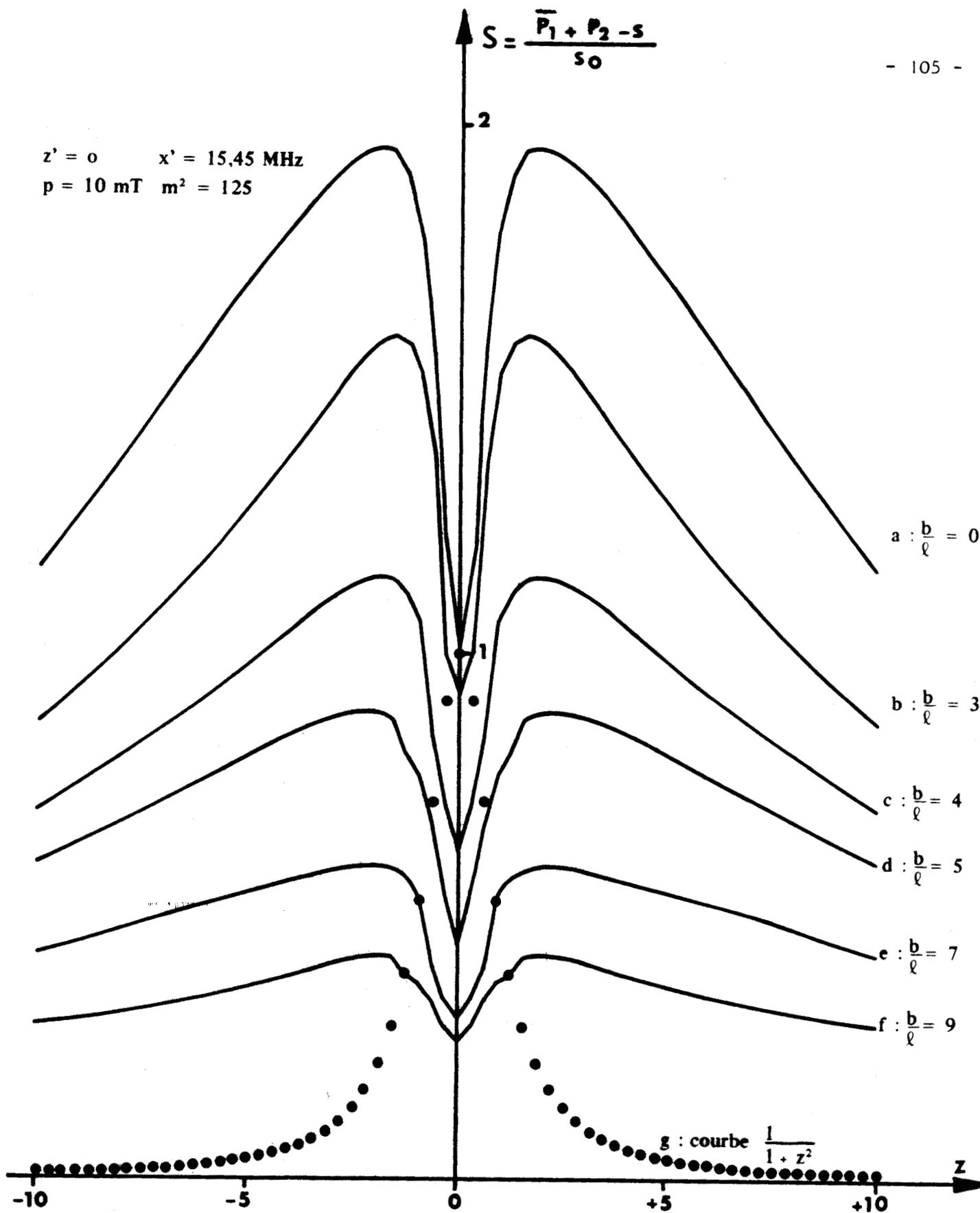


Fig. 4-12. : Influence de la distribution gaussienne du champ de pompe sur la forme de la figure d'absorption.

- a) champ uniforme.
- b à f) champ à répartition gaussienne pour différentes largeurs à mi-hauteur du faisceau.
- g) profil lorentzien de la raie.



Le réseau de courbe [fig. 4-12] tracé pour différentes valeurs du rapport $\frac{b}{\lambda}$ où b est la dimension du petit côté du guide (qui mesure 4,318 mm) montre l'influence de l'inhomogénéité du champ sur les figures d'absorption. Ces courbes qui représentent le signal \bar{S} donné par l'expression (4-36) ont été tracées pour une pression de 10 mT et un paramètre $x' = 15,45$ MHz. La courbe [a] correspond à un champ de pompe uniforme dans tout le guide. Les courbes [b] à [f] correspondent à des distributions en paliers de la puissance infrarouge caractérisées par les rapports $\frac{b}{\lambda}$ indiqués sur chaque courbe. La courbe en pointillés représente la raie Lorentzienne à la pression considérée. On obtient, comme on pouvait le prévoir, un étalement de la figure d'absorption et une importante diminution du creusement central et de l'amplitude des signaux au voisinage de la fréquence de résonance. Ce résultat explique facilement la disparition invoquée au paragraphe précédent (§ 4-5-1-1-a) du creusement central de l'enregistrement correspondant au signal $\frac{P_1 + P_2}{s_0}$ obtenu expérimentalement.

On remarquera, sur les courbes de la figure [4-12], que les discontinuités qui correspondent à la limite $rn = 1$ (§ 4-4-1) sont relativement faibles et justifient ainsi en partie la méthode utilisée.

4.5.1.2. Cas d'un faisceau divergent

Le traitement précédent ne convient plus dans le cas où le faisceau infrarouge n'est pas parallèle ou lorsqu'il est imparfaitement aligné avec l'axe du guide. En effet, dans ces cas, le rayonnement est réfléchi mais également diffusé par les parois du guide d'onde qui ne sont pas "optiquement polies" et la direction de propagation vue par la molécule n'est plus unique. On obtient le même résultat lorsque l'émission laser a lieu sur plusieurs modes qui correspondent non seulement à des fréquences différentes mais aussi à des directions de propagation légèrement divergentes et donc en partie dirigées vers les parois du guide d'onde.

Pour tenir compte de cette dispersion éventuelle des directions de propagation, une méthode élémentaire consiste à considérer que cet effet se traduit par un élargissement du spectre de pompe vu par la molécule. On admet qu'un volume élémentaire du gaz est irradié par des rayonnements de même fréquence ν' mais dont les directions de propagation sont régulièrement dispersées dans un angle solide Ω que nous considérerons sous la forme d'un cône d'angle au sommet 2α [fig. 4-13] centré sur l'axe du guide.

Une molécule animée d'une vitesse \vec{v} dont la direction est située

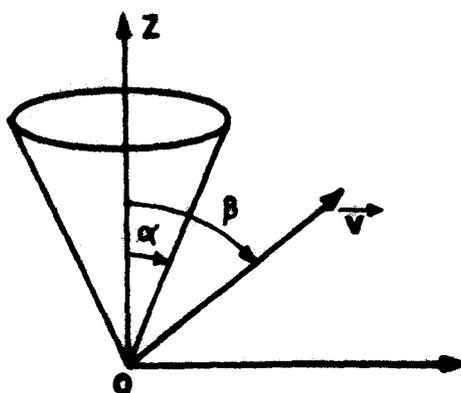


Fig. 4-13. : Influence de la divergence du faisceau de pompe.

en dehors du cône voit un spectre de fréquence compris entre

$$v' \left(1 - \frac{v}{c} \cos (\beta - \alpha) \right) \text{ et}$$

$$v' \left(1 - \frac{v}{c} \cos (\beta + \alpha) \right)$$

La puissance infrarouge est alors répartie sur un spectre de largeur $\delta v' = 2 \frac{v'v}{c} \sin \beta \sin \alpha$ fonction de la divergence du faisceau.

Pour obtenir une valeur approchée

de la largeur du spectre, nous supposons que les molécules dont la direction de la vitesse est contenue dans le cône voient le même spectre (pour celles-ci, l'étalement du spectre est $\delta v' = v' \frac{v}{c} (1 - \cos(\beta + \alpha))$). Cette approximation revient à supposer que α est faible et permet d'obtenir rapidement la valeur de la largeur spectrale moyennée sur toutes les vitesses et sur toutes les directions :

$$\overline{\delta v'} = \frac{4}{\pi} v' \frac{\bar{v}}{c} \sin \alpha$$

où \bar{v} est la vitesse quadratique moyenne qui est de l'ordre de 630 m/s pour l'ammoniac ce qui donne $\overline{\delta v'} \approx 75 \cdot 10^6 \sin \alpha$ Hz.

Le phénomène est identique à celui qui consiste à considérer que l'énergie du faisceau parallèle est distribuée sur cette largeur spectrale ; largeur qui peut facilement atteindre une valeur 100 fois plus importante que celle correspondant à la divergence propre du faisceau estimée à 10^{-3} radians.

Cette divergence par diffusion et réflexion au niveau des parois contribue à rendre plus uniforme la distribution de la puissance infrarouge et donc le paramètre m^2 à l'intérieur de la cellule. Nous savons que le résultat (§ 4-5-1-1) se traduit par un accroissement du signal $\frac{\Delta I}{I}$ au centre de la transition de sonde [fig. 4-12] dont nous devons tenir compte.

En considérant le phénomène d'un point de vue classique, on peut admettre que le résultat s'obtient en prenant la somme, sur toute la largeur du spectre, des signaux qui correspondent à chacune des valeurs élémentaires

du paramètre de pompage associée à un élément spectral donné. Nous supposons que :

- a) la densité spectrale est constante sur toute la largeur $\overline{\delta\nu'}$ du spectre et nulle à l'extérieur.
- b) cette largeur $\overline{\delta\nu'}$ reste toujours nettement inférieure à la largeur Doppler $\Delta\nu'_d \left(r^2 (\overline{\delta z'})^2 \ll 1 \text{ avec } \overline{\delta z'} = \frac{\overline{\delta\nu'}}{\Delta\nu'_p} \right)$.
- c) chacun des paramètres de pompage élémentaires peut être considéré comme faible ($d(m^2) \ll 1$).

Ces suppositions permettent l'intégration sur tous les éléments spectraux et conduisent facilement (§ Annexe 4) à :

$$\frac{P_1}{s_0} \approx \frac{s}{s_0} \quad \text{et}$$

$$S' \approx \frac{P_2}{s_0} \approx \frac{kT}{h\nu} m^2 \frac{r\sqrt{\pi}}{1+z^2} \left(e^{-r^2 z'^2} + e^{-r^2 (z+z')^2} \right) \quad (4-37)$$

Au centre de la raie de sonde ($z=0$), ce résultat est identique à celui qu'on obtient en appliquant le raisonnement précédent à l'équation (4-2) qui a été établie par SHIMIZU et col. [84]. Basée sur la linéarité du signal en fonction du paramètre de pompage (supposition c), l'expression de S' tend vers l'infini avec rm^2 et ne peut donc être appliquée au domaine des très faibles pressions.

Pour éviter cette difficulté et pour interpréter le désaccord observé entre l'expression (4-2) et les résultats expérimentaux obtenus par SHIMIZU [84] puis plus récemment par KREINER et col. [86], ces derniers auteurs ont étudié l'influence d'une largeur finie du spectre d'émission du laser à l'aide d'un argument qualitatif assez simple. Celui-ci consiste à remplacer le rayonnement de pompe de largeur B par N émissions monochromatiques également espacées transportant chacune $\frac{1}{N}$ de la puissance totale. L'intervalle de fréquence séparant deux émissions est choisi égal à la largeur d'une raie Lorentzienne élargie par saturation par suite de la présence du champ de l'une de ces N irradiations.

La forme de cette raie d'absorption entre les niveaux a et b est donnée par [21] :

$$P = (n_a - n_b) \frac{2 \frac{|x'|^2}{N} \tau h\nu}{1 + 4\pi^2 (\nu' - \nu'_0)^2 \tau^2 + 4\tau^2 \frac{|x'|^2}{N}}$$

On en déduit facilement :

$$N = \frac{B}{2 \sqrt{\frac{1}{4\pi^2 \tau^2} + \frac{|x'|^2}{\pi^2 N}}} = \frac{B}{2\Delta\nu_P \sqrt{1 + \frac{4m^2}{N}}} \quad (4-38)$$

Cette méthode permet ainsi de tenir encore compte du caractère saturant du champ de pompe.

La sommation étendue à toute la largeur du spectre de l'expression (4-2) s'écrit alors {86} :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1}{2} \frac{kT}{h\nu} \frac{4m^2}{\sqrt{1 + \frac{4m^2}{N}}} r\sqrt{\pi} \exp(-r^2 z'^2)$$

Cette méthode peut être appliquée à notre cas où l'élargissement du spectre a pour origine la divergence du faisceau infrarouge.

En admettant comme précédemment que la densité spectrale est constante sur l'intervalle $\overline{\delta\nu'}$ et nulle à l'extérieur (supposition a), la modification relative d'intensité s'écrit sous la forme d'une somme des signaux élémentaires considérés comme indépendants :

$$S_N^{(\ell)} = \sum_{p=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} S^{(\ell)} \left(r, \frac{m^2}{N}, z'_0 + p \frac{\overline{\delta z'}}{N}, z \right) \quad (4-39')$$

où $S^{(\ell)}$ est donné par les équations (4-34') ou (4-34'') suivant que rn est plus petit ou plus grand que 1.

Expérimentalement, nous ne pouvons obtenir qu'une valeur moyenne très faible de $|x'|$ ce qui permet, pour les pressions supérieures à 1 mT, de

n'utiliser que l'expression (4-34')

$$S_N = \sum_{p=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} S^{(1)} \left(r, \frac{m^2}{N}, z'_0 + p \frac{\overline{\delta z'}}{N}, z \right)$$

Cette expression donne en s'appuyant sur la supposition b et compte tenu de la forme de $S^{(1)}(r, z', m^2)$

$$S_N \simeq N S^{(1)} \left(r, \frac{m^2}{N}, z'_0, z \right) \quad (4-39'')$$

Les expressions théoriques (4-36), (4-37) et (4-39) seront utilisées dans les différents cas pour comparer les expressions théoriques et les résultats expérimentaux.

4.5.2. Conditions expérimentales.

En plus des conditions d'irradiation par le champ de pompe que nous venons de considérer, il faut noter que l'étude est limitée expérimentalement par certaines caractéristiques inhérentes à l'appareillage utilisé et plus particulièrement au laser qui constitue la source de pompe et à la cellule contenant le gaz irradié.

- Pour le premier, la variation de la fréquence émise est limitée au faible domaine constitué par un contour de mode ; celui-ci est au maximum égal à la séparation ($\frac{c}{2L} \simeq 50$ MHz) entre deux modes. La puissance maximale de pompe émise à la fréquence de l'émission P_{13} du N_2O est de trois watts environ. Dans le cas où le faisceau est réfléchi par les parois, il faut noter que l'atténuation de la puissance de pompe est très importante.

- Les dimensions de la cellule limitent le domaine de variation de la pression. La longueur de celle-ci a été choisie plus particulièrement pour les études expérimentales développées dans les chapitres suivants et qui portent sur des systèmes à quatre niveaux. Pour le système à trois niveaux considéré, à haute pression, l'absorption par le gaz du rayonnement infrarouge rend fortement inhomogène le paramètre de pompage le long de la cellule. Ce gradient du champ de pompe n'a pas été considéré pour établir les expressions précédentes. De même, l'étude théorique ne tient pas compte des collisions contre les parois qui deviennent prédominantes à faible pression ; la limite inférieure de la pression, pour laquelle leur influence est négligeable devant les collisions intermoléculaires, est fonction de la section du guide d'onde.

Pour obtenir un champ de pompe intense et pour réduire l'inhomogénéité de ce champ le long du guide d'onde, nous avons utilisé pour ces études la cellule de plus faible section et de plus courte longueur (§ 3-1) faite en guide d'onde WR.42. Pour les raisons invoquées précédemment, les dimensions de cette cellule limitent le domaine de variation de la pression entre environ 4 mT et 40 mT.

4.5.3. Etude en fonction de la fréquence de sonde et de la fréquence de pompe.

4.5.3.1. Cas du faisceau parallèle.

Les enregistrements réalisés à une pression voisine de 8 mT [fig. 4-14 a,b,c] et pour une puissance laser relativement faible représentent le signal détecté en voie de sonde par démodulation synchrone (§ 3-4). La figure d'absorption a été obtenue en balayant la fréquence microonde au voisinage de la fréquence de résonance. La forme enregistrée est beaucoup plus large que la raie de sonde qui a été reproduite à l'aide de l'amplificateur "décadreur" (§ 3-4) sur le même graphique. Chacune des trois courbes obtenue pour une puissance laser d'environ 1,5 watt, accuse un creusement à la fréquence de résonance. Pour la courbe centrale [fig. 4-14b], la fréquence d'accord de la cavité laser a été choisie de façon à obtenir une forme symétrique par rapport à la fréquence ν_0 . Les deux autres courbes ont été enregistrées après avoir effectué une légère variation soit négative [fig. 4-14a] soit positive [4-14c] de la fréquence de pompe à l'intérieur du profil d'émission. Celle-ci est obtenue par variation de la longueur de la cavité laser à l'aide d'une commande fine de déplacement (§ 3-2). On remarquera d'abord que la symétrie par transformation simultanément de z en $-z$ et de z' en $-z'$ dans les expressions théoriques (§ Annexe 4) est bien en accord avec les résultats obtenus expérimentalement.

De façon générale, pour passer à la confrontation avec le modèle théorique, il faut connaître les paramètres intervenant dans l'expression (4-36). Certains d'entre eux peuvent être déterminés à partir des résultats qui seront exposés ultérieurement et qui traduisent l'évolution du signal en fonction de la pression (§ 4-5-4) et de la puissance (§ 4-5-5) mais aussi de la répartition du champ (§ 4-5-1-2) ; la constante liée à cette dernière caractéristique est définie principalement par l'amplitude du signal au centre de la raie. D'autres paramètres sont déterminés après avoir effectué plusieurs essais pour s'approcher au mieux des résultats expérimentaux ; c'est le cas pour l'écart $\nu' - \nu_0$ (qui correspond à z' en grandeur réduite) pour les courbes de la figure [4-15].

Fig. 4-14. : Enregistrements expérimentaux de la figure d'absorption.

- a : $\nu' - \nu'_0 < 0$
- b : $\nu' - \nu'_0 = 0$
- c : $\nu' - \nu'_0 > 0$

d : raie seule enregistrée directement.

$P = 8 \text{ mT}$

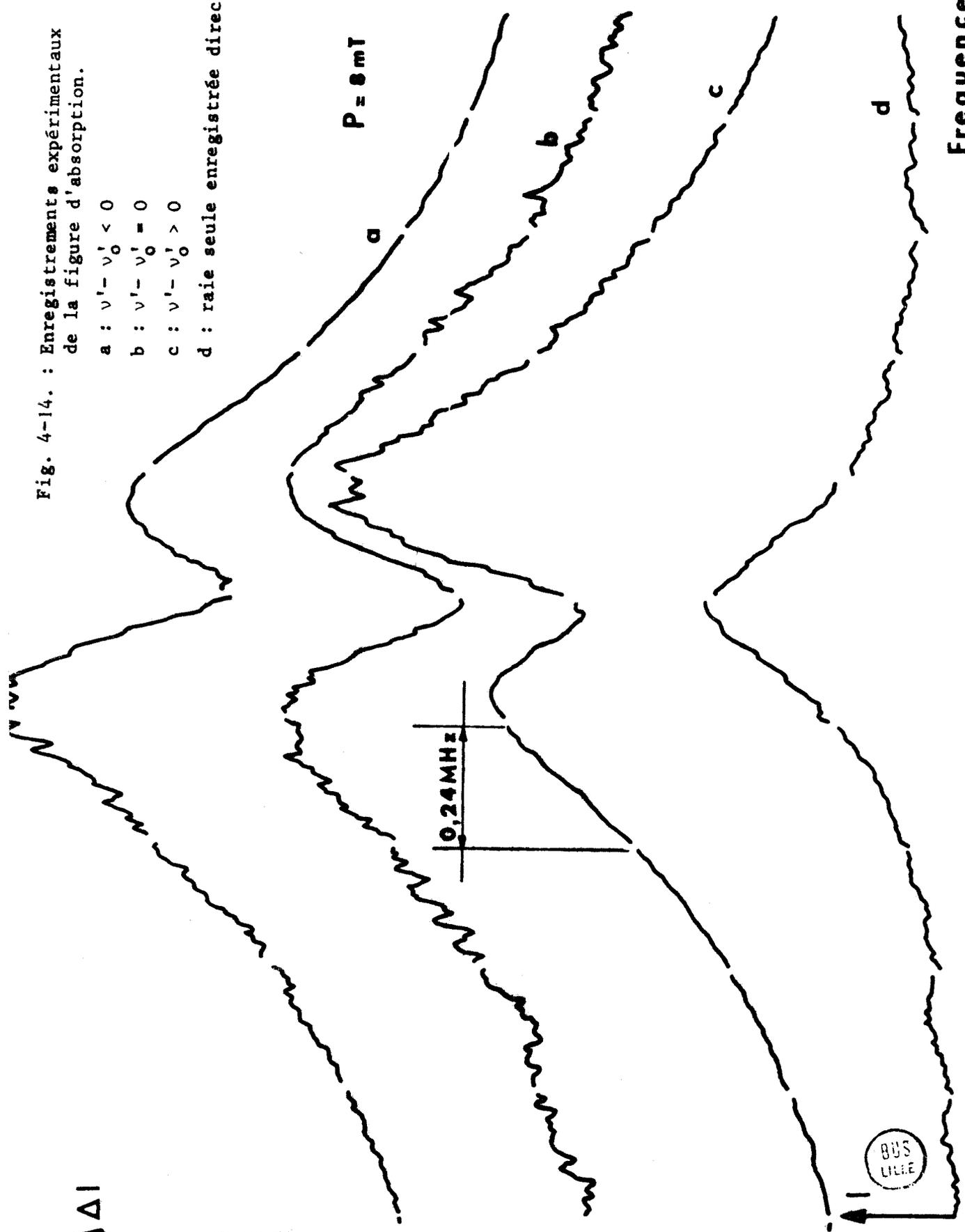
ΔI

↑
Fréquence ν

0,24 MHz

BUS
LILLE

0
(courbe b)



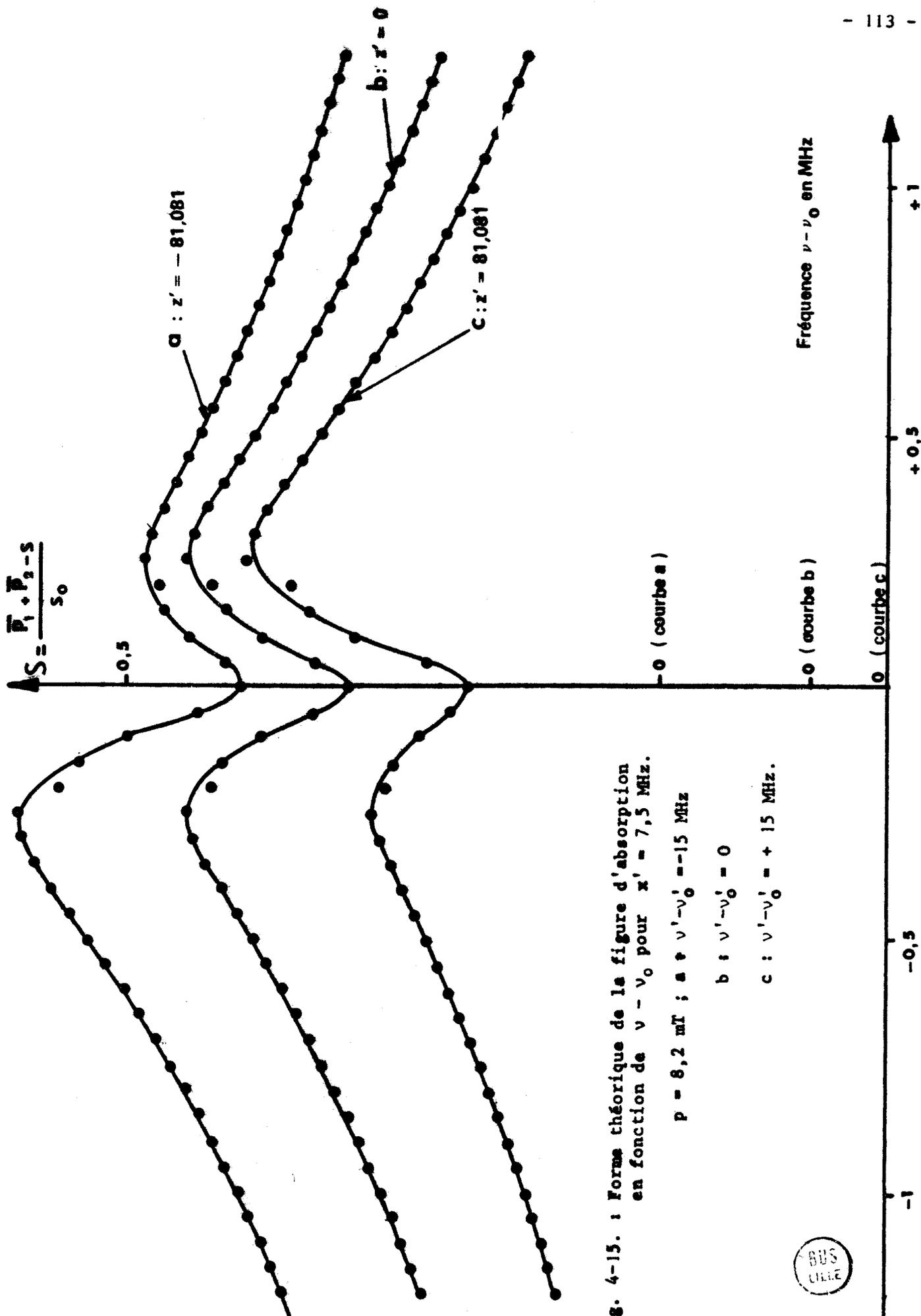


Fig. 4-15. : Forme théorique de la figure d'absorption en fonction de $\nu - \nu_0$ pour $x' = 7,5$ MHz.

$p = 8,2$ mT ; a : $\nu' - \nu'_0 = -15$ MHz

b : $\nu' - \nu'_0 = 0$

c : $\nu' - \nu'_0 = +15$ MHz.



Un très bon accord [fig. 4-15a,b,c] avec les enregistrements précédents est obtenu pour une valeur moyenne de $|x'| = 7,5$ MHz et la répartition du champ correspondant à la courbe [f] de la figure [4-12].

Pour les courbes [a] et [c], un écart $v'-v_0$ de 15 MHz donne approximativement la dissymétrie souhaitée. Les courbes d'abord tracées par points ont été ensuite "lissées" (§ 4-4-1) afin d'en obtenir une allure continue [fig. 4-15]; on remarquera que cette correction reste très faible.

4.5.3.2. Cas du faisceau divergent

La figure d'absorption obtenue après détection du niveau hyperfréquence par démodulation synchrone a été enregistrée en balayant la fréquence de sonde lorsque le faisceau de rayons "quasi-parallèles" est dirigé le long de l'axe de la cellule [fig. 4-16, courbe a] puis lorsque le faisceau est dévié vers la paroi du guide toutes autres conditions identiques par ailleurs [courbe b]. La courbe [c] représente la raie enregistrée directement à l'aide de l'amplificateur "décadreur" conçu à cet effet (§ 3-4). La pression est voisine de 9,5 mT. Cette comparaison met nettement en évidence l'élargissement de l'une des figures d'absorption par rapport à l'autre. En présence d'un faisceau divergent, la forme obtenue est très voisine de celle de la raie de sonde [courbe c] et n'évolue que très peu avec le paramètre z' . Les caractéristiques de ce profil en $\frac{1}{1+z^2}$ sont en accord avec la forme graphique [fig. 4-17, courbe a] donnée par l'expression (4-37) qui a été obtenue de façon élémentaire en négligeant tout effet de saturation. Celle plus élaborée donnée par l'équation (4-39") est représentée pour différentes valeurs de la largeur B du spectre [fig. 4-17, courbes b et c]. Dans les deux cas, le paramètre z' est fixé égal à zéro.

Pour tenir compte de l'atténuation importante du faisceau infrarouge par les nombreuses réflexions, la valeur de $|x'|$ a été prise égale à 4 MHz. On remarquera que la largeur à mi-hauteur décroît lorsque B augmente. Nous avons représenté en pointillés sur cette figure le profil en $\frac{1}{1+z^2}$ de la raie Lorentzienne.

Les formes expérimentales obtenues dépendent évidemment de l'angle α qui caractérise l'inclinaison du faisceau dans la cellule mais les conditions de diffusion et de divergence de ce faisceau restent dans ce cas inconnues et très aléatoires. Il est ainsi très difficile, voire impossible, de faire quantitativement une étude comparative avec l'installation utilisée. Cependant, la

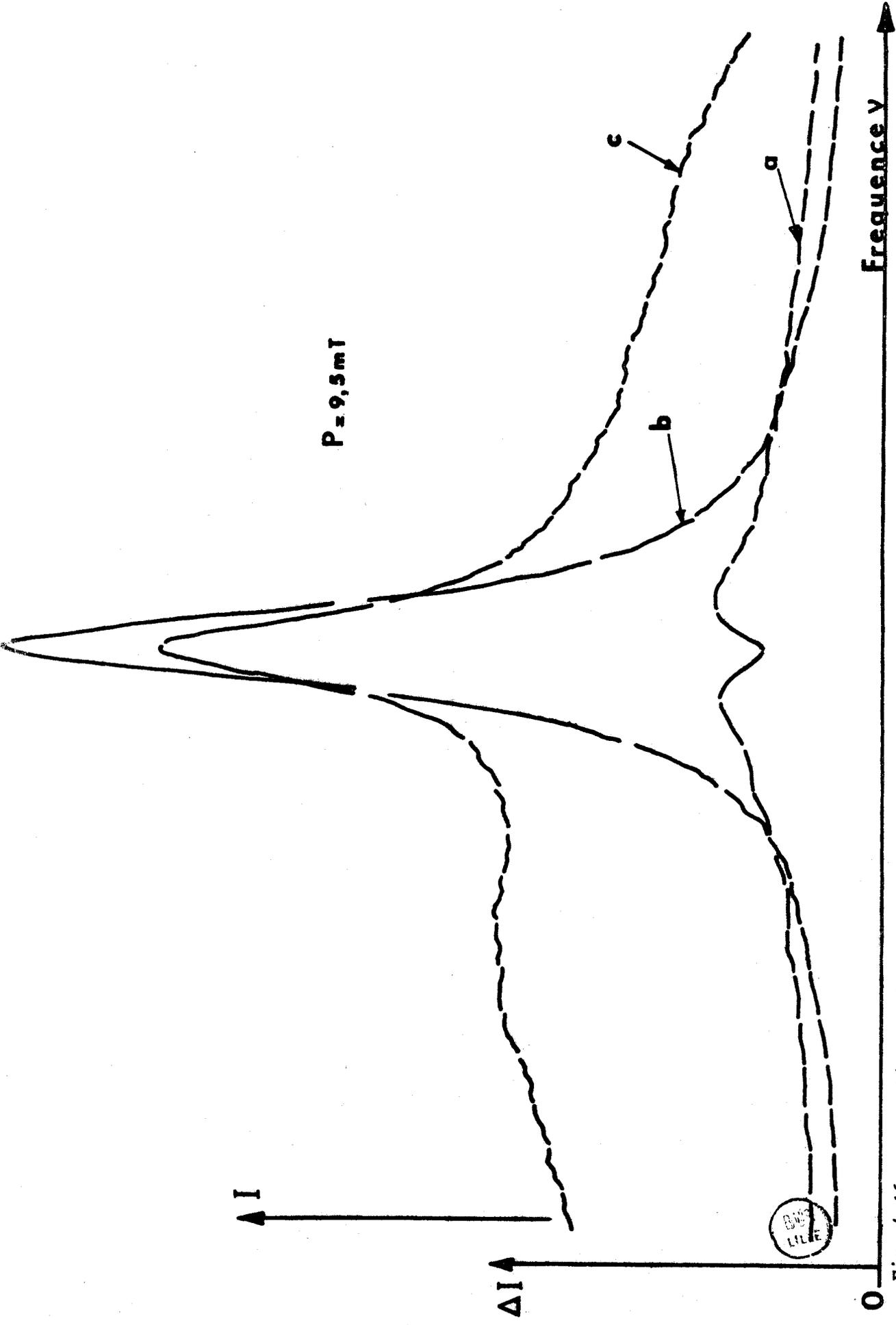


Fig. 4-16. : a et b) Enregistrements expérimentaux de la figure d'absorption.

- a) lorsque le faisceau infrarouge est parallèle à l'axe du guide d'onde
- b) lorsque le faisceau infrarouge est dirigé vers les parois du guide d'onde
- c) raie enregistrée directement.

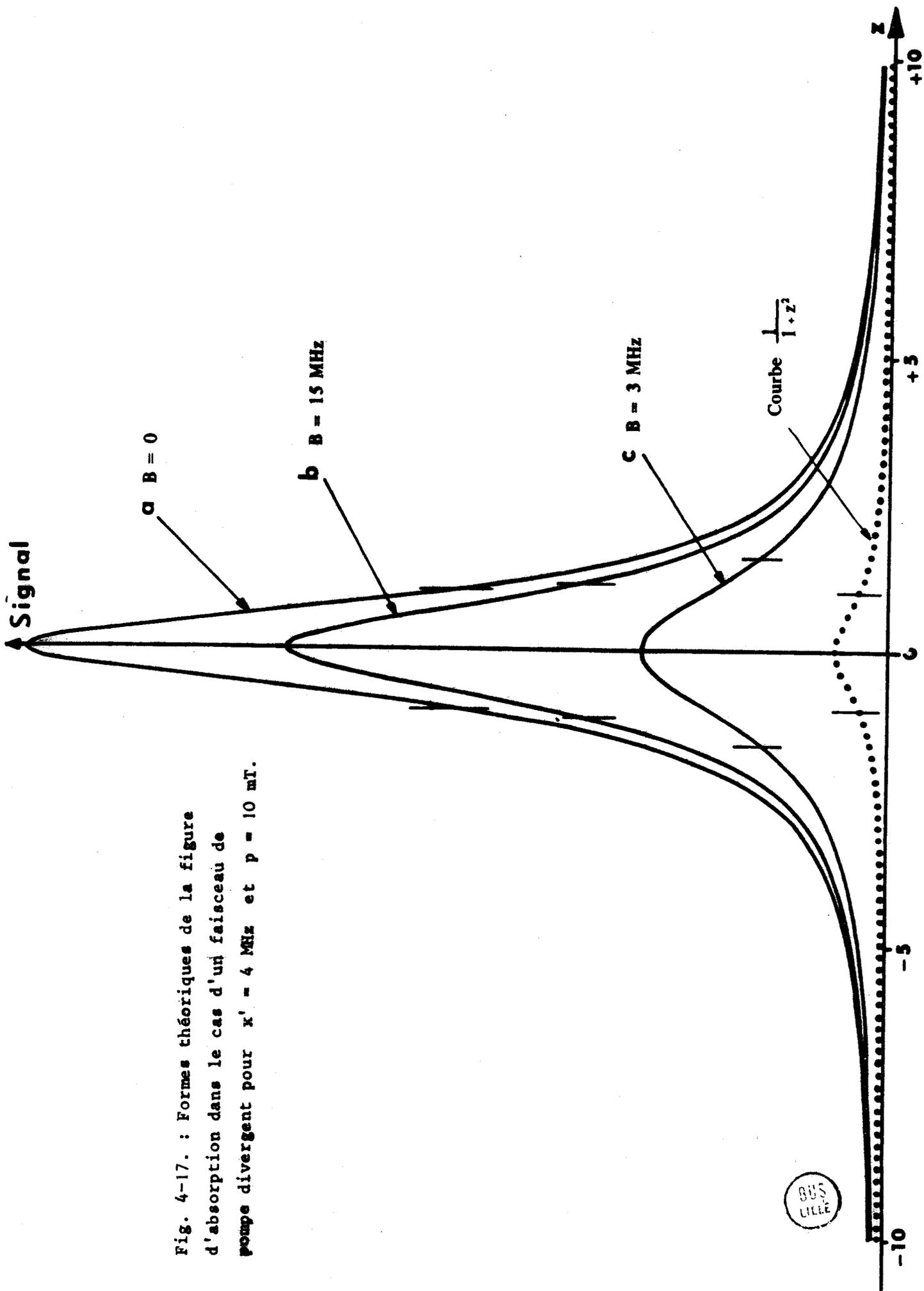


Fig. 4-17. : Formes théoriques de la figure d'absorption dans le cas d'un faisceau de pompe divergent pour $x' = 4$ MHz et $p = 10$ mT.

confrontation des résultats théoriques [fig. 4-17] avec les figures d'absorption observées expérimentalement montre d'un point de vue qualitatif un bon accord quant à leurs évolutions. En particulier, ces résultats redonnent bien dans le cas de divergence très forte la même forme de Lorentz.

Afin de confirmer cette interprétation, une étude plus systématique de l'amplitude relative de la variation d'intensité $\frac{\Delta I}{I}$ au centre de la raie, en fonction de l'angle de rotation θ dans le plan E (parallèle au petit côté de la cellule) du faisceau infrarouge par rapport à l'axe du guide, a donné naissance à une courbe [fig. 4-18(a)] sensiblement symétrique par rapport à la direction principale de propagation. En abscisse, l'angle de rotation est donné en milliradians. Nous avons également indiqué, sur cet axe, le nombre approximatif de réflexions subies par un rayon se propageant dans les conditions de l'optique géométrique sur toute la longueur de la cellule : ce nombre est de l'ordre de $\frac{L\theta}{a}$ où a est la largeur du guide dans le plan de rotation et L sa longueur.

Une courbe semblable [fig. 4-18(b)] est obtenue lorsque la rotation est effectuée dans l'autre plan (plan H). Celle-ci a été reportée en pointillés sur le même graphique en prenant comme échelle en abscisse le nombre approximatif de réflexions subies par le faisceau afin de comparer les courbes obtenues dans les deux cas.

Lors des réflexions dans le plan E, au niveau du coupleur d'entrée de la cellule [fig. 3-1 et 3-2], le faisceau est dirigé vers la paroi qui comporte une série de trous en communication avec la voie dérivée ; il en résulte une forte atténuation de la puissance de pompe qui explique la position relative des maximums des deux courbes [a] et [b].

L'interprétation de la variation très rapide de $\frac{\Delta I}{I}$ pour les faibles valeurs de θ est basée sur l'hypothèse exposée précédemment (§ 4-5-1-2) qui consiste à considérer la divergence du faisceau comme un étalement du spectre émis par la pompe. Cet étalement peut lors d'une première réflexion être très important étant donnée la forte rugosité de la surface intérieure du guide d'onde. L'origine de la décroissance du rapport $\frac{\Delta I}{I}$ pour les valeurs de θ plus élevées s'explique facilement par l'atténuation de la puissance de pompe. Ce gradient élevé de la puissance infrarouge se traduit directement sur le signal de sonde qui est dans ce cas approximativement proportionnel à m^2 .

En jouant sur les deux degrés de liberté, il est possible d'obtenir

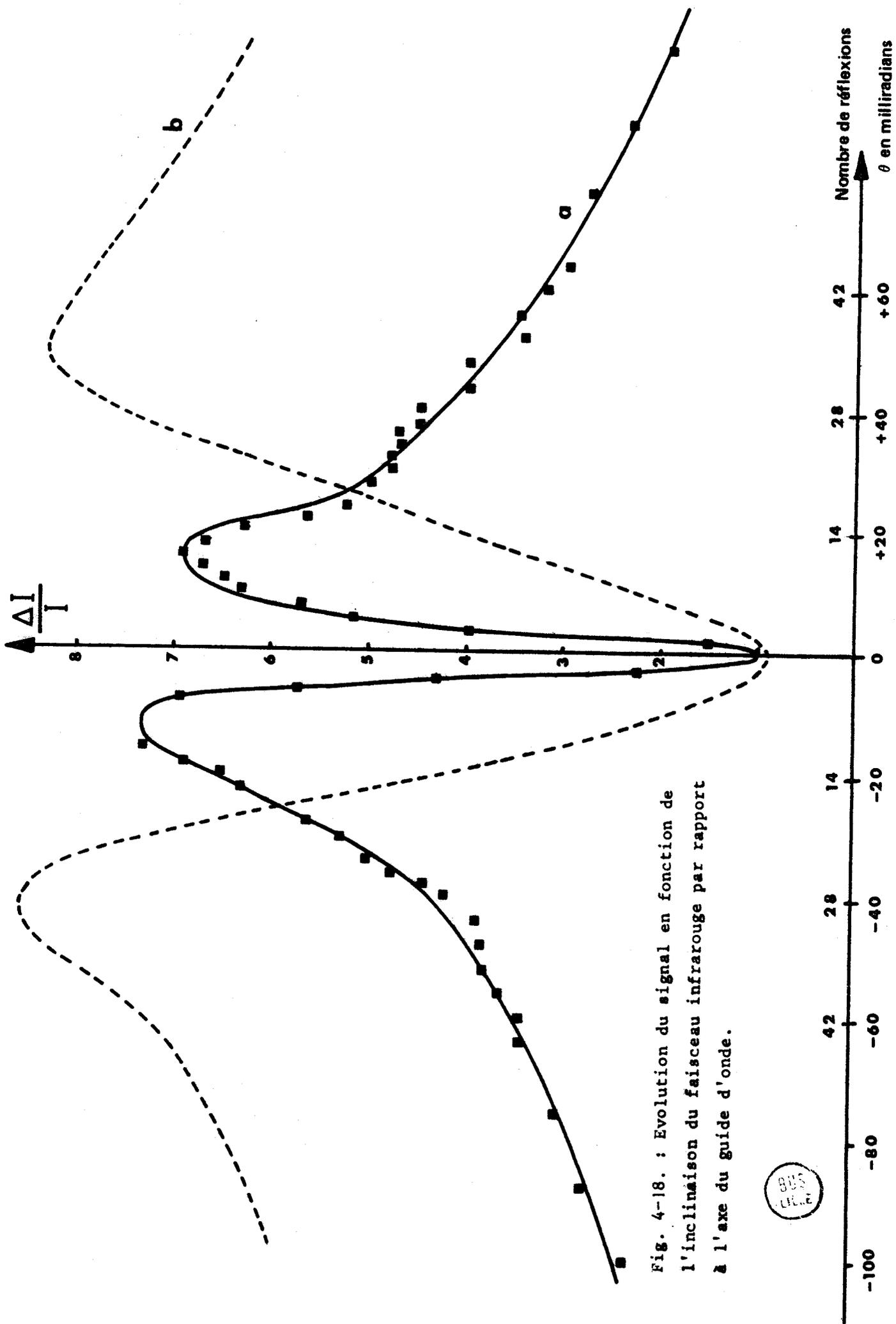


Fig. 4-18. : Evolution du signal en fonction de l'inclinaison du faisceau infrarouge par rapport à l'axe du guide d'onde.



une variation relative d'intensité $\frac{\Delta I}{I}$ de l'ordre de 2000 % à faible pression. Ces résultats permettent ainsi d'expliquer l'importance des variations du rapport $\frac{\Delta I}{I}$ mises en évidence au laboratoire.

4.5.4. Etude en fonction de la pression.

4.5.4.1. Evolution du signal au centre de la raie de sonde.

La divergence du faisceau infrarouge permet aussi d'expliquer l'allure des courbes représentant l'évolution du rapport $\frac{\Delta I}{I}$ en fonction de la pression à la fréquence centrale de la raie de sonde obtenues par *SHIMIZU* et col. [fig. 4-19, courbe a] puis plus récemment par *KREINER* et col. [courbe b]. Ces courbes peuvent être comparées à celle que nous avons reportée [courbe c] dans le cas d'un faisceau dirigé vers les parois du guide et que nous considérerons comme divergent. Les trois courbes sont très semblables, les différences constatées sont facilement interprétées à partir des conditions expérimentales différentes qui peuvent avoir pour origine la puissance du laser utilisé, la longueur et la section de la cellule, mais aussi, comme nous venons de la voir, l'importance de la divergence du faisceau ou du désalignement avec l'axe du guide d'onde. Notons également que ces écarts peuvent provenir de la mesure de la pression qui est très imprécise lorsqu'elle est obtenue à l'aide d'une Jauge de Pirani (§ 3-1). Pour notre part, lors de chaque pointé, nous nous sommes basés dans ce cas sur la mesure de la largeur de la raie pour en déduire la valeur de la pression. Cette méthode introduit de fortes erreurs à basse pression où l'élargissement par collisions n'est plus prépondérant et peut expliquer l'écart observé dans ce domaine de pression entre la courbe [c] et les deux autres.

De façon générale, ces courbes diffèrent beaucoup de celle obtenue toujours au centre de la raie de sonde lorsque le faisceau infrarouge est maintenant centré à l'intérieur de la cellule [courbe d]. Contrairement aux précédentes, elle présente à partir d'un minimum situé vers 7 mT une remontée lorsque la pression croît.

~ Cas du faisceau parallèle :

L'expression théorique qui correspond à la courbe [d] est facilement obtenue en posant $z = z' = 0$ dans l'expression (4-36). On obtient ainsi :

$$\bar{S}_0 = \sum_i \frac{A_i}{A} S_i^{(l)}(r, m_i^2, 0, 0) \quad (4-40)$$

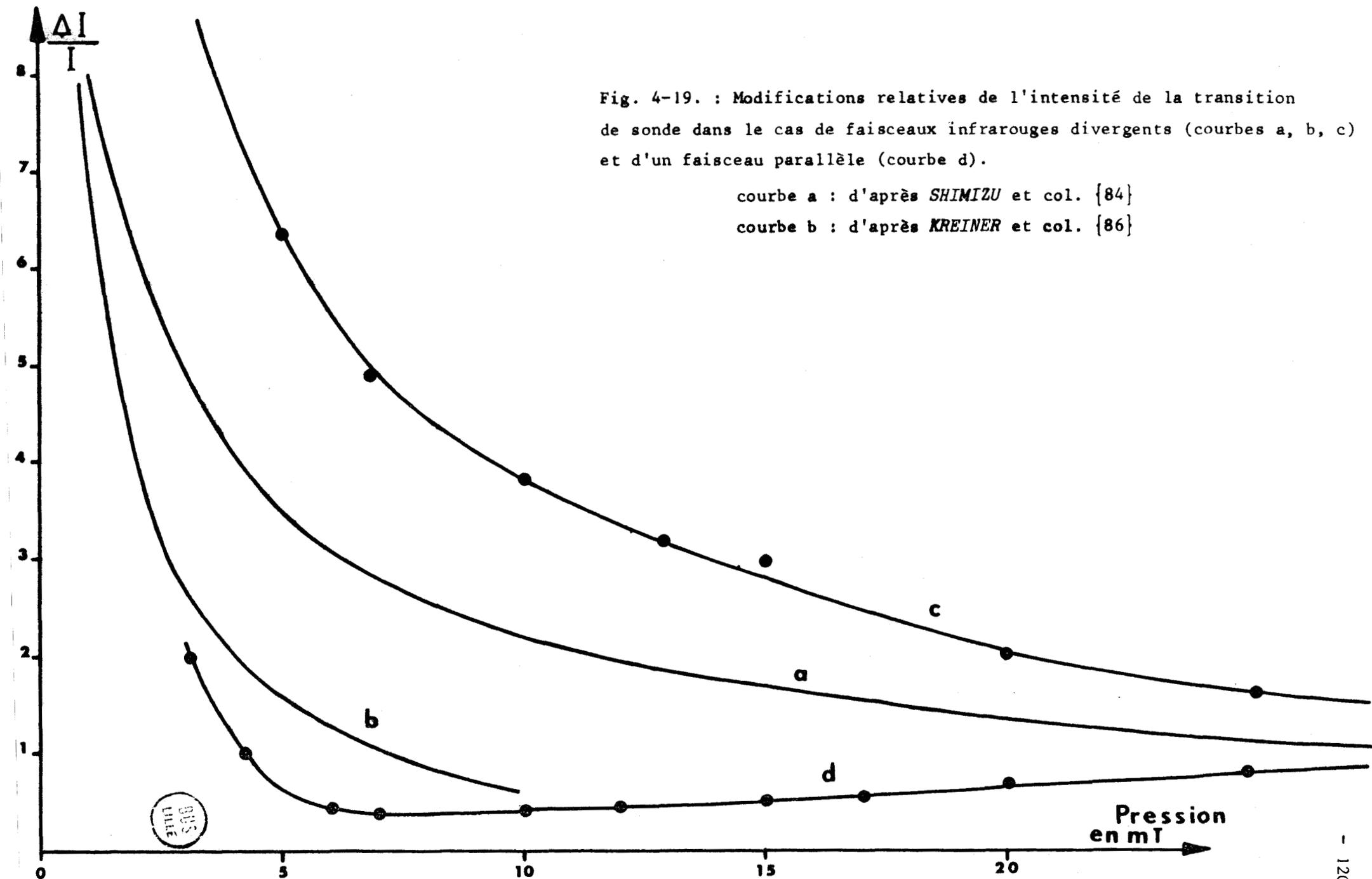


Fig. 4-19. : Modifications relatives de l'intensité de la transition de sonde dans le cas de faisceaux infrarouges divergents (courbes a, b, c) et d'un faisceau parallèle (courbe d).

courbe a : d'après SHIMIZU et col. {84}

courbe b : d'après KREINER et col. {86}

où $S^{(1)}(r, m^2, z', 0)$ et $S^{(2)}(r, m^2, z', 0)$ sont donnés par (§ Annexe 4) :

$$S^{(1)} = \left[\frac{\bar{P}_1 + \bar{P}_2 - s_0}{s_0} \right]^{(1)} = r\sqrt{\pi} e^{-r^2 z'^2} \left[\left(1 - \frac{1}{\sqrt{4m^2+1}} \right) \left(\frac{kT}{hv} - 1 \right) - m^2 \right] \quad (4-41)$$

$$S^{(2)} = \left[\frac{\bar{P}_1 + \bar{P}_2 - s_0}{s_0} \right]^{(2)} = \left[\frac{r\sqrt{\pi} \exp(-r^2 z'^2)}{\sqrt{4m^2+1}} \right] \left[1 - \frac{kT}{hv} + \frac{(m^2+1)}{(1+m^2)^2 + z'^2} \left(\frac{kT}{hv} - (1+m^2) \right) \right] \quad (4-42)$$

L'exploitation graphique de ces résultats théoriques a été réalisée [fig. 4-20] pour $z' = 0$ et pour différentes valeurs du paramètre $|x'|$. Les courbes étant très voisines les unes des autres, seules les deux courbes qui correspondent aux valeurs extrêmes de $|x'|$ sont données à la fois "non lissées" (en pointillés) et "lissées" ; elles correspondent à $|x'| = 10$ et $x' = 40$ MHz. Pour les autres valeurs de $|x'|$, seule la dernière forme est donnée afin de conserver une certaine clarté à la figure.

Ces courbes ont été tracées pour un domaine de pression qui permet la comparaison avec les résultats expérimentaux. L'allure générale correspond bien à une croissance du signal avec la pression dans le domaine considéré.

Pour les pressions supérieures à 8 mT environ, ce résultat peut être confronté avec la courbe [d] de la figure [4-19] dont les pointés expérimentaux ont été reportés sur les courbes théoriques [fig. 4-20] et montrent un accord relativement satisfaisant, compte tenu des conditions expérimentales et de la mauvaise détermination de certains paramètres comme nous le verrons ultérieurement.

Pour les pressions inférieures à 5 mT, la rapide remontée du signal lorsque la pression décroît ne peut être expliquée que par le rôle des collisions contre les parois qui, à faible pression, devient prédominant. On ne connaît que très mal ce processus de collision et il n'est pas possible d'interpréter avec

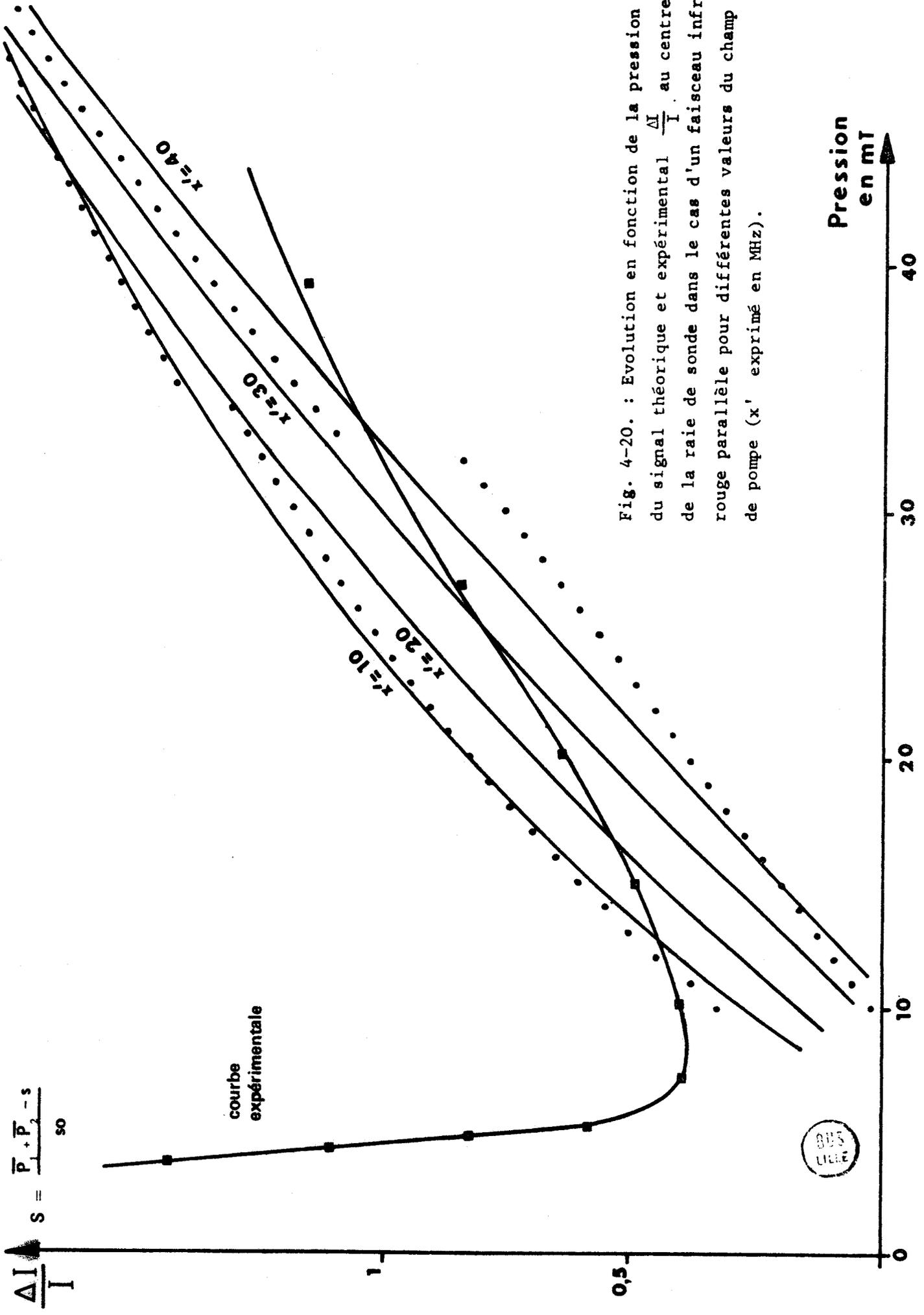


Fig. 4-20. : Evolution en fonction de la pression du signal théorique et expérimental $\frac{\Delta I}{I}$ au centre de la raie de sonde dans le cas d'un faisceau infrarouge parallèle pour différentes valeurs du champ de pompe (x' exprimé en MHz).

certitude la remontée du signal. On peut admettre par exemple que les collisions contre les parois correspondent dans certains cas à un changement de direction de la vitesse de la molécule sans changement d'état. Les collisions contre les parois favoriseraient ainsi la redistribution sur tout le profil Doppler de l'influence du rayonnement de pompe. Cette hypothèse est cependant peu probable. Une autre interprétation réside dans la variation du taux de transitions préférentielles induites par collisions intermoléculaires [84], [16]. Il a déjà été signalé (§ 2-5-1) que dans l'ammoniac pur, les transitions les plus probables au cours des collisions intermoléculaires obéissent aux règles de sélection dipolaire électrique [16]. Les transitions de type $\Delta J = 0$, $\Delta K = 0$ sont beaucoup plus probables que celles de type $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$ [16]; par contre, les règles préférentielles de transition au cours des collisions contre les parois sont généralement considérées comme inexistantes. La remontée vers les basses pressions peut alors s'expliquer par une variation du rapport des probabilités entre les transitions de type $\Delta J = 0$ qui dépeuplent le niveau (8,7,+), et les autres, (en particulier celles de type $\Delta J = \pm 1$ qui repeuplent le niveau (8,7,-) à partir des niveaux (7,7,+) et (9,7,+) comme nous le verrons dans le chapitre suivant (§ 5-2)). De façon plus simple, les collisions contre les parois sans règle de sélection tendent à maintenir un déséquilibre de population beaucoup plus important entre les niveaux de la transition de sonde que les collisions intermoléculaires. Ces dernières favorisent l'équilibre de population entre les deux niveaux (8,7,-) et (8,7,+) car les transitions induites par ces collisions s'effectuent préférentiellement entre ces niveaux.

~ Cas d'un faisceau divergent :

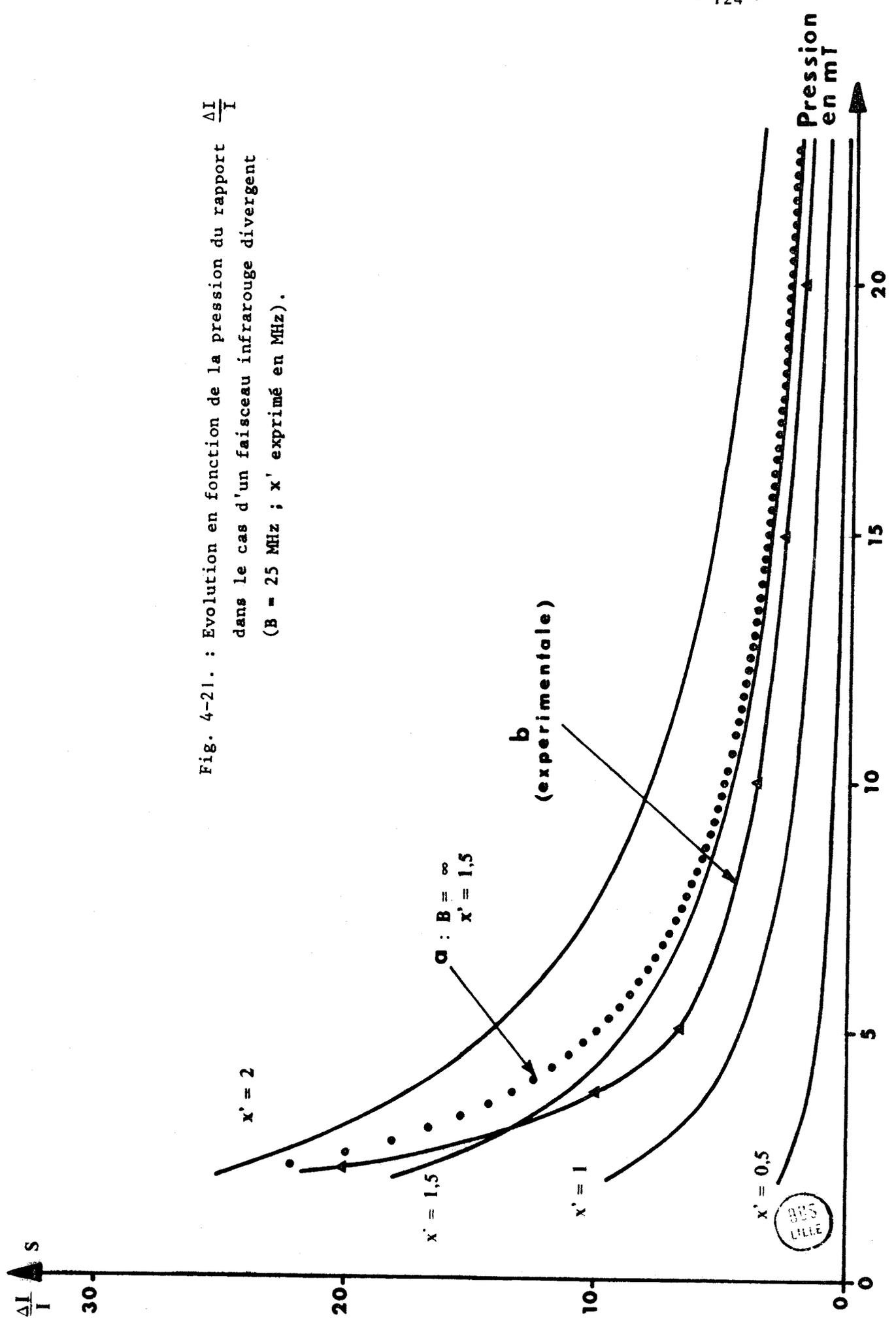
Les résultats expérimentaux qui correspondent à ce cas ont déjà été donnés [fig. 4-19] et comparés à ceux publiés par d'autres auteurs [84], [86].

Du point de vue théorique, on obtient en portant $z = 0$ dans l'expression (4-39") :

$$S_N(z = 0) = N \sqrt{\pi} e^{-x^2} z^2 \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\frac{4m^2}{N} + 1}} \right] \left[\frac{kT}{h\nu} - 1 \right] \left[-\frac{m^2}{N} \right] \quad (4-43)$$

Cette expression dépend de la grandeur N qui peut facilement être déterminée à partir de l'expression (4-38'). Pour compléter l'étude précédente (§ 4-5-4-1) nous avons tracé les courbes pour différentes valeurs du paramètre $|x|$ en prenant pour B une valeur de 25 MHz [fig. 4-2]]. Le réseau ainsi obtenu montre que la courbe la plus proche du résultat expérimental donné par la

Fig. 4-21. : Evolution en fonction de la pression du rapport $\frac{\Delta I}{I}$ dans le cas d'un faisceau infrarouge divergent (B = 25 MHz ; x' exprimé en MHz).



courbe [b] correspond à une valeur de $|x'|$ comprise entre 1 et 2 MHz. En comparant ce résultat avec celui obtenu dans le cas du faisceau parallèle, le champ de pompe est atténué d'un facteur voisin de 15. Cette atténuation n'est pas surprenante si on considère que le coefficient de réflexion de la surface du guide est relativement faible. Pour une inclinaison de 20 milliradians du faisceau, les 16 réflexions le long de la cellule atténuent de 99 % la puissance incidente si on admet que le coefficient de réflexion du cuivre est de 75 %. Expérimentalement, cette atténuation est nettement supérieure car il faut lui ajouter les pertes par les trous dans la paroi du coupleur microonde d'entrée (§ 4-5-3-2).

Nous avons également traduit graphiquement l'expression moins élaborée (4-37) pour $z = z' = 0$ en fonction de la pression ; elle est donnée en pointillés [courbe a] pour la valeur $x' = 1,5$ MHz déterminée précédemment.

4.5.4.2. Evolution de la forme de la figure d'absorption

~ Cas d'un faisceau parallèle.

Les enregistrements réalisés en balayant la sonde sur un domaine d'environ 9,6 MHz centré sur la fréquence de résonance [fig. 4-22] montrent les figures d'absorption obtenues pour des pressions de 5, 13, 20 et 32 mT avec la puissance maximale d'émission du laser utilisé (environ 3 W). On observe nettement que le creusement central croît lorsque la pression diminue sauf à faible pression.

Pour effectuer une comparaison avec les résultats théoriques, l'expression (4-36) a été traduite graphiquement [fig. 4-23] pour les mêmes valeurs de la pression et sur une même gamme de fréquence. Le paramètre $|x'|$ moyen qui correspond au meilleur accord est de l'ordre de 25 à 30 MHz ; il a été pris égal à 27,5 MHz mais cette valeur reste assez imprécise. La structure du champ de pompe à l'intérieur du guide a toujours les caractéristiques qui correspondent à la courbe [f] de la figure [4-12]. La courbe relative à la pression de 5 mT n'a pas été tracée car, comme nous l'avons vu précédemment (§ 4-5-4-1), l'expression (4-36) utilisée ne peut représenter la forme obtenue expérimentalement à faible pression. Comme précédemment, la courbe théorique a été tracée en pointillés pour guider le "lissage" réalisé en trait continu.

L'allure générale correspond bien aux enregistrements expérimentaux en particulier à moyenne pression où on note le meilleur accord. Les écarts aux pressions inférieures et supérieures s'expliquent facilement à partir de l'influence des parois et du gradient de la puissance infrarouge qui croît avec la

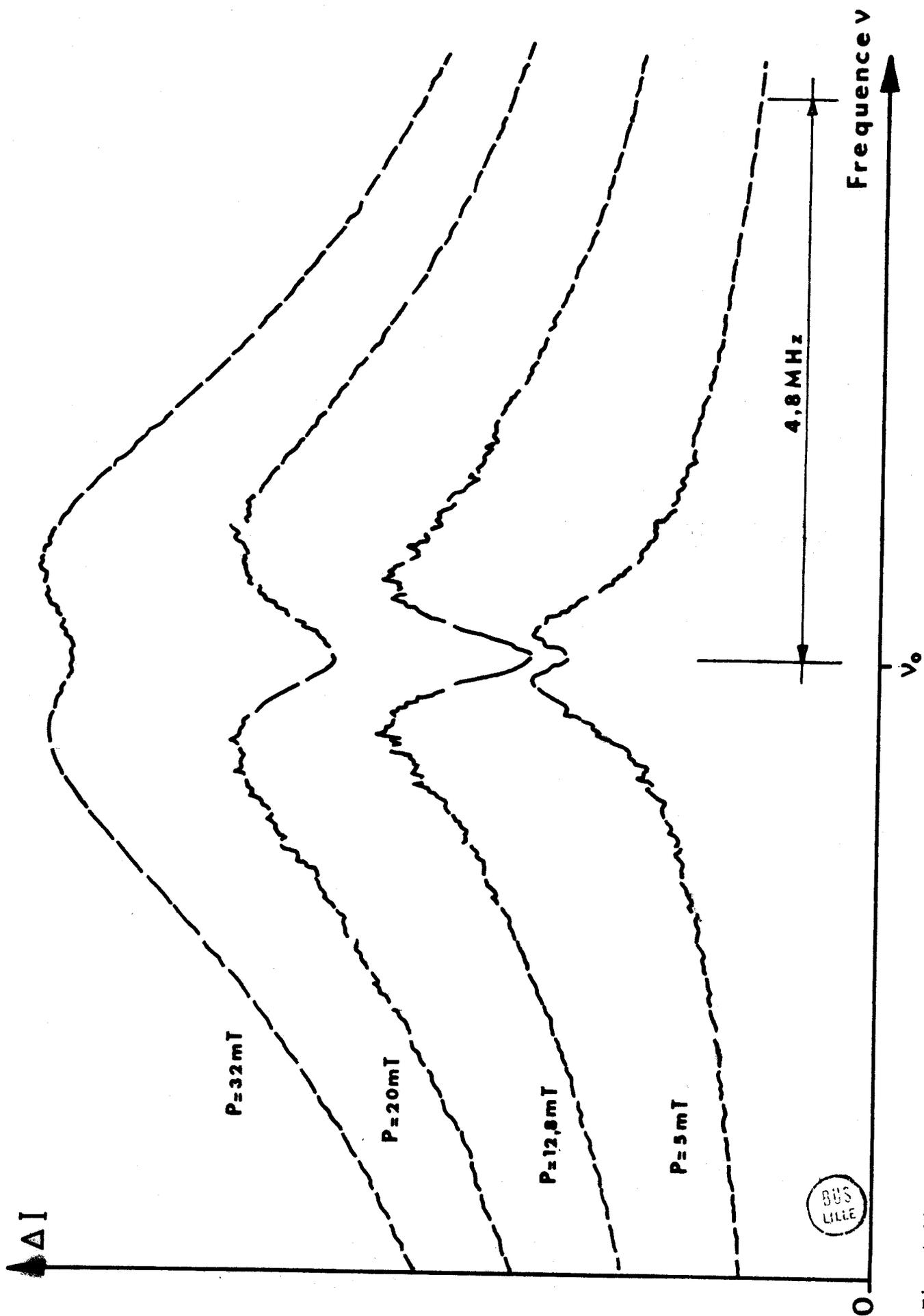


Fig. 4-22. : Enregistrements expérimentaux de la figure d'absorption avec $\nu' \approx \nu_0'$ pour différentes valeurs de la pression.

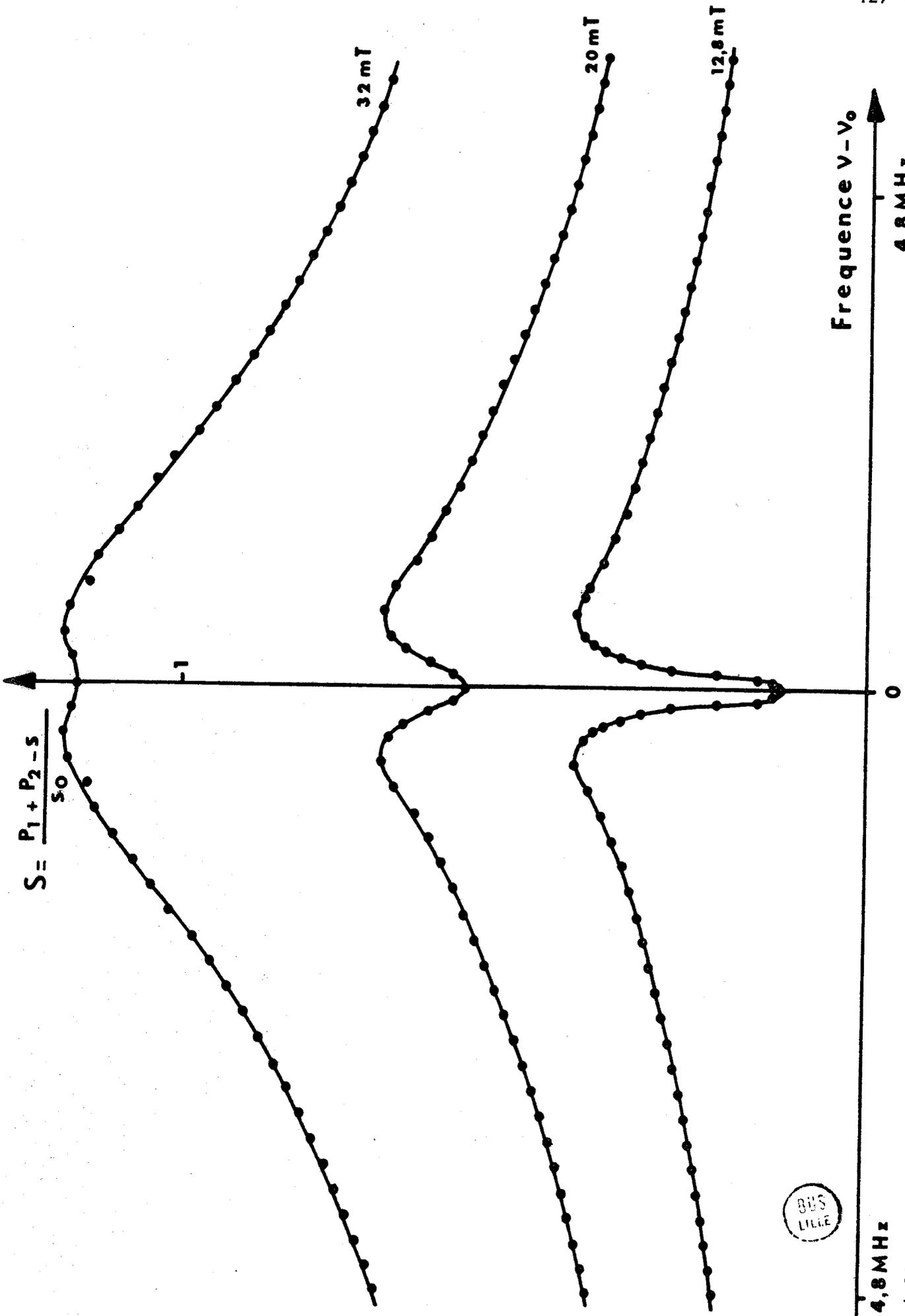


Fig. 4-23. : Formes théoriques de la figure d'absorption en voie de sonde pour différentes valeurs de la pression ($x' = 27,5$ MHz).

- 4,8 MHz

pression et conduit à une atténuation du paramètre moyen $|x'|$.

~ Cas d'un faisceau divergent.

Les conditions et l'importance de la divergence sont très mal connues (§ 4-5-3-2) et l'étude dans ce cas ne peut être que qualitative.

La forme expérimentale de la figure d'absorption a déjà été donnée [fig. 4-16] pour une pression de 9,5 mT. Dès que l'angle d'inclinaison α du faisceau est supérieur à quelques milliradians, la forme de la figure d'absorption n'évolue plus avec la pression. En particulier, la largeur à mi-hauteur est, aux erreurs expérimentales près, identique à celle de la raie. Les courbes théoriques correspondantes ont cette forme lorsque B est suffisamment grand [fig. 4-17].

4.5.5. Etude en fonction de la puissance de pompe.

Nous devons encore distinguer les deux cas relatifs à la forme du faisceau de pompe. Dans ce paragraphe, la fréquence infrarouge coïncide avec la transition correspondante ($z' = 0$)

~ Cas du faisceau parallèle.

Les courbes expérimentales [fig. 4-24a] ont été tracées en mesurant le signal au centre de la raie ($z = 0$) pour trois valeurs de la pression choisies pour que les effets de parois soient négligeables (§ 4-5-4-1). Les mesures correspondantes sont peu précises pour deux raisons. La détermination de la puissance à l'intérieur de la cellule n'est pas possible ; elle doit être effectuée au niveau de l'introduction du faisceau dans la cellule, ce qui conduit à négliger ainsi l'atténuation et les réflexions à la traversée de la fenêtre. Les principales causes d'erreur pour ces mesures résident essentiellement dans la difficulté d'atténuer le faisceau (§ 3-2-2-3) progressivement sans en changer la configuration et la direction car, comme nous venons de le voir, ces caractéristiques modifient très fortement l'amplitude du signal au centre de la raie. La méthode utilisée (§ 3-2-2-3) consiste à réduire l'alimentation en gaz du laser.

Le signal théorique correspond encore (§ 4-5-4-1) à l'expression (4-40) :

$$S = \sum_i \frac{A_i}{A} S_i^{(\lambda)}(r, m_i^2, 0, 0)$$

Les courbes [fig. 4-24b] ont été tracées pour différentes valeurs

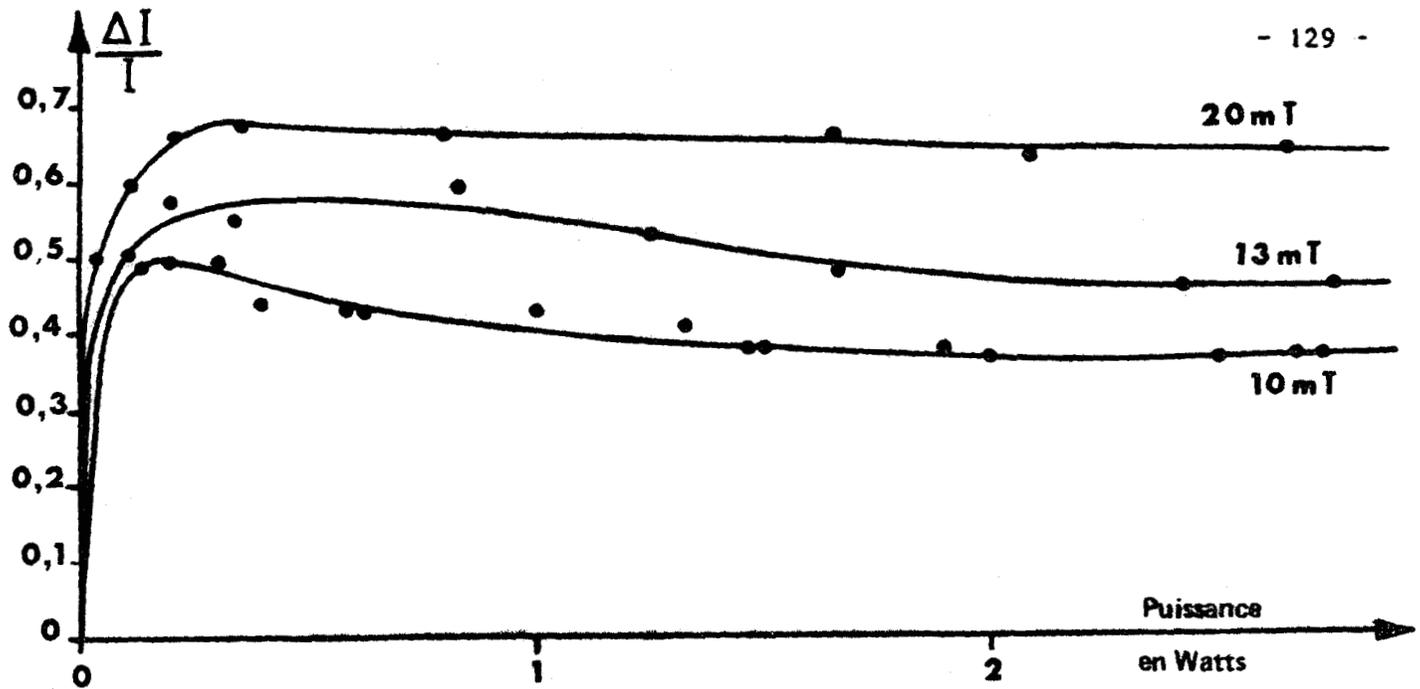


Fig. 4-24a. Evolution du signal en fonction de la puissance infrarouge au centre de la raie de sonde dans le cas d'un faisceau parallèle pour diverses valeurs de la pression.

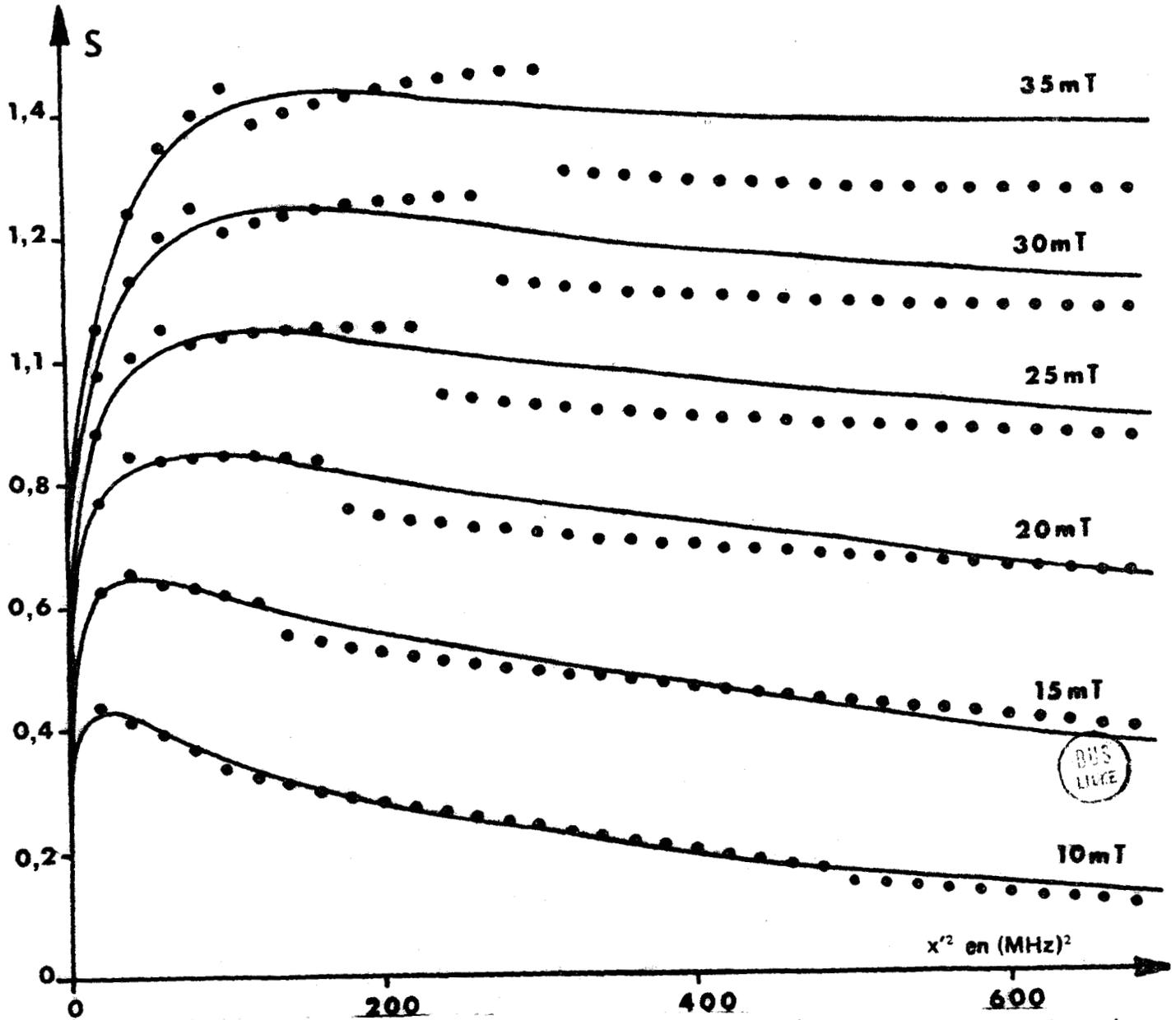


Fig. 4-24b. Courbe représentant l'évolution théorique du signal au centre de la raie de sonde en fonction de la puissance pour différentes valeurs de la pression.

de la pression et pour un paramètre $|x'|^2$ compris entre 0 et 700. Les courbes présentant des discontinuités sont laissées en pointillés (§ 4-4-1).

La comparaison des deux réseaux de courbes laisse apparaître un accord relativement satisfaisant compte tenu des erreurs de mesure et de l'évolution de certains paramètres difficilement contrôlables du point de vue expérimental.

En particulier, la légère remontée qui apparaît avant la retombée vers zéro lorsque le champ décroît est nettement observée à faible pression. En mettant à profit la grandeur des temps de montée des signaux, on peut contrôler en dynamique cette évolution. Après l'impulsion de départ, le laser émet une puissance qui croît sensiblement linéairement avec le temps [fig. 4-25d,e]; à l'obturation de la cavité, cette puissance décroît aussi de façon lente [courbe f]. Pour une pression voisine de 15 mT, on observe alors nettement, au centre de la raie de sonde, au départ et à l'arrêt de la puissance de pompe [fig. 4-25] un dépassement du signal microonde au-dessus de la valeur qu'il a lorsque la puissance laser est maximale. Cette évolution est détaillée [fig. 4-25b et c] en échantillonnant le signal (§ 3-4) sur 500 μ s du cycle, à la montée ou à la descente de la puissance infrarouge. Celle-ci est donnée en dessous de chacun des signaux [fig. 4-25e et f]. Les figures mettent bien en évidence un maximum de signal pour une puissance faible et, à puissance plus élevée, une décroissance semblable à celle des courbes des figures [4-24] et [4-25] confirmant ainsi le bon accord avec les expressions théoriques. Il faut noter que l'impulsion laser de départ n'est pas observable à cause de la largeur des échantillons et du "jitter" du signal par rapport au déclenchement (§ 3-4).

~ Cas du faisceau divergent :

L'évolution dans ce cas est totalement différente comme le montrent les courbes tracées pour des pressions de 10 et 20 mT [fig. 4-26a]. L'amplitude du signal croît maintenant de façon monotone avec la puissance de pompe.

Les courbes théoriques [courbes 1] de la figure [4-26b] correspondent encore à l'équation (4-43) transcrite cette fois en fonction de $|x'|^2$ pour les mêmes pressions que précédemment (10 et 20 mT) et pour une valeur de B égale à 15 MHz. Les courbes [2] représentent l'équation (4-37).

Si on admet que l'allure incurvée de l'ensemble des pointés expé-

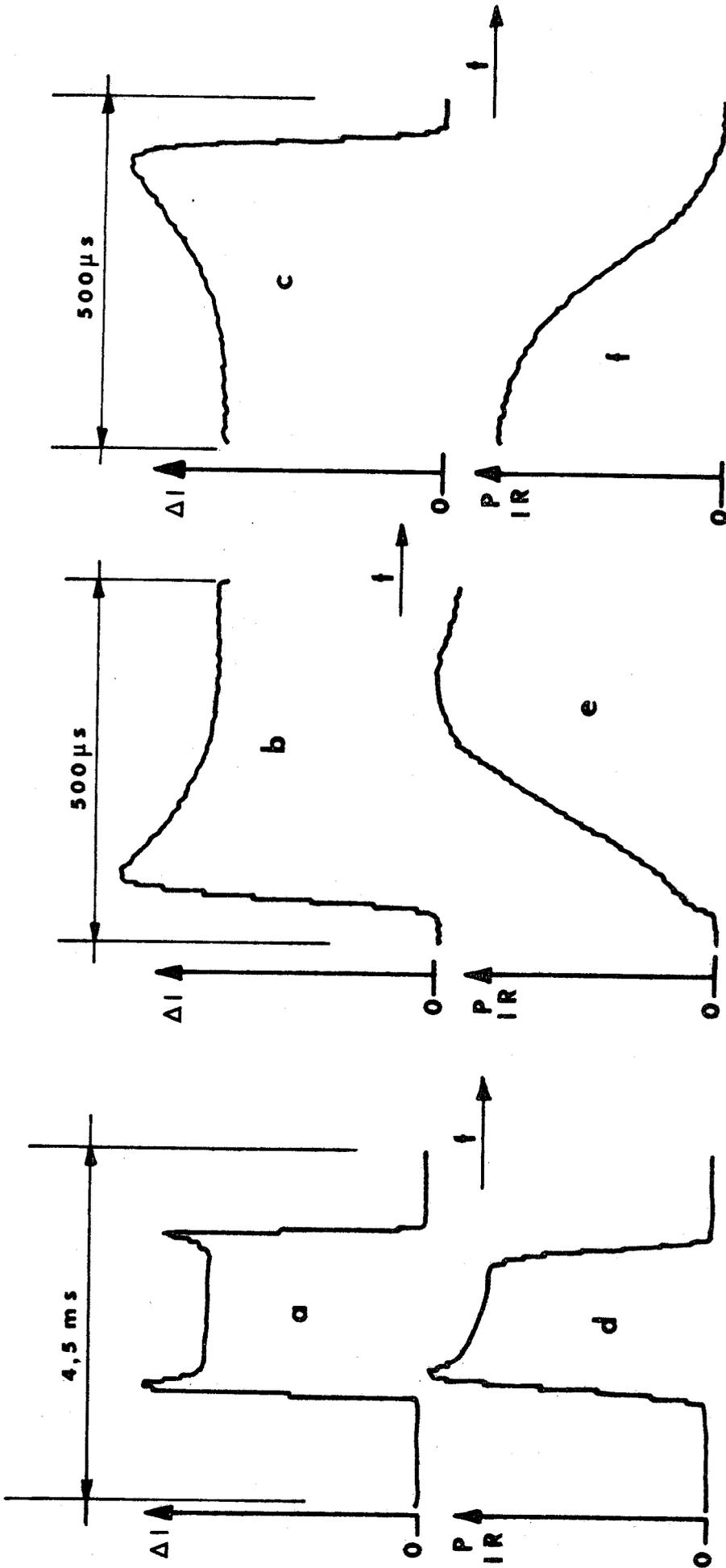


Fig. 4-25. : Correspondance entre l'évolution en fonction du temps du signal au centre de la raie de sonde (courbes a, b, c) et de la puissance de pompe (courbes d, e, f).



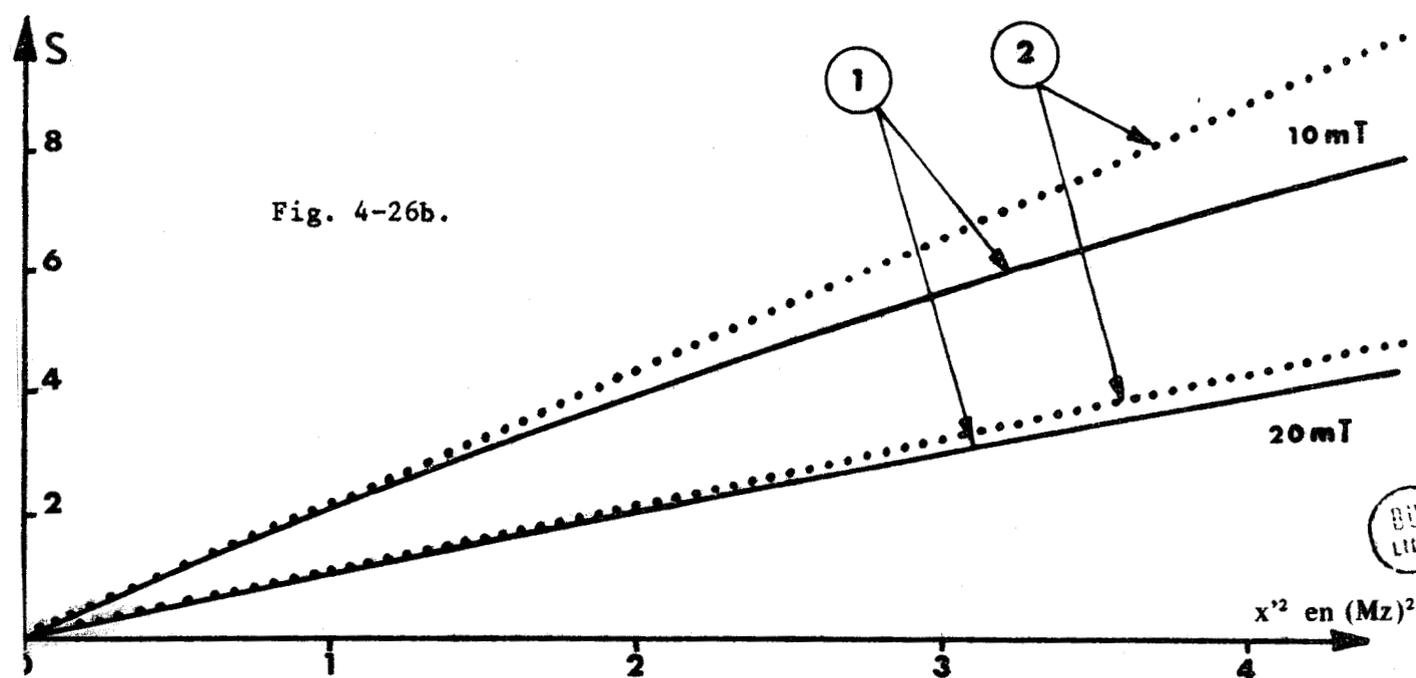
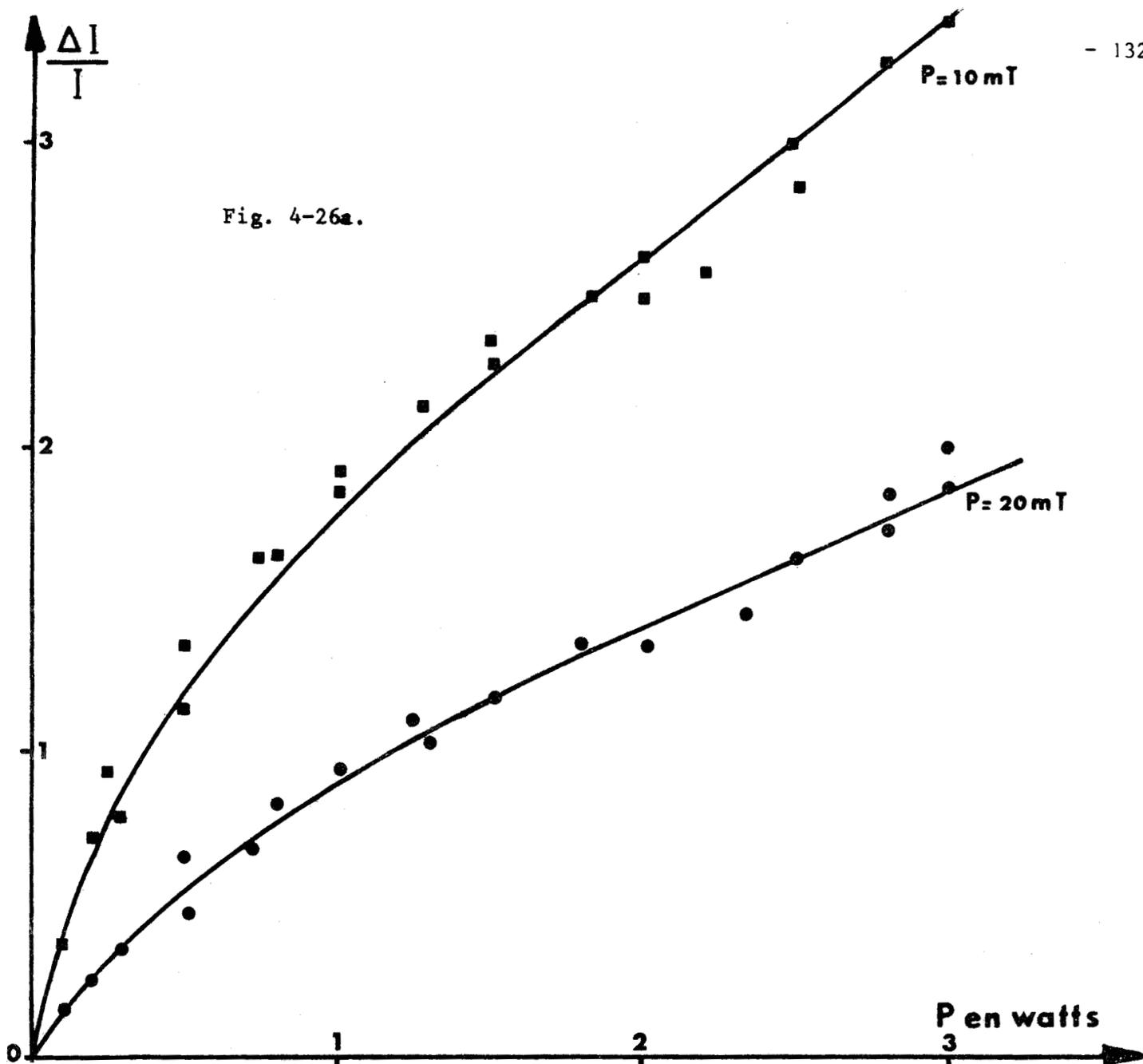


Fig. 4-26. : Evolution du signal en fonction de la puissance de pompe dans le cas d'un faisceau divergent.
a) courbes expérimentales.
b) courbes théoriques.



rimentaux pour les faibles valeurs de la puissance est due à la non linéarité du détecteur, la comparaison avec le réseau de courbes théoriques montre que les mesures correspondant à la puissance maximale du laser restent dans la partie linéaire de l'évolution du signal en fonction de la puissance de pompe. Ce résultat confirme ainsi la faible valeur du paramètre expérimental moyen $|x'|^2$ dans le cas d'un faisceau divergent.

4.5.6. Discussion

4.5.6.1. Paramètres expérimentaux.

La confrontation des prévisions théoriques avec les résultats expérimentaux est donc satisfaisante surtout si on considère que plusieurs caractéristiques expérimentales qui peuvent modifier l'aspect des résultats ont été négligées :

- Pour conserver une bonne pureté du gaz, un léger écoulement est maintenu à l'intérieur de la cellule (§ 3-1 et 5-3-3-2) ; ce débit s'accompagne inévitablement d'un gradient de la pression et donc d'une variation du paramètre m^2 le long de la cellule. Cet effet qui peut être introduit au niveau des considérations sur la distribution de la puissance est plus ou moins compensé par l'atténuation de la puissance de pompe le long de la cellule.

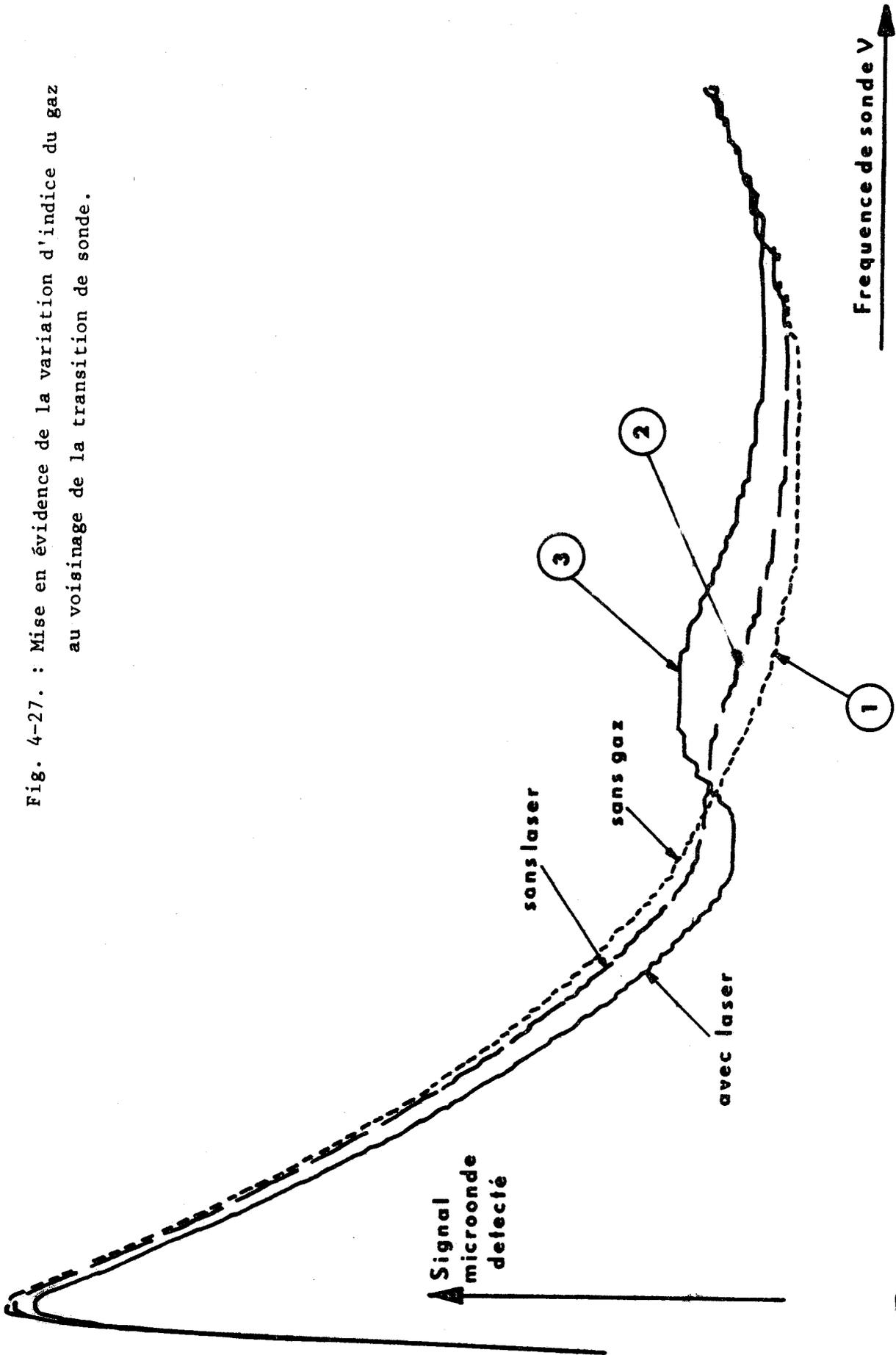
- Bien que rendu aussi parallèle que possible à l'aide d'un système afocal, le faisceau infrarouge possède une légère divergence et une partie de la puissance de pompe est réfléchiée par les parois du guide, ce qui entraîne comme nous l'avons vu un affinement de la figure d'absorption.

- Si l'atténuation du rayonnement de sonde peut-être négligée, l'importance du taux d'ondes stationnaires joue un rôle particulier qui peut modifier considérablement les formes observées : l'absorption s'accompagne d'une variation de l'indice du gaz qui est décelable si la transmission T de la cellule varie en fonction de cet indice. C'est le cas en présence d'un fort taux d'ondes stationnaires qui donne naissance à un signal {7} :

$$ds = K \frac{\partial T}{\partial n} \Delta n$$

pour une variation Δn de l'indice du gaz. Puisque la pente $\frac{\partial T}{\partial v}$ est en général constante sur la largeur de la raie, on observe la superposition de la figure de dispersion et de la figure d'absorption. En utilisant la cellule en guide WR.90 qui permet, grâce à son faible coefficient d'atténuation d'augmenter le taux d'ondes stationnaires par rapport à celui obtenu dans la cellule en guide

Fig. 4-27. : Mise en évidence de la variation d'indice du gaz
au voisinage de la transition de sonde.



BUS
LILLE

WR.42, nous avons placé par modification de la longueur de la cellule une forte variation de pente au niveau de la raie de sonde. Dans ces conditions, le signal hyperfréquence détecté a été enregistré à l'aide d'un échantillonneur (§ 3-4) sans gaz et sans irradiation infrarouge [fig. 4-27, courbe 1] puis en présence de gaz [courbe 2] et en présence du gaz irradié par le rayonnement de pompe [courbe 3]. L'importance relative du signal d'absorption par rapport au signal de dispersion dépend principalement du facteur multiplicatif $\frac{\partial T}{\partial n}$ de ce dernier. Dans le cas présent, cette grandeur est telle que l'importance relative du terme de dispersion n'est plus négligeable. Par détection synchrone, cet effet conduit évidemment à des signaux dont les formes complexes ne peuvent être interprétées facilement. Pour réduire au maximum cette déformation des figures d'absorption par le terme de dispersion, les enregistrements présentés ont été effectués dans la cellule en guide WR.42 correctement adaptée et munie d'un déphaseur qui permet de modifier la transmission afin de rendre la valeur $\frac{\partial T}{\partial n}$ la plus proche possible de zéro. Cependant, dans certains cas le signal résiduel peut encore modifier les résultats relatifs à la figure d'absorption.

- Il faut signaler en plus de l'inhomogénéité du champ de pompe, la difficulté de mesurer précisément la puissance et les instabilités résiduelles de la fréquence d'émission. De même, la pression à l'intérieur de la cellule n'est pas connue précisément (§ 3-1).

- D'un point de vue théorique, il faudrait en toute rigueur tenir compte des différentes composantes M et lorsqu'elle n'est plus négligeable, de l'influence du rayonnement de sonde {168}.

- Dans le cas du faisceau divergent, l'augmentation du spectre de pompe (de largeur B) s'accompagne inévitablement d'une diminution du paramètre $|x'|$ à cause des nombreuses réflexions du faisceau sur les parois et des pertes au niveau du coupleur (§ 4-5-3-2).

Lorsque l'irradiation infrarouge est divergente, la remontée vers les basses pressions est en partie due à l'influence des parois. Celle-ci peut être déduite de façon empirique à partir de la courbe expérimentale de la figure [4-20]. Si on admet que sur ces courbes obtenues en faisceau parallèle, les parois contribuent à la remontée du signal vers les basses pressions, on peut par interpolation en déduire que l'influence de ces parois peut se traduire très approximativement par une courbe en forme d'hyperbole. [fig. 4-19d et 4-20].

4-5-6-2. Moment dipolaire.

Le meilleur accord entre les résultats expérimentaux et théoriques a été obtenu pour un paramètre $|x'|$ moyen de 27,5 MHz avec une puissance d'émission du laser de 3 watts. En admettant une atténuation de 10 % lors de l'introduction du faisceau dans la cellule, le champ de pompe à l'intérieur du guide peut facilement être calculé à l'aide de l'équation :

$$E = \sqrt{2 \eta_0 P}$$

où P est la puissance par unité de surface et

où $\eta_0 = 377 \Omega$

En admettant que la puissance infrarouge est distribuée sur la moitié de la section du guide, on obtient $E = 10^4$ V/m et une valeur de l'élément de matrice de la transition infrarouge considérée de :

$$\langle \mu \rangle = 0,19 D$$

valeur qui, compte tenu des erreurs de mesures, est en accord avec celle de 0,208 D obtenue par SHIMIZU et col. [84] à partir des mesures infrarouges [169] et avec celle de 0,2 D utilisée par KREINER et col. [86].

4-6. CONCLUSION

Le traitement utilisé par SHIMIZU et col. [84] puis par KREINER et col. [86], basé sur la détermination des populations d'un système à deux niveaux, ne convient pas pour interpréter les figures d'absorption en présence d'une irradiation de pompe parallèle à l'axe du guide. Par contre, l'évolution du système considéré est bien décrite à l'aide du traitement théorique général des systèmes à trois niveaux moyenné sur la distribution des vitesses moléculaires. L'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est très bon si on tient compte des restrictions discutées précédemment et malgré la difficulté d'obtenir un faisceau parallèle sur une grande longueur.

Un traitement plus précis peut cependant être élaboré en tenant compte des temps de relaxation différents [170 et 181], pour étudier la forme de

raie d'une transition moléculaire modifiée par la présence d'un champ laser intense en résonance avec une autre transition couplée avec la précédente {172}.

Du point de vue expérimental, plusieurs modifications peuvent être envisagées pour améliorer les résultats. Les signaux étant importants, on peut, sans s'exposer à des difficultés liées à un manque de sensibilité, diminuer la longueur de la cellule pour réduire l'inhomogénéité du champ (suivant l'axe de propagation) et la diffusion par les parois de la faible partie de la puissance de pompe qui correspond à la divergence résiduelle du faisceau. En utilisant le système de stabilisation et de balayage de la fréquence du laser (§ 3-2-1-2a) on peut améliorer considérablement la stabilité de cette source et connaître précisément la fréquence émise.

Nous avons attribué à la divergence du faisceau et aux collisions contre les parois la forte remontée du rapport $\frac{\Delta I}{I}$ vers les basses pressions. Cette interprétation s'oppose à celle de *KREINER* et col. {86} et en partie à celle de *SHIMIZU* et col. {84}. Elle est basée sur la comparaison entre les signaux obtenus lorsque le faisceau de pompe est parallèle et dirigé suivant l'axe du guide et ceux obtenus en déviant ce faisceau vers les parois afin de le rendre divergent. Il faut noter que dans ce dernier cas, cette divergence s'accompagne d'une atténuation de la puissance infrarouge et contribue à rendre plus uniforme le paramètre m^2 à l'intérieur du guide. Ce dernier facteur modifie de façon importante le rapport $\frac{\Delta I}{I}$.

Du point de vue théorique, un traitement plus complet qui tiendrait effectivement compte du déplacement de la molécule dans un champ de pompe de divergence uniforme peut être envisagé. Cependant, l'étude expérimentale correspondante est limitée par l'indétermination des paramètres qui caractérisent l'irradiation de pompe dans ce cas.

SYSTEMES A QUATRE NIVEAUX

1. INTRODUCTION

Le déséquilibre de population des niveaux de la transition de pompe par rapport à la distribution de Boltzmann se répercute sur d'autres niveaux par l'intermédiaire des collisions intermoléculaires inélastiques. Celles-ci peuvent être analysées en étudiant les variations d'intensité des transitions microondes qui constituent, avec la transition de pompe, un système à quatre niveaux par opposition au cas précédent des systèmes à trois niveaux où les deux transitions avaient un niveau commun.

De part la nature des phénomènes qui donnent lieu aux modifications d'absorption microonde, nous devons distinguer deux types de "systèmes à quatre niveaux".

Dans un premier temps, nous considérerons ceux pour lesquels il est possible de passer de l'un des niveaux de la transition de pompe à l'un des niveaux de la transition de sonde par l'intermédiaire de l'une au moins des transitions préférentielles telles qu'elles ont été découvertes par OKA [15, 16]. Dans ces systèmes, les règles de sélection de type dipolaire électrique connectent le niveau pompé à l'un des niveaux sondés. Les seules transitions accessibles dans le domaine microonde et qui permettent cette étude sont constituées par les doublets d'inversion (7,7) et (9,7). Les modifications d'intensité des raies correspondantes sont importantes et les signaux auxquels elles donnent naissance peuvent facilement être analysés et interprétés qualitativement.

Dans un deuxième temps, nous considérerons les systèmes à quatre niveaux complémentaires des précédents, c'est-à-dire ceux pour lesquels il n'est pas possible de passer de l'un des niveaux de la transition de pompe à l'un des niveaux de la transition de sonde par l'intermédiaire d'une transition préférentielle induite par collisions. Dans le domaine microonde exploré, les transitions de sonde sont alors constituées par tous les doublets d'inversion à l'exception évidemment de ceux envisagés précédemment. L'amplitude des signaux auxquels ils donnent naissance est évidemment bien inférieure à celle des si-

gnaux correspondant aux systèmes précédents. Cependant, l'étude de ce deuxième type de dispositions a été envisagée car les décroissances d'intensité obtenues sur les transitions (7,7) et (9,7) (voisines de 2 % et de 12 % respectivement) sont de l'ordre de 10 à 50 fois plus importantes que celles obtenues en double résonance à deux rayonnements microonde (§ 2-5-1) lorsque le champ de pompe est saturant pour le doublet (J, K+1) et que la fréquence de sonde coïncide avec le doublet (J,K) [16]. Ces résultats laissent prévoir que des phénomènes d'ordre supérieur peuvent être observés sous réserve d'obtenir une bonne sensibilité du spectromètre. C'est dans ce but que les conditions expérimentales optimales ont été recherchées ; celles-ci ont été décrites et discutées dans le chapitre 3 qui regroupe les caractéristiques des sources, des cellules et des différentes méthodes de détection utilisées. La faible amplitude des signaux recherchés dans ce cas risque évidemment de faire apparaître des phénomènes qui ne sont pas observables lors de l'étude du premier type de système à quatre niveaux.

Après avoir décrit les formes des signaux obtenus par les deux techniques utilisées et leurs relations, nous étudierons l'évolution de l'absorption en fonction des différents paramètres expérimentaux. Certaines difficultés expérimentales rencontrées seront exposées avant d'interpréter l'ensemble des résultats qui découlent de l'étude expérimentale de ce deuxième type de système à quatre niveaux.

5.2. PREMIER TYPE DE SYSTEME A QUATRE NIVEAUX

5.2.1. Description des résultats expérimentaux.

5.2.1.1. Mise en évidence des modifications d'intensité par démodulation synchrone.

Cette technique de démodulation synchrone à la fréquence de commutation de la puissance infrarouge donne directement un signal proportionnel à la modification de l'absorption microonde du gaz sous l'effet du rayonnement de pompe (§ 3-4).

L'enregistrement de cette différence entre l'absorption microonde en présence de rayonnement infrarouge et en absence du rayonnement infrarouge a été réalisé sur tout le profil de chacun des deux doublets de sonde (9,7) [fig. 5-1a] et (7,7) [fig. 5-1b] en balayant lentement la fréquence microonde.

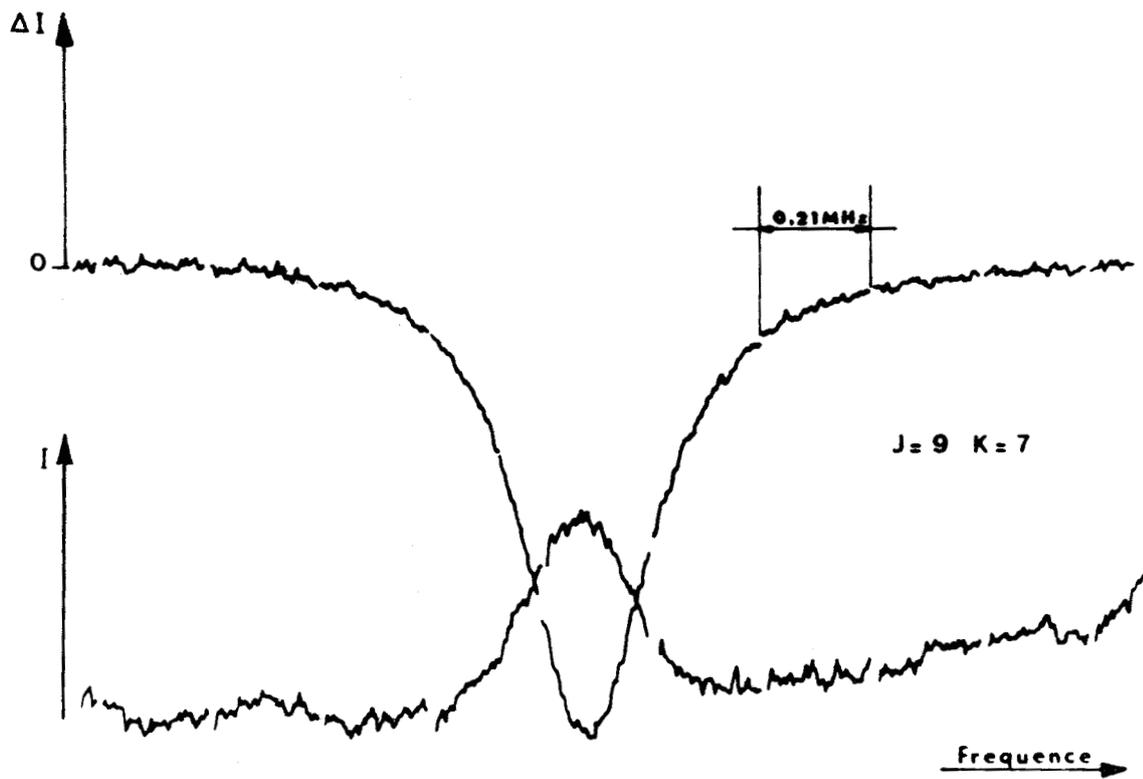
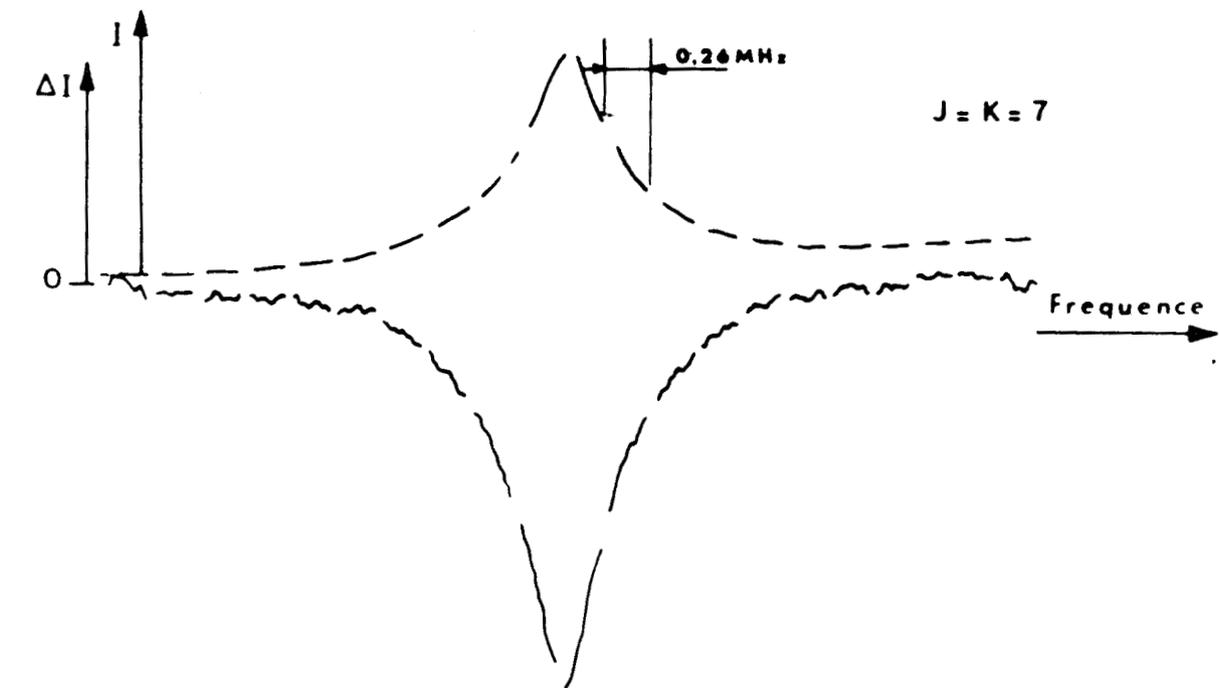


Fig. 5 - 1 : Profils des raies (7,7) et (9,7) et modifications de leurs intensités.

La modification d'intensité des deux doublets est négative et l'enregistrement de ΔI est, à un facteur constant près, semblable à celui de l'absorption microonde enregistrée en forme vraie (§ 3-4) sur le même graphique. En particulier, la raie et sa modification présentent la même largeur à mi-hauteur pour chacune des deux transitions de sonde. Cette remarque sera utilisée à titre de comparaison pour interpréter d'autres phénomènes relatifs aux deuxièmes types de systèmes à quatre niveaux.

Les modifications maximales de l'intensité relevées aux fréquences centrales des transitions sont voisines de 12 % et de 2 % respectivement pour les transitions (9,7) et (7,7). Ces valeurs sont assez différentes de celles obtenues par SHIMIZU et col. [84] qui ont observé une modification de 3 % de l'intensité de ces raies. Elles sont également beaucoup plus importantes que celles déduites par extrapolation des courbes [fig. 2-1] qui résultent des études en double irradiation microonde-microonde effectuées par OKA et dont les résultats ont été rappelés au chapitre 2. Par extrapolation de ces résultats, on déduit une valeur du rapport $\frac{\Delta I}{I}$ pour le doublet (7,7) de 0,17 % lorsque la pompe est "saturante" pour le doublet (8,7). Cette valeur est environ 12 fois inférieure à celle que nous obtenons en double résonance infrarouge-microonde.

Ces modifications relatives $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{JK}$ au centre de la raie de sonde évoluent peu en fonction de la pression. Pour les deux doublets, les courbes tracées [fig. 5-2] sont à peu près des droites de pente nulle lorsque la pression est supérieure à 5 mT (les mesures de la pression sont très imprécises et peu fidèles (§ 3-1)). Le rapport $\frac{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{9,7}}{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{7,7}}$ [Fig. 5-2] est approximativement constant et voisin de 5,9 dans la gamme de pression comprise entre environ 20 mT et 5 mT. En dessous de cette dernière valeur, la légère décroissance avec la pression qui intervient explique en partie les résultats obtenus à faible pression dans le cadre du système à trois niveaux (§ 4-5-4-1).

5.2.1.2. Analyse par échantillonnage :

L'analyse en temps réel à l'aide d'un échantillonneur "Waveform Eductor" (§ 3-4) permet d'observer en fonction du temps et pour une fréquence microonde fixée à l'intérieur du profil de la raie de sonde la réponse du gaz à un changement brutal des paramètres expérimentaux. De façon générale, cette technique montre l'évolution dans le temps de la modification d'absorption mi-

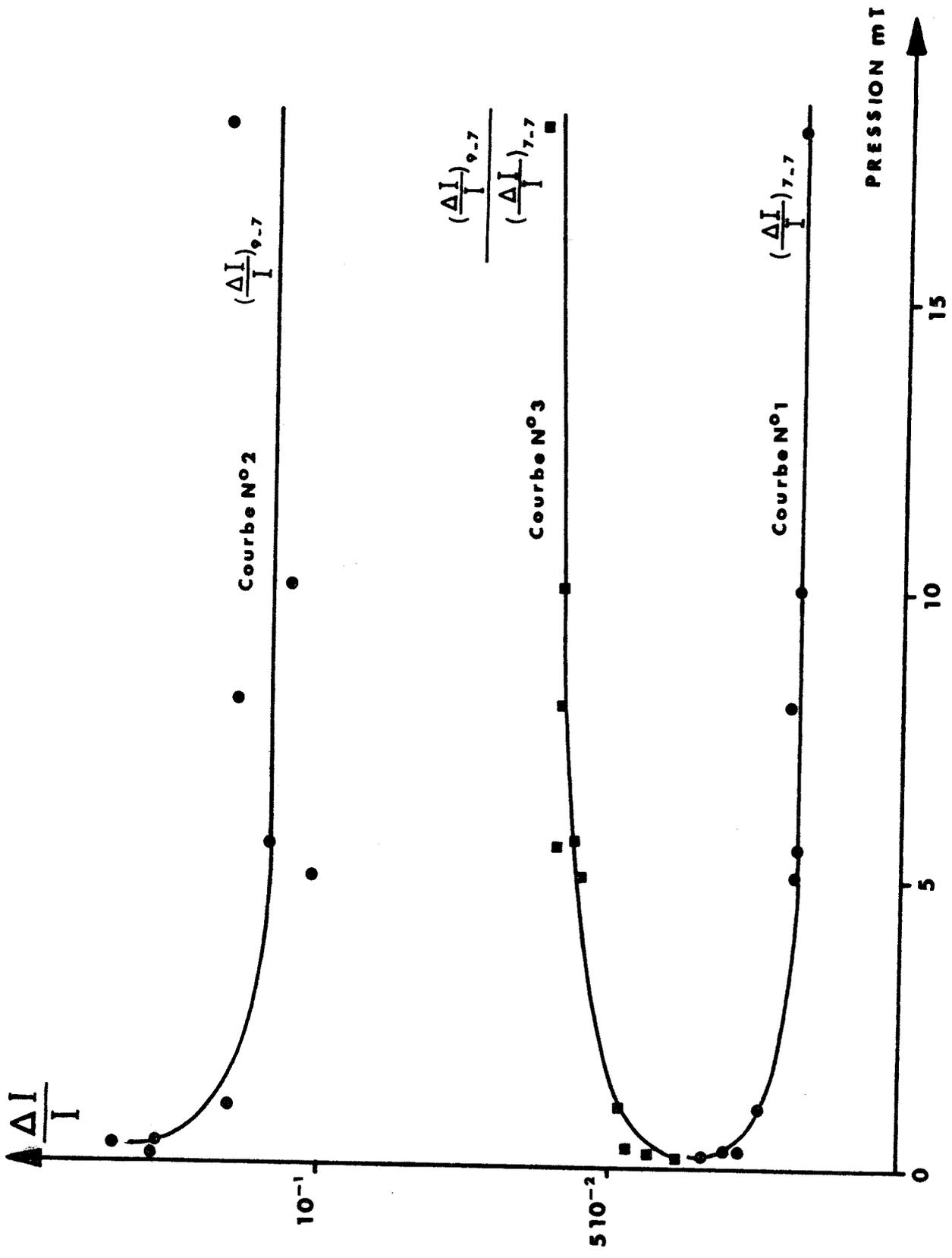


Fig. 5 - 2 : Modifications relatives des intensités des transitions (7, 7) et (9, 7)



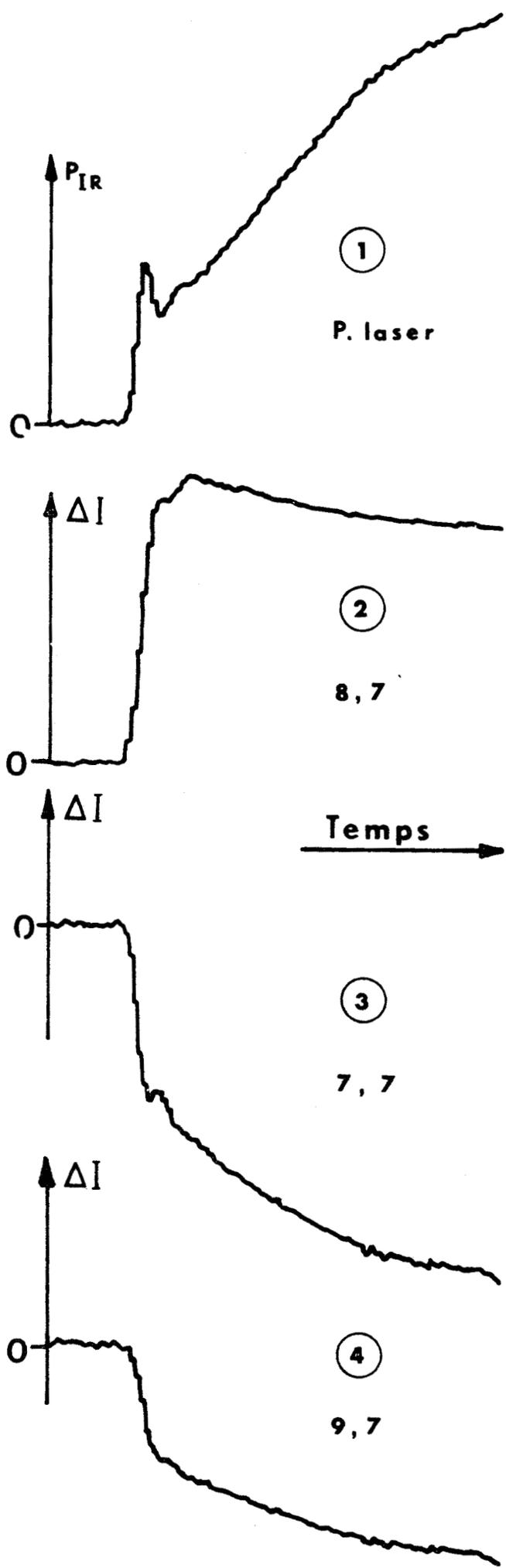


Fig. 5 - 3: Evolution en fonction du temps de la variation d'intensité des transitions (7,7) et (9,7)



croonde qui résulte de l'application ou de l'arrêt de la puissance de pompe. Pour des raisons qui seront données au paragraphe suivant (§ 5-3-1-2), l'analyse a été limitée à la partie du cycle qui comprend le signal correspondant à l'application du champ de pompe.

Cette analyse par échantillonnage [fig. 5-3] a été réalisée sur une durée de 220 μ s autour de l'impulsion laser. Chaque échantillon correspond donc à une durée de 2,2 μ s (§ 3-4). La courbe 1 représente la puissance émise par le laser modulé par l'intermédiaire du modulateur mécanique placé dans la cavité ; cette courbe a été obtenue en appliquant le signal issu du détecteur Ge-Au à l'entrée de la chaîne de détection utilisée pour traiter habituellement les signaux en voie de sonde. L'impulsion émise lorsque l'une des pales du modulateur découvre le miroir est plus importante que celle qui a été enregistrée. Les instabilités du déphasage entre l'impulsion laser et le signal de référence utilisé pour déclencher l'échantillonneur (§ 3-4) sont à l'origine de cette réduction d'amplitude.

La courbe n° 2 a été obtenue en analysant le temps de montée du signal microonde à l'application de la puissance de pompe lorsque la fréquence de sonde est résonnante avec la transition (8,7).

Les courbes numérotées [3] et [4] qui correspondent à une diminution d'intensité représentent les signaux obtenus à l'application de la puissance de pompe lorsque la fréquence de sonde est ajustée respectivement au centre des transitions (7,7) et (9,7).

Tous les temps de montée de ces signaux sont identiques et indépendants de la pression du gaz dans le domaine étudié qui est compris entre 1 et 50 mT. Ils correspondent au temps de réponse de notre appareillage limité essentiellement par les instabilités de déclenchement de l'échantillonneur par rapport à l'application du rayonnement de pompe.

5.2.1.3. Evolution du signal en fonction de la puissance de sonde.

Pour étudier l'évolution des signaux en fonction de la puissance de sonde, le niveau hyperfréquence détecté est gardé constant par l'intermédiaire des deux atténuateurs placés à chaque extrémité de la cellule (§ 3-1). Les mesures de l'intensité I de la transition et de la variation ΔI sont données sous forme graphique [fig. 5-4] pour chacune des transitions. Ces quantités décroissent très vite avec la puissance microonde. Par contre, lorsqu'on atteint les

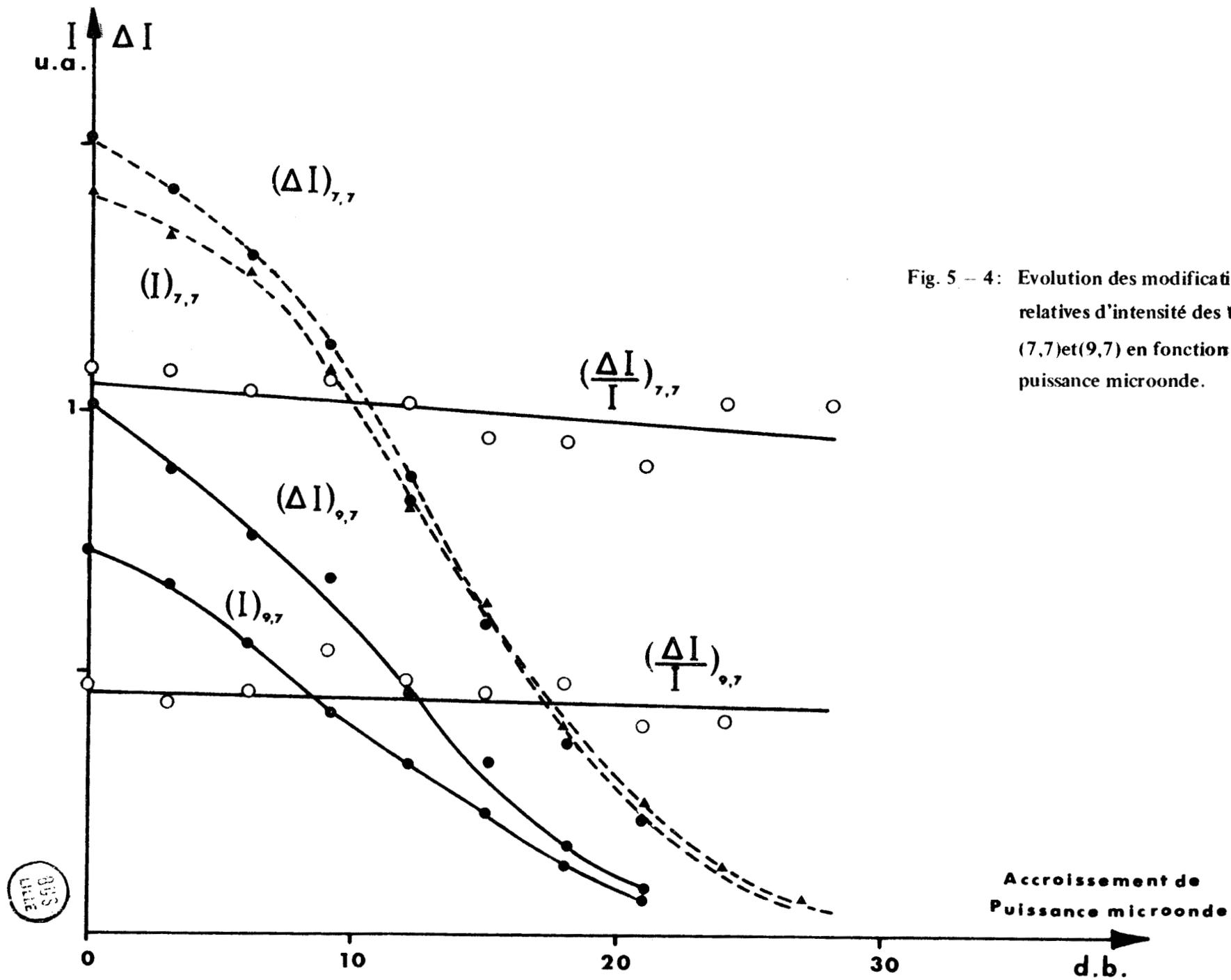


Fig. 5 - 4: Evolution des modifications relatives d'intensité des transitions (7,7) et (9,7) en fonction de la puissance microonde.

phénomènes liés à la saturation, les rapports $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{J,K}$ évoluent très peu, montrant ainsi que cette "saturation" microonde affecte de la même façon l'intensité de la transition et sa modification.

5.2.2. Interprétation

Ces résultats s'interprètent facilement si on utilise les règles de sélection préférentielles qui régissent les collisions intermoléculaires dans l'ammoniac pur (§ 2-5-1). OKA a montré que d'un point de vue statistique, la transition que peut effectuer une molécule lors d'une collision avec une autre molécule s'effectue de façon préférentielle suivant les règles de sélection de type dipolaire électrique. Dans notre cas, en négligeant toutes les autres collisions, cette propriété peut être représentée [fig. 5-5] par des flèches notées :

$\sim \alpha$ pour les transitions qui correspondent à $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0, + \leftrightarrow -$

$\sim \beta$ pour les transitions qui correspondent à $\Delta J = 0, \Delta K = 0, + \leftrightarrow -$

Partant d'une population en équilibre de Boltzmann, lorsqu'on applique le champ de pompe, le dépeuplement du niveau (8 7 -) se traduit donc au premier ordre par un effet qui, moyenné sur l'ensemble des collisions, correspond à une diminution des transitions du niveau (8 7 -) vers les niveaux (9 7 +) et (7 7 +) pour les transitions de type α et vers les niveaux (8 7 +) pour les transitions de type β .

Par contre, cette perturbation n'a, par l'intermédiaire des collisions, que des effets indirects sur les transitions inverses. Ces dernières repeuplent le niveau (8 7 -) à partir des niveaux (9 7 +) et (7 7 +) pour les transitions de type α et à partir du niveau (8 7 +) pour les transitions de type β . Il en résulte directement une diminution des populations n_i des niveaux des doublets (9 7 +) et (7 7 +).

Les populations n_g des niveaux supérieurs des doublets de sonde ne sont perturbées qu'indirectement puisque ces niveaux sont liés à celui pompé par au moins deux transitions successives, l'une de type α , l'autre de type β . L'écart de population $n_i - n_g$ subit donc une modification négative qui se traduit par une diminution d'intensité des deux raies sondées.

La discussion relative à cette interprétation sera effectuée en même temps que celle relative aux autres systèmes à quatre niveaux qui corres-

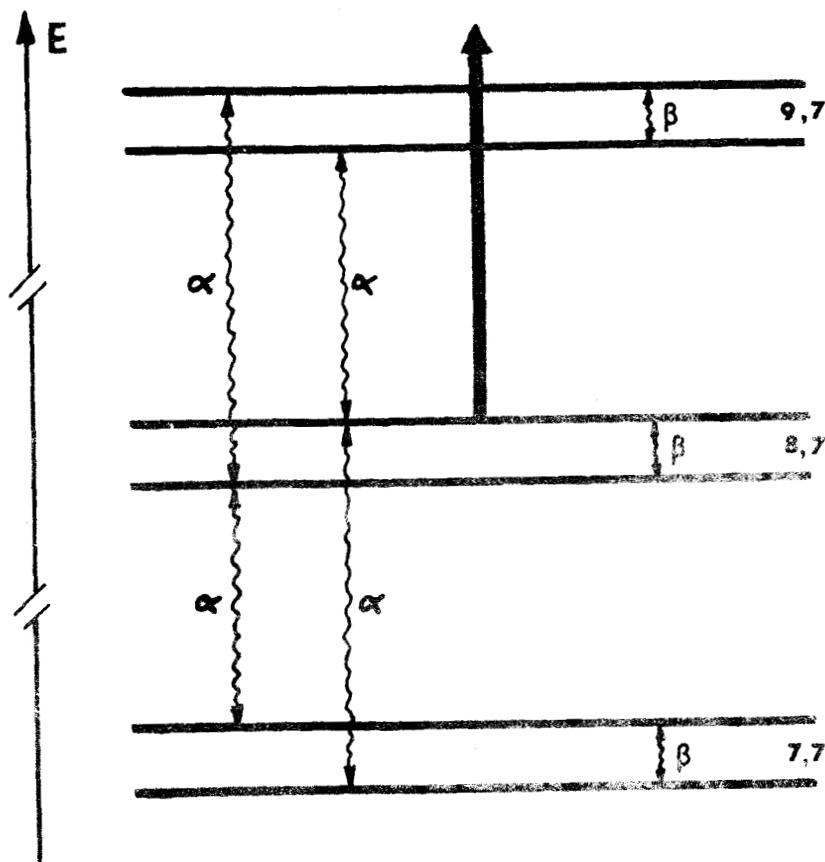


FIGURE 5-5. : Schéma des différentes transitions préférentielles induites par collision.

pondent à l'ensemble des autres doublets de sonde accessibles dans le domaine microonde. (§ 7-2).

5.3. DEUXIEME TYPE DE SYSTEME A QUATRE NIVEAUX.

5.3.1. Description des résultats expérimentaux.

Les signaux obtenus lors de l'analyse des modifications d'intensité des doublets de sonde qui caractérisent ce deuxième type de système à quatre niveaux dépendent non seulement de la pression et de la transition de sonde étudiée mais aussi de la fréquence à l'intérieur du profil de la raie de sonde et de la puissance microonde. Nous allons utiliser ces diverses propriétés pour décrire les signaux obtenus par les deux méthodes de détection avant d'établir la relation qui les lie et de montrer leur caractère complémentaire.

5.3.1.1. Enregistrements par démodulation synchrone :

Cette technique permet d'enregistrer la modification de l'intensité des transitions de sonde due à l'irradiation de pompe.

Pour une pression donnée et à faible puissance de sonde, on obtient des figures qui traduisent des modifications d'absorption très différentes en fonction de la transition de sonde examinée. En particulier, on peut obtenir :

~ Une diminution d'intensité sur toute la largeur du profil comme, par exemple, pour les transitions (1,1) [fig. 5-6a] et (6,4) [fig. 5-6b]. Pour la première on notera que les raies satellites correspondant à la structure quadripolaires sont également affectées.

~ Une augmentation d'intensité : les deux enregistrements présentés sont relatifs aux transitions (3,3) [fig. 5-7a] et (7,6) [fig. 5-7b]. Sur la première, on notera aussi la modification d'intensité des satellites qui correspondent à la structure quadripolaire.

~ A la fois une diminution d'absorption dans le pied de la raie et une augmentation au centre : les deux exemples [fig. 5-8a et b] correspondent respectivement aux transitions (2,2) et (4,4).

~ Une modification d'absorption qui n'est pas symétrique par rapport au centre de la raie ; un creusement de l'enregistrement apparaît dans ce cas, soit en basse fréquence soit en haute fréquence par rapport au centre de la raie. L'asymétrie pour la transition (5,5) [fig. 5-9a] est inverse de celle relevée pour la transition (6,6) [fig. 5-9b].

Les différents enregistrements présentés [fig. 5-6 à 5-9] ont été réalisés en balayant la fréquence de sonde au voisinage des doublets d'inversion qui donnent des signaux intenses caractéristiques mais ces résultats restent assez généraux ; pour un bon nombre de raies étudiées, on obtient, lorsque les conditions expérimentales sont bien choisies, des modifications d'absorption correspondant à une augmentation ou à une diminution ou encore à une asymétrie du signal.

En fonction de la pression, et pour un doublet donné, le signal peut évoluer dans les mêmes proportions. Un exemple est donné par la transition (4,4) [fig. 5-10a, b et c] dont la modification d'intensité peut passer d'une

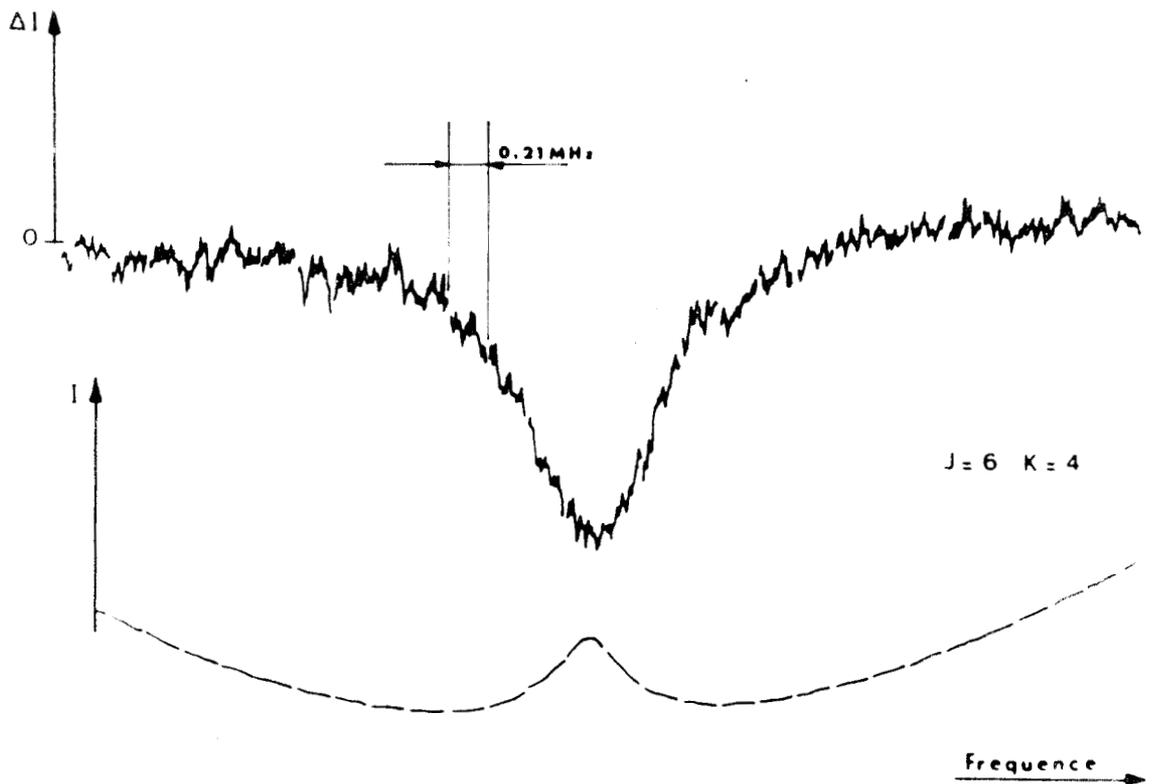
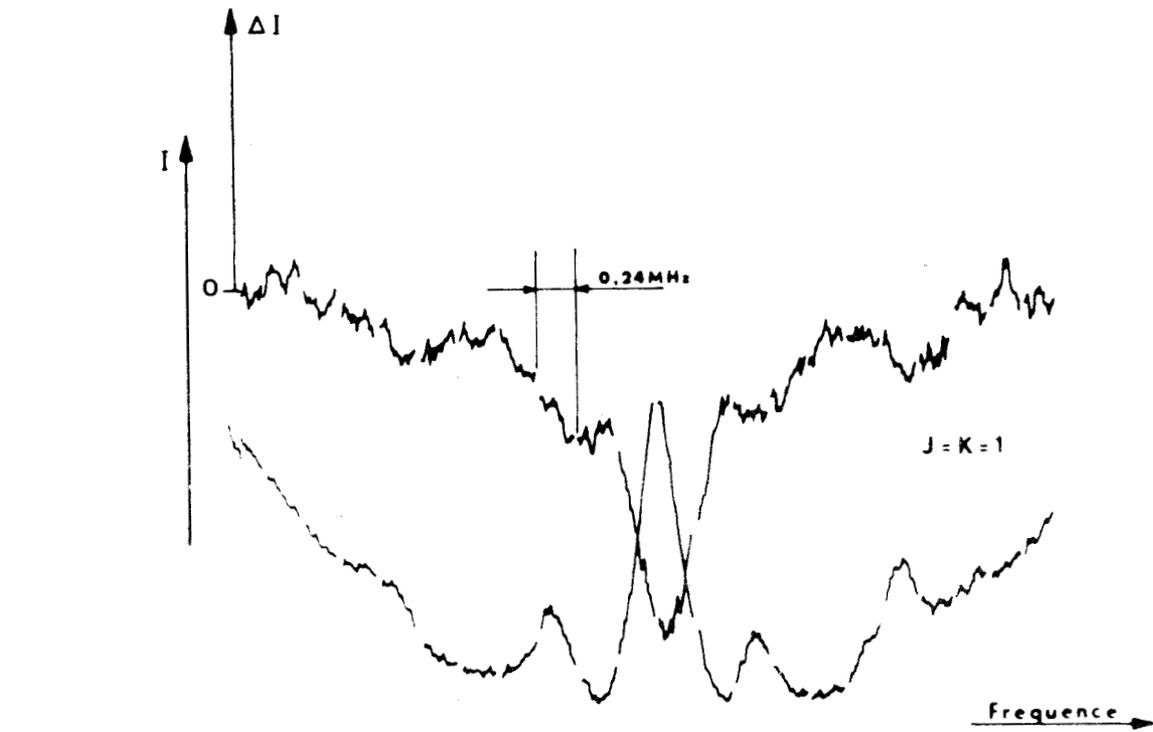


Fig. 5 - 6 : Modification d'intensité des transitions (1,1) et (6,4).

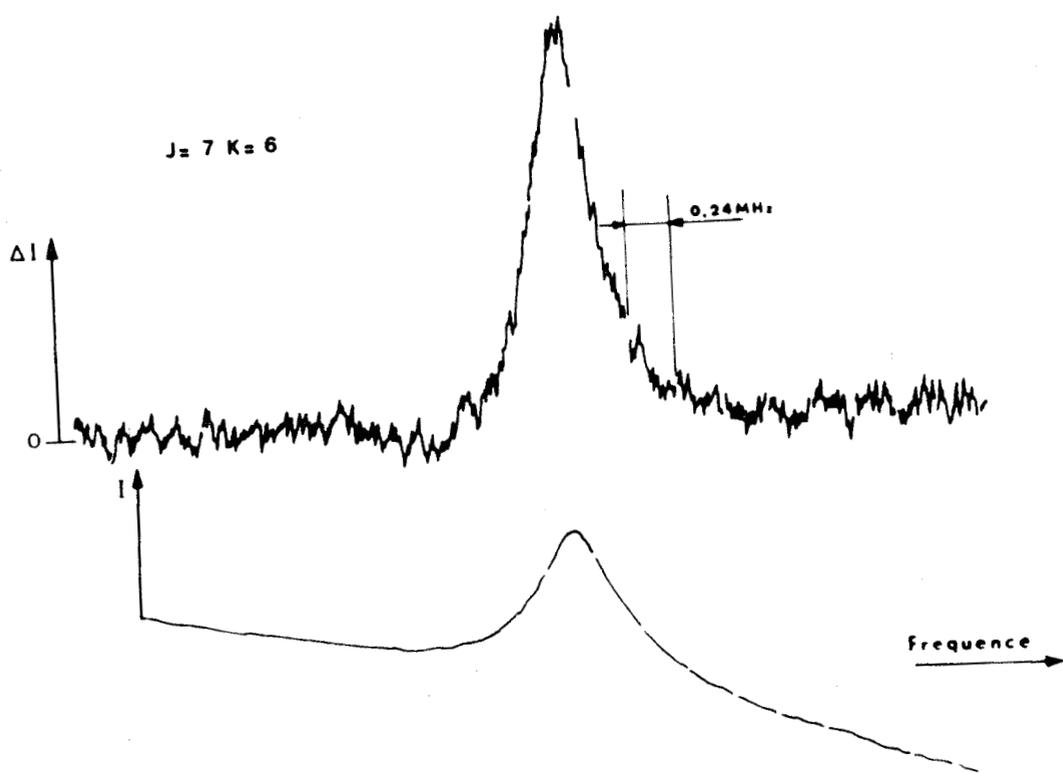
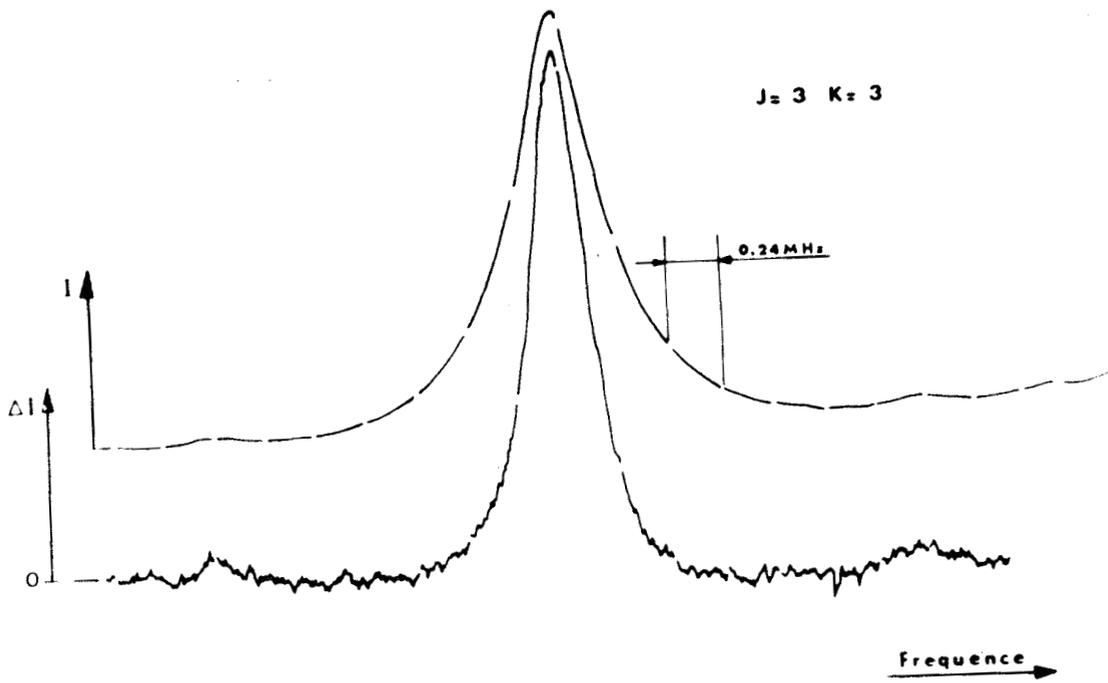


Fig. 5 - 7 : Modification d'intensité des transitions (3,3) et (7,6).

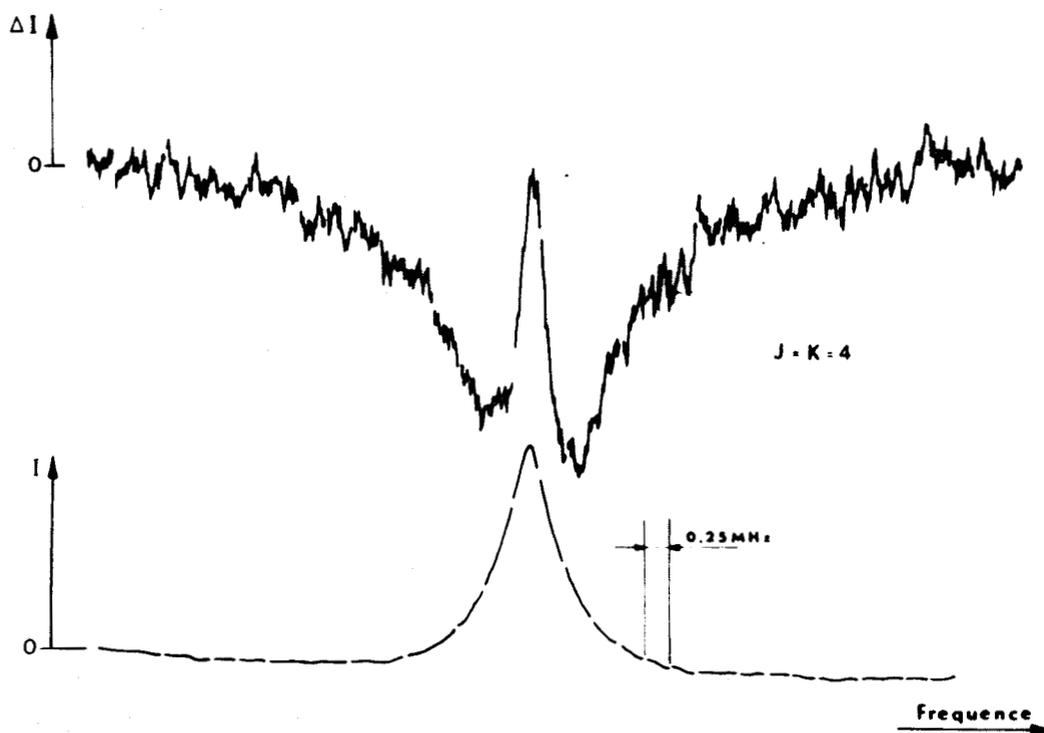
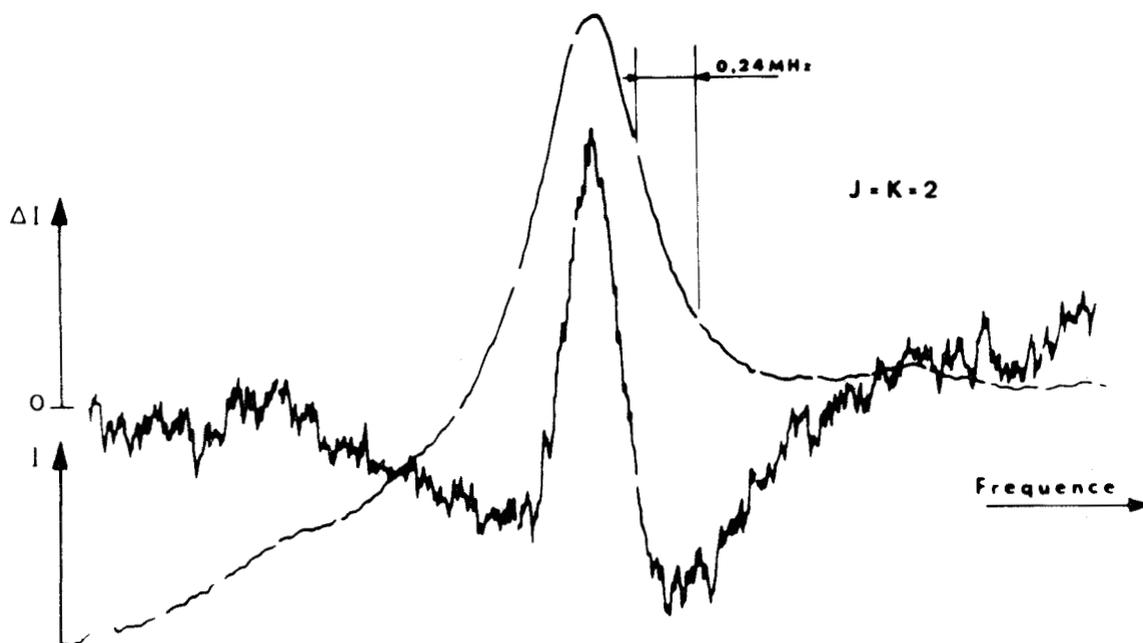
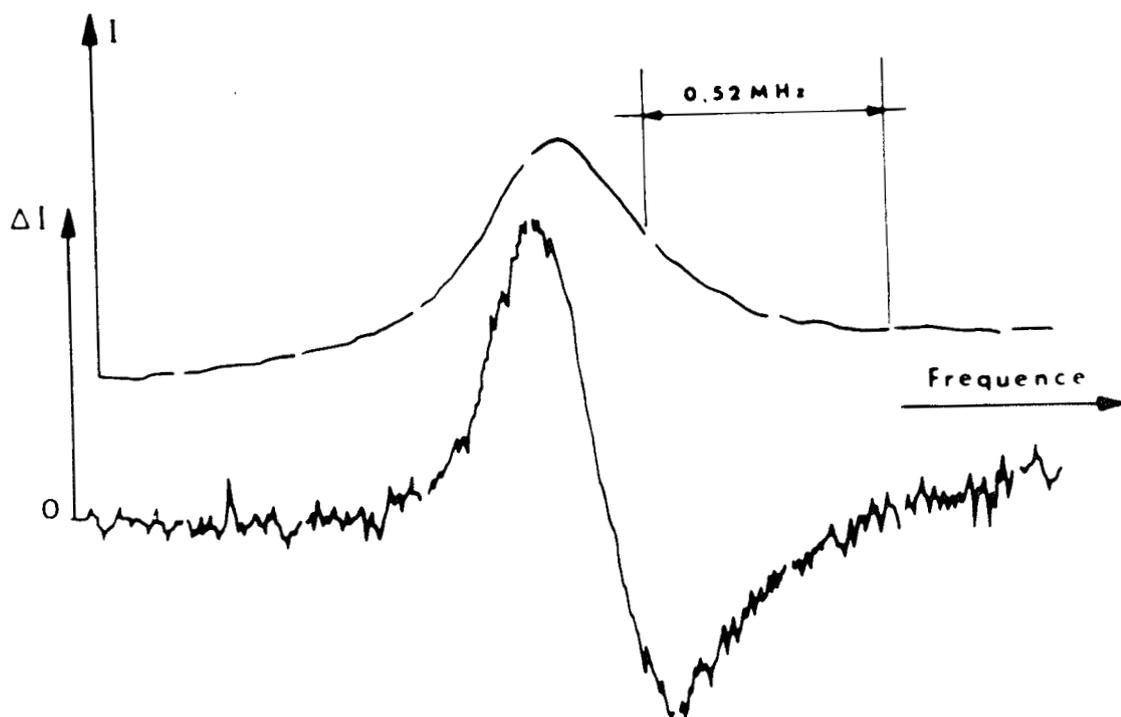


Fig. 5 - 8 : Modification d'intensité des transitions (2,2) et (4,4).

$J = K = 5$

$P = 8 \text{ mT}$



$J = K = 6$

$P = 8 \text{ mT}$

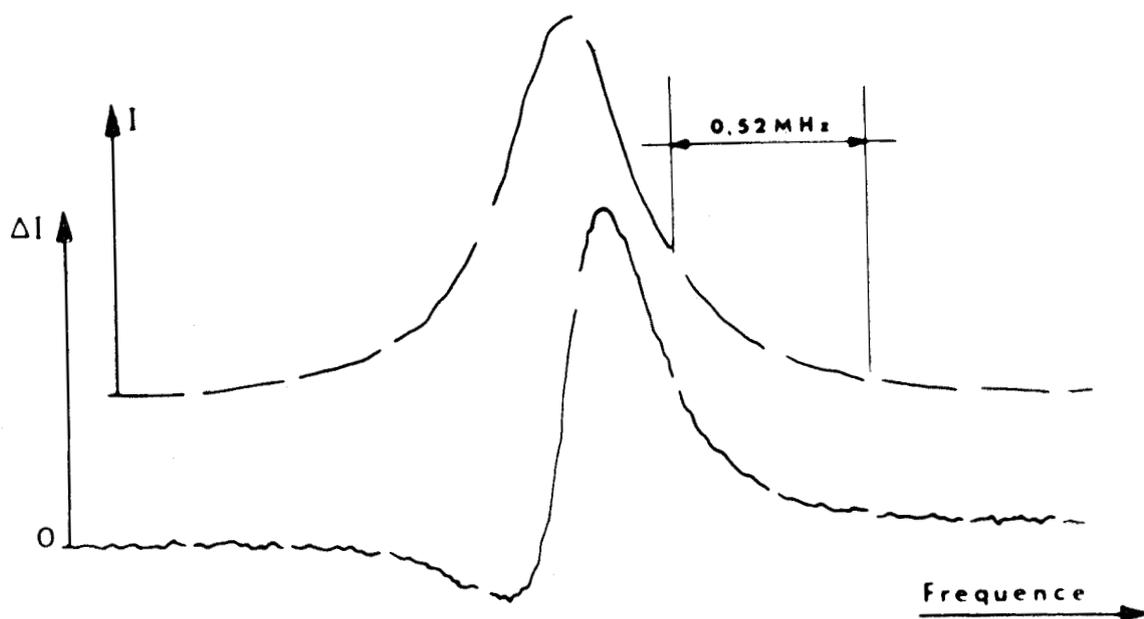


Fig. 5 - 9 : Modification d'intensité des transitions (5,5) et (6,6).

augmentation sur tout le profil de raie pour une pression faible [fig. 5-10a] à une diminution de cette absorption sur toute la largeur de ce même profil à pression élevée [fig. 5-10c].

Les figures d'absorption dépendent également d'autres paramètres expérimentaux comme la puissance microonde ou la puissance infrarouge. Leur évolution ne peut être interprétée à partir des seuls enregistrements obtenus par détection synchrone. Les formes relativement complexes qui ont été enregistrées apparaissent, dans certains cas, comme le résultat de la composition de plusieurs signaux dont les amplitudes relatives sont très diverses. Pour essayer de séparer et de suivre l'évolution des différentes parties qui composent ces enregistrements, une étude complémentaire basée sur l'observation du temps de montée des signaux a été entreprise.

5.3.1.2. Analyse par échantillonnage.

L'analyse en temps réel à l'aide de l'échantillonneur "Waveform Eductor" (§ 3-4) permet d'étudier, en fonction du temps et à une fréquence microonde fixée à l'intérieur du profil de la raie de sonde, la modification d'absorption microonde qui résulte de l'application ou de l'arrêt de la puissance de pompe. Comme pour les enregistrements obtenus par démodulation synchrone, les signaux observés dépendent de façon importante des conditions expérimentales :

- Pour les transitions (1,1), (6,4), (3,3), (7,6), (2,2) et (4,4) étudiées précédemment, l'enregistrement de la modification de l'absorption microonde en fonction du temps sur la durée du cycle de modulation de la puissance de pompe a été réalisé [fig. 5-11] lorsque la fréquence de sonde coïncide avec la fréquence centrale de la transition d'inversion. La ligne de base commune aux enregistrements correspond au niveau microonde en absence d'irradiation (noté "sans" sur la figure 5-11). La modification de l'absorption en présence du champ infrarouge (noté "avec") est négative pour les transitions (1,1) et (6,4), positive pour les transitions (3,3) et (7,6) mais dépend de l'instant considéré à l'intérieur du cycle pour les transitions (2,2) et (4,4). Pour ces dernières, on voit apparaître une forme composée qui ne pouvait être décelée par "démodulation synchrone".

- En fonction de la fréquence à l'intérieur du profil de raie, et sous certaines conditions expérimentales, les enregistrements évoluent également comme on pouvait le prévoir à partir des figures [5-6] à [5-9]. Un exemple [fig. 5-12] est donné pour la transition (3,3) lorsque la pression est d'environ 22 millitorrs. La modification nulle de l'absorption est représentée par la ligne

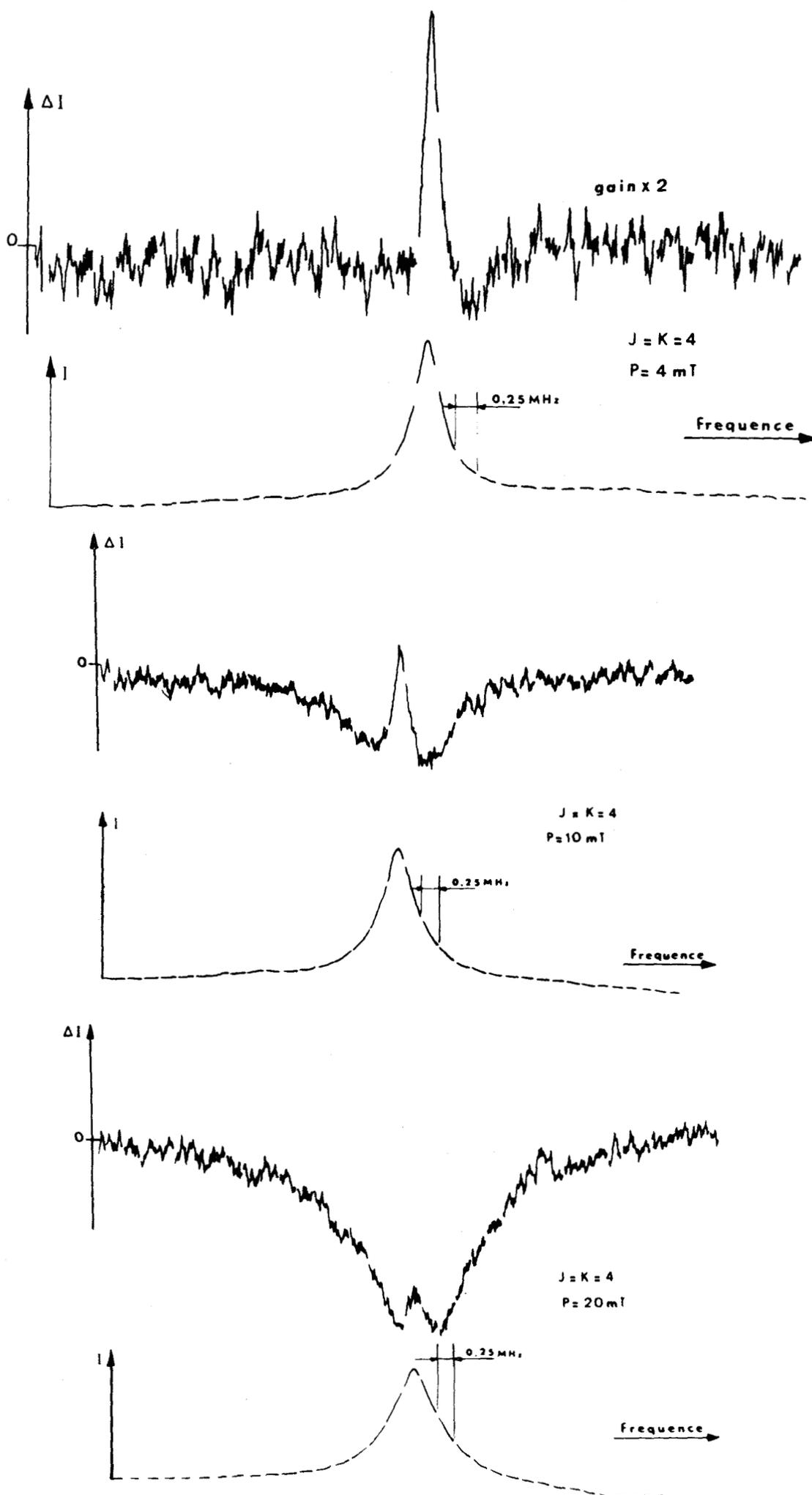


Fig. 5 - 10 : Évolution en fonction de la pression de la modification d'intensité de la transition (4,4).

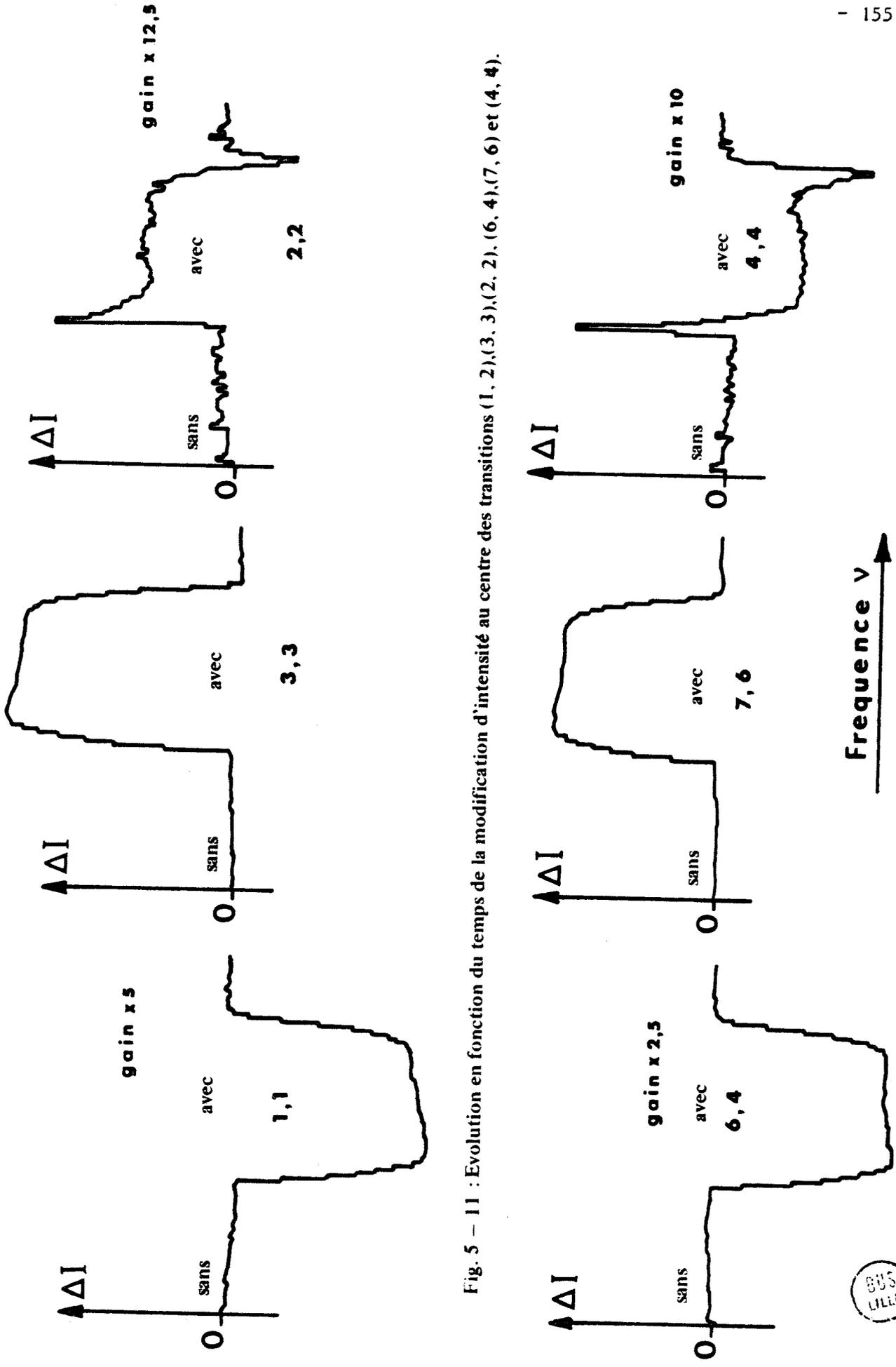
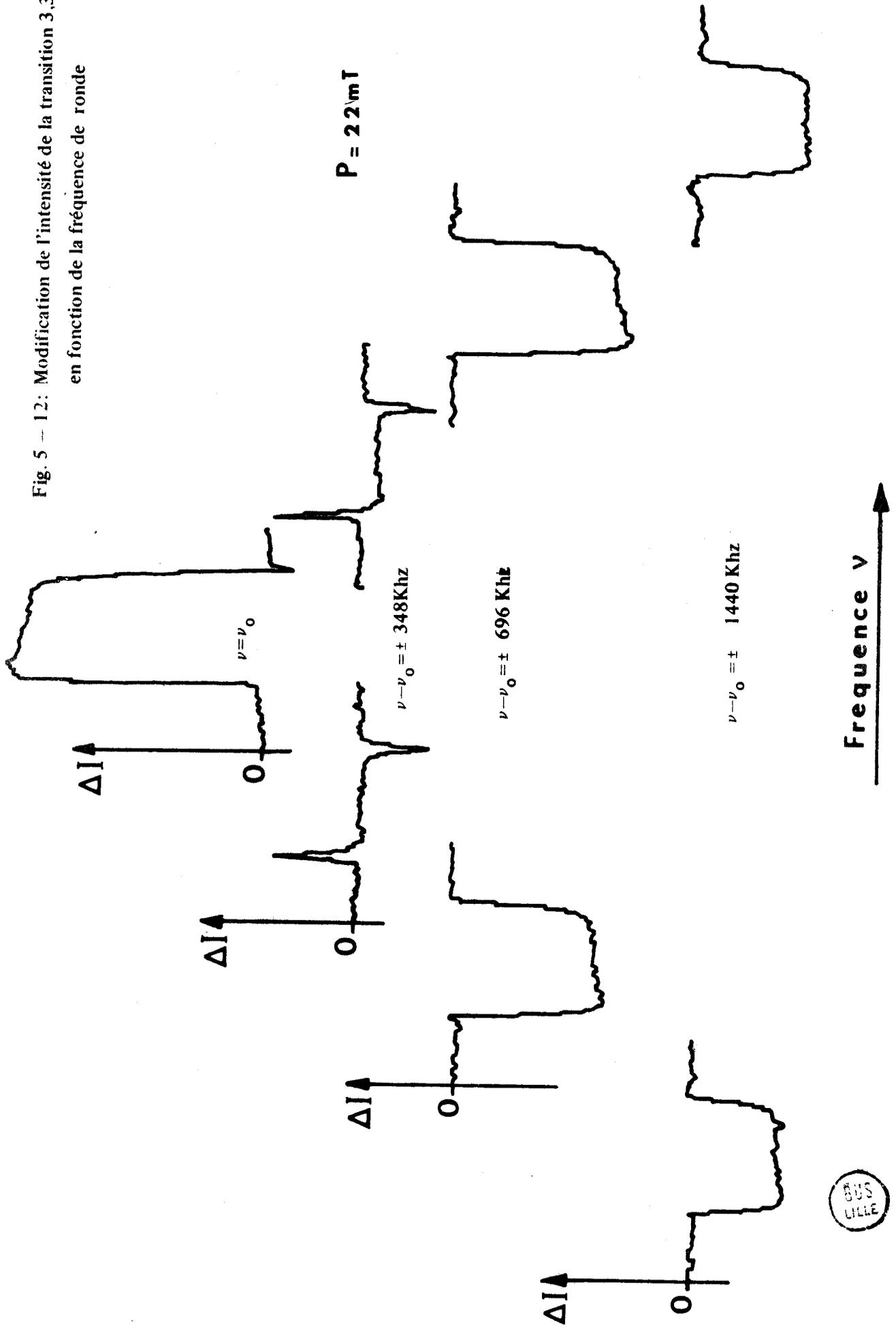


Fig. 5 - 11 : Evolution en fonction du temps de la modification d'intensité au centre des transitions (1, 2),(3, 3),(2, 2), (6, 4),(7, 6) et (4, 4).



Fig. 5 - 12: Modification de l'intensité de la transition 3,3 en fonction de la fréquence de ronde



zéro ; elle correspond à l'absence de champ infrarouge. Pour la fréquence centrale $\nu = \nu_0$ du doublet, on obtient un accroissement de l'intensité de la raie ; pour les fréquences $\nu = \nu_0 \pm 348$ kHz, la modification moyenne dans le temps est nulle ; elle est fortement négative pour $\nu = \nu_0 \pm 696$ kHz mais décroît lentement lorsqu'on continue à s'écarter de la fréquence centrale de la raie ; les dernières courbes correspondent à $\nu = \nu_0 \pm 1440$ kHz. La forme du signal ainsi obtenu évolue donc considérablement en fonction de la fréquence de sonde.

Pour compléter la série d'exemples donnés et pour établir un parallèle entre les deux méthodes de détection utilisées, nous donnons l'évolution des formes enregistrées en fonction de la pression. La série d'enregistrements [fig. 5-13] effectués à faible puissance microonde et à la fréquence centrale de la transition de sonde $(J,K) = (3,3)$ est caractéristique des évolutions des signaux en fonction de ce paramètre : au signal rapide positif qui correspond à une augmentation de l'absorption microonde et qui apparaît seul à faible pression vient s'ajouter lorsque la pression croît un signal plus lent dont l'amplitude augmente pour annuler puis inverser à haute pression la modification d'intensité initiale.

Ces premiers résultats montrent que, de façon générale, les modifications d'absorption apparaissent comme la résultante d'au moins deux phénomènes qui entrent en compétition pour modifier soit positivement soit négativement l'amplitude de la raie microonde. Ces phénomènes se caractérisent par des signaux dont les temps de montée sont différents et dont le rapport des amplitudes dépend beaucoup des conditions expérimentales.

La description des phénomènes que nous venons de donner tient déjà compte d'une classification de ceux-ci en fonction de leurs caractéristiques. De nombreux enregistrements ne suivent pas l'évolution décrite précédemment. En particulier, pour certaines transitions, on n'observe jamais de signal positif (correspondant à un accroissement de l'absorption microonde) ; pour d'autres, qui donnent naissance à des figures d'absorption fortement asymétriques, les signaux échantillonnés diffèrent nettement de ceux présentés. Cependant, pour garder une certaine clarté dans la description des phénomènes, nous ne présentons que les résultats qui ont joué un rôle prédominant dans l'élaboration de l'interprétation qui sera proposée.

Avant de faire le lien entre ces résultats préliminaires obtenus par les deux techniques, nous remarquerons, à partir des figures [5-11], [5-12] et [5-13], qu'à l'arrêt de la puissance de "pompe", les signaux sont sensiblement

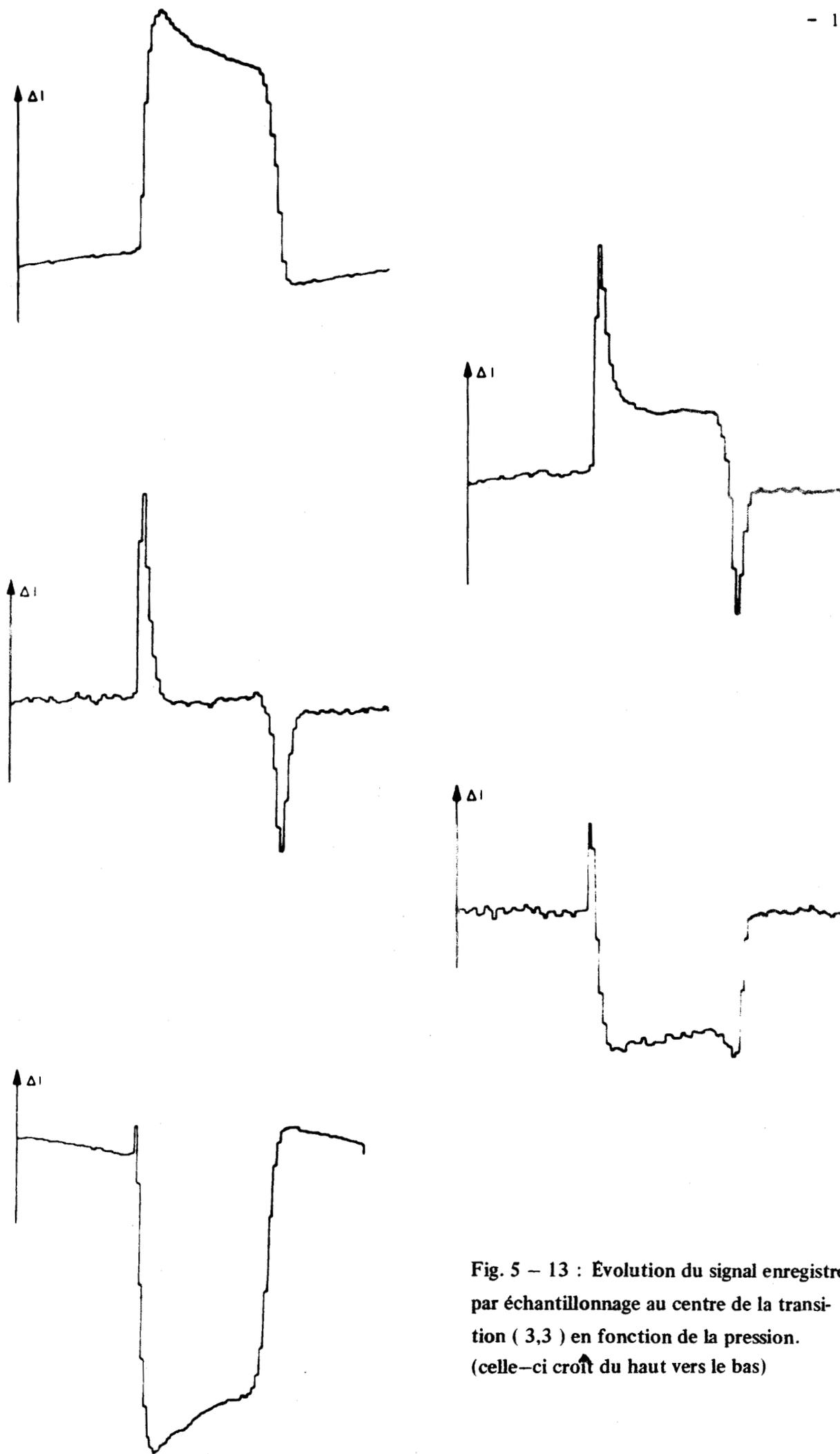


Fig. 5 - 13 : Évolution du signal enregistré par échantillonnage au centre de la transition (3,3) en fonction de la pression. (celle-ci croît du haut vers le bas)



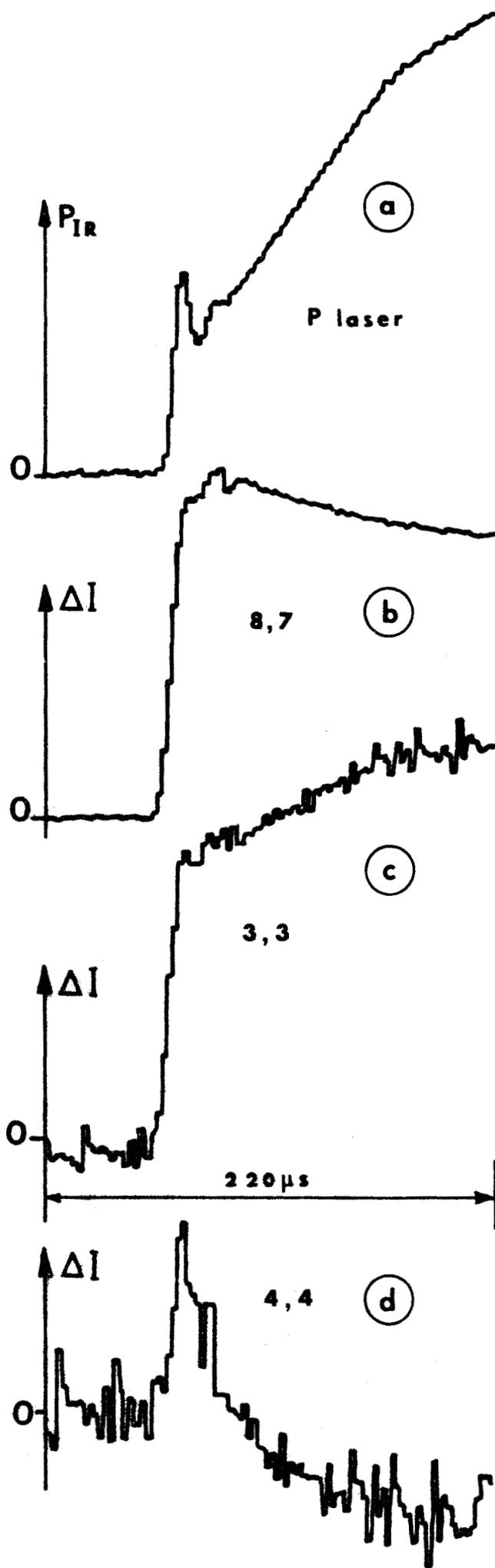


Fig.5 - 14: Enregistrements des temps de montée de la puissance laser et de la modification d'intensité des transitions (8,7),(3,3) et (4,4)

inverses de ceux obtenus à son application. La forme imparfaitement rectangulaire de la puissance infrarouge en fonction du temps est à l'origine de l'asymétrie de la figure résultante. En effet, le temps d'établissement de la perturbation doit être négligeable par rapport au temps de montée du signal qui en résulte. Dans certains cas, cette condition n'est pas remplie à l'annulation de la puissance de pompe car celle-ci est obtenue par obturation progressive de la cavité laser (§ 3-2). On observe nettement sur les figures [5-13b] et [5-13c] et sur certains enregistrements des figures [5-11] et [5-12] une réponse en escalier beaucoup plus lente à la coupure de la puissance de pompe qu'à son application. Ce mauvais front de descente de la perturbation conduit parfois à la disparition d'une partie des informations [fig. 5-13d]. Pour cette raison, l'analyse en temps réel doit être limitée à l'étude de l'évolution du signal à l'application du rayonnement infrarouge. Il est alors avantageux, pour améliorer la définition de ce signal, de condenser les 100 portes de l'échantillonneur dans une partie relativement restreinte du cycle comprenant l'application de la perturbation. Dans ce cas, le "jitter" de la modulation infrarouge qui limite le temps de réponse de l'ensemble (§ 3-4) peut être réduit dans le meilleur des cas à 8 μ s environ. Les temps de montée des signaux [fig. 5-14] ont été enregistrés dans ces conditions au centre des transitions (3,3) et (4,4) [respectivement courbes c et d]. Ils peuvent être comparés au temps de montée de la puissance de pompe [courbe a] et à celui de la modification d'intensité obtenue en voie de sonde sur la transition (8,7) [courbe b] lorsque les signaux correspondants sont traités par la même chaîne de détection et d'amplification. Les 100 portes de l'échantillonneur sont alors condensées sur une largeur totale de 220 μ s qui correspond à la partie intéressante du cycle (§ 3-4). On constate facilement que ces quatre temps de montée sont identiques. Ils sont dus à la variation aléatoire voisine de 8 μ s de la phase de la référence (§ 3-4) par rapport au déclenchement de l'impulsion d'ouverture de la cavité laser. Ceci explique pourquoi cette impulsion infrarouge émise se trouve fortement élargie et atténuée.

5.3.1.3. Relations entre les signaux obtenus.

La relation qui existe entre les signaux obtenus par les deux techniques d'analyse se déduit facilement des résultats décrits précédemment. En effet, de ceux obtenus par démodulation synchrone, il ressort que de façon générale l'accroissement relatif d'intensité se confine au centre de la raie de sonde et décroît avec la pression ; cette évolution est identique à celle subie par le signal échantillonné qui correspond à une augmentation d'absorption et dont le temps de montée ainsi observé est le plus rapide. De même, la diminution

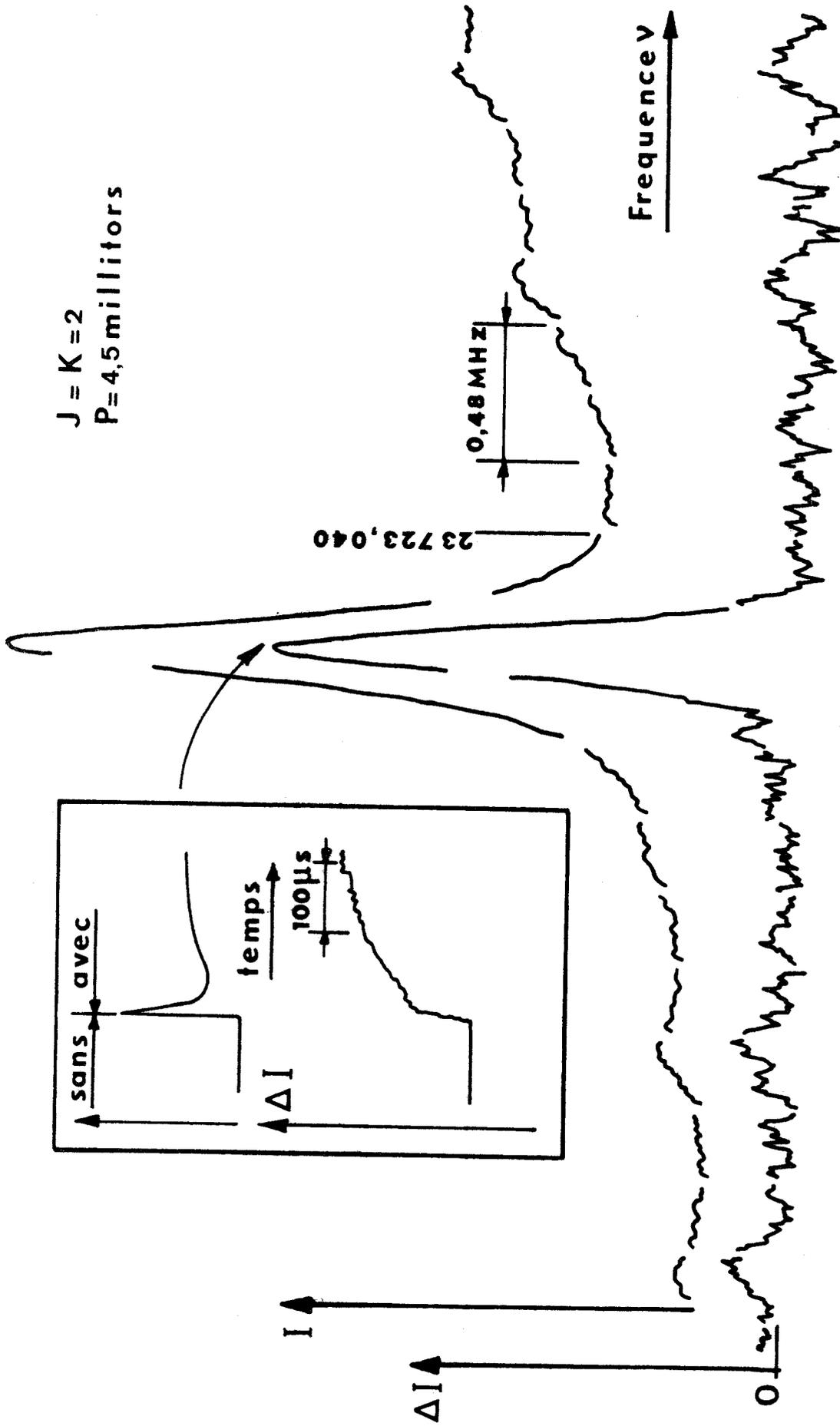
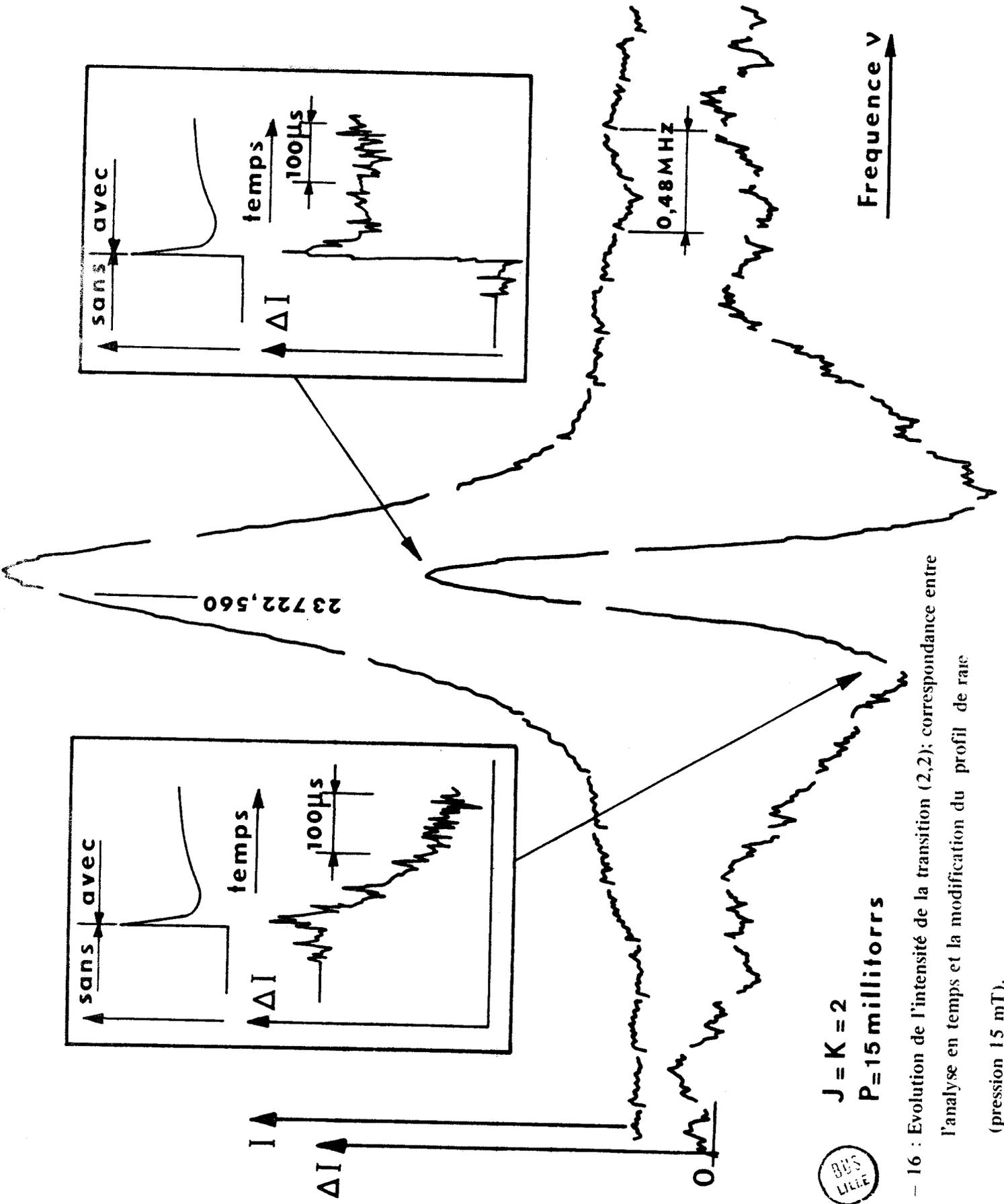


Fig.5 - 15: Modification d'intensité de la transition (2,2); correspondance entre l'analyse en temps et la modification du profil de raie.





$J = K = 2$
 $P = 15 \text{ millitorrs}$

SOS LEE

Fig. 5 - 16 : Evolution de l'intensité de la transition (2,2); correspondance entre l'analyse en temps et la modification du profil de raie (pression 15 mT).

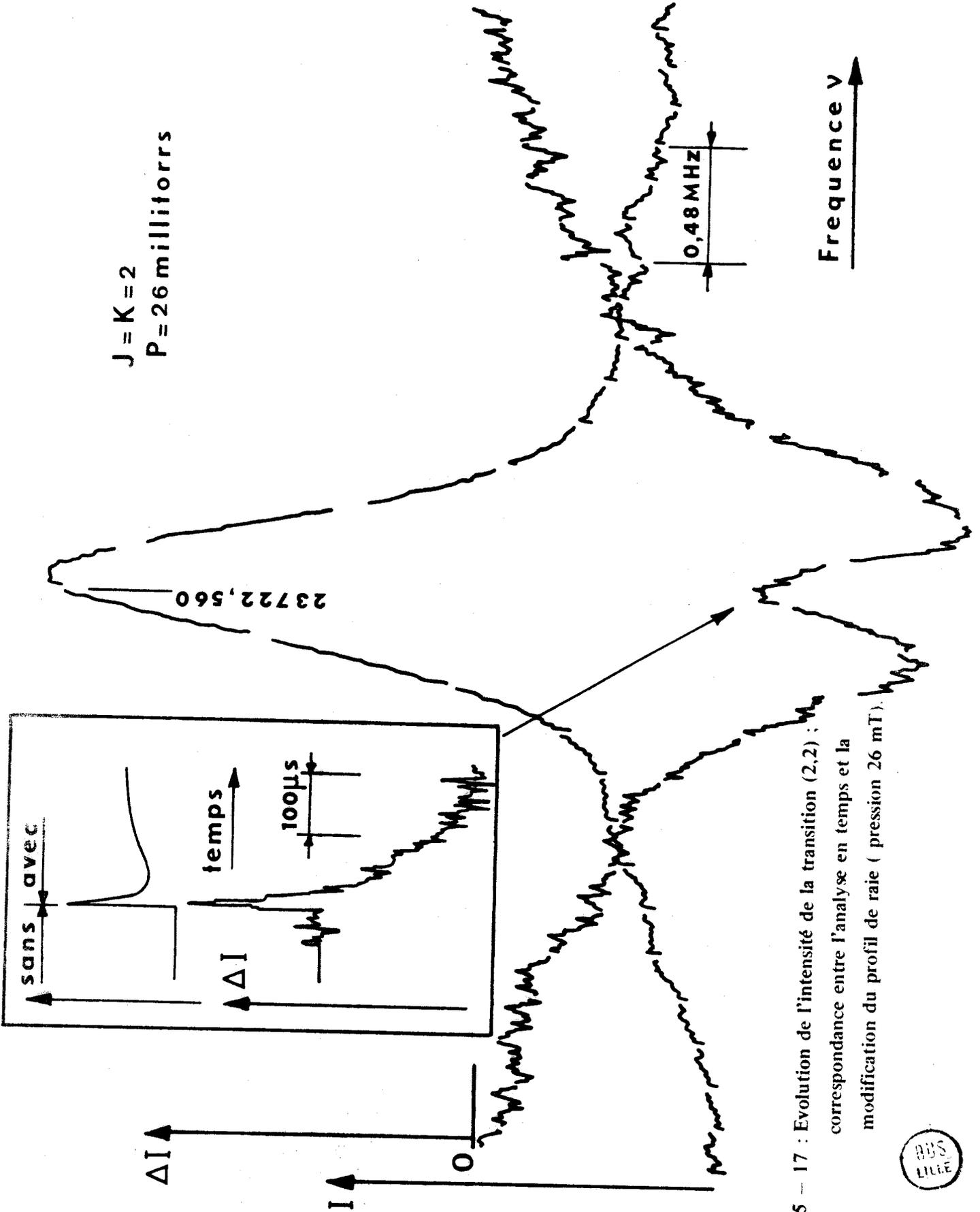


Fig. 5 - 17 : Evolution de l'intensité de la transition (2,2) ;
correspondance entre l'analyse en temps et la
modification du profil de raie (pression 26 mT).



relative d'intensité enregistrée par démodulation synchrone croît avec la pression et est obtenue plus nettement sur les flancs de la raie de sonde comme le signal qui se présente par échantillonnage avec le temps de montée le plus lent et dans le sens d'une décroissance de l'absorption.

Une suite de montages [fig. 5-15, 5-16, 5-17] groupant les résultats de ces deux techniques, a été réalisée en balayant la fréquence de sonde pour décrire la raie (2,2) à différentes valeurs de la pression. Le parallèle que nous pouvons ainsi établir montre que les enregistrements obtenus par détection synchrone résultent de la composition d'au moins deux phénomènes qui sont, grâce à leurs temps de montée respectifs différents, nettement séparés par la méthode d'échantillonnage.

L'utilisation, sous forme complémentaire de ces deux techniques de traitement du signal microonde détecté, sera mise à profit pour compléter et détailler l'évolution des formes de variation de l'absorption microonde en fonction des paramètres expérimentaux.

5.3.2. Etude en fonction des différents paramètres.

Les résultats obtenus et décrits précédemment ont montré qu'en fonction de différents paramètres expérimentaux, la modification d'intensité peut correspondre soit à une augmentation soit à une diminution de l'absorption microonde. Une étude précise complémentaire en fonction de ces paramètres doit donc être entreprise. Celle-ci devrait permettre de vérifier, sur d'autres transitions de sonde, la correspondance que nous avons établie entre les signaux rapides et l'accroissement d'intensité mais aussi, de mieux préciser l'évolution de l'asymétrie du signal pour laquelle l'étude par échantillonnage n'apporte pas de renseignements supplémentaires.

5.3.2.1. Evolution en fonction de la pression.

Puisque les différentes transitions donnent lieu à des signaux très variés, l'étude en fonction de la pression a été développée pour une série de doublets choisis parmi ceux qui donnent naissance à des figures d'absorption caractéristiques. La série d'enregistrements obtenus par démodulation synchrone [fig. 5-18 à 5-22] concerne les transitions (1,1), (2,2), (3,3), (4,4) et (4,3). Elle montre l'évolution des différentes parties qui composent les figures d'absorption en fonction de la pression comprise entre 0,2 et 30 millitorrs.

Bien que la variation d'intensité en fonction de la pression soit

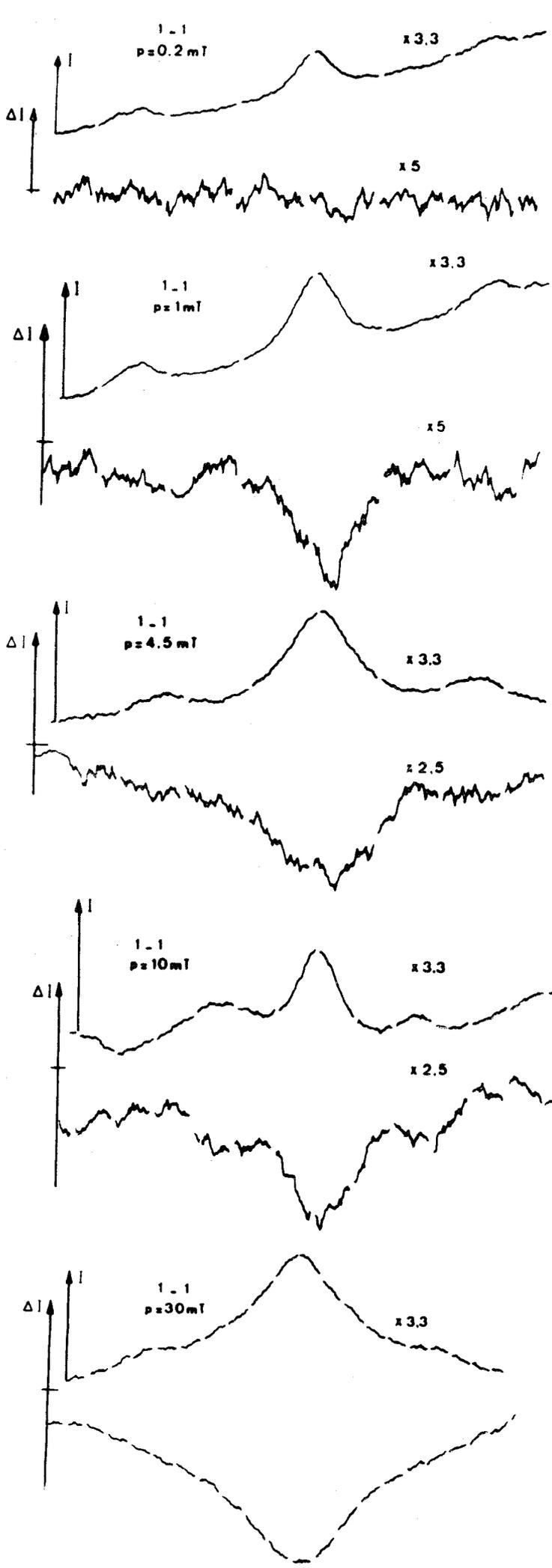


Fig. 5 - 18

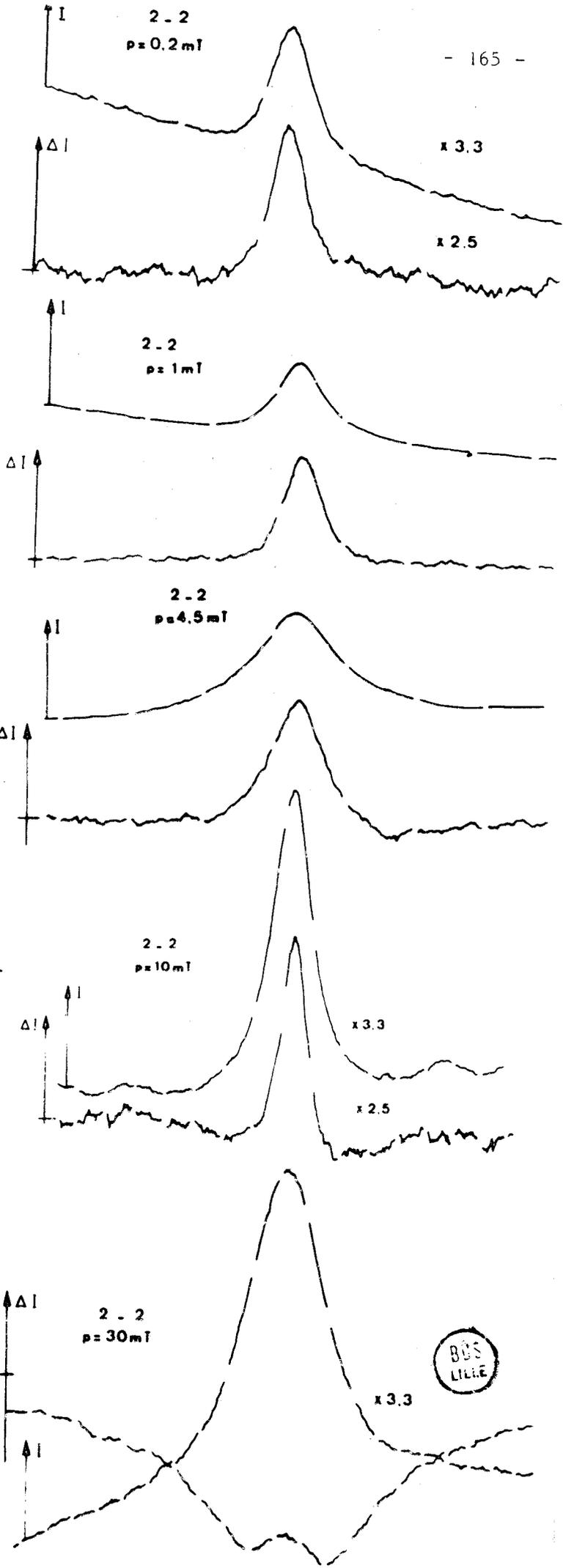


Fig. 5 - 19

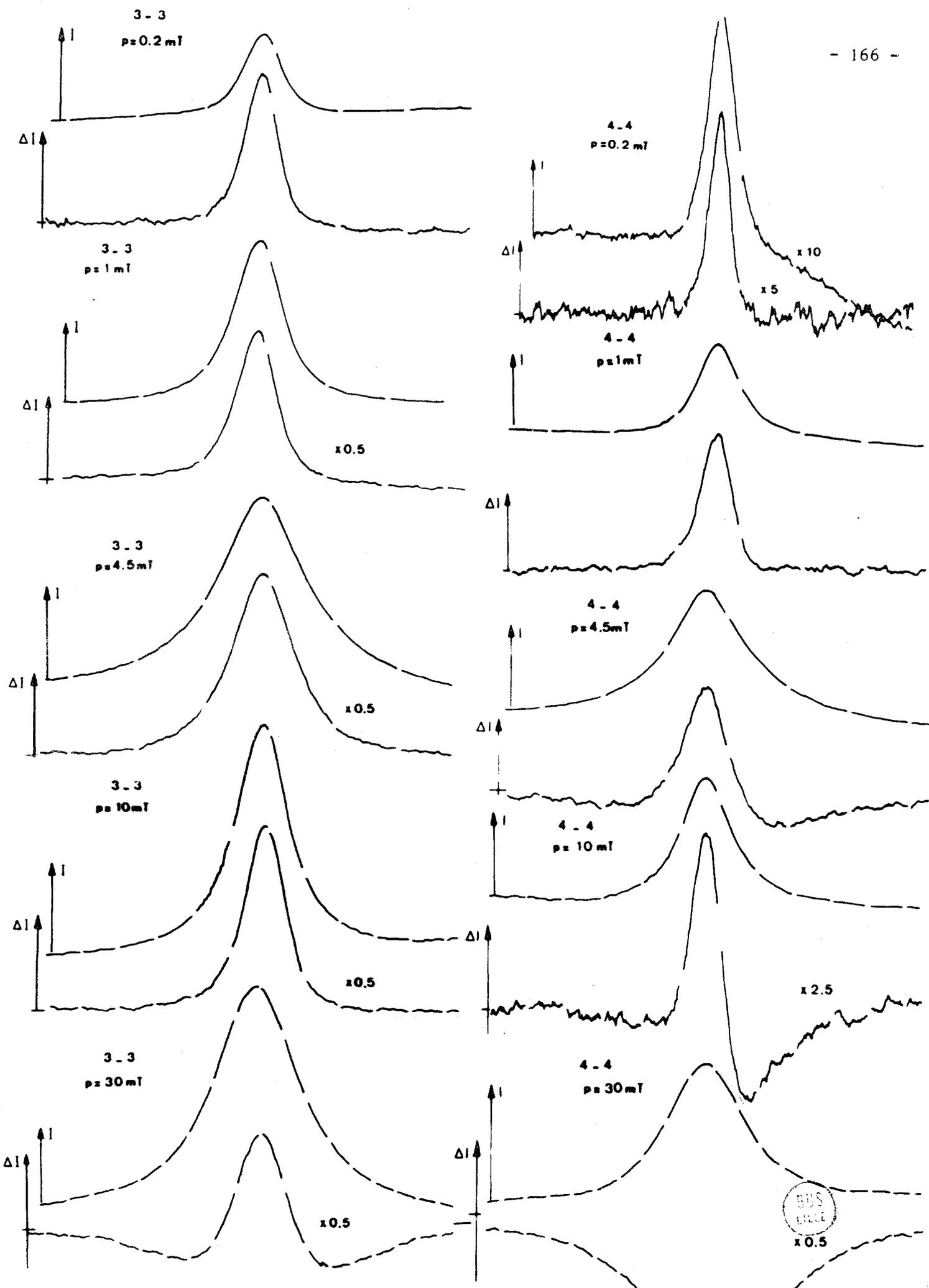


Fig. 5 - 20

Fig. 5 - 21

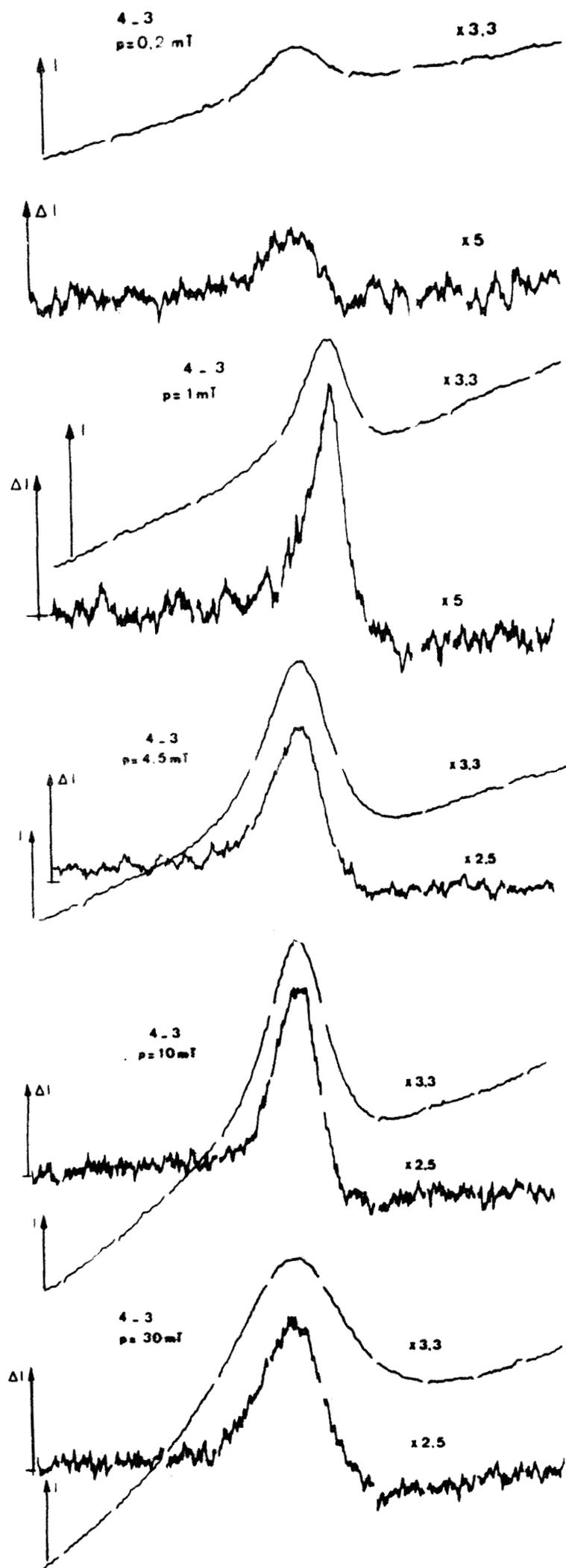


Fig.5-18 à 5-22

Modification du profil des transitions (1,1), (2,2),(3,3),(4,4)et (4,3) et évolution en fonction de la pression.

Fig. 5 - 22



caractéristique de chaque transition de sonde, on peut dégager des points communs :

- L'asymétrie du signal évolue en amplitude avec la pression mais garde toujours le même sens [fig. 5-19, 5-21, 5-22].

- La composante négative de la figure d'absorption croît avec la pression ; elle est présente sur tous les enregistrements effectués lorsque la pression est supérieure à 30 millitorrs.

- L'importance relative de cette composante négative croît beaucoup moins vite en fonction de la pression pour les doublets (3,3) et (4,3) que pour les autres. Ce résultat semble s'étendre à tous les doublets pour lesquels $K = 3n$ et $J \approx K$ car nous avons aussi observé cet effet sur les transitions de sonde (6,6), (7,6) et (9,9).

- La composante positive apparaît principalement à faible pression, son amplitude décroît relativement à celle du signal négatif lorsque la pression augmente.

- La largeur à mi-hauteur de cette composante positive reste inférieure, aux erreurs expérimentales près, à la largeur de la raie correspondante [fig. 5-19, 5-20, 5-21, 5-22].

5.3.2.2. Evolution en fonction de la transition de sonde.

L'étude par démodulation synchrone des figures d'absorption observées sur un grand nombre de transitions microondes accessibles avec la source hyperfréquence dont nous disposons est résumée dans le tableau [5-1]. Pour chaque transition, la puissance microonde détectée a été choisie suffisamment basse pour ne pas perturber, par sa présence, les populations des niveaux sondés. On réalise cette condition en vérifiant que le rapport $\frac{\Delta I}{I}$ n'évolue pas en fonction de la puissance microonde autour du point choisi (§ 5.3.2.3. et 5.3.2.4.). La pression est maintenue aussi stable que possible vers 10 millitorrs. Les résultats de l'analyse par échantillonnage effectuée au centre du profil de chaque raie de sonde sont également résumés dans le tableau : la présence d'une augmentation d'intensité est représentée par le signe + ; celle d'une décroissance par le signe - ; à côté de ces signes, se trouve l'indication concernant le temps de montée en microsecondes du signal lorsque celui-ci a pu être déterminé par échantillonnage. L'asymétrie de l'enregistrement, lorsqu'elle est observée, est notée par les lettres B ou H suivant que le creusement introduit est en

TABLEAU 5-1.

Résumé des signaux observés sur différents doublets.

J \ K	1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	—	—	—	—	—	—	— ↗	+ — ↗	+ — ↗
10	—	—	—	—	+ — ↗	+ —	—	+ — ↗	+ 8μs ↗
9	—	—	—	—	—	+ 8μs	— 8μs	B+8μs	+ 8μs
8	—	—	+ —	—	H+8μs	+ 8μs	+ 8μs	B+8μs	
7	+ — ↗	+ —	+ —	+ 8μs	+ 8μs	+ 8μs	— 8μs		
6	—	—	—	+ — -100μs	H+8μs -80μs	B+8μs			
5	—	—	H+8μs -80μs	H+8μs -80μs	H+8μs -100μs				
4	—	H+8μs —	H+8μs	H+8μs -40μs					
3	— -90μs	+ 8μs -80μs	H+8μs						
2	— 8μs	H+8μs -40μs							
1	— -80μs								



basse ou en haute fréquence par rapport au centre de la raie.

Pour l'ensemble des transitions de sonde, on dégage dans ces conditions expérimentales, les observations suivantes :

- Les temps de montée des signaux qui traduisent un accroissement d'intensité sont tous inférieurs au temps de réponse de l'appareillage.
- Inversement, les signaux rapides correspondent tous à un accroissement de l'absorption microonde sauf pour la transition (2,1).
- Le signal positif n'apparaît que sur des transitions privilégiées.
- Le signal négatif est toujours lent ($\tau > 50 \mu s$), sauf évidemment sur la transition (J,K) = (2,1).
- L'asymétrie n'apparaît que sur certaines transitions et ne semble pas liée à une modification d'absorption positive ou négative. On trouve le creusement du côté haute fréquence principalement sur les figures obtenues pour les transitions de faible valeur du nombre quantique K.
- Nous avons vérifié que pour tous les doublets correspondant à $J < 6$, le signal négatif lent apparaît à haute pression. Par contre, pour les doublets correspondant à un niveau d'énergie élevé, la modification reste lente mais devient positive lorsque la pression croît : c'est le cas des transitions (7,1), (10,5), (10,8), (10,9), (11,7), (11,8) et (11,9) ; cet effet est représenté par une flèche montante dans le tableau 5-1.

5.3.2.3. Etude en fonction de la puissance microonde.

Ce paramètre a également une influence importante comme le montrent les enregistrements [fig. 5-23] effectués à une pression d'environ 10 millitorrs en balayant la fréquence de sonde au voisinage de la résonance du doublet (4,4). Afin de conserver les mêmes caractéristiques de la chaîne de détection et d'amplification, et pour comparer les signaux entre eux, le niveau hyperfréquence moyen détecté doit rester constant au cours des différentes mesures. Dans ce but, il est ramené pour chaque mesure à sa valeur initiale par l'intermédiaire d'un second atténuateur placé à l'extrémité de la cellule (§ 3-4).

L'accroissement de puissance entre chaque enregistrement est de 6 dB. L'évolution du signal peut être comparée à celle de la raie qui a été enregistrée dans chacun des trois cas.

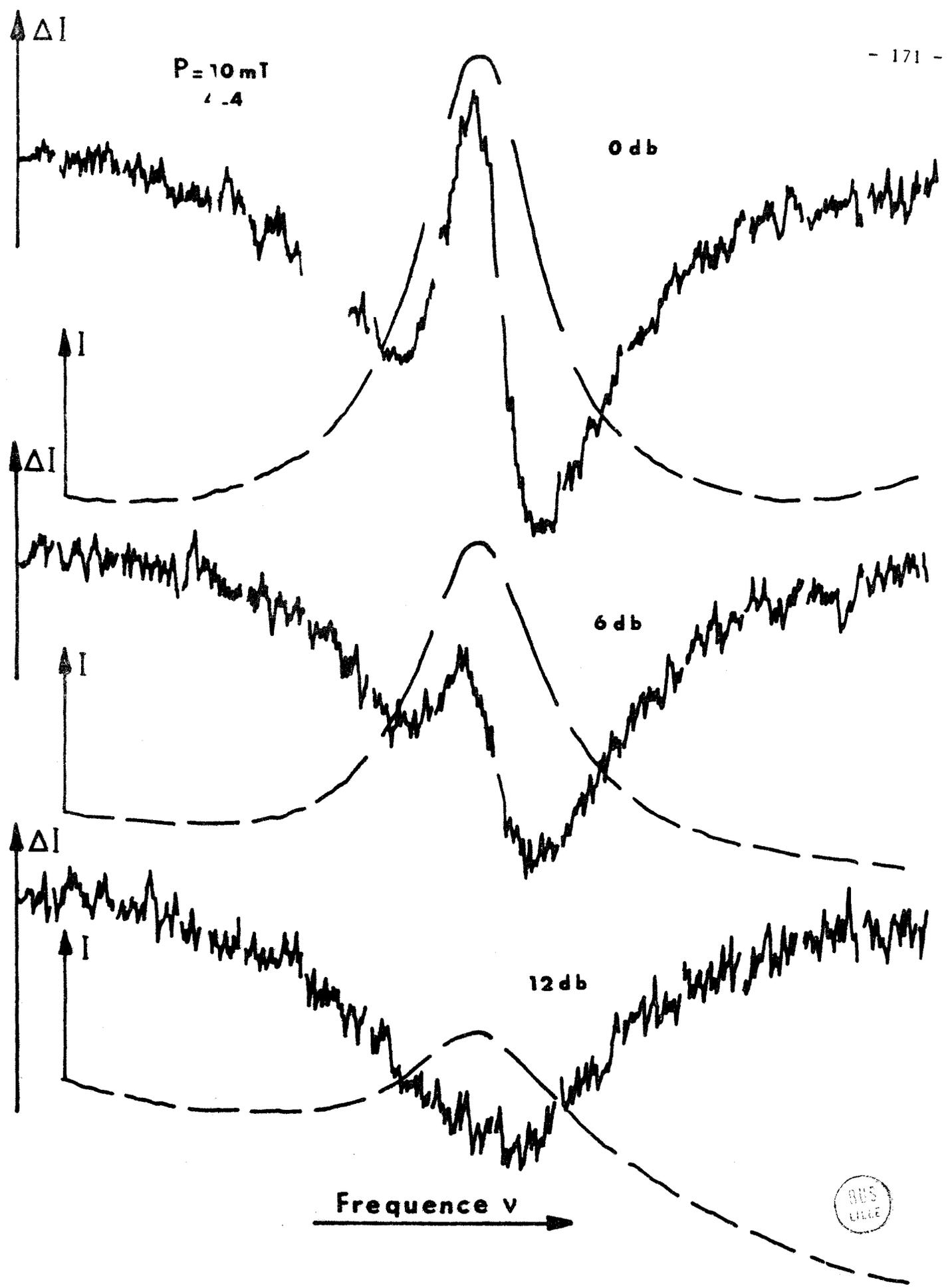


Fig: 5-23: Evolution du signal et de la raie (4,4) en fonction de la puissance microonde.

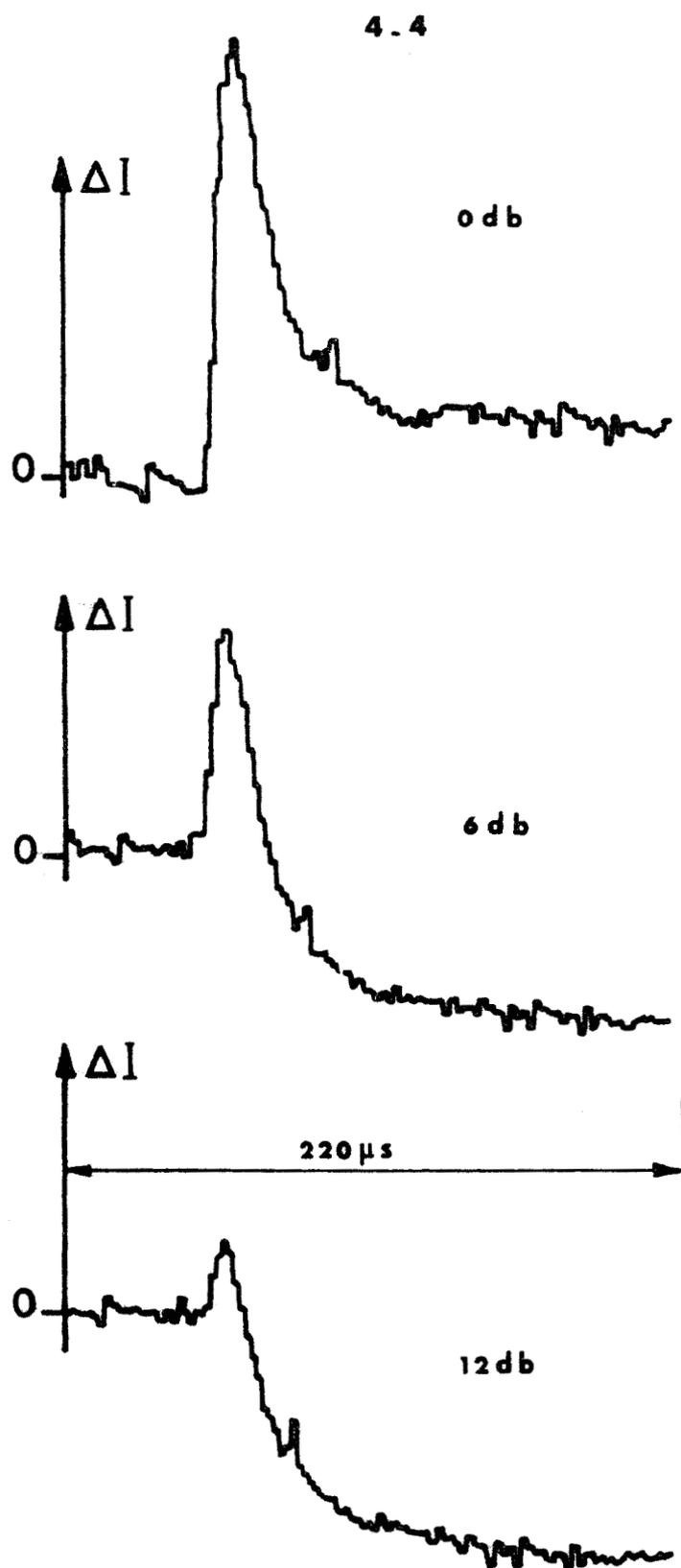


Fig.5-24: Evolution en fonction de la puissance microonde du signal échantillonné au centre de la transition (4,4)



De ces enregistrements, il résulte que :

- L'asymétrie du signal ne change pas de sens avec la puissance microonde.
- La largeur de la composante positive de la figure d'absorption reste toujours inférieure à celle du signal.
- L'amplitude de cette composante positive décroît plus vite que l'amplitude de la raie.
- La composante négative semble décroître un peu moins rapidement que la raie.

Ces deux derniers points sont nettement confirmés [fig. 5-24] par l'analyse en fonction du temps au centre de la raie de sonde. Les résultats obtenus après échantillonnage sur 220 μ s du cycle montrent que l'amplitude de l'impulsion positive décroît beaucoup plus vite que la composante négative qui correspond au temps de montée le plus lent. Ces résultats confirment l'importance du rôle joué par la puissance microonde puisqu'il est possible, par son intermédiaire d'inverser la modification moyenne initiale de l'intensité de la raie.

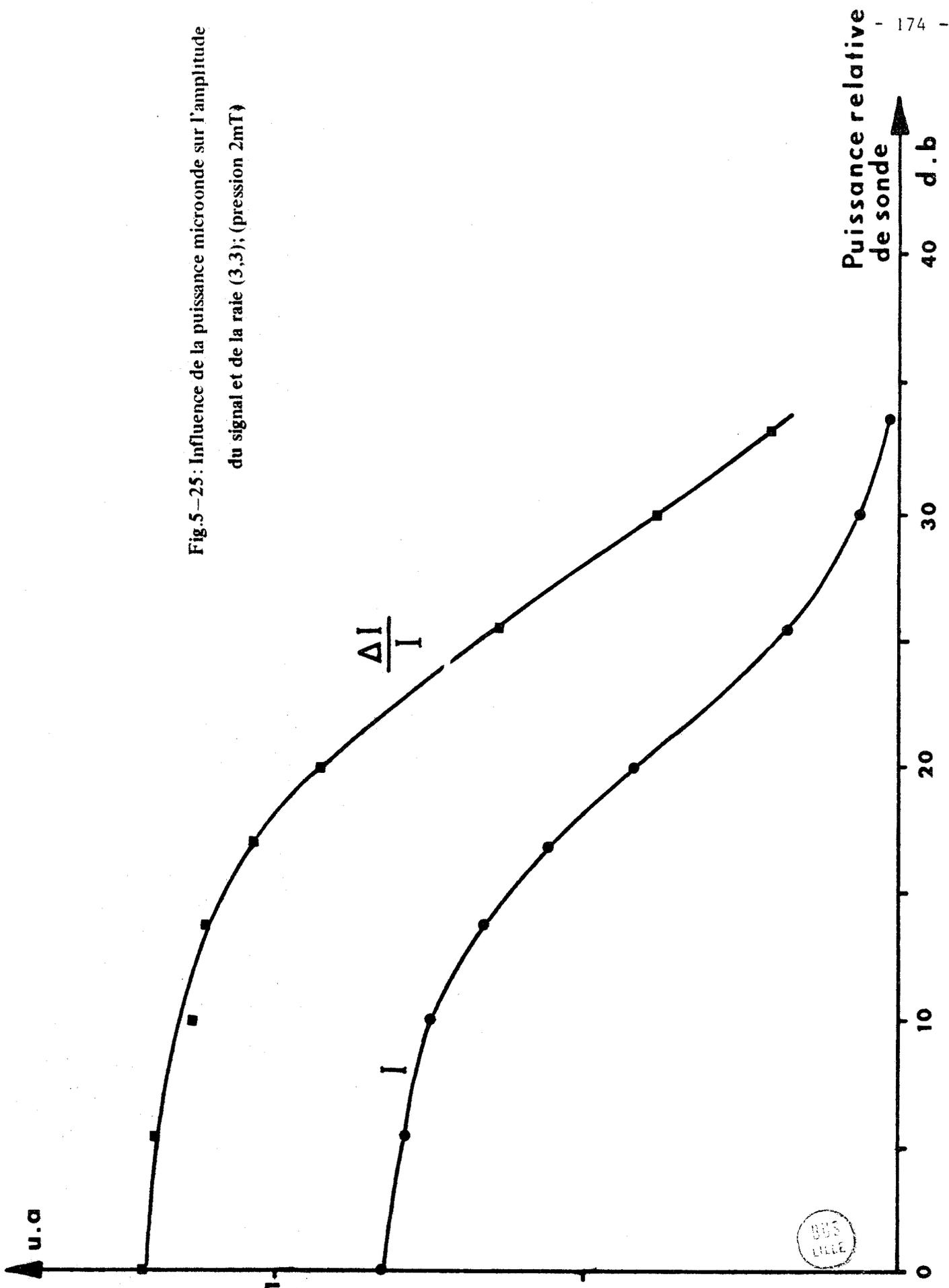
Les résultats expérimentaux que nous venons de décrire sont très différents de ceux obtenus sur les transitions (J,K) = (7,7), (8,7) ou (9,7) ; en particulier, les signaux observés par démodulation synchrone ou par échantillonnage [fig. 5-21, 5-23, 5-24] montrent qu'un accroissement de la puissance de sonde ou une augmentation de la pression agissent dans le même sens sur la forme de la figure d'absorption.

Le comportement particulier de la composante positive du signal nous conduit à étudier sa largeur à mi-hauteur par rapport à la largeur de la raie correspondante en fonction de la pression.

5.3.2.4. Etude complémentaire: Mesure de la largeur de la figure d'absorption en fonction de la pression et de la puissance de pompe.

Nous avons déjà remarqué (§ 5-3-1-1 et 5-3-2-1) que la largeur à mi-hauteur Δv_g de la composante positive de la figure d'absorption est, dans certains cas, nettement inférieure à celle Δv_λ de la raie correspondante [fig. 5-7 à 5-10 ; 5-12, 5-15 à 5-17 et 5-19 à 5-22]. Pour entreprendre une étude en fonction de la pression de cette largeur, la transition (3,3) est particulièrement favorable pour plusieurs raisons :

Fig.5-25: Influence de la puissance microonde sur l'amplitude du signal et de la rate (3,3); (pression 2mT)



- les signaux positifs auxquels elle donne naissance ne sont pas affectés par la présence d'une asymétrie.

- la modification d'absorption est importante et la largeur à mi-hauteur de la figure reste mesurable à faible pression.

- le signal négatif qui rend imprécise la détermination de la mi-hauteur de la composante positive seule apparaît pour ce doublet à une pression relativement élevée, ce qui permet d'étendre le domaine des mesures jusqu'à 20 millitorrs.

Comme nous venons de le voir (§ 5-3-2-3), cette composante positive de la modification d'absorption peut être fortement perturbée par la présence d'un champ hyperfréquence de sonde trop intense. Une méthode simple permet d'éviter cet effet ; elle consiste à tracer la courbe représentant le rapport $\frac{\Delta I}{I}$ en fonction de la puissance de sonde à très basse pression et à choisir la puissance microonde de travail dans les limites de la partie horizontale de la courbe. Les mesures des valeurs $\frac{\Delta I}{I}$ doivent, comme précédemment, être effectuées pour un niveau microonde détecté moyen constant afin de ne pas modifier les caractéristiques de détection et d'amplification du signal. La courbe donnée [fig. 5-25] a été obtenue à la fréquence centrale de la transition de sonde pour une pression de 2 mT.

Les valeurs expérimentales des largeurs Δv_s et Δv_ℓ sont obtenues par mesure directe sur les enregistrements de la figure d'absorption réalisés en balayant la fréquence de sonde. Les deux exemples donnés [fig. 5-26] correspondent respectivement à des pressions de l'ordre de 1 et 10 millitorrs.

La courbe obtenue en reportant la valeur du rapport $\frac{\Delta v_s}{\Delta v_\ell}$ en fonction de la pression [fig. 5-27] tend vers une valeur de l'ordre de 1 lorsque la pression tend vers zéro et décroît de façon sensiblement asymptotique vers la valeur 0,5 lorsque la pression augmente. Les erreurs de mesure sur la détermination des points à mi-hauteur du signal et sur la largeur correspondante conduisent à une erreur relative estimée à 15 % sur le rapport $\frac{\Delta v_s}{\Delta v_\ell}$. Ces erreurs sont donc très inférieures à la variation du rapport dans le domaine de pression exploré.

La largeur Δv_s est par contre indépendante de la puissance de pompe. Les enregistrements [fig. 5-28] ont été effectués sur le même doublet (3,3) et montrent l'évolution du signal en fonction de la puissance ; celle-ci est don-

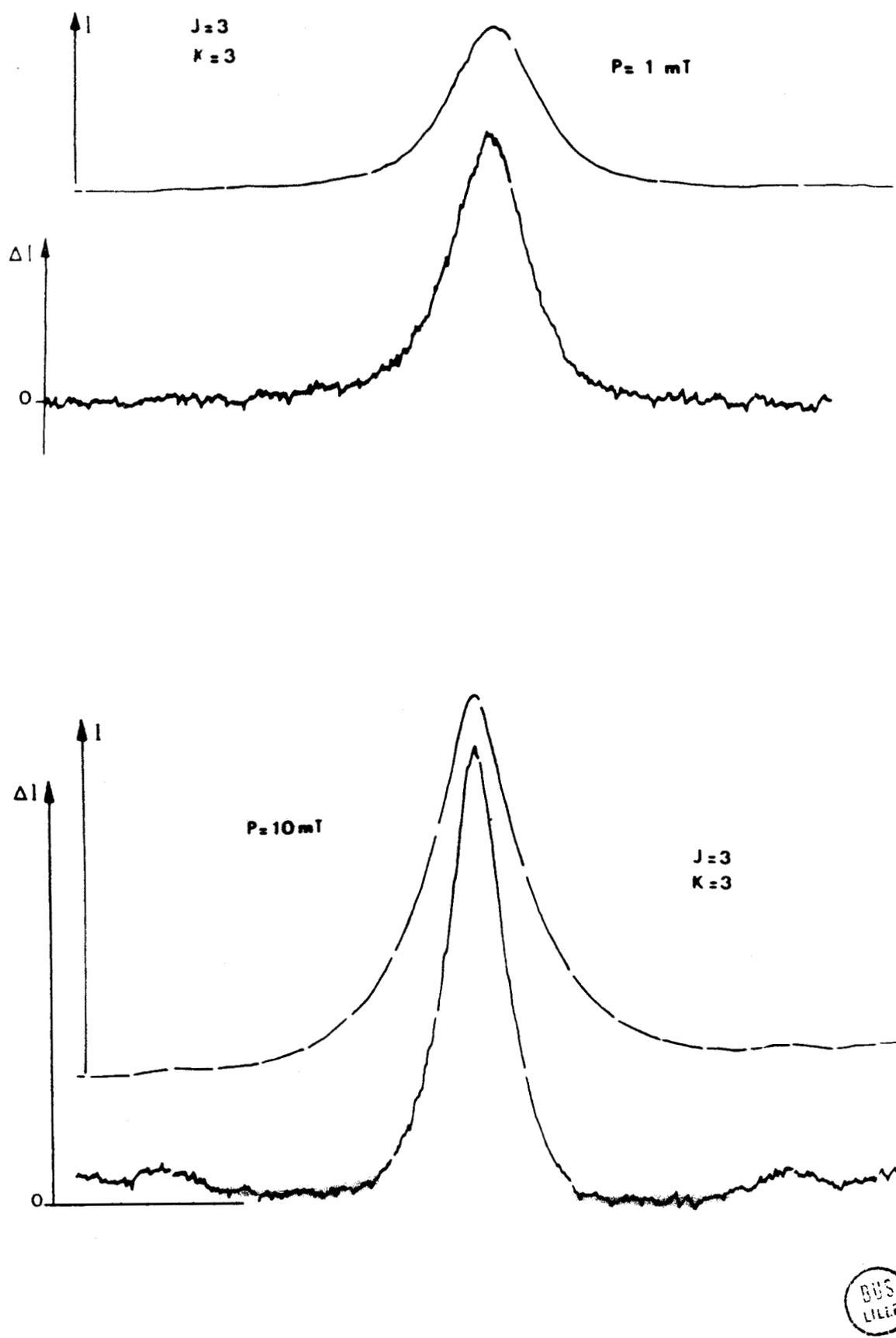


Fig. 5 - 26 : Profil de la raie (3, 3) et modification de ce profil pour des pressions de 1 et 10 mT.

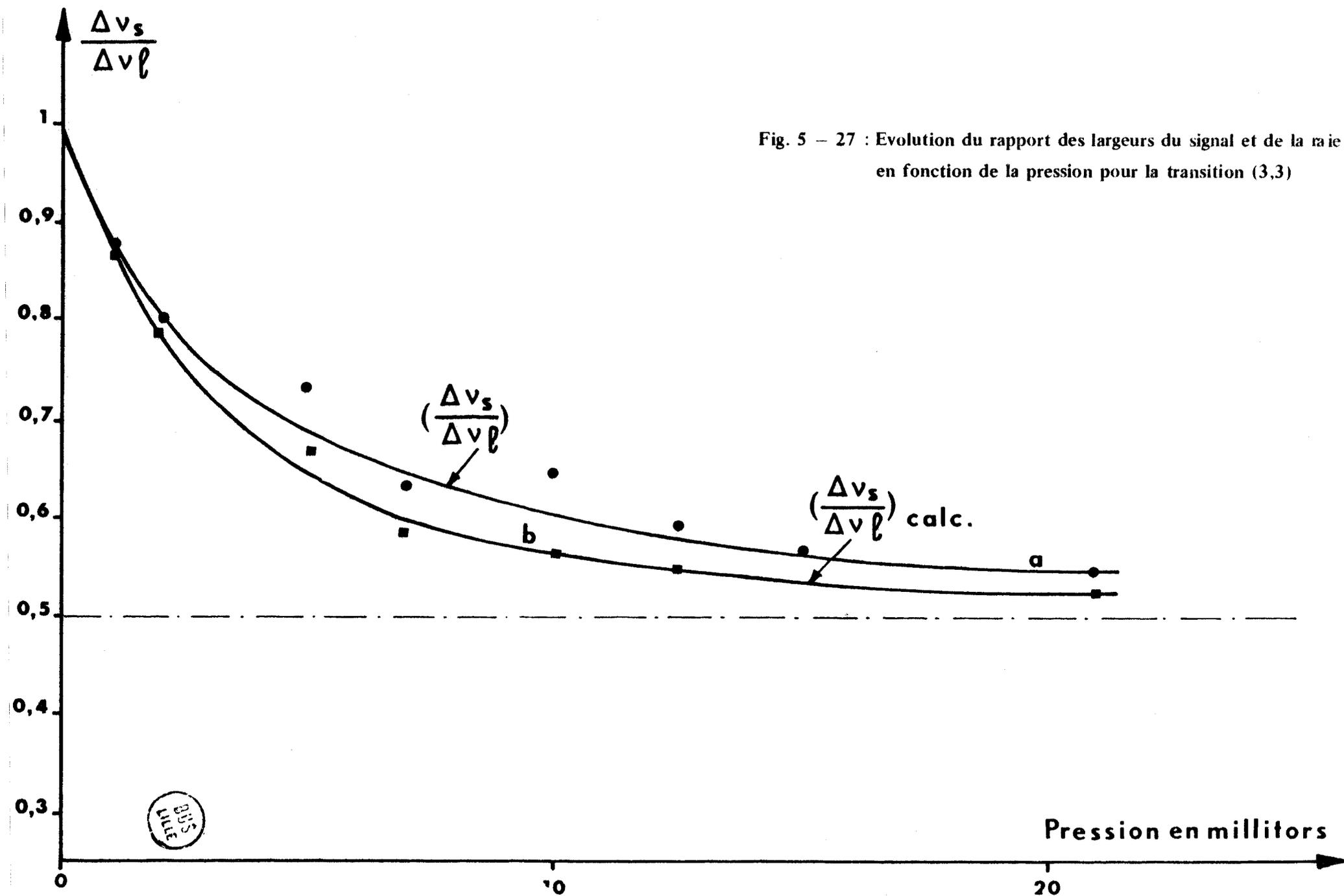
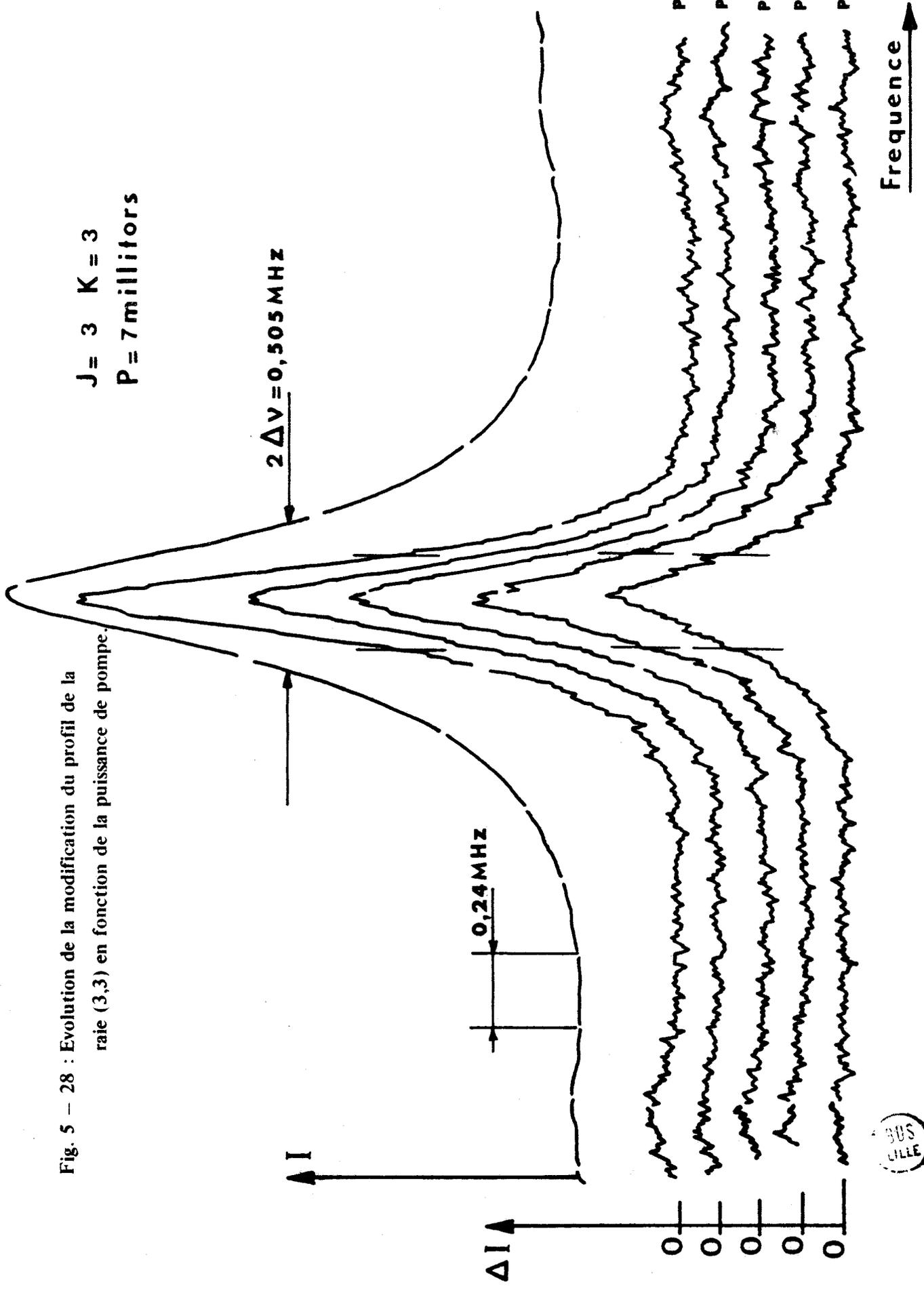


Fig. 5 - 27 : Evolution du rapport des largeurs du signal et de la raie en fonction de la pression pour la transition (3,3)

Fig. 5 - 28 : Evolution de la modification du profil de la raie (3,3) en fonction de la puissance de pompe.

$J = 3$ $K = 3$
 $P = 7$ millifors



née en unités arbitraires pour chaque courbe. Dans le domaine de puissance disponible et aux erreurs expérimentales près, Δv_s est une constante. Ce résultat sera utile lors de l'interprétation des phénomènes qui sera donnée après la description de certains signaux "parasites" et des précautions à prendre afin d'éviter les erreurs expérimentales qui en découlent.

5.3.3. Difficultés expérimentales.

Etant donné le faible rapport signal/bruit de nombreux enregistrements réalisés, et afin de s'assurer de l'origine des signaux, un grand nombre de vérifications ont été réalisées. Les sources d'erreurs expérimentales ont été contrôlées et leur importance comparée au signal obtenu ; elles concernent, en particulier :

- les modulations parasites de la source microonde qui auraient pu expliquer l'asymétrie de certaines figures d'absorption (§ 5-3-4-2).
- la stabilité de la puissance de pompe.
- l'importance du temps de réponse de l'appareillage qui aurait pu également expliquer l'asymétrie de certaines figures.
- la limite de saturation des chaînes de détection utilisées.
- l'importance du signal détecté en voie de sonde provenant de la partie du champ microonde réfléchi par le modulateur mécanique. Celui-ci, placé initialement entre le laser et le système afocal [fig. 3-1] modifiait le taux d'ondes stationnaires à la fréquence de défilement des pales devant la fenêtre d'introduction du rayonnement infrarouge dans la cellule. Cette modulation du signal microonde synchrone avec la commutation de la pompe a pu être rendue négligeable en plaçant le modulateur à l'intérieur de la cavité laser du côté le plus éloigné de la cellule [fig. 3-1].

Cependant, un certain nombre de difficultés expérimentales qu'il n'a pas été possible de contourner sont à l'origine de plusieurs formes de signaux observés en voie de sonde. Ils sont relatifs à la variation d'indice du gaz et à sa pureté à l'intérieur de la cellule.

5.3.3.1. Variation d'indice du gaz.

Nous avons déjà montré (§ 4-5-2) qu'au voisinage de la transition de sonde (8,7) possédant un niveau commun avec la transition de pompe, la varia-

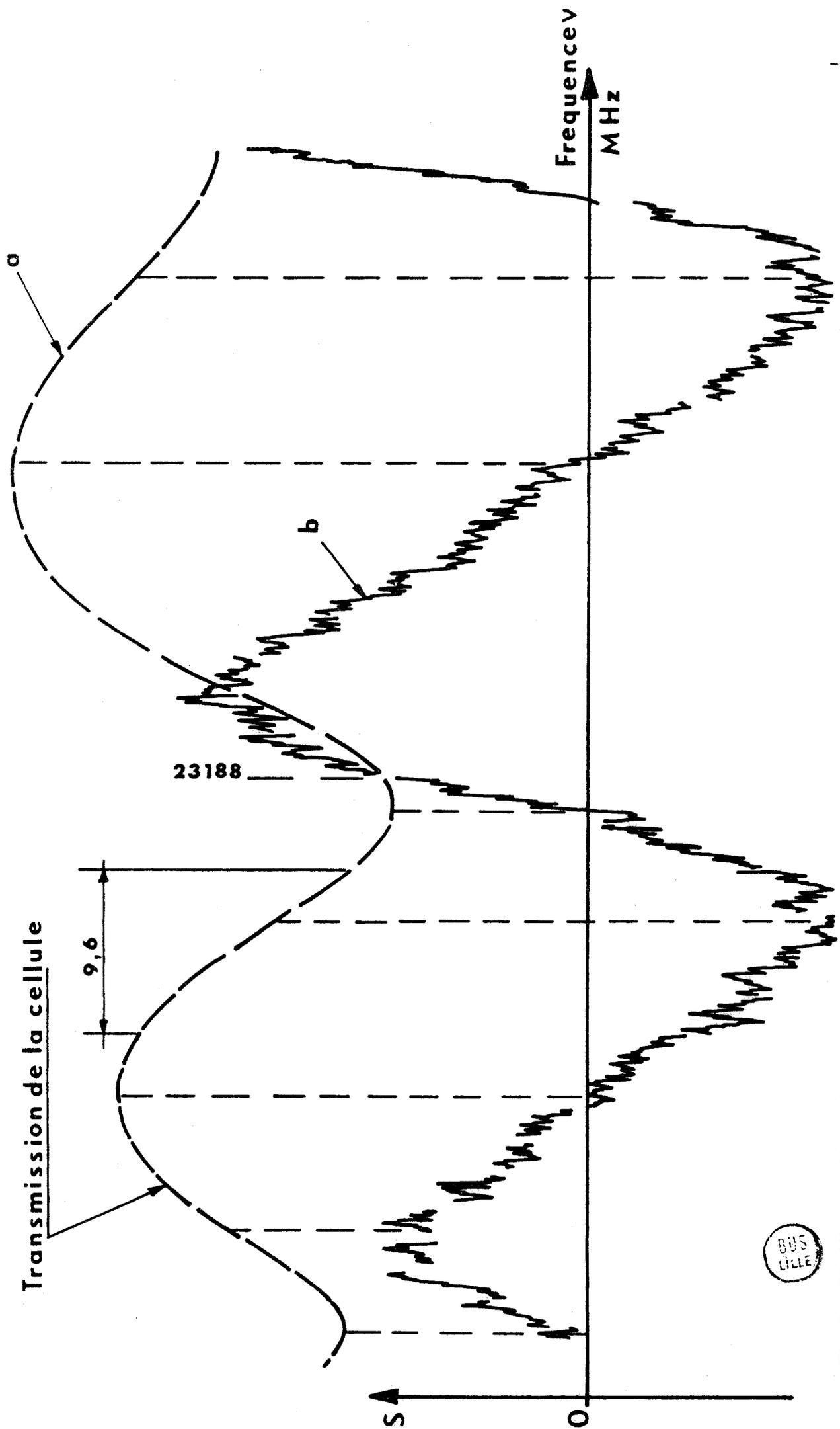


Fig. 5 — 29: Mise en évidence de la variation de l'indice du gaz (b) par l'intermédiaire de la courbe de transmission de la cellule (a): enregistrement effectué à 50 MHz environ de la transition (8.7)



Le spectre de l'ammoniac est bien connu (§ 2-6) et aucune transi-

absorption à la fréquence de ce signal parasite.
La rate correspondant à la transition (3,1) mais ne laisse apparaître aucune
l'amplificateur "décadreur" du niveau hyperfréquence détecté met en évidence
ne avec la commutation du champ de pompe. L'enregistrement en direct à l'aide de
quence voisine. Celle-ci est, de par la méthode de détection utilisée, synchro-
cation d'intensité, une deuxième diminution de l'absorption microonde à une fré-
rayonnement infrarouge. La figure d'absorption montre, en plus de cette modifi-
de la transition (3,1) qui subit une diminution d'intensité sous l'effet du
L'enregistrement présenté [fig. 5-30] a été réalisé au voisinage

5.3.3.2. Pureté du gaz.

transition (8,7).
ce d'allieurs importante uniquement dans la gamme de fréquence proche de la
raies donnent lieu à des signaux beaucoup plus étroits que la modulation d'indi-
re d'un déphaseur placé à l'extrémité de la cellule (§ 3-4). Dans ce cas, les
sorption, on rend la transmission aussi constante que possible par l'intermédiaire-
Pour réduire cet effet, lors des enregistrements des figures d'ab-

cellule.
présente approximativement et au signe près la dérivée de la transmission de la
mission est nulle ou maximale, il est aisé de vérifier que la courbe [b] re-
deux courbes afin de caractériser les points pour lesquels la pente de la trans-
A l'aide des relations établies en traits pointillés entre les

rouge.
par démodulation synchrone à la fréquence de commutation du rayonnement infra-
croonde détecté en fonction de la fréquence. La courbe [b] a été enregistrée
environ 50 MHz de la transition (8,7). La courbe [a] représente le niveau mi-
sur une plage d'environ 75 MHz autour de la fréquence de 23,188 GHz située à
peu modifiée). La figure [6-23] a été obtenue en balayant la fréquence de sonde
WR.42 qui présente une transmission en fonction de la fréquence relativement
de plusieurs centaines de MHz de la résonance (même dans la cellule en guide
sibilité de la chaîne de détection, lorsque la fréquence microonde s'écarte
de la fréquence centrale de la transition, peut être observé, grâce à la sen-
Cet effet, nettement mis en évidence [fig. 5-29] au voisinage

l'onde.
mettre en évidence si la transmission de la cellule dépend de la fréquence de
tion de l'absorption s'accompagne d'une variation d'indice que nous pouvons

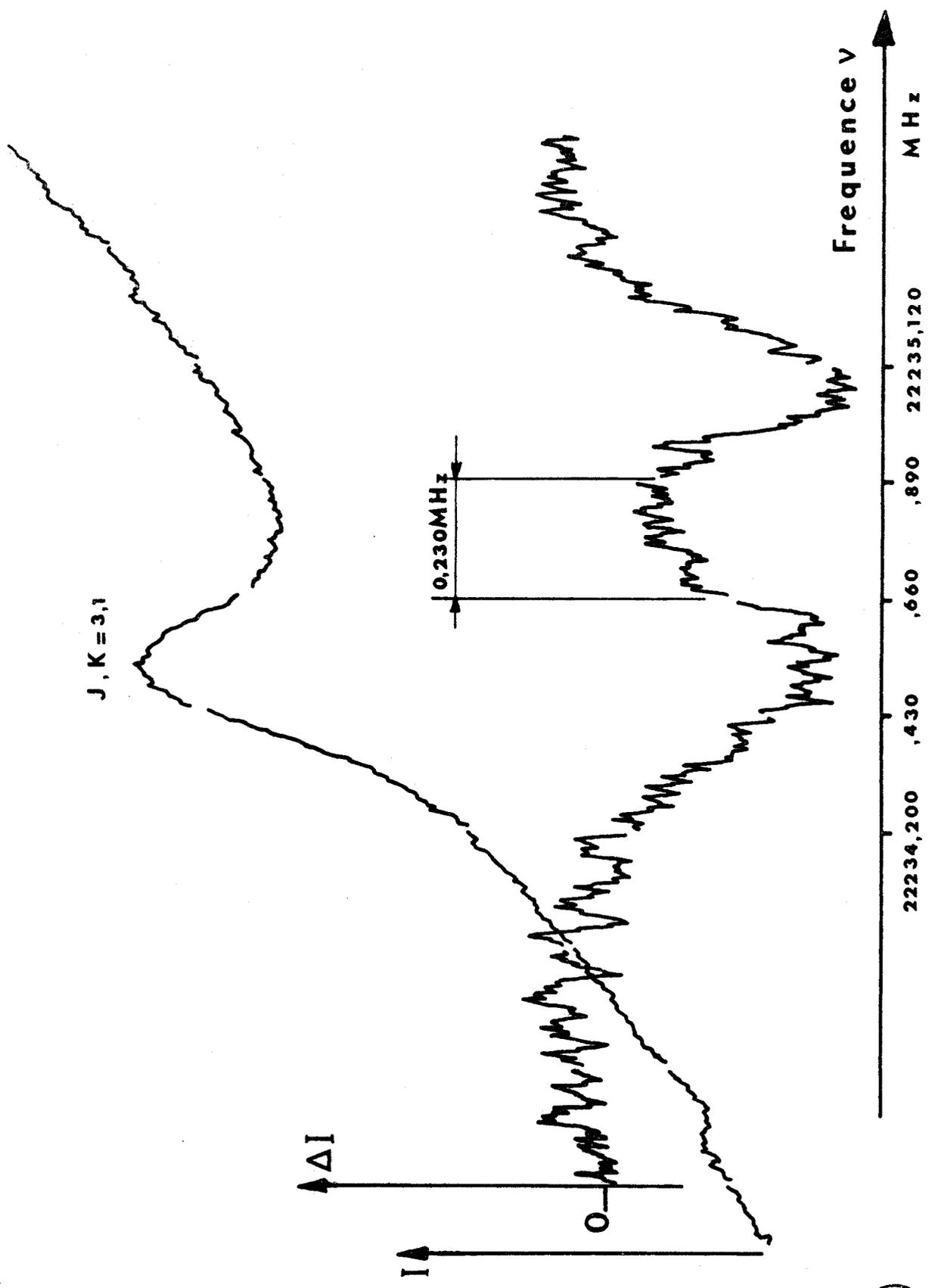


Fig. 5 - 30 : Enregistrements de la figure d'absorption et de la raie au voisinage de la transition(3,1)

tion ne peut être à l'origine de ce signal. Par contre, la fréquence correspondante coïncide exactement avec celle de la transition de rotation $5_{23} \rightarrow 6_{16}$ de la molécule d'eau. En balayant la fréquence de sonde et en "échantillonnant" sur un grand nombre de passages (§ 3-4 [fig. 3-8b]), il a été possible de mettre en évidence une raie environ 100 fois plus faible que celle correspondant au doublet (J,K) = (3,1) de l'ammoniac

L'évolution en fonction du temps de la modification du niveau microonde à l'application du champ de pompe a été analysée par échantillonnage (§ 3-4, [fig. 3-8a]). Le temps de montée du signal est égal à $8 \mu\text{s}$ et correspond donc à la limite du temps de réponse de l'appareillage.

Pour interpréter ces résultats, il faut admettre que la très faible quantité d'eau contenue dans l'ammoniac est suffisante pour donner lieu à ce signal et que la présence du rayonnement infrarouge agit soit directement, soit par l'intermédiaire de l'ammoniac, sur l'intensité de la transition $5_{23} \rightarrow 6_{16}$ de l'eau avec un temps de réponse inférieur à $8 \mu\text{s}$.

Les mesures infrarouges effectuées sur la molécule d'eau [173] excluent toute coïncidence avec l'émission P_{13} du N_2O . L'effet observé doit donc être lié à la présence de l'ammoniac. Cette hypothèse est confirmée expérimentalement par la disparition du signal en absence d'ammoniac. En ajoutant volontairement de l'eau au gaz, on modifie l'amplitude des variations d'absorption des raies de l'ammoniac. En particulier, la présence d'eau accroît les valeurs des rapports $\frac{\Delta I}{I}$ relatifs aux mesures des transitions (7,7) et (9,7). Pour la transition (8,7), la présence d'eau ajoutée volontairement accroît le rapport $\frac{\Delta I}{I}$ lorsque le faisceau infrarouge est centré dans la cellule (§ 4) mais par contre diminue sa valeur lorsque le faisceau infrarouge est divergent.

Pour tenir compte de la rapidité du temps de montée du signal et du sens de celui-ci, l'interprétation doit être basée sur une modification directe des niveaux de la transition $5_{23} \rightarrow 6_{16}$ plutôt que sur des relaxations par "cascades" entre plusieurs niveaux. Elle doit en outre conduire soit à une augmentation de population du niveau 6_{16} , soit à une diminution de population du niveau 5_{25} , soit simultanément aux deux modifications.

En tenant compte du faible écart entre la fréquence de la transition $5_{23} \rightarrow 6_{16}$ de l'eau et la fréquence des doublets de l'ammoniac, on peut émettre l'hypothèse d'une relaxation du niveau 5_{23} vers le niveau 6_{16} par collisions avec les molécules d'ammoniac qui subiraient une transition entre les niveaux

des doublets et plus particulièrement du doublet(8,7). Cependant, on ne peut dans ce cas expliquer facilement le sens des modifications des rapports $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)$ relevés pour les doublets (7,7), (9,7) et (8,7) dans les deux cas du faisceau parallèle et du faisceau divergent.

Pour tenter une interprétation plus satisfaisante, nous avons recherché sur la molécule d'eau les niveaux connectés à l'un des niveaux 5_{23} ou 6_{16} par des règles de sélection correspondant à une transition dipolaire électrique. Ceux-ci [fig. 5-31] sont résumés dans le tableau 5-2. La valeur algébrique de l'écart en fréquence {173} avec l'un des niveaux de la transition $5_{23} \rightarrow 6_{16}$ est donnée en cm^{-1} .

TABLEAU 5-2.

Niveaux d'énergie de l'eau liés à l'un des niveaux 5_{23} ou 6_{16} par une transition de type dipolaire électrique ; les écarts sont donnés en cm^{-1} .

Niveau commun	Deuxième niveau			
	J = 4	J = 5	J = 6	J = 7
5_{23}	$4_{32} : - 63,995$	$5_{50} : + 295,571$	$6_{52} : + 442,092$	
		$5_{32} : + 62,301$	$6_{34} : + 202,469$	
		$5_{14} : - 47,054$	$6_{16} : + 0,742$	
6_{16}		$5_{41} : + 163,088$	$6_{16} : + 598,630$	$7_{61} : + 768,960$
		$5_{23} : - 0,742$	$6_{43} : + 309,473$	$7_{43} : + 483,990$
		$5_{05} : - 121,095$	$6_{25} : + 105,658$	$7_{25} : + 335,159$
				$7_{07} : + 138,992$

De façon similaire, nous avons recherché les transitions dipolaires électriques de l'ammoniac (§ 2-6) dont les fréquences sont voisines de l'une de celles données dans le tableau 5-2 et dont un niveau est commun avec la transi-

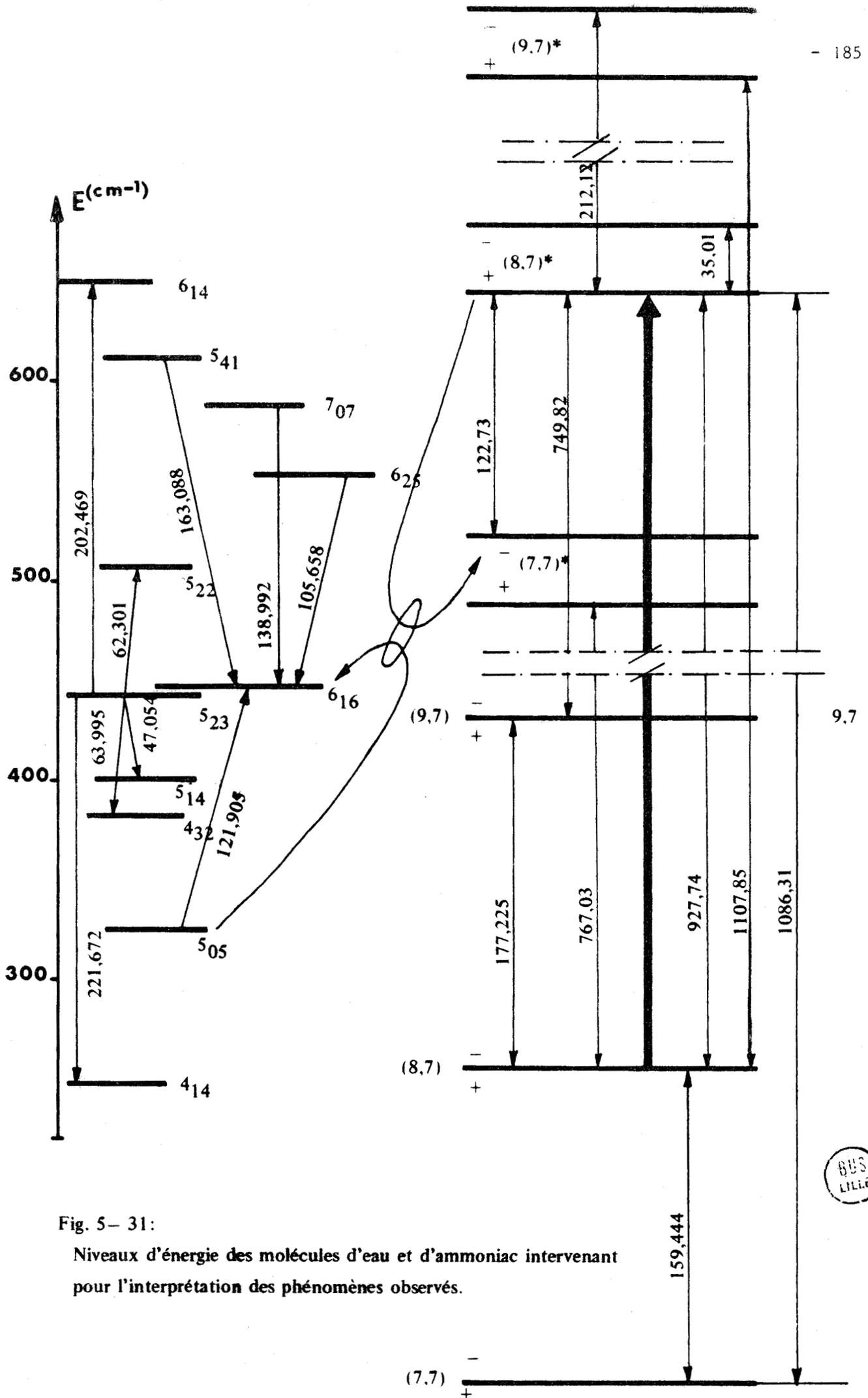


Fig. 5- 31:
Niveaux d'énergie des molécules d'eau et d'ammoniac intervenant pour l'interprétation des phénomènes observés.

tion infrarouge de pompe as Q(8,7) entre l'état fondamental et l'état excité ν_2 . Celles-ci [fig. 5-31], obtenues à partir des fréquences des doublets d'inversion {174}, des transitions de rotation de l'état fondamental {96} et des transitions de vibration de l'état ν_2 {98} sont résumées dans le tableau 5-3 où les valeurs sont également exprimées en cm^{-1} .

TABLEAU 5-3.

Transitions de l'ammoniac ayant un niveau commun avec la transition asQ (8,7) ; les écarts sont donnés en cm^{-1} .

Niveau commun	Etat de vibration		Niveau de l'état fondamental	Niveau de l'état ν_2
	J,K	parité		
$\nu_2=0, J=8, K=7, -$	77	+	159,444	767,03
	87	+	0,741	927,74
	97	+	177,225	1107,85
$\nu_2=1, J=8, K=7, +$	77	-	1086,31	122,73
	87	-	927,74	35,01
	97	-	749,86	212,12

La comparaison des fréquences de ces deux tableaux permet de formuler une hypothèse basée sur le faible écart d'énergie entre la transition $5_{05} - 6_{16}$ de l'eau et la transition de rotation $(7,7,-)^* - (8,7,+)^*$ dans l'état ν_2 de l'ammoniac situées respectivement à 121,905 et 122,73 cm^{-1} . Par l'intermédiaire de cette coïncidence, en présence de rayonnement infrarouge, le dépeuplement du niveau $(8,7,+)^*$ au profit du niveau $(7,7,-)^*$ est favorisé par les molécules d'eau [fig. 5-31].

La transition des molécules de l'état 5_{05} vers l'état 6_{16} pouvant avoir lieu soit au cours d'une collision dont le processus peut être représenté schématiquement [fig. 5-32a] soit par transfert radiatif que nous représentons un peu différemment [fig. 5-32b]. Etant donné l'écart en fréquence entre les deux transitions considérées et la pression de travail, ce deuxième phénomène ne peut pas intervenir. Le repeuplement du niveau $(7,7,-)^*$ a été mis en évidence par ailleurs {175} grâce à l'effet maser auquel il donne naissance soit entre les niveaux $(8,7,+)^*$ et $(7,7,-)^*$ soit entre les niveaux du doublet $(7,7)^* \cdot \{175\}$

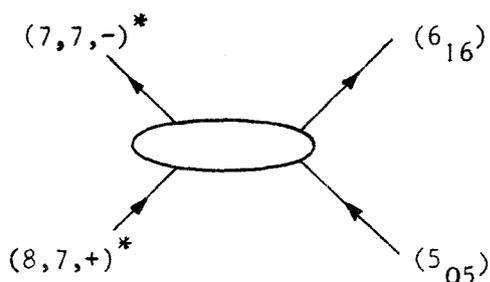


fig. 5-32a

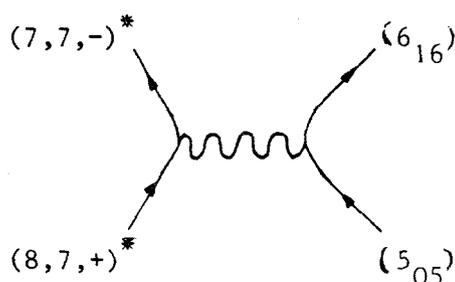


fig. 5-32b

Cette interprétation permet d'expliquer l'augmentation du rapport $\frac{\Delta I}{I}$ observée sur certaines transitions. D'après notre hypothèse, la présence d'eau qui a pour effet d'augmenter la relaxation du niveau supérieur de la transition de pompe, accroît l' "efficacité de pompage" et augmente ainsi l'écart de population du niveau $8,7,-$ de l'état fondamental par rapport à l'équilibre de Boltzmann. Il en résulte un accroissement du taux de transitions par collisions des niveaux $(7,7,+)$ et $(9,7,+)$ vers le niveau $(8,7,-)$ de l'état fondamental lorsqu'on ajoute volontairement de l'eau.

Si cette interprétation permet d'expliquer les phénomènes observés, elle n'exclut pas d'autres phénomènes plus complexes correspondant par exemple à deux transitions par collisions successives.

Un gaz de grande pureté est donc nécessaire pour les études de relaxation. Nous avons vérifié que les quantités d'eau à ajouter pour observer des modifications sur les mesures effectuées sont beaucoup plus importantes que les traces d'impureté contenues dans le gaz. De plus, un écoulement continu du gaz est assuré à l'intérieur de la cellule (§ 3-1) pour en garantir la pureté. Cependant, le gradient de pression qui maintient cet écoulement est réduit car, comme nous l'avons vu (§ 5-3-2-1), les figures d'absorption des "systèmes à quatre niveaux" dépendent de façon importante de la pression et une homogénéité convenable de ce paramètre est nécessaire.

5.3.3.3. Résultats complémentaires.

~ Tous les enregistrements présentés ont été réalisés dans la cellule en guide WR.42. Ceux réalisés dans le guide de plus grande section (§ 3-1) sont en tout

point semblables compte tenu d'un abaissement du rapport signal sur bruit. La diminution relative du signal s'explique facilement par la réduction de la portion de volume irradié par le faisceau infrarouge. En particulier, l'asymétrie et la largeur de la partie positive des figures d'absorption gardent les mêmes caractéristiques.

~ On peut accroître les signaux en réglant la cavité du laser pour obtenir une émission sur deux modes d'oscillation simultanés (§ 3-2-1) ou en déviant le faisceau laser vers les parois de la cellule (§ 4). Cependant, afin d'obtenir des résultats reproductibles, nous avons utilisé un faisceau de rayons parallèles à l'axe du guide lors des enregistrements précédemment décrits.

On peut également accroître les signaux de double irradiation en renvoyant, par l'intermédiaire d'un miroir, le faisceau infrarouge qui a traversé la cellule dans la direction incidente, ce qui permet d'effectuer un deuxième passage au sein du gaz. Cependant, cette méthode supprime la possibilité de contrôler l'alignement du faisceau infrarouge avec la cellule.

5.3.4. Interprétation.

5.3.4.1. Caractéristiques des signaux enregistrés :

Les enregistrements effectués ont permis de mettre en évidence des figures d'absorption dont la forme résulte de la composition d'au moins deux signaux évoluant différemment et perturbés par une "asymétrie".

Les principales caractéristiques qui permettent de distinguer ces deux composantes peuvent se classer en deux parties :

- ~ La première concerne la composante positive qui
- est prédominante à basse pression,
 - correspond à un phénomène rapide (dont le temps de montée est inférieur à $8\mu s$, valeur qui est égale au temps de réponse de l'appareillage),
 - décroît très vite en fonction de la puissance microonde et de la pression,
 - existe principalement sur les doublets d'inversion pour lesquels K est peu différent de J ,
 - est plus étroite que la raie.

Par contre, le deuxième signal lent

- apparaît de façon prédominante lorsque la pression croît,
- est négatif sur les doublets situés à un niveau d'énergie bas et positif sur les doublets situés à un niveau d'énergie élevé,
- évolue beaucoup moins vite que la composante précédente avec la puissance microonde,
- est au moins aussi large que la raie.

L'asymétrie est, par opposition aux deux signaux précédemment étudiés, indépendante de la pression et de la puissance microonde. Elle est cependant fonction des transitions étudiées mais plus particulièrement (§ 5.3.2.2.) semble changer de sens lorsque K est supérieur ou égal à 6. Cette asymétrie ne dépendant pas des mêmes paramètres que les deux autres signaux, en particulier pour la pression, nous sommes conduits à attribuer son origine à un troisième phénomène plus probablement lié à l'interaction entre les champs et la molécule isolée.

Cette hypothèse conduit donc à admettre qu'un troisième signal se compose avec les deux précédents pour en donner une forme résultante asymétrique.

5.3.4.2. Asymétrie du signal.

Puisque dans le domaine microonde, les raies sont essentiellement élargies par collision, l'asymétrie ne peut être attribuée à un effet sélectif sur les vitesses.

On peut supposer, d'après ce qui précède, que le signal correspondant doit avoir la forme d'une raie différenciée analogue à celle qui résulte de la différence effectuée par l'intermédiaire de la démodulation synchrone entre deux raies légèrement décalées en fréquence. Ce décalage peut provenir, soit d'une modulation de la fréquence ν de la source microonde d'une quantité faible devant la largeur de la raie de sonde (comme dans le cas des techniques de double modulation), soit d'un léger déplacement $\delta\nu_0$ de la fréquence centrale de résonance ν_0 de la raie. Il doit évidemment être synchrone avec la fréquence de commutation de la puissance infrarouge.

Nous avons vu précédemment l'importance des variations d'indice et indiqué les précautions prises pour annuler leurs effets (§ 5-3-3-1) ; elles ne peuvent expliquer le signal observé qui est en outre indépendant de la cel-

lule utilisée et du niveau du taux d'ondes stationnaires que l'on peut modifier par l'intermédiaire d'un déphaseur (§ 3-1 et 4-5) ou par déplacement des pistons de court circuit [fig. 3-1]. L'importance du signal qui résulte de la modulation, par le modulateur mécanique placé dans la cavité laser (§ 3-2-1), du champ microonde rayonné (§ 5-3-3) par le trou de couplage de la cellule, est facilement contrôlable en arrêtant l'émission infrarouge par suppression de l'un des gaz d'alimentation du laser. De même, tout effet de "traînage" électronique doit être écarté.

Un calcul effectué par GLORIEUX {176} sur la polarisabilité du gaz montre que le déplacement relatif à ce phénomène ne peut dépasser quelques hertz. Cet effet ne peut donc être détecté à l'aide de notre appareillage.

Par contre, les déplacements des niveaux d'énergie sous l'effet d'un champ rapidement variable ont déjà été observés dans de nombreux domaines lorsque la fréquence du champ est voisine d'une transition du gaz. Dans notre cas, ces déplacements peuvent être causés par la présence du champ infrarouge de pompe dont la fréquence se situe dans le domaine correspondant à la vibration ν_2 .

La comparaison de la fréquence laser (§ annexe 1) avec les données infrarouges de l'ammoniac {96}, {98} montrent en effet que les doublets (J',K') qui donnent naissance à une figure d'absorption avec un creusement du côté haute fréquence, possèdent un niveau en commun avec la transition aQ (J',K') entre l'état fondamental de vibration et l'état excité ν_2 . La fréquence de celle-ci est proche mais supérieure à celle ν' du rayonnement de pompe constitué par l'émission P_{13} à $927,74 \text{ cm}^{-1}$ du N_2O . Inversement, les doublets (J'',K'') donnant lieu à une figure d'absorption qui accuse un creusement du côté basse fréquence possèdent un niveau en commun avec une transition infrarouge aQ (J'',K'') de fréquence inférieure à celle de cette même émission du N_2O . Un déplacement de chacun de ces niveaux communs vers le bas si $\nu' < \nu'_0$ (J',K') et vers le haut si $\nu' > \nu'_0$ (J'',K'') en présence du rayonnement de pompe contribue à donner, par la méthode de détection utilisée, un signal ayant la forme d'une raie différenciée. Celui-ci se compose, avec les signaux de relaxation par collision des systèmes étudiés pour donner les formes enregistrées.

La justification de cette hypothèse sera surtout confirmée par l'excellent accord entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux {177} qui seront obtenus dans le cas où les deux autres signaux (qui cor-

respondent comme nous allons le voir à des phénomènes liés à la modification des populations des niveaux) non négligeables. Cette condition est facilement réalisée en utilisant un rayonnement de pompe dont la fréquence n'est plus en coïncidence avec une transition du gaz.

La mise en évidence du signal uniquement dû à cet "effet Stark rapide" par un choix judicieux des dispositions des transitions de sonde et des fréquences de "pompe" {177}, l'étude de ses caractéristiques et la confrontation avec les prévisions théoriques seront exposées dans le chapitre suivant.

5.3.4.3. Phénomène lent :

La prédominance du signal correspondant, lorsque la pression croît, conduit à rapprocher ce phénomène de ceux observés (§ 2-5-2) lors des études de double irradiation du bromure de méthyle et du protoxyde d'azote {75}, {76}. Un échauffement du gaz entraîne une modification de la distribution des populations des différents niveaux ; celle-ci se répercute sur l'intensité des raies correspondantes.

A forte pression, les chocs intermoléculaires sont nombreux et la désexcitation des molécules de l'état v_2 s'effectue principalement au sein du gaz. L'énergie sélective de vibration est alors redistribuée sur l'ensemble des molécules en énergie de translation et de rotation. L'accroissement de l'énergie interne du gaz s'accompagne d'une modification de la distribution statistique des populations des états à l'intérieur du gaz. Celle-ci correspond à une diminution de la population des niveaux de faible énergie et au contraire à un accroissement des populations des états fortement excités.

Cette interprétation permet donc d'expliquer le sens des variations d'intensité des doublets, leur prédominance à forte pression et leur évolution en fonction de la puissance microonde.

5.3.4.4. Signal positif rapide.

Les signaux mis en évidence correspondent à un accroissement de l'intensité de la transition microonde de sonde en présence du rayonnement de pompe qui, du point de vue des populations, dépeuple le niveau (8,7,-) de l'état fondamental au profit du niveau (8,7,+)*. Les phénomènes qui contribuent à ce signal ne peuvent être liés à l'interaction du champ de pompe avec la molécule isolée car ce cas correspond à "l'effet Stark rapide" auquel nous avons attri-

bué la forme asymétrique des enregistrements. Nous verrons en effet (§ 6-2) que les phénomènes qui résultent de l'irradiation par le champ de pompe et le champ de sonde de la molécule peuvent être décrits approximativement avec les résultats du système à trois niveaux étudié au chapitre 4.

Les phénomènes de relaxation au sein du gaz se traduisent par une répartition des populations en présence de rayonnement infrarouge différente de celle définie par l'équilibre de Boltzmann. L'intensité d'une transition de sonde est proportionnelle à $n_i - n_s$ où n_i et n_s représentent respectivement les populations du niveau inférieur et du niveau supérieur du doublet de sonde. La variation de l'intensité de cette transition est ainsi proportionnelle à l'écart $\delta n_i - \delta n_s$ de population qui résulte de l'application du rayonnement de pompe en résonance avec la transition infrarouge ν_1 (8,7).

On peut donc concevoir soit un accroissement de n_i soit une diminution de n_s soit l'ensemble de ces deux phénomènes pour interpréter l'augmentation d'intensité des transitions de sonde étudiées.

La rapidité des signaux (§ 5-3-4-1) analysés en fonction du temps nous incite à exclure les relaxations vibrationnelles et les phénomènes faisant intervenir plusieurs relaxations rotationnelles successives. En se limitant ainsi à l'état fondamental de vibration, la pompe introduit un fort dépeuplement du niveau (8,7,-) dont il faut déterminer comment s'effectue la répercussion sur les populations des niveaux des transitions de sonde. Les transitions induites par collisions, respectant de façon préférentielle les règles de sélection dipolaire (§ 2-5) ne permettent pas de passer de l'un des niveaux de sonde à l'un des niveaux du doublet (8,7). Puisque les doublets de sonde présentant cet accroissement d'intensité sont très divers, les transferts de population du niveau supérieur du doublet de sonde vers l'un des niveaux du doublet (8,7) ne peuvent correspondre à aucune règle de sélection préférentielle sur les nombres quantiques J et K .

Une interprétation basée sur la variation du taux de collisions va nous permettre de rendre compte des caractéristiques de l'ensemble des signaux observés.

En négligeant les chocs intermoléculaires à plus de deux molécules, on peut représenter ces collisions par des graphes [fig. 5-33] qui caractérisent les états des deux molécules avant et après le choc. L'application du champ de pompe se traduit principalement par le remplacement d'une molécule

de l'état fondamental $(8,7,-)$ par une molécule de l'état excité noté $(8,7,+)^*$. Parmi tous les graphes possibles, nous allons donc considérer ceux faisant intervenir une molécule de l'état $(8,7,-)$ avant la collision en absence de rayonnement de pompe. Les transitions correspondant à $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K = 0$ et $+ \leftrightarrow -$ sont les plus probables (§ 2-5-1) au cours de ces collisions {16} et, celles pour lesquelles $\Delta J = 0$ prédominent sur celles pour lesquelles $\Delta J = \pm 1$. En se limitant à celles qui correspondent à $\Delta J = 0$, on se limite aux transitions d'un niveau à l'autre d'un même doublet ; le raisonnement qui suit reste identique si on considère les transitions $\Delta J = \pm 1$. Les graphes qui traduisent les évolutions les plus probables au cours d'une collision sont alors réduits [fig. 5-33] à ceux qui correspondent à une transition $\Delta J = 0$ pour chacune des molécules.

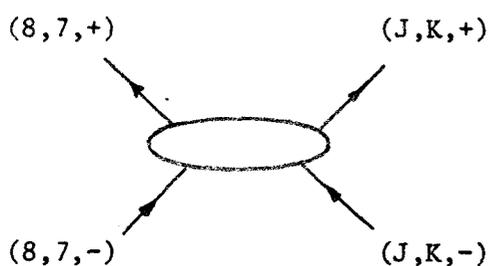


fig. 5-33a

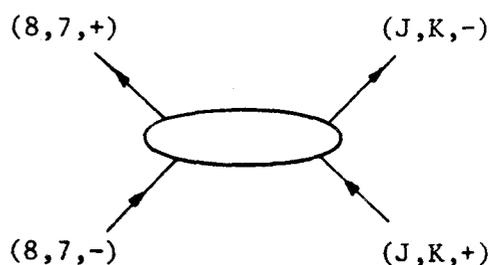


fig. 5-33b

Ces processus moyennés sur l'ensemble des collisions doivent conserver la répartition de Boltzmann en absence de toute irradiation ; en particulier, les processus précédents sont équilibrés par ceux représentés par les graphes de la figure [5-34] qui font intervenir une molécule dans l'état $(8,7,-)$ après la collision.

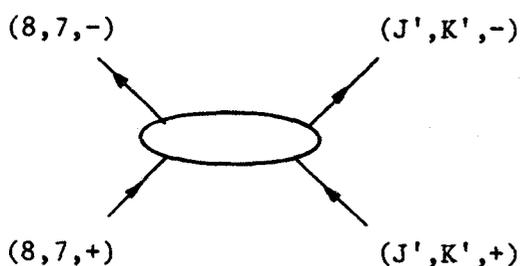


fig. 5-34a

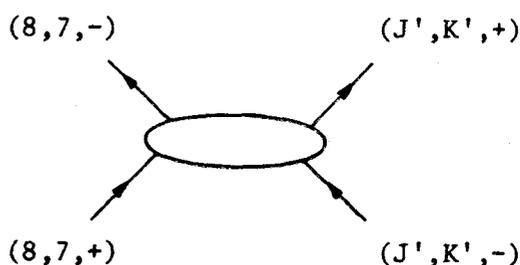


fig. 5-34b

En présence de rayonnement de pompe, certains de ces graphes doivent être modifiés en remplaçant l'état $(8,7,-)$ par l'état $(8,7,+)^*$ pour traduire l'effet du rayonnement de pompe. Nous admettrons, pour simplifier

l'interprétation qualitative, que la modification de population du niveau $(8,7,+)$ est en première approximation inchangée par la présence de ce rayonnement (supposition 1). D'après cette première supposition, les probabilités de collision représentées par les graphes de la figure [5-34] restent ainsi également inchangées. Par contre, les graphes de la figure [5-33] doivent être remplacés respectivement par ceux de la figure [5-35] qui correspondent

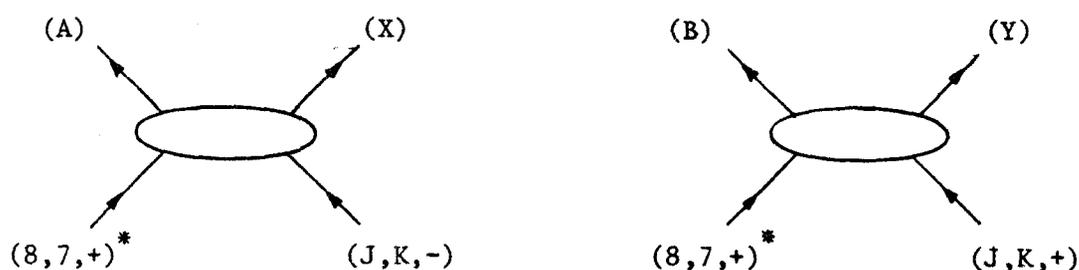


fig. 5-35

en général à des processus tout à fait différents.

Notre interprétation est basée sur une hypothèse supplémentaire : on admet (supposition 2) que les processus les plus probables correspondent à une variation minimale au cours du choc de l'énergie interne de l'ensemble des deux molécules. Cette hypothèse se traduit par une prédominance des processus correspondant aux graphes [b] sur ceux relatifs aux graphes [a] des figures [5-33] et [5-34], et, compte tenu de la disposition des différents niveaux de l'état fondamental et de l'état excité, par un très faible taux des collisions caractérisées par les graphes de la figure [5-35].

On en déduit ainsi, à l'aide des deux suppositions envisagées, que la présence du rayonnement de pompe affecte essentiellement le nombre des processus de collisions caractérisés par le graphe [5-33b]. Il en résulte donc principalement une diminution du nombre des transitions par collision $(J,K,-) \longrightarrow (J,K,+)$. Ce résultat peut être résumé par les schémas de la figure [5-36]. En absence de tout rayonnement [fig. 5-36a], les évolutions les plus probables lors des collisions sont représentées par les processus 1 et 2 qui caractérisent les collisions avec variation minimale de l'énergie interne de l'ensemble des deux molécules envisagées précédemment.

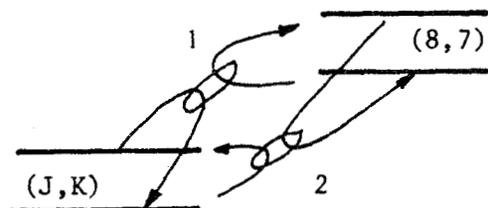


fig. 5-36a

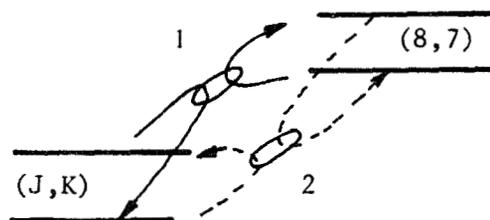


fig. 5-36b

L'importance relative de ces deux processus est définie par la répartition de Boltzmann. En présence de rayonnement, le processus 2 représenté en pointillés [fig. 5-36b] est devenu moins probable alors qu'en première approximation, le taux des transitions représentées par le processus 1 n'a pas changé (supposition 1). Il en résulte un nouvel équilibre différent de la répartition de Boltzmann et qui correspond à une diminution de la population n_s du niveau supérieur du doublet de sonde au profit de la population n_i du niveau inférieur de ce doublet {178}.

Globalement, on peut interpréter la modification des raies d'absorption par la réduction du taux de transitions induites par collisions du niveau $(J,K,+)$ vers le niveau $(J,K,-)$.

Ce résultat permet d'expliquer la plus grande partie des caractéristiques des signaux enregistrés {178}.

- La durée du passage d'un équilibre à l'autre n'est en effet liée qu'au paramètre qui caractérise la relaxation entre les niveaux d'un même doublet (ou au paramètre de relaxation rotationnelle dans le cas où on considère que les transitions induites par collisions sont du type $\Delta J = \pm 1$). Elle explique donc la rapidité des signaux enregistrés au centre de la raie de sonde (§ 5-3-1-2, fig. 5-14).

- L'accroissement de cette dernière observée à faible pression (§ 5-3-2-1), l'évolution de la variation relative d'intensité $\frac{\Delta I}{I}$ en fonction de la puissance microonde (§ 5-3-2-3), la faible largeur $2\Delta\nu_s$ du signal comparée à celle de la raie correspondante (§ 5-3-2-4) et l'évolution

du rapport $\frac{\Delta v_s}{\Delta v_\ell}$ en fonction de la pression et en fonction de la puissance de pompe (§ 5-3-2-4) peuvent être interprétés à partir d'un même raisonnement [178]. Nous ferons intervenir le paramètre moyen τ qui peut être regardé comme une caractéristique du temps moyen qui sépare deux collisions successives. On peut représenter [fig. 5-37] l'évolution dans le temps d'une molécule qui subit plusieurs collisions successives dont l'une avec une molécule de l'état $(8,7,-)$ ou $(8,7,+)^*$ en juxtaposant des graphes identiques à ceux des figures [5-33] et [5-35].

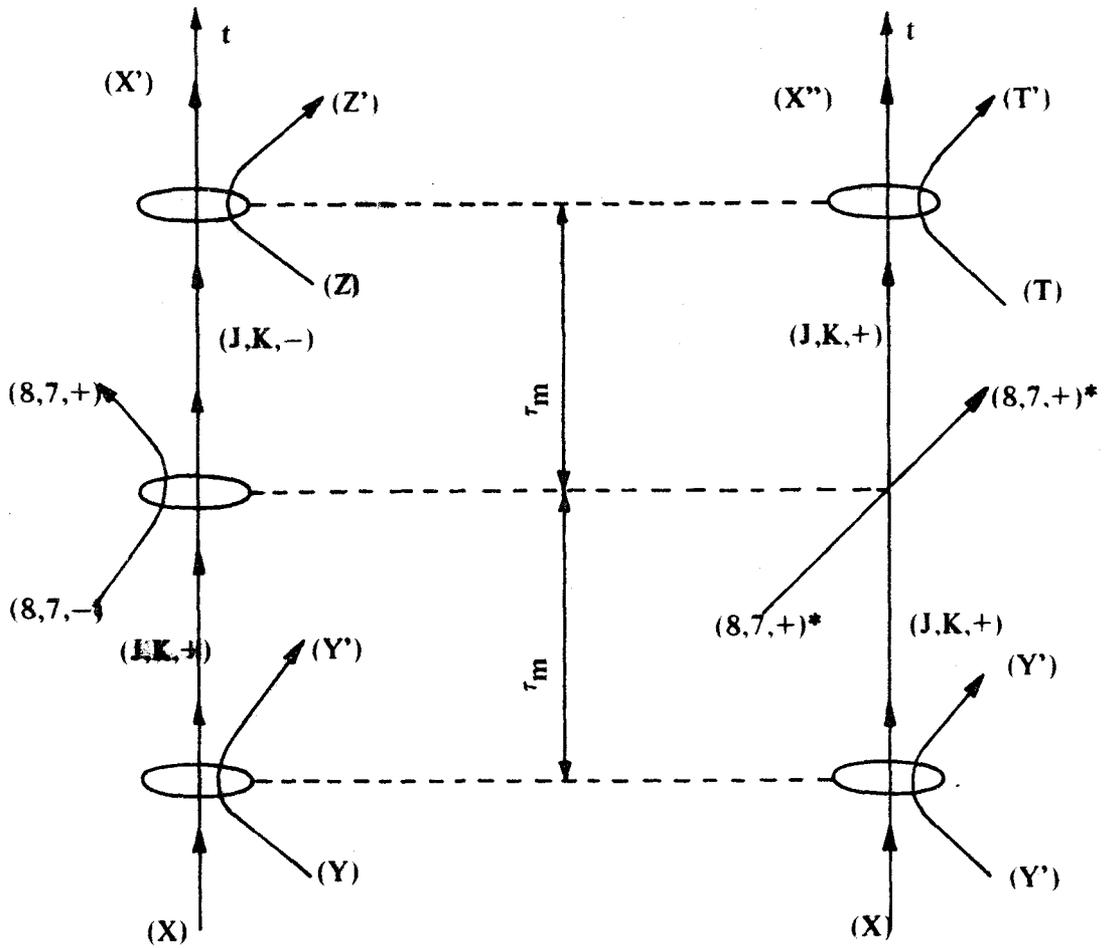


fig. 5-37.

Dans le but de simplifier l'interprétation que nous proposons, nous admettons que :

- le temps qui sépare les différentes collisions effectives est unique et correspond à τ_m .

- les rencontres entre une molécule dans l'état fondamental (J,K,+) et une molécule de l'état (8,7,+)* sont totalement "inefficaces" et ne correspondent donc pas à une collision. Cette supposition peut être en partie justifiée par l'importance de la variation d'énergie de l'ensemble des molécules nécessaire à un changement d'état d'au moins l'une des deux molécules (supposition 2).

- la collision qui suit celle qui a eu lieu avec une molécule de l'état (8,7,-) ne fait plus intervenir une molécule dans l'un des états (8,7,-) ou (8,7,+)*.

L'accroissement d'intensité de la raie de sonde lorsque le rayonnement de pompe est appliqué s'interprète donc par un accroissement de population du niveau (J,K,+) dû au remplacement des collisions "efficaces" par des collisions "inefficaces" pour les molécules de ce niveau inférieur du doublet. Ces molécules présentent ainsi un temps d'interaction avec le rayonnement de sonde plus long [fig. 5-37] et contribuent alors à un signal de double irradiation dont la largeur à mi-hauteur est inférieure à celle de la raie de sonde correspondante. Ce temps d'interaction explique également l'évolution du signal en fonction de la puissance de sonde. En effet, la saturation intervient plus vite sur les phénomènes qui correspondent au paramètre τ le plus grand et la diminution du signal positif a ainsi lieu pour une puissance de sonde inférieure à celle nécessaire (§ 5-3-2-3 [fig. 5-24 et 5-25]) pour obtenir une décroissance de l'intensité I de la raie ou du signal lent. Ces résultats sont à opposer à ceux obtenus sur les doublets (7,7) et (9,7) pour lesquels nous avons noté que le signal avait même largeur que la raie (§ 5-2-1-1) et que la puissance de sonde ne modifiait pas en première approximation le rapport $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)$ (§ 5-2-1-3). Puisque pour ces deux transitions le signal s'explique par un transfert des molécules des niveaux inférieurs des doublets de sonde vers le niveau pompé, un transfert de cette forme doit être exclu pour expliquer les signaux étudiés dans ce paragraphe ce qui est un accord avec l'hypothèse proposée.

En utilisant les schémas de la figure [5-37] et le raisonnement précédent, on explique également l'indépendance de la largeur du signal $2\Delta\nu_s$ par rapport à la puissance de pompe. Puisque le nombre de remplacements de collisions

"efficaces" par des collisions "inefficaces" croît avec la puissance de pompe, le signal croît avec cette puissance, mais correspond toujours au même temps d'interaction τ_p avec le rayonnement de sonde (égal à $2\tau_m$ sur le schéma de la figure [5-37]) et donc à la même largeur du signal [fig. 5-28].

L'interprétation de l'évolution du rapport $\frac{2\Delta v_s}{2\Delta v_\ell}$ en fonction de la pression doit tenir compte des différents élargissements qui contribuent à la largeur totale du signal et de la raie. A faible pression, l'élargissement des raies par collisions intermoléculaires peut être négligé devant les élargissements par effet Doppler et par collisions contre les parois. Ces deux dernières causes contribuent à un élargissement total $2\Delta v'$ identique pour le signal et pour la raie et explique donc la valeur voisine de 1 du rapport des largeurs à faible pression :

$$2\Delta v_s \simeq 2\Delta v' \qquad 2\Delta v_\ell \simeq 2\Delta v' \qquad \frac{\Delta v_s}{\Delta v_\ell} \simeq 1$$

A plus haute pression lorsque l'élargissement par collision intermoléculaire Δv_c est prédominant, on peut négliger l'élargissement $2\Delta v'$ et considérer que la largeur de la raie est donnée par $\Delta v_\ell \simeq \Delta v_c = \frac{1}{\pi\tau_m}$. Par contre, si on néglige encore l'élargissement $\Delta v'$, la largeur du signal se traduit d'après notre hypothèse par l'élargissement par collisions intermoléculaires correspondant à τ_p d'où :

$2\Delta v_s \simeq 2\Delta v_c = \frac{1}{\pi\tau_p}$. Le rapport $\frac{\Delta v_s}{\Delta v_\ell} \simeq \frac{\tau_m}{\tau_p}$ obtenu expérimentalement est voisin de 0,5 ; il correspond donc bien à un temps d'interaction deux fois plus long en présence du champ de pompe.

Ces résultats aux valeurs extrêmes de la pression sont bien en accord avec les mesures expérimentales [fig. 5-27]. Pour les valeurs intermédiaires de ce paramètre, nous avons tracé [fig. 5-27, courbe b] l'évolution

du rapport $\frac{\Delta v_s}{\Delta v_\ell}$ calculé avec les suppositions suivantes :

- la largeur de raie est donnée par $\Delta v_\ell = \left[(\Delta v')^2 + (\Delta v_c)^2 \right]^{1/2}$
- la largeur du signal obtenue en prenant $\tau_p = 2\tau_m$ s'exprime par :

$$\Delta v_s = \left[(\Delta v')^2 + \left(\frac{\Delta v_c}{2} \right)^2 \right]^{1/2}$$

- la largeur $\Delta v'$ est identique à la largeur Δv_ℓ lorsque la pression est inférieure à la valeur de 0,1 mT lue sur la jauge de Pirani (§ 3-1).

Pour chacun des enregistrements, nous avons mesuré la largeur Δv_ℓ et déduit la valeur Δv_c ; la valeur de Δv_s calculée a alors été reportée sur la figure [5-27].

De la comparaison entre la courbe expérimentale et celle obtenue à partir des valeurs calculées, τ_p semble rester un peu plus petit que la valeur $2\tau_0$; mais, le manque de précision dans la mesure des largeurs de raie et dans le modèle peuvent facilement expliquer cet écart.

D'un point de vue qualitatif, les résultats sont donc en bon accord et confirment les hypothèses utilisées.

Pour les transitions par collisions de type $\Delta J = \pm 1$, le raisonnement précédent peut être exploité. Suivant le même cheminement, on peut admettre que les transitions par collision les plus probables sont celles qui correspondent encore à une variation minimale de l'énergie interne de l'ensemble des deux molécules avant la collision; celles faisant intervenir une molécule dans l'état (8,7,-) sont représentées sur la figure [5-38]. En présence du rayonnement de pompe, le dépeuplement du niveau (8,7,-) réduit le nombre des transitions par collision $(8 \pm 1, K, +) \rightarrow (8, K, -)$ représentées en pointillés sur la figure [5-38]. Il en résulte une diminution de la population du niveau supérieur des doublets (8,K) au profit de la population des niveaux inférieurs des doublets (9,K) et (7,K). Ces modifications de populations contribuent ainsi à un accroissement d'intensité des trois ensembles de doublets (9,K), (8,K) et (7,K) avec $K \neq 7$.

Il faut remarquer que le raisonnement présenté est basé sur la variation minimale d'énergie de la "bimolécule" au cours du choc; pour cette raison, nous n'avons considéré que les cas où la variation d'énergie interne qui résulte des deux transitions subies par les deux molécules au cours de la collision reste faible. En particulier, nous avons supposé que les processus représentés par les graphes a des figures [5-32] et [5-33] qui correspondent à une variation d'énergie de la bimolécule égale à $2h\nu_s \approx h(\nu_1 + \nu_2)$, (ν_1 et ν_2 sont les fréquences des transitions des deux doublets mis en jeu dans la collision) sont beaucoup moins probables que ceux des graphes b des mêmes figures pour lesquels la variation d'énergie est $h|\nu_1 - \nu_2| \approx 0$. Cette

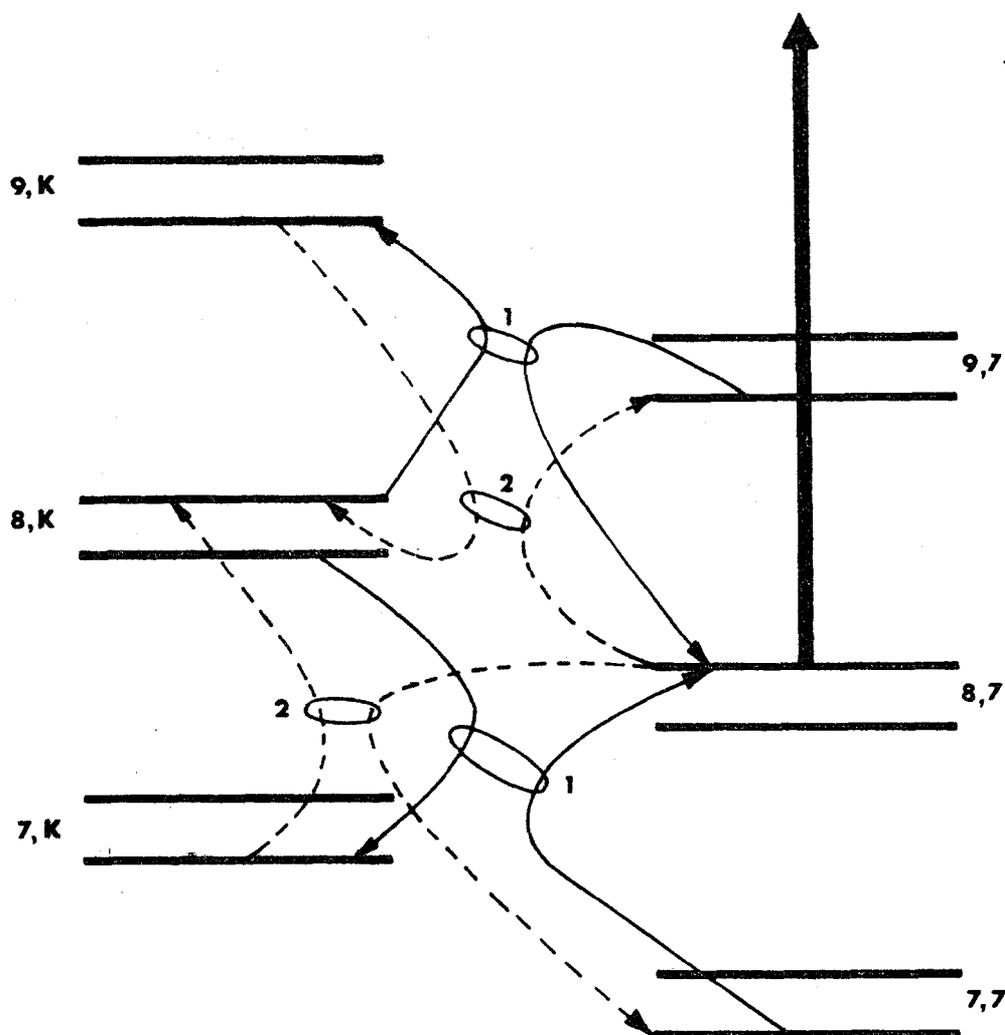


FIG. 5-37.

différence d'énergie mise en jeu ($\approx 2h\nu_s \approx 1,5 \text{ cm}^{-1}$) entre les deux processus est très faible devant l'énergie cinétique moyenne caractérisée par kT ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$). Cependant, la mise en évidence de la différence de probabilité entre les deux processus, par l'intermédiaire du signal positif rapide, n'est observée que dans le domaine des basses pressions qui correspond pour les collisions envisagées à des paramètres d'impact grands.

Le modèle proposé est élémentaire puisqu'il ne fait intervenir que les phénomènes principaux en négligeant totalement les effets moins importants. Cette interprétation schématique permet cependant d'expliquer la plupart des caractéristiques des signaux relevés mais d'autres questions restent posées. Elles sont relatives, par exemple, à l'évolution de l'amplitude du signal en fonction de la pression ou en fonction des nombres quantiques J et K .

Après avoir étudié le phénomène d' "effet Stark rapide", nous donnerons dans le chapitre 7 les résultats d'une étude plus systématique pour les deux types de transitions $\Delta J = 0$ et $\Delta J = \pm 1$.

EFFET STARK RAPIDE

6.1. INTRODUCTION

Le déplacement des niveaux d'énergie sous l'action d'un champ non résonnant semble avoir été observé initialement dans le domaine des radiofréquences par *AUTLER* et *TOWNES* [179]. Plus récemment, après les résultats obtenus dans le cas d'une irradiation résonnante par *COHEN-TANNOUDJI* [180], cet effet a été observé dans le domaine optique principalement à l'aide d'impulsions laser de grande puissance [181 à 184]. Dans le domaine microonde, il a été mis en évidence par *GLORIEUX* et ses collaborateurs [185], [176], [186].

Dans notre cas [177], le fort rayonnement que nous continuerons à appeler comme d'autres auteurs [185 à 187] rayonnement de pompe par extension du langage utilisé précédemment, est du domaine infrarouge et le rayonnement de sonde est du domaine hertzien.

6.2. ASPECTS THEORIQUES6.2.1. Traitement d'un système à trois niveaux.

Le traitement du déplacement des niveaux dû à un champ de fréquence élevée peut être obtenu dans le cadre d'un système à trois niveaux à partir des résultats du chapitre 4. On considère que le champ infrarouge est non résonnant mais voisin de la transition 2-3 [fig. 4-1]. L'écart $|v' - v_0|$ est supposé beaucoup plus grand que la largeur Doppler $\Delta v_d'$ et que le paramètre $|x'|$ qui caractérise l'interaction avec le champ de pompe :

$$|z'| \gg r = \frac{\Delta v_d'}{\Delta v_p} \quad |z'| \gg \frac{|x'|}{2\pi \Delta v_p} = m$$

Ces conditions expriment que le rayonnement de pompe a un effet négligeable sur les populations des niveaux.

En utilisant l'approximation :

$$\beta^2 = \frac{z'^2}{4} + m^2 \gg m^2$$

l'absorption P_2 due au processus à deux quanta et exprimée par l'expression (4-21) devient négligeable.

En considérant que :

$$a = \frac{-z'}{2\beta} \approx \frac{-z'}{|z'|} \left(1 - \frac{2m^2}{z'^2} \right)$$

$$\beta \approx \frac{z'}{2} + \frac{m^2}{|z'|} \quad \text{et} \quad \delta = z + \frac{z'}{2}$$

le terme d'interférence qui intervient dans l'absorption due au processus à un quantum (donnée par l'équation 4-20) peut aussi être négligé. De même l'un des deux termes $\frac{1}{4Z}$ et $\frac{1}{4Y}$ est négligeable respectivement lorsque z' est positif ou négatif et l'absorption P_1 se réduit à :

$$P_1 \approx \frac{s_0}{2 \left[1 + \left(z - \frac{m^2}{z'} \right)^2 \right]}$$

dont la valeur maximale donnée par $\frac{m^2}{z'} = z$ correspond à la nouvelle pulsation de résonance déplacée de la fréquence centrale de la quantité :

$$\delta\omega = \omega - \omega_0 = \frac{\mu^2 E'^2}{4 \hbar^2} \times \frac{1}{\omega' - \omega_0'} \quad (6-1)$$

Ce résultat n'est applicable que pour la disposition donnée par la figure [4-1] et nécessite pour d'autres dispositions le calcul préalable (§ 4-3) de l'absorption relative au processus à un quantum {21}, {9}, {18}, {19}, {188}. En outre, cette méthode fait appel à plusieurs approximations et est limitée aux systèmes à trois niveaux car elle ne permet pas de tenir compte de la présence d'autres transitions permises de fréquences voisines de celle de la "pompe".

6.2.2. Traitement complet.

Un autre traitement théorique plus strict du déplacement des niveaux d'énergie par un "effet Stark rapide" dû à un champ non résonnant a été développé dans un cadre beaucoup plus général par *GLORIEUX* et ses collaborateurs [185 et 176] en utilisant le formalisme des opérateurs habillés [189 et 190]. Ce formalisme est particulièrement bien adapté à l'étude des phénomènes liés à la présence du champ non résonnant et permet de traiter ce problème en tenant compte de tous les niveaux d'énergie de la molécule.

En désignant par $|i\rangle$ les états propres du hamiltonien H_0 de la molécule isolée et par $|n\rangle$ les états propres du hamiltonien H' du champ de pompe, la molécule habillée peut être décrite dans l'espace obtenu par produit tensoriel des deux espaces décrits par les kets $|i\rangle$ et $|n\rangle$; les états propres $|i\rangle \otimes |n\rangle$ seront notés $|i,n\rangle$.

Les états propres de H_0 et de H' [165] sont tels que :

$$H_0 |i\rangle = E_i^0 |i\rangle$$

$$H' |n\rangle = \hbar \omega a^+ a |n\rangle = n \hbar \omega |n\rangle$$

a et a^+ désignent les opérateurs de création et d'annihilation d'un photon $\hbar \omega'$.

En absence d'interaction entre la molécule et le champ, les niveaux d'énergie de la molécule habillée sont donnés par :

$$E_{i,n}^0 = E_i^0 + n \hbar \omega'$$

Le hamiltonien H du système total s'écrit :

$$H = H_0 + H' + H_I$$

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

$$H_I = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}' = -\mu E'$$

$\vec{\mu}$ est le moment dipolaire électrique assurant le couplage entre le champ de pompe et la molécule.

μ la composante de ce moment dipolaire suivant l'axe Z .

$E' = 2\lambda \sqrt{n}$ est l'amplitude du champ non résonnant polarisé linéairement et dont la direction sert à fixer l'axe Z.

L'opérateur correspondant $H_I = -\lambda \hat{\mu}(a + a^\dagger)$ est formé à partir de $\hat{\mu}$: opérateur de la composante du moment dipolaire couplée au champ électrique de pompe et de $\lambda(a + a^\dagger)$: opérateur amplitude du champ électrique de pompe.

La correction d'énergie étant évidemment nulle au premier ordre, il est nécessaire de pousser le calcul de perturbation au deuxième ordre. Ce calcul effectué en tenant compte de tous les niveaux d'énergie de la molécule donne :

$$E_{i,M,n}^{(2)} = E_{i,M,n}^{(0)} + \sum_{k,M'',p} \frac{|\langle i,M,n | \lambda \hat{\mu}(a+a^\dagger) | k,M'',p \rangle \langle k,M'',p | \lambda \hat{\mu}(a+a^\dagger) | i,M',n \rangle|}{E_{i,n}^0 - E_{k,p}^0}$$

où on a posé $E_{i,M,n}^{(0)} = E_i^{(0)} + n \hbar \omega'$

et où $|i,M\rangle$ définit un état de rotation vibration correspondant au nombre quantique M qui caractérise la projection du moment cinétique sur l'axe Z.

Le champ de pompe étant polarisé linéairement suivant cet axe Z, les éléments de matrice de la composante utile de $\vec{\mu}$ sont diagonaux en M et le déplacement du niveau s'écrit [177] :

$$\Delta E_{i,M} = E_{i,M,n}^{(2)} - E_{i,M,n}^{(0)} = \frac{E'^2}{2\hbar} \sum_{k \neq i} \frac{|\langle i,M | \hat{\mu} | k,M \rangle|^2 \omega_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega'^2} \quad (6-2)$$

où $\hbar \omega_{ik} = E_i^0 - E_k^0$

Etant polarisé parallèlement au champ de pompe, le champ de sonde couple deux états de même nombre quantique M. Le déplacement des niveaux se traduit alors par un décalage de la fréquence de la transition de sonde entre deux niveaux $|i,M\rangle$ et $|j,M\rangle$ qui s'écrit :

$$\delta\omega_{j,i,M} = \frac{\Delta E_{j,M} - \Delta E_{i,M}}{\hbar}$$

$$\delta\omega_{j,i,M} = \frac{E^2}{2\hbar^2} \left(\sum_{k \neq j} \frac{|\langle j,M | \hat{\mu} | k,M \rangle|^2 \omega_{jk}}{\omega_{jk}^2 - \omega'^2} - \sum_{k' \neq i} \frac{|\langle i,M | \hat{\mu} | k',M \rangle|^2 \omega_{ik'}}{\omega_{ik'}^2 - \omega'^2} \right)$$

Cette expression peut se développer sous la forme :

$$\delta\omega_{j,i,M} = \frac{E^2}{\hbar^2} \left(\frac{|\mu_{j,i,M}|^2 \omega_{ji}}{\omega_{ji}^2 - \omega'^2} \right) + \sum_{k' \neq i,j} \frac{E^2}{2\hbar^2} \left(\frac{|\mu_{k',i,M}|^2 \omega_{k'i}}{\omega_{k'i}^2 - \omega'^2} \right) - \sum_{k \neq i,j} \frac{E^2}{2\hbar^2} \left(\frac{|\mu_{k,j,M}|^2 \omega_{kj}}{\omega_{kj}^2 - \omega'^2} \right) \quad (6-3)$$

où on a posé $\mu_{k,i,M} = \langle i,M | \hat{\mu} | k,M \rangle$

Pour une base donnée, il n'y a que très peu d'éléments $\mu_{k,i,M}$ différents de zéro et, le second membre de l'équation (6-3) conduit à un nombre réduit de termes.

Le cas particulier où on se limite aux seuls états $|i\rangle$ et $|j\rangle$ avait déjà été établi par *AUTLER* et *TOWNES* {179} à l'aide de la méthode des coefficients de Dirac ; il lui correspond uniquement le premier terme de l'expression (6-3).

Plusieurs cas doivent être envisagés :

a) Si ω' [fig. 6-1a] est éloigné de la fréquence de toute transition du gaz (ω' très différent de ω_{ki} quels que soient k et i), tous les termes non nuls de la somme sont très faibles et se compensent plus ou moins. C'est ce qui explique pourquoi aucun effet n'a été obtenu dans le cas de l'anhydride sulfureux irradié par un rayonnement du domaine infrarouge {185}, {176}.

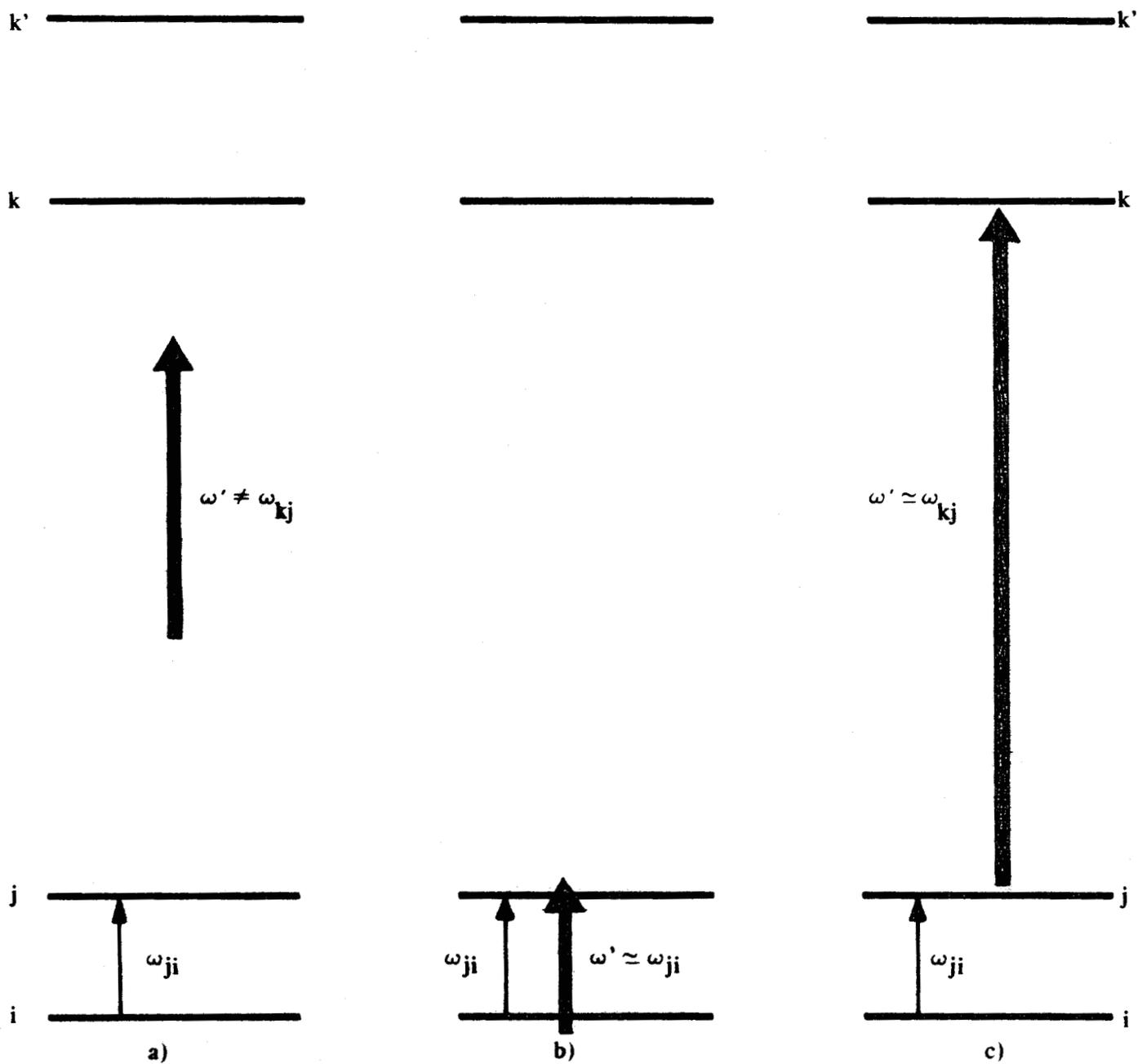


Fig. 6 - 1

Dispositions envisagées pour sonder des transitions dont les niveaux sont déplacés par « effet Stark rapide » .



b) Lorsque la fréquence du rayonnement de pompe, bien que toujours non résonnante, est voisine de la fréquence de la transition de sonde [fig. 6-1b], le premier terme est prédominant. La disposition correspondante a été étudiée dans le domaine microonde en utilisant plus particulièrement la transition $6_{15} \rightarrow 5_{14}$ de l'anhydride sulfureux {185}, {176}. Cependant, la séparation des rayonnements de pompe et de sonde dont les fréquences sont voisines, nécessite un système de filtre et un principe de détection du signal très élaborés qui rendent cette étude difficile et peu précise.

c) Si par contre, ω' est très différent de ω_{ji} mais proche de l'une des valeurs $\omega_{k'i}$ ou ω_{kj} [fig. 6-1c], la correction due au terme correspondant est prédominante. C'est cette disposition que nous rencontrons dans le cas des systèmes à quatre niveaux (§ 5) étudiés en double irradiation infrarouge-microonde : la fréquence ν' du champ non résonnant ($\nu' \simeq 30$ THz) est voisine de la fréquence de l'une des transitions infrarouge du gaz et la fréquence de sonde ($\nu_{ji} \simeq 23$ GHz) coïncide avec une transition du domaine microonde {177}.

Lorsqu'on se limite aux seuls niveaux i, j et k , on revient au cas énoncé précédemment et traité approximativement à l'aide des résultats du chapitre 4. En effet, en négligeant la dégénérescence en M , l'expression (6-3) se réduit à :

$$\delta\omega_{ji} = - \frac{\mu^2 E^2}{2\hbar^2} \frac{\omega_{kj}}{\omega_{kj}^2 - \omega'^2}$$

résultat identique à celui donné par l'expression (6-1) lorsque $\omega' \simeq \omega_{kj}$.

6.3. FORME DES SIGNAUX

Le signal obtenu par démodulation synchrone à la fréquence de modulation de la puissance de pompe représente (§ 3-4) la différence entre l'absorption microonde $I'_M(\omega; \omega_0 + \delta\omega_{j,i,M})$ et $I_M(\omega; \omega_0)$ respectivement en présence et en absence de champ infrarouge. Comparés à la largeur des raies de sonde, les déplacements $\delta\omega_{j,i,M}$ sont très faibles et le signal observé peut se développer sous la forme :

$$\Delta I_M = \frac{\partial I_M}{\partial \omega_0} \delta\omega_{j,i,M}$$

Dans le cas d'une raie de sonde ayant un profil Lorentzien :

$$I_M(\omega; \omega_0) = \frac{I_{O,M}}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2}$$

et

$$\frac{\partial I_M}{\partial \omega_0} = \frac{2(\omega_0 - \omega)\tau^2}{\left[1 + (\omega_0 - \omega)^2 \tau^2\right]^2} \times I_{O,M} \quad (6-4)$$

ω : pulsation du rayonnement de sonde.

ω_0 : pulsation de résonance en absence de pompe.

τ : paramètre de largeur de raie.

Puisque $\delta\omega_{j,i,M}$ est beaucoup plus petit que $\frac{1}{2\pi\tau}$, on ne peut observer qu'un déplacement moyenné sur toutes les valeurs de M :

$$\Delta I = \sum_M I'_M(\omega; \omega_0 + \delta\omega_{j,i,M}) - \sum_M I_M(\omega, \omega_0) = f(\omega_0 - \omega) \sum_M I_{OM} \delta\omega_{j,i,M} \quad (6-5)$$

où on a posé $f(\omega_0 - \omega) = \frac{2(\omega_0 - \omega)\tau^2}{\left[1 + (\omega_0 - \omega)^2 \tau^2\right]^2}$ qui caractérise la forme du signal

observé. Celui-ci a donc l'aspect d'une figure de dispersion dont le sens dépend du signe de $\delta\omega_{j,i,M}$ mais ne dépend pas de M . La différence ΔA des ordonnées des extrémums de cette courbe en forme de raie différenciée s'écrit {7} :

$$\Delta A = \frac{3\sqrt{3}}{4} \tau \left| \sum_M I_{O,M} \delta\omega_{j,i,M} \right| \quad (6-6)$$

La mesure de cette grandeur fournit donc la valeur du décalage moyenné sur toutes les valeurs de M de la raie de sonde.

Expérimentalement, l'amplitude de ce déplacement peut être déterminée de plusieurs manières :

a) en comparant le signal à celui obtenu lors de l'enregistrement de la même raie de sonde par double modulation.

b) en utilisant une méthode de zéro qui consiste à moduler la fré-

quence microonde en créneau à la fréquence de commutation du champ de pompe avec une amplitude et une phase convenable en vue d'annuler l'effet du champ non résonnant. L'annulation du signal est observée (§ 3-4) soit par détection synchrone sur toute la largeur de la raie de sonde soit, par une technique d'échantillonnage en un point fixe de la raie (de préférence au maximum de la dérivée de l'absorption en fonction de la fréquence de sonde).

Les précisions de mesure qui sont sensiblement équivalentes par ces deux méthodes sont limitées par la forme de la puissance infrarouge en fonction du temps ; ce signal n'est pas un créneau parfait (§ 4 et 5) et son effet ne peut donc être parfaitement compensé par la modulation en carré de la fréquence de sonde.

Dans la suite, pour éviter cette source d'erreur, nous ne mesurons pas le décalage mais, nous comparerons les valeurs ΔA_1 et ΔA_2 correspondant à deux dispositions particulières convenablement choisies.

Notons que, contrairement au cas du système à trois niveaux (§ 4-5-1-1), au premier ordre, l'inhomogénéité du champ de pompe n'affecte pas la forme de la figure d'absorption et ne modifie pas l'amplitude du signal. En effet, en considérant comme précédemment (§ 5-4-1-1) que le signal est obtenu en sommant tous les signaux relatifs à chaque élément de volume dV du gaz, on obtient ΔI donné par l'expression (6-5) sous la forme :

$$\Delta I = f(\omega_0 - \omega) \sum_M I_{OM} \overline{\delta\omega_{j,i,M}} \quad (6-5')$$

où on a posé :

$$\overline{\delta\omega_{j,i,M}} = \frac{1}{V} \iiint_V \delta\omega_{j,i,M}(X,Y,Z) dV$$

$\delta\omega_{j,i,M}(X,Y,Z)$ dépend des coordonnées X,Y,Z du point considéré dans la cellule par l'intermédiaire du champ de pompe $E'(X,Y,Z)$ en ce point. La relation entre $\delta\omega_{j,i,M}$ et E'^2 étant donnée par l'expression (6-3), il est facile de voir que pour obtenir $\overline{\delta\omega_{j,i,M}}$ il suffit de remplacer le champ E'^2 par sa valeur moyenne dans tout le guide E'^2 . Ce résultat n'est évidemment valable que si

$\delta\omega_{j,i,M}(E'^2_{\max}) \ll \frac{1}{2\pi\tau}$ où $\frac{1}{2\pi\tau}$ est la demi-largeur de la raie de sonde et où E'^2_{\max} est la valeur maximale du champ de pompe à l'intérieur du guide.

6.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour confirmer l'hypothèse faite sur l'origine de l'asymétrie des signaux décrits précédemment, nous allons effectuer sur l'ammoniac l'étude expérimentale de l'effet Stark dans un champ variant rapidement.

Cette molécule qui présente une bande d'absorption correspondant à la vibration ν_2 (§ 2-6) dans le domaine d'émission du laser à CO_2 ou à N_2O {98}, {96}, {81}, se prête bien à la vérification des résultats précédents.

L'expression (6-3) montre que le déplacement est proportionnel à la puissance du rayonnement de pompe. Il en est de même de l'amplitude des signaux obtenus par démodulation synchrone puisque celle-ci, donnée par l'expression (6-6) est proportionnelle au déplacement moyenné sur toutes les valeurs du nombre quantique M . Pour vérifier expérimentalement les résultats développés précédemment, il est donc intéressant d'utiliser les émissions du CO_2 qui sont environ 5 à 10 fois plus puissantes que celles du N_2O .

6.4.1. Sens des décalages

Nous vérifions d'abord le retournement de la forme des signaux en inversant le sens des décalages.

Etant données les fréquences utilisées ($\nu' \simeq 30$ THz et $\nu \simeq \nu_{ji} \simeq 23$ GHz), l'influence du premier terme dans l'expression (6-3) qui donne $\overline{\delta\omega_{j,i,M}}$ est négligeable (§ 6-2). Considérons alors deux cas :

a) Si la fréquence laser ω' est voisine de la fréquence $\omega_{k'i}$ d'une transition du gaz ayant même niveau inférieur que le doublet de sonde [fig. 6-2a], c'est un terme de la première somme de (6-3) qui est prédominant et $\overline{\delta\omega_{j,i,M}}$ s'exprime approximativement par :

$$\overline{\delta\omega_{j,i,M}} \simeq \frac{E'^2}{2\hbar^2} \left[\frac{|H_{k',i,M}|^2 \omega_{k'i}}{\omega_{k'i}^2 - \omega'^2} \right]$$

Le déplacement de la fréquence de la transition et la quantité $\sum_M I_{O,M} \overline{\delta\omega_{j,i,M}}$ sont positifs si $\omega' < \omega_{k'i}$ mais négatifs si $\omega' > \omega_{k'i}$.

Si on compte positivement l'absorption microonde, le signal est, à

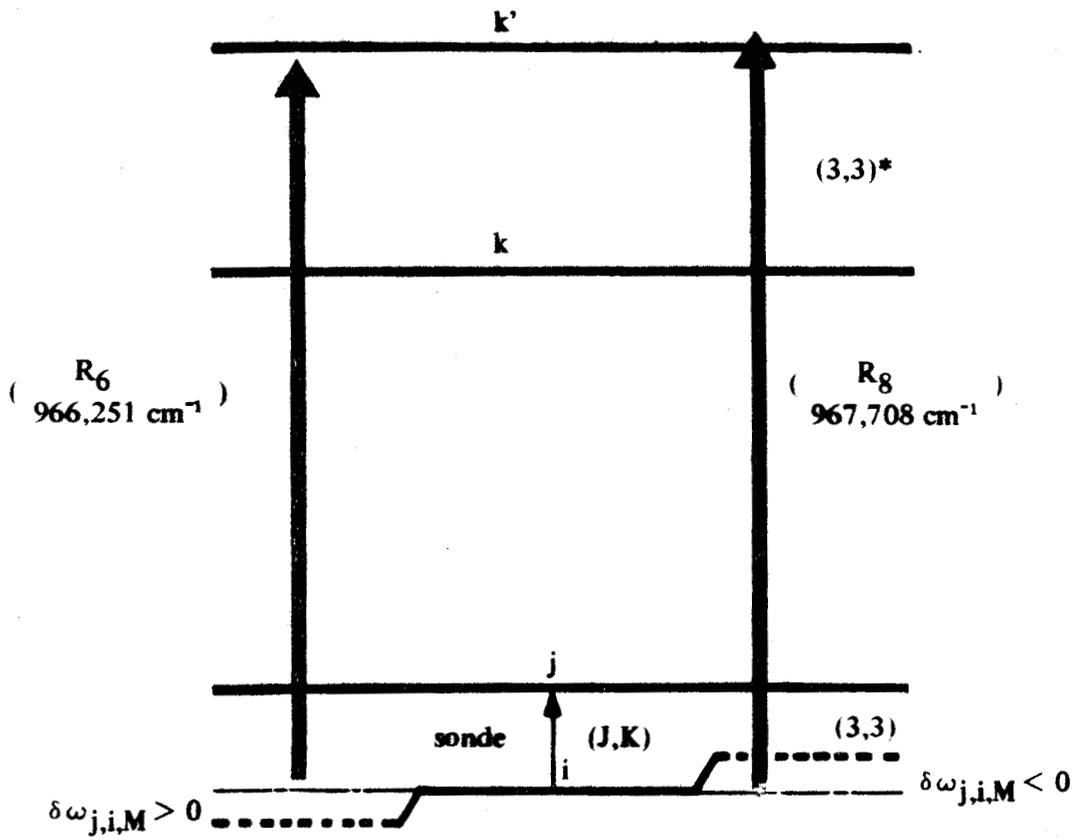


Fig. 6 - 2 a

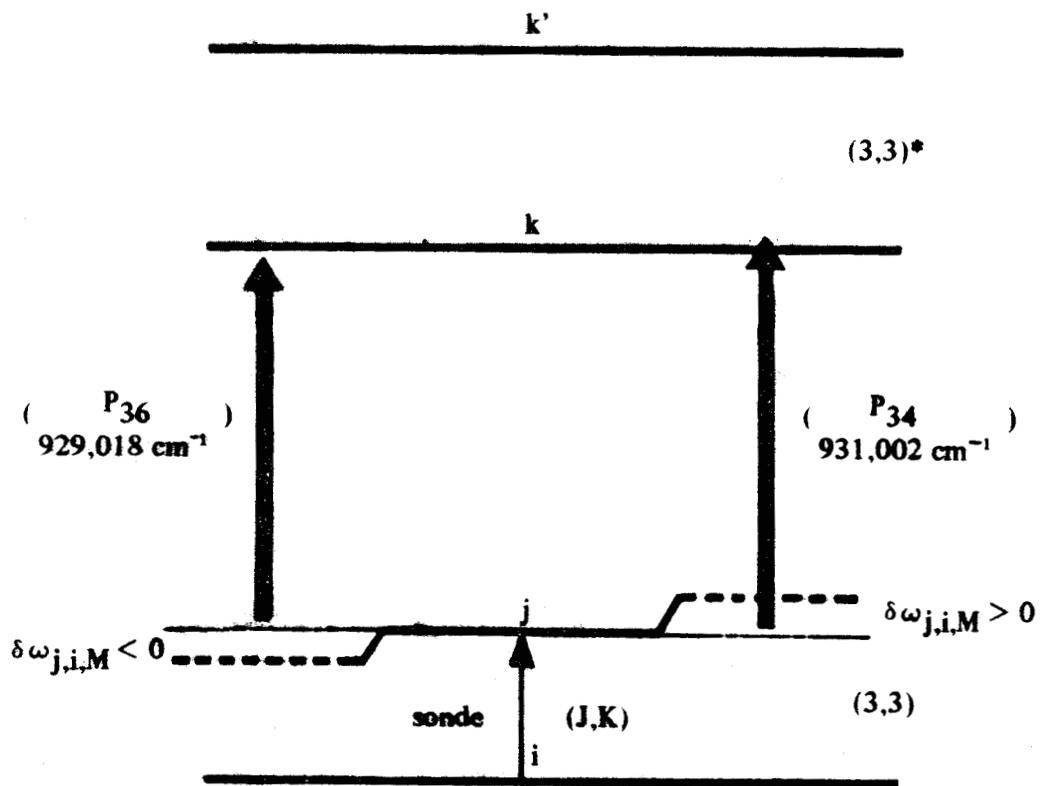


Fig. 6 - 2 b

Fig. 6 - 2 : Dispositions correspondant aux termes prédominants dans l'expression du déplacement par effet « Stark rapide » .



une constante négative près, égal à la dérivée de la raie (c'est-à-dire est positif sur l'aile haute fréquence de cette raie) lorsque $\omega' < \omega_{k'i}$ mais égal à l'opposé de cette dérivée (positif sur l'aile basse fréquence) si $\omega' > \omega_{k'i}$.

Pour vérifier ce retournement des formes lorsque la quantité $\omega' - \omega_{k'i}$ change de signe, nous avons irradié le gaz successivement avec les émissions $R_6 = 966,251 \text{ cm}^{-1}$ et $R_8 = 967,708 \text{ cm}^{-1}$ (§ annexe 1) de la bande $00^0 1 - 10^0 0$ du CO_2 [191]. Ces émissions encadrent la fréquence $\omega_{k'i}$ de la transition $saQ(3,3) = 967,35 \text{ cm}^{-1}$ [98] de la bande ν_2 de l'ammoniac et la transition de sonde se situe entre les niveaux du doublet d'inversion (3,3) de l'état fondamental de vibration [fig. 6-2a].

Les résultats expérimentaux [fig. 6-3] confirment le retournement des formes. Les signaux d'effet Stark rapide, obtenus par détection synchrone, ont été enregistrés pour deux émissions laser correspondant à deux valeurs de ω' qui encadrent $\omega_{k'i}$; ils sont superposés à l'enregistrement de la raie microonde en forme vraie (§ 3-4) effectué sur la même gamme de fréquence en absence de toute perturbation.

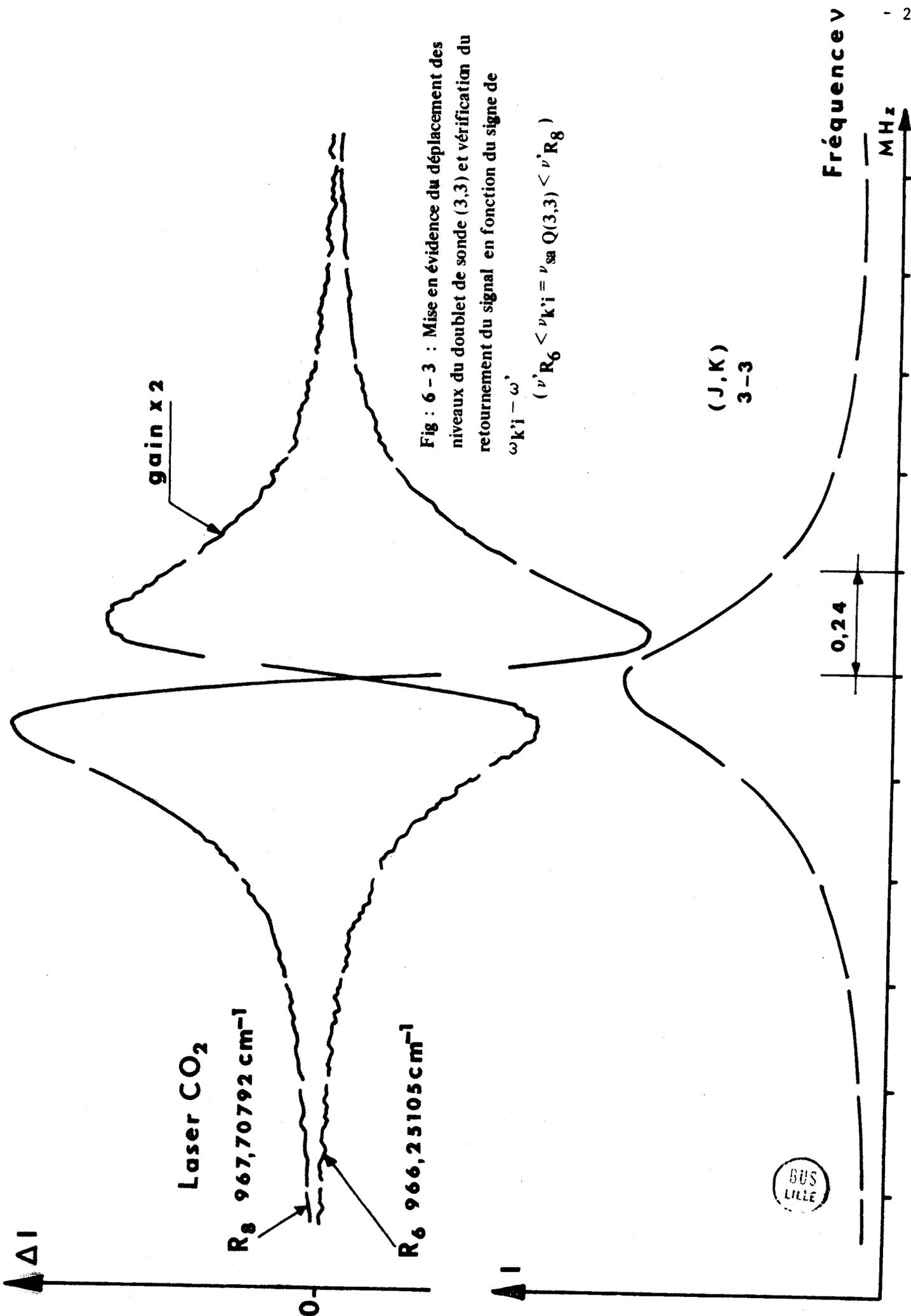
On remarquera que les formes différenciées enregistrées ne sont pas élargies par les différentes composantes M ou par l'inhomogénéité du champ de pompe. Ce résultat est en accord avec les expressions théoriques données au paragraphe 6-3.

b) Si la fréquence infrarouge ω' est voisine de la fréquence $\omega_{k,j}$ d'une transition du gaz ayant pour niveau inférieur le niveau supérieur du doublet de sonde [fig. 6-2b], c'est un terme de la deuxième somme de l'expression (6-3) qui devient prédominant :

$$\delta\omega_{j,i,M} = -\frac{E'^2}{2\hbar^2} \left[\frac{|u_{k,j,M}|^2 \omega_{k,j}}{\omega_{k,j}^2 - \omega'^2} \right] \quad \text{et il y a inversion du sens}$$

des décalages. Le déplacement de la fréquence $\delta\omega_{j,i,M}$, la quantité $\sum_M I_{0,M} \delta\omega_{j,i,M}$ et le signal sur l'aile haute fréquence de la raie microonde sont négatifs si $\omega' < \omega_{k,j}$ et inversement.

Ce deuxième renversement des signaux, symétrique du renversement précédent, est bien observé expérimentalement [fig. 6-4] en irradiant le gaz avec les émissions $P_{36} = 929,018 \text{ cm}^{-1}$ et $P_{34} = 931,002 \text{ cm}^{-1}$ (§ annexe 1) de la bande $00^0 1 - 10^0 0$ du CO_2 . Celles-ci encadrent la transition $asQ(3,3) = 930,76 \text{ cm}^{-1}$ [98] de la bande ν_2 de l'ammoniac [fig. 6-2b]. Comme précédemment, la raie



gain x 2

Laser CO₂

R₈ 967,70792 cm⁻¹

R₆ 966,25105 cm⁻¹

(J,K)
3-3

0,24

Fréquence ν

MHz

Fig : 6 - 3 : Mise en évidence du déplacement des niveaux du doublet de sonde (3,3) et vérification du retournement du signal en fonction du signe de $\omega_{k'i} - \omega'$

$$(\nu' R_6 < \nu' k'i = \nu_{sa} Q(3,3) < \nu' R_8)$$

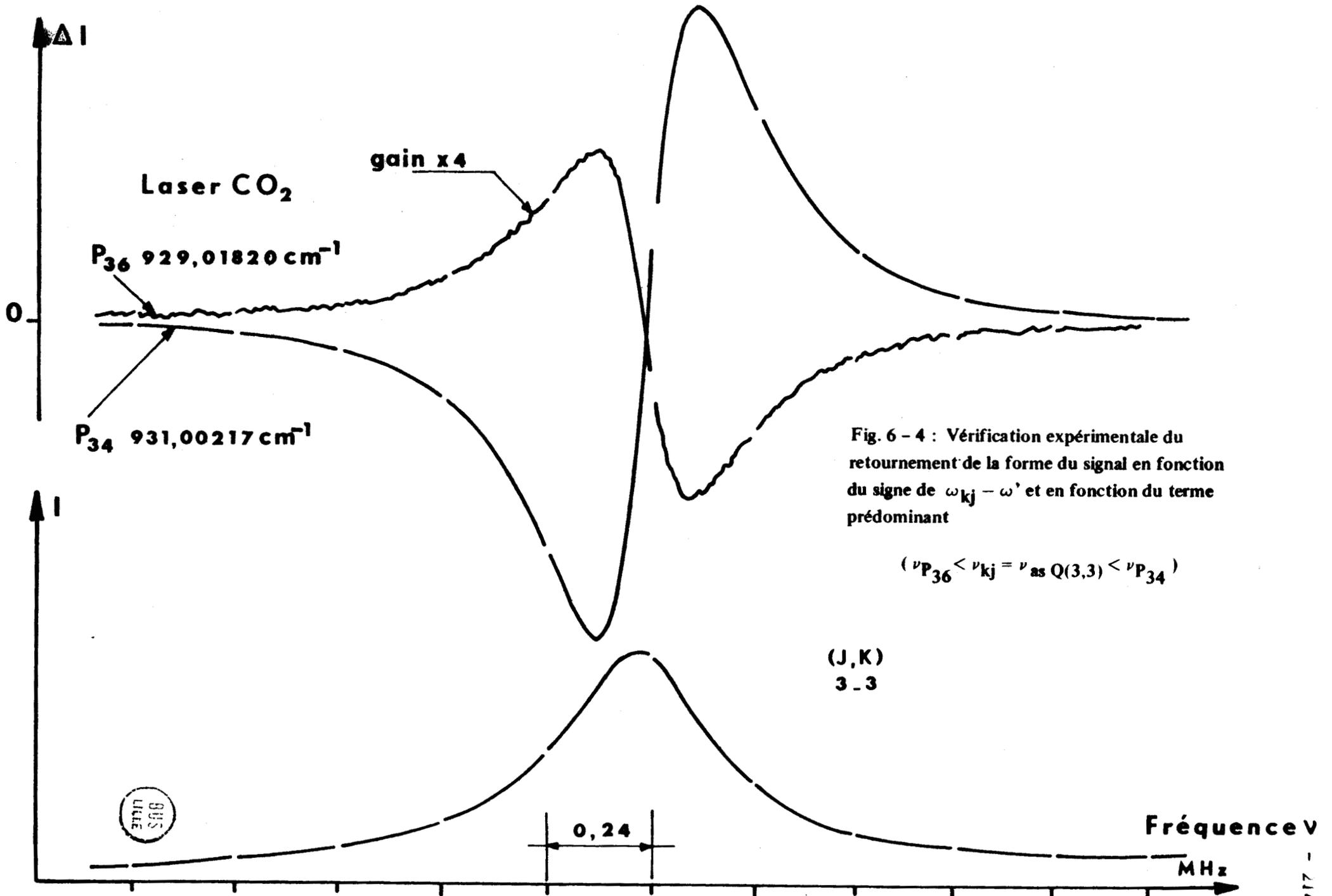


Fig. 6 - 4 : Vérification expérimentale du retournement de la forme du signal en fonction du signe de $\omega_{kj} - \omega'$ et en fonction du terme prédominant

$$(\nu_{P_{36}} < \nu_{kj} = \nu_{as Q(3,3)} < \nu_{P_{34}})$$

de sonde est constituée par la transition entre les niveaux d'inversion $J = K = 3$ de l'état fondamental de vibration ; elle a également été enregistrée en forme vraie en dessous des signaux d'effet Stark rapide en balayant une deuxième fois la fréquence de sonde sur le même intervalle spectral.

6.4.2. Etude en fonction de la puissance.

a) Irradiation par une émission du laser à CO_2 :

Une faible partie du faisceau infrarouge dévié vers une thermopile de Moll fournit les valeurs relatives de la puissance de ce champ non résonnant. Pour obtenir un décalage en fréquence de la raie observée nettement mesurable, même à faible puissance du champ non résonnant, il faut choisir une disposition bien adaptée à cette étude. Ce choix fait intervenir :

- l'écart de fréquence entre la transition infrarouge du gaz et le rayonnement de pompe.
- la puissance de cette émission laser.
- l'intensité de la raie de sonde correspondante.

L'étude expérimentale a été réalisée en observant le déplacement de la raie d'inversion $J = K = 3$ lorsque le gaz est irradié par l'émission P_{34} de la bande $00^0_1 - 10^0_0$ du CO_2 qui est très voisine de la transition infrarouge $\text{as } Q(3,3)$ de l'ammoniac (§ 6-4-1b).

Les résultats obtenus [fig. 6-5] montrent, en accord avec l'expression (6-3) donnant les déplacements $\overline{\delta\omega_{j,i,M}}$ et avec les résultats antérieurs {185} que le décalage est proportionnel à la puissance moyenne de pompe.

b) Irradiation par une émission du laser à N_2O .

Moins puissant que le laser à CO_2 , le laser à N_2O présente l'avantage d'un spectre d'émission très dense, ce qui permet dans certains cas de mieux encadrer les transitions infrarouges de l'ammoniac. En réduisant les écarts $\omega_{kj}^2 - \omega'^2$, on compense au moins en partie la diminution de puissance des émissions correspondantes et des déplacements de l'ordre de plusieurs KHz sont encore facilement obtenus pour une puissance laser de l'ordre du watt. Les enregistrements [fig. 6-6] traduisent le déplacement par effet Stark rapide de la raie de sonde $J = K = 5$ de l'état fondamental de vibration lorsque le gaz est irradié successivement par les émissions $P_{11} = 929,489 \text{ cm}^{-1}$ et $P_{12} = 928,617 \text{ cm}^{-1}$ (§ annexe 1) du N_2O qui encadrent la transition $\text{as } Q(5,5) = 928,74 \text{ cm}^{-1}$ {98} de la bande ν_2 .

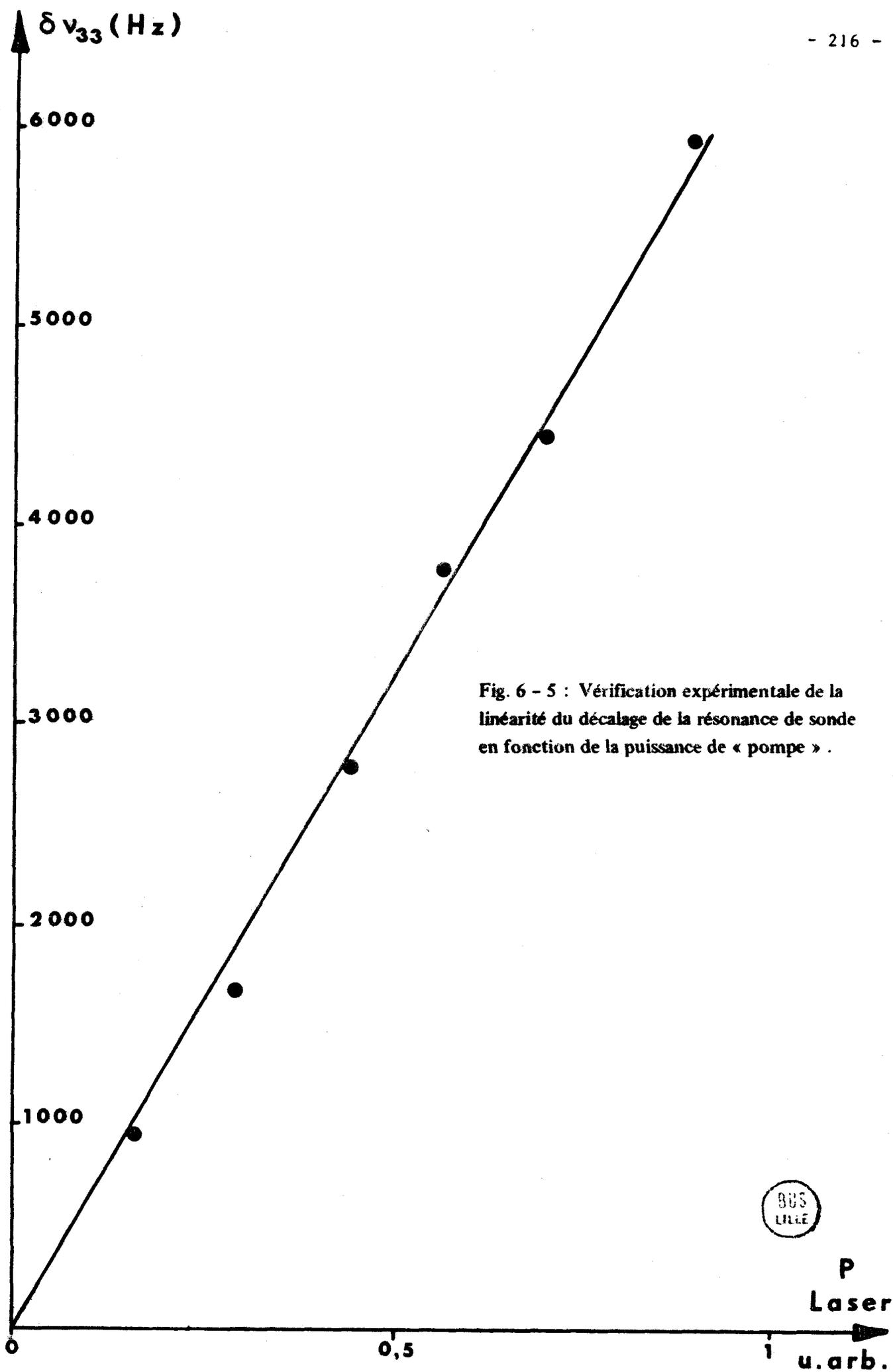


Fig. 6 - 5 : Vérification expérimentale de la linéarité du décalage de la résonance de sonde en fonction de la puissance de « pompe » .



P
Laser
u. arb.

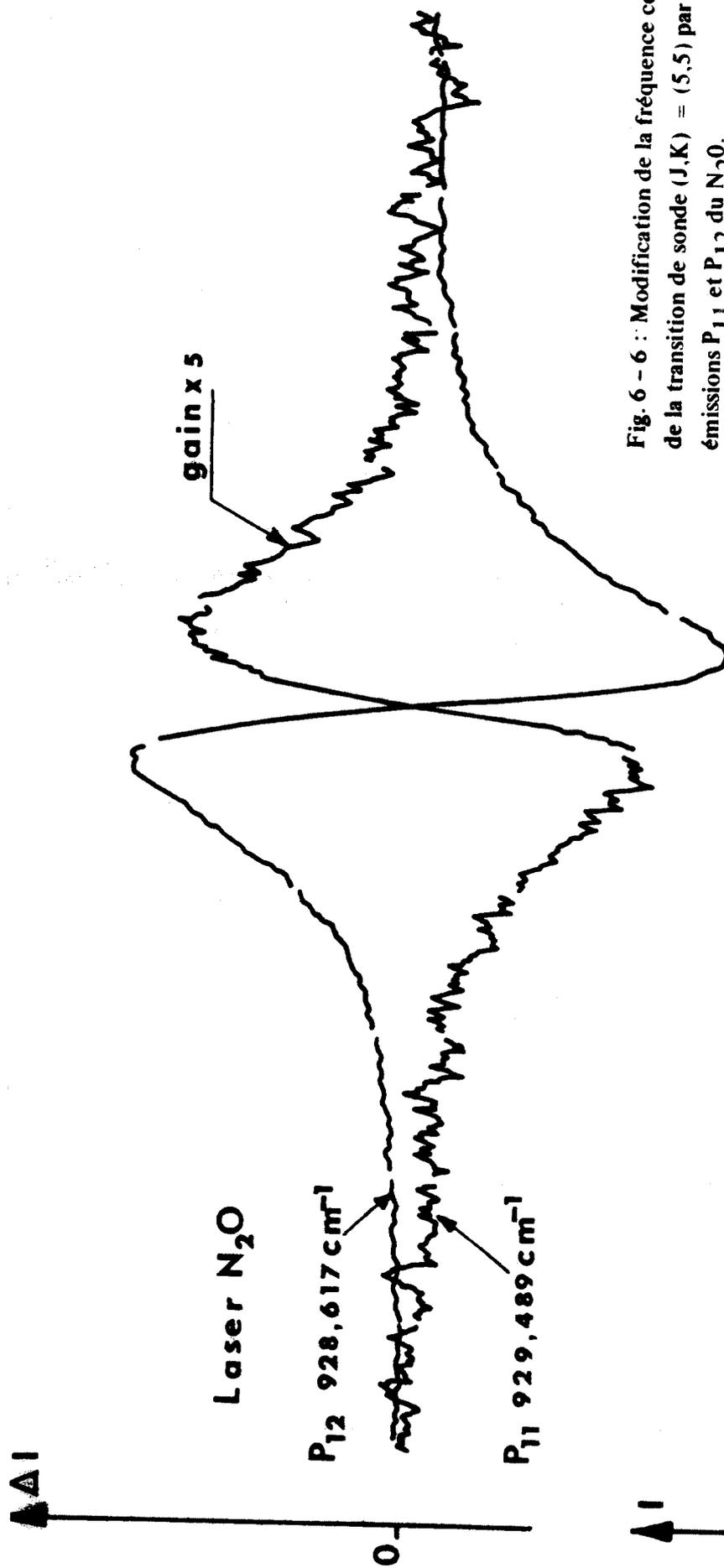
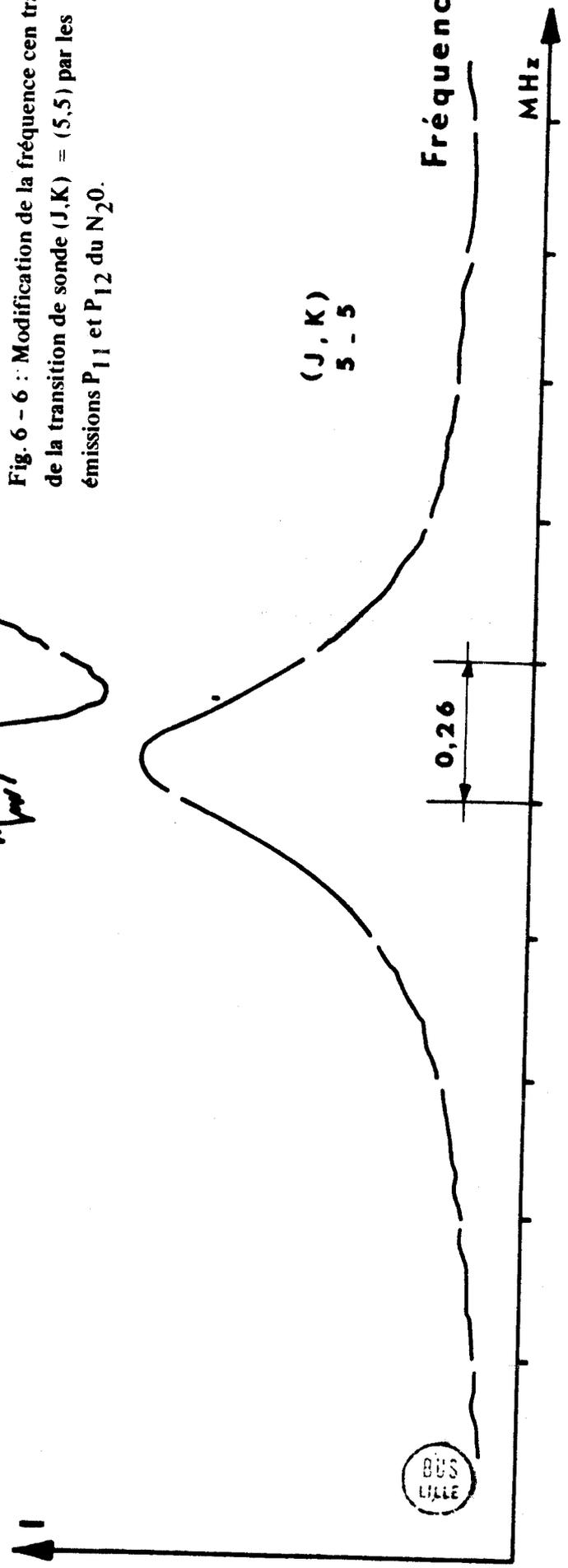


Fig. 6 - 6 : Modification de la fréquence centrale
 de la transition de sonde $(J,K) = (5,5)$ par les
 émissions P_{11} et P_{12} du N_2O .



6.4.3. Mesure des déplacements de fréquence :

Nous avons vu (6-2-2c) que dans notre cas le premier terme dans l'expression (6-3) du développement de $\delta\omega_{j,i,M}$ est toujours négligeable et que les seuls termes à considérer sont ceux pour lesquels ω_{kj} et $\omega_{k'i}$ sont voisins de ω' . Les seuls éléments de matrice non nuls du moment dipolaire électrique sont donnés par les règles de sélection des transitions dipolaires électriques entre l'état fondamental et l'état excité v_2 . La position des transitions infrarouges correspondantes par rapport aux émissions laser utilisées peut être déterminée à partir des spectres établis {98}, {96}. Cet examen montre qu'en première approximation, le déplacement en fréquence se réduit à un seul terme :

$$\delta\omega_{j,i,M} \approx \frac{|\mu_{kjM} E'|^2}{2\hbar^2} \frac{\omega_{jk}}{\omega_{jk}^2 - \omega'^2}$$

Les mesures expérimentales du rapport des décalages

$$R = \left| \frac{\Delta A_{(1)}}{\Delta A_{(2)}} \right| = \left| \frac{\sum_M I_{O,M} \overline{\delta\omega_{j,i,M}^{(1)}}}{\sum_M I_{O,M} \overline{\delta\omega_{j,i,M}^{(2)}}} \right| = \frac{\overline{E_1'^2}}{\overline{E_2'^2}} \left| \frac{\omega_{kj}^2 - \omega_{(2)}'^2}{\omega_{kj}^2 - \omega_{(1)}'^2} \right|$$

pour les deux raies laser qui encadrent la transition infrarouge considérée et du rapport de leurs puissances respectives

$$\frac{1}{P} = \frac{\overline{E_1'^2}}{\overline{E_2'^2}}$$

donnent la valeur de ω_{kj} :

$$\omega_{kj} = \left(\frac{\omega_2'^2 + PR \cdot \omega_1'^2}{1 + PR} \right)^{1/2} \quad (6-7)$$

Les trois mesures des transitions sa Q(3,3), as Q(3,3) et as Q(5,5) sont en parfait accord avec les données infrarouges obtenues par spectroscopie conventionnelle {98} dont la précision est de $0,03 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats sont donnés dans le tableau 6-1.

TABLEAU 6-1.

Transition	Spectroscopie classique	Stark rapide lère approximation
sa Q(3,3)	967,35	967,34
as Q(3,3)	930,76	930,76
as Q(5,5)	928,74	928,76

Comparaison des fréquences obtenues par "Effet Stark rapide" avec celles obtenues en spectroscopie classique. Les valeurs sont données en cm^{-1} .

On peut donc envisager d'appliquer cet effet Stark rapide à la mesure des transitions infrarouges. Il est pour cela nécessaire de préciser les possibilités de cette méthode.

6.5. APPLICATION A LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

La spectroscopie Stark était, jusqu'à ces dernières années, réservée au domaine microonde car, son application à l'infrarouge était limitée par la résolution trop médiocre des spectromètres conventionnels comparée aux déplacements Stark accessibles. Depuis la mise au point des lasers, cette technique d'abord développée dans la région des longueurs d'onde voisines de $3\mu\text{m}$ {82}, s'est très rapidement étendue à l'infrarouge lointain avec les lasers à CO_2 et à N_2O {81}, {192 et 193}. Elle consiste à déplacer les niveaux d'énergie de la molécule étudiée par un champ statique afin de mettre en coïncidence une transition du gaz avec l'une des émissions laser. *SHIMIZU* a ainsi mesuré avec précision les écarts entre un grand nombre de transitions de l'ammoniac en absence de champ et les émissions des lasers à CO_2 et à N_2O les plus proches {81}. D'autre part, ces fréquences laser ont été mesurées avec précision par battements successifs entre un étalon de fréquence microonde et les raies des lasers à H_2O et à HCN (annexe 1).

Afin de comparer nos résultats avec ceux de *SHIMIZU*, nous allons étudier la précision des mesures effectuées en analysant les différentes sources d'erreur.

- Le principe de la détermination de ω_{ki} est basé sur la mesure par détection synchrone du rapport des amplitudes des signaux obtenus pour deux émissions laser qui correspondent à des sens opposés des déplacements. Cette méthode, qui évite la mesure directe des décalages, réduit en grande partie les erreurs dues à la forme de la puissance laser en fonction du temps et aux termes d'ordre supérieur dans le calcul du déplacement moyen dans un champ inhomogène (§ 6-3).

- Nous avons supposé un profil Lorentzien pour la raie de sonde ; cette approximation n'est pas indispensable. Dans le cas d'un profil Gaussien

$A'(\omega) = A'_0 e^{-k(\omega-\omega_0)^2}$, la différence des ordonnées des extrémums

$$\Delta A = 2A'_0 \sqrt{\frac{2k}{e}} \delta\omega_{j,i,M}$$

est encore proportionnelle à $\delta\omega_{j,i,M}$ et quelle que soit la forme vraie de la raie différenciée, on peut admettre qu'il en sera de même.

- Le déplacement de la raie est proportionnel à la puissance laser dont les instabilités à court terme sont de l'ordre de 3 % {100}, {155}, {156}. Cependant, la dérive moyenne à long terme n'excède généralement pas 1 % au cours de la durée d'un enregistrement. Nous avons estimé à 2 %, avec le laser à CO_2 et à 4 %, avec le laser à N_2O les incertitudes expérimentales dont la principale origine est la mesure de la puissance infrarouge.

En négligeant les incertitudes sur les fréquences des émissions laser (§ annexe 1), l'erreur sur ω_{ki} peut s'écrire :

$$\Delta\omega_{ki} = (\alpha+\beta) \left| \frac{(\omega'_1 - \omega_{ik}) (\omega_{ik} - \omega'_2)}{\omega'_1 - \omega'_2} \right| \quad (6-8)$$

où α et β sont les erreurs relatives sur R et P. Ce qui conduit à une incertitude inférieure à $0,005 \text{ cm}^{-1}$ pour les trois transitions envisagées précédemment (§ 6-4-3). Le calcul de $\omega_{k,i}$ effectué en se limitant à un seul terme de l'expression de $\delta\omega_{j,i,M}$ ne suffit plus et il faut tenir compte des approximations qui ont été faites pour obtenir l'expression simplifiée de $\delta\omega_{j,i,M}$. La sommation $\sum_M I_{OM} \delta\omega_{j,i,M}$ avait été réduite aux seuls termes qui correspondent à une transition infrarouge $a \rightarrow s$ (ou $s \rightarrow a$). Parmi les termes éliminés les plus importants sont ceux qui correspondent à la parité opposée $s \rightarrow a$ (ou $a \rightarrow s$),

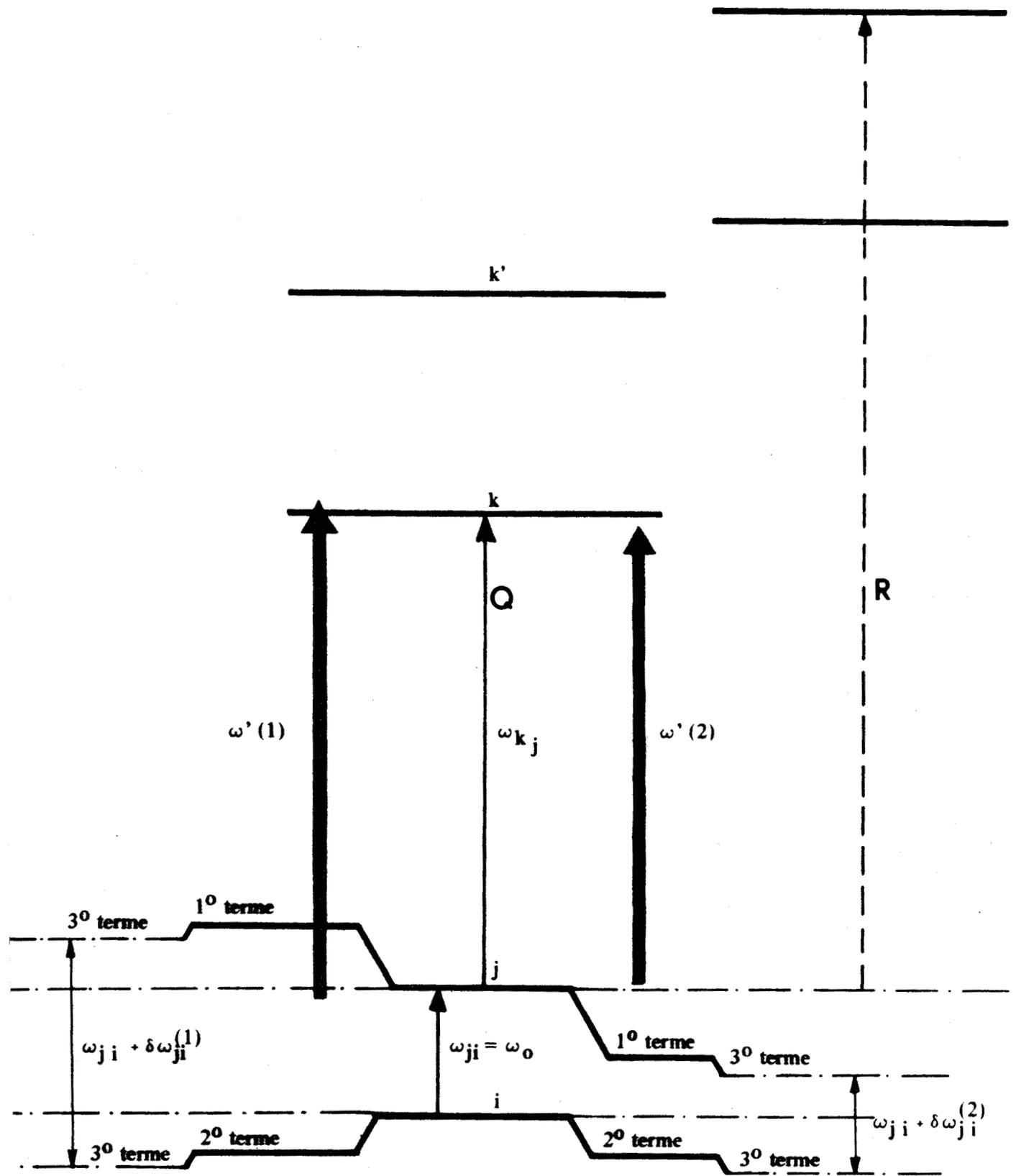


Fig. 6 - 7 : Influence des différents termes considérés lors du calcul du déplacement des niveaux.

ils seront notés seconds termes [fig. 6-7]. Dans l'ordre décroissant d'importance, les troisièmes termes correspondent aux transitions du type $a \rightarrow s$ R(J,K) et $s \rightarrow a$ R(J,K). Ils déplacent les niveaux de sonde dans le même sens et ont donc des effets sur le décalage de fréquence qui se détruisent presque exactement [fig. 6-7]. L'erreur commise en les négligeant fait partie des 4^{ème} termes (les transitions de type P n'existent pas dans notre cas, lorsqu'elles existent, elles donnent lieu à des termes similaires).

L'introduction des "seconds termes" conduit à écrire :

$$\frac{|\Delta A_{(1)}|}{|\Delta A_{(2)}|} = R = \frac{1}{P} \frac{\left| \sum_M \left[|\mu_{j,k,M}|^2 \Omega_{j,k}^{(1)} - |\mu_{i,k',M}|^2 \Omega_{i,k'}^{(1)} \right] I_{O,M} \right|}{\left| \sum_M \left[|\mu_{j,k,M}|^2 \Omega_{j,k}^{(2)} - |\mu_{i,k',M}|^2 \Omega_{i,k'}^{(2)} \right] I_{O,M} \right|} \quad (6-9)$$

$$\text{où } \Omega_{r,s}^{(1)} = \frac{\omega_{r,s}}{\omega_{r,s}^2 - \omega_{(1)}^2} \quad \text{et} \quad \Omega_{r,s}^{(2)} = \frac{\omega_{r,s}}{\omega_{r,s}^2 - \omega_{(2)}^2}$$

Les modules des éléments de matrice du moment dipolaire pour les transitions $a \rightarrow s$ et $s \rightarrow a$ de même nombre quantique J,K,M sont identiques.

$$|\mu_{j,k,M}| = |\mu_{i,k',M}| \quad \text{et}$$

$$\frac{\Omega_{j,k}^{(1)} - \Omega_{i,k'}^{(1)}}{\Omega_{j,k}^{(2)} - \Omega_{i,k'}^{(2)}} = - RP$$

$$\text{avec } \Omega_{i,k'}^{(1)} \ll \Omega_{j,k}^{(1)} \quad \text{et} \quad \Omega_{i,k'}^{(2)} \ll \Omega_{j,k}^{(2)}$$

ce qui permet d'écrire :

$$Q = \frac{\Omega_{j,k}^{(1)}}{\Omega_{j,k}^{(2)}} \approx - RP - RP \left(\frac{\Omega_{k'i}^{(1)}}{\Omega_{kj}^{(1)}} - \frac{\Omega_{k'i}^{(2)}}{\Omega_{kj}^{(2)}} \right) = - \left(RP + \Delta(RP) \right)$$

On en déduit la correction apportée par les seconds termes {197} :

$$\Delta\omega_{kj} = \frac{\partial\omega_{kj}}{\partial(RP)} \Delta(RP)$$

$$\Delta\omega_{kj} \approx \frac{2RP}{(1+RP)^2} \frac{\omega_{k'i} (\omega'_{(1)} - \omega'_{(2)})^2}{\omega_{kj}^2 - \omega_{k'i}^2} \quad (6-10)$$

Cette correction est positive si $\omega_{kj} > \omega_{k'i}$ et inversement. Dans le tableau 6-2, les valeurs ainsi corrigées des fréquences des trois transitions précédemment envisagées sont comparées à celles obtenues par SHIMIZU en spectroscopie par effet Stark {81}.

TABLEAU 6-2.

Transitions	Spectrosc. classique	1 ^{er} terme	1 ^{er} et 2 ^{ème} terme	Spectroscopie par effet Stark {81}
saQ(3,3)	967,35	967,336	967,347 ± 0,005	967,341 ± 0,006* 967,348 ± 0,003 ⁺
asQ(3,3)	930,76	930,763	930,752 ± 0,004	930,756 ± 0,004 ⁺
asQ(5,5)	928,74	928,756	928,753 ± 0,004	928,755 ± 0,003 ⁺

Comparaison des mesures obtenues par différentes méthodes de certaines transitions infrarouges de la bande ν_2 de l'ammoniac.

= . = . = . = . =

* Valeur donnée par SHIMIZU : cette valeur a été calculée en fonction de l'écart avec la raie R_{37} du N_2O dont la fréquence $938,000 \text{ cm}^{-1}$ a été obtenue par spectroscopie conventionnelle {194 et 195}.

= . = . = . = . =

+ Valeurs calculées en fonction des écarts donnés par SHIMIZU respectivement avec les émissions R_8 de la bande $00^0_1 - 10^0_0$ du CO_2 {191}, P_{10} et P_{12} de la bande $00^0_1 - 10^0_0$ du N_2O {196}. Les fréquences de ces émissions sont connues avec une précision de $0,001 \text{ cm}^{-1}$ (§ annexe 1).

= . = . = . = . =

6.6. CONCLUSION

Du point de vue théorique, pour une plus grande rigueur, il faudrait moyenner les décalages $\overline{\delta\omega_{j,i,M}}$ sur la distribution des vitesses des molécules qui correspond à l'effet Doppler et tenir compte de l'interaction entre la molécule et le champ de sonde qui donne lieu à un déplacement de fréquence de l'ordre de grandeur de l'élargissement par saturation {168}.

Expérimentalement, la première correction est négligeable car la largeur Doppler est toujours très petite devant l'écart $\frac{|\omega_{ki} - \omega'|}{2\pi}$, la seconde ne peut être observée par la technique de démodulation synchrone utilisée car le déplacement qu'elle introduit reste le même en présence et en absence de champ de pompe {168}. Ainsi, les résultats théoriques et expérimentaux décrits dans ce chapitre sont en très bon accord. Ils confirment l'interprétation qui a été donnée de l'asymétrie des signaux de relaxation obtenus en voie de sonde lors des études des systèmes à quatre niveaux et montrent que la modification de la fréquence de l'absorption hertzienne d'un gaz, due à la présence d'un champ non résonnant, peut être utilisée pour constituer une méthode de spectroscopie infrarouge.

Cette technique, limitée aux domaines d'émission des lasers, est soumise à un certain nombre d'impératifs liés surtout à l'existence d'une transition microonde relativement intense, dans le domaine couvert par les sources hyperfréquences disponibles et ayant un niveau commun avec la transition infrarouge étudiée. Elle nécessite également une connaissance approximative du spectre.

Cependant, lorsqu'elle est applicable, cette technique présente un certain nombre d'avantages :

- basée sur les mesures des émissions laser, la précision obtenue est de l'ordre de $0,005 \text{ cm}^{-1}$

- par son principe même, lors du retournement de la forme des signaux lié au changement du sens des décalages, cette méthode fournit l'identification de l'un des niveaux de la transition infrarouge.

Moins facile à mettre en oeuvre que la spectroscopie par effet Stark et moins précise que la spectroscopie à deux photons {37} qui permet de mettre en évidence le "Lamp dip" inverse {38}, cette technique présente néanmoins certains avantages. Elle peut notamment encore être utilisée lorsque

la naissance d'arcs électriques entre les plateaux limite l'application d'un champ Stark à des valeurs trop faibles pour amener une composante de la raie en coïncidence avec l'émission laser ou encore, lorsque le sens de déplacement Stark ne permet pas cette coïncidence. La spectroscopie à deux photons nécessite des sources microondes puissantes ; celles-ci couvrent généralement des gammes très restreintes alors que le rayonnement hertzien utilisé ici pour exploiter cet "effet Stark rapide" est un rayonnement de sonde de très faible puissance.

Notons enfin que la précision des mesures peut être améliorée :

- soit en utilisant un modulateur électro-optique à l'extérieur de la cavité. Celui-ci, en découpant la puissance émise sous la forme d'un créneau bien défini à une fréquence f beaucoup plus élevée, réduirait le bruit détecté qui est proportionnel à $\frac{CI^2}{f} \Delta f$ où I est le courant qui traverse le cristal, et Δf la bande passante de la voie du signal de sonde.

- soit en améliorant la stabilité de l'émission laser par l'intermédiaire du système de stabilisation prévu à cet effet (§ 3-2-1-2d).

ETUDE COMPLEMENTAIRE
SUR LES PHENOMENES DE RELAXATION

7.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, une étude expérimentale plus détaillée des phénomènes qui résultent des relaxations par collisions va soulever certains problèmes que nous n'envisageons pas de résoudre ici. Nous proposerons seulement certaines analyses pour permettre de mieux situer ces problèmes.

Nous commencerons par rappeler quelques résultats théoriques qui seront utiles lors de la discussion qui suivra la description des résultats expérimentaux. Ces rappels seront relatifs aux taux de transitions par collision et à la symétrie des niveaux de la molécule NH_3 .

Pour classer les phénomènes de relaxation, il faut remarquer que lors de l'interprétation qualitative des signaux rapides (§ 5-3-4-4), nous nous sommes basés sur les règles préférentielles de sélection mises en évidence par OKA [16] et sur la prédominance des collisions avec une très faible variation de l'énergie. En accord avec ces suppositions, pour ne mettre en évidence que les phénomènes liés aux collisions entraînant pour la molécule partenaire une transition de type $\Delta J = 0$, il faut, lors de l'étude expérimentale, éviter les transitions de sonde qui pourraient être affectées au moins au premier ordre par des collisions entraînant une transition de type $\Delta J = \pm 1$. Celles-ci correspondent aux doublets $J = 7, 8$ ou 9 et aux doublets $K = 7$ [fig. 7-1]. Inversement, il faut se limiter aux transitions caractérisées par $J = 7, 8$ ou 9 si on veut étudier plus spécifiquement les phénomènes liés aux collisions de type $\Delta J = \pm 1$.

Nous séparerons donc en deux parties la description des résultats expérimentaux. Pour les collisions de type $\Delta J = 0$, nous nous limiterons, pour des raisons de sensibilité, aux transitions les plus intenses qui correspondent à $K \leq J \leq 6$. Pour les transitions de type $\Delta J = 1$, l'appareillage expérimental limitera également le nombre des transitions de sonde accessibles.

Nous terminerons par quelques remarques relatives au signal négatif.

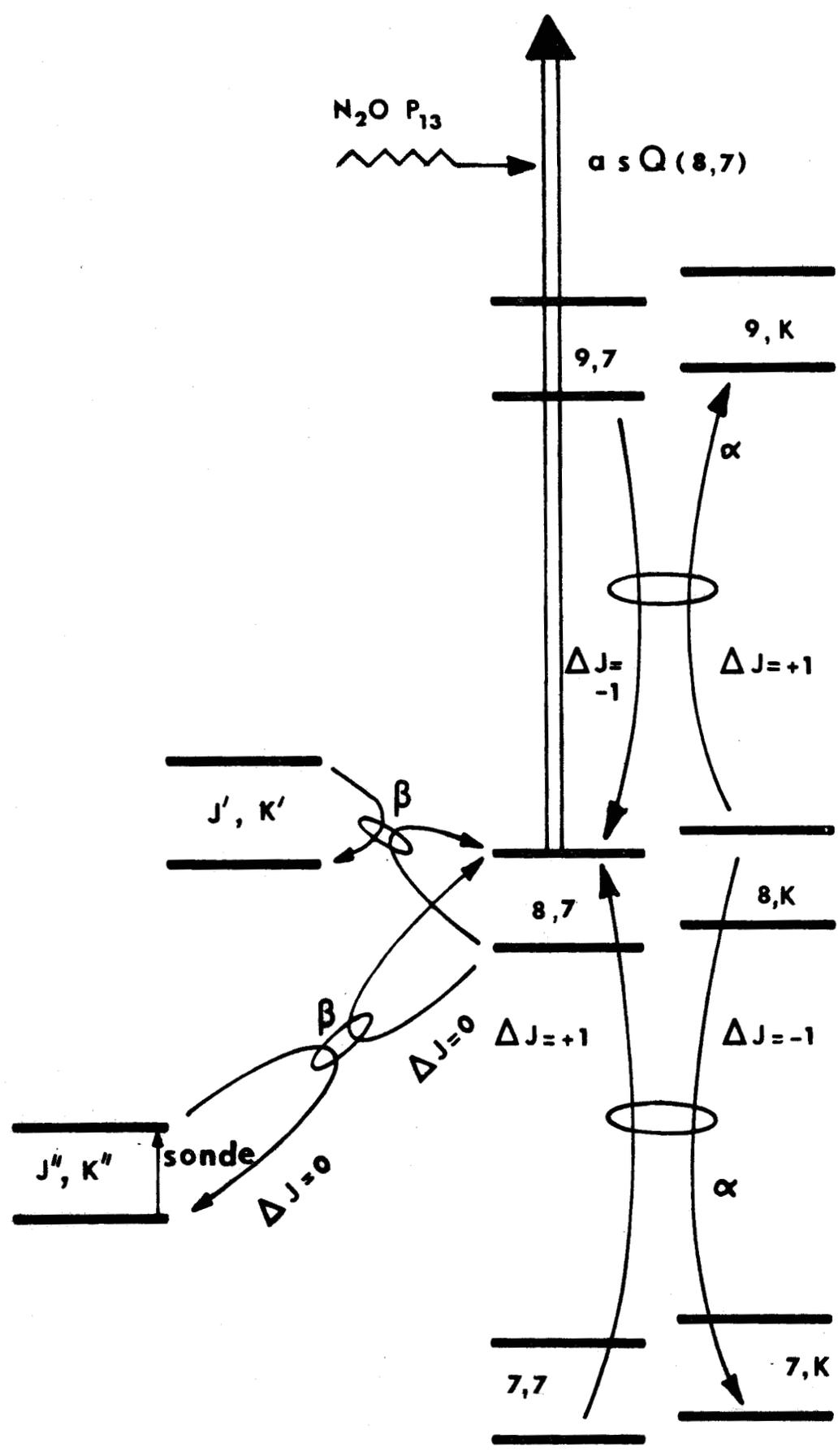


Fig. 7 - 1 : Transitions induites par collisions pour les molécules partenaires.



7.2. RAPPELS DES RESULTATS THEORIQUES ET APPLICATIONS

7.2.1. Largeur de raie et taux de transitions par collisions.

7.2.1.1. Résultats de la théorie d'ANDERSON {12}.

L'élargissement des raies d'absorption de l'ammoniac a été étudié théoriquement et expérimentalement par un grand nombre d'auteurs {12}, {166}, {198 à 202}. En particulier, ANDERSON a appliqué les résultats de l'analyse théorique très développée qu'il a effectuée dans le cadre de l'approximation d'impact à la détermination de l'élargissement par collisions des raies de l'ammoniac afin de comparer ses résultats avec les largeurs déterminées expérimentalement par BLEANEY et PENROSE {198}. Ce traitement théorique, repris plus récemment par TSAO et CURNUTTE {199}, a servi de base à BIRNBAUM {200} pour exposer les principaux aspects de ce développement.

Dans notre domaine de pression, les approximations introduites par ANDERSON sont tout à fait justifiées ; elles sont basées sur les suppositions suivantes :

- la durée de la collision est courte devant la durée qui sépare deux chocs.
- les collisions sont binaires.
- le mouvement de translation peut être traité classiquement : le paquet d'onde associé à la particule est supposé suffisamment petit pour être assimilé à un point.
- le spectre est supposé complètement résolu : il n'y a pas de recouvrement des raies.

Dans ces conditions, ANDERSON a déterminé la demi-largeur d'une raie d'inversion de l'ammoniac sous la forme :

$$\Delta\nu = \frac{n\nu\sigma}{2\pi} \quad \text{avec} \quad \sigma = \sum_{J_2 K_2} \sigma(J_2 K_2)$$

n est le nombre de molécules par cm^3

v la vitesse relative moyenne, et

$\sigma(J_2 K_2)$ est la section efficace de la collision avec la molécule partenaire ($J_2 K_2$)

$$\sigma(J_2 K_2) = \int_0^{\infty} 2\pi b S_{J_2 K_2}(b) db$$

où b est le paramètre d'impact et où S(b) peut être regardé comme un facteur de poids qui caractérise l'efficacité de la collision {200}. S(b) ne peut être supérieur à 1 ; $S(b_0) = 1$ signifie que la collision avec le paramètre

d'impact b_0 interrompt complètement le processus de radiation. Par contre, $S(b) = 0$ lorsque le paramètre d'impact est grand ou lorsque le hamiltonien d'interaction est nul.

En se plaçant dans le cadre d'une interaction dipôle-dipôle, et en adoptant l'hypothèse des trajectoires rectilignes, *ANDERSON* a obtenu la probabilité d'une complète interruption du processus de radiation due aux collisions moléculaires sous la forme de deux termes. Ils correspondent, suivant la dénomination introduite par cet auteur, à un "effet Stark" et à une "résonance rotationnelle".

Pour une molécule dans un état rotationnel (J,K) , la section efficace due à l'interaction du type effet Stark est donnée par {12}, {166}

$$(\sigma)_{Se} = \frac{4}{3} \pi C \sqrt{2} \left(\frac{\mu^2}{v\hbar} \right) \sum_{J_2 K_2} \frac{K K_2}{[J(J+1) J_2(J_2+1)]^{1/2}} \rho_B(J_2 K_2) \quad (7-1)$$

où C est une constante comprise entre 0,885 et 1,11 et qui dépend de la forme d'interpolation utilisée ;

μ est le moment dipolaire de la molécule d'ammoniac,

v est la vitesse relative moyenne

$\rho_B(J_2 K_2)$ est le poids statistique de la distribution de population

pour le niveau $(J_2 K_2)$.

L'effet de "résonance rotationnelle" consiste à considérer en plus un terme qui correspond à une collision au cours de laquelle la molécule effectue une transition $J \rightarrow J \pm 1$ et la partenaire effectue simultanément une transition $J \pm 1 \rightarrow J$; cet échange qui correspond à une variation très faible de l'énergie d'ensemble des deux molécules se traduit par un terme supplémentaire dans l'expression de la section efficace de collision {12}, {166} :

$$\sigma_{rr} = \frac{4}{3} \pi C \sqrt{2} \left(\frac{\mu^2}{v\hbar} \right) \sum_{K_2=0}^{J+1} \left\{ \left[\frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - K_2^2]}{(J+1)^2 (2J+1) (2J+3)} + \frac{K^2 K_2^2}{J(J+1)^2 (J+2)} \right]^{1/2} - \frac{K K_2}{[J(J+1)^2 (J+2)]^{1/2}} \right\} \rho_B(J+1, K_2) + \dots$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{4}{3} \pi c \sqrt{2} \left(\frac{\mu^2}{v\hbar} \right) \sum_{K_2=0}^{J-1} \left\{ \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - K_2^2)}{J^2(2J+1)(2J-1)} + \frac{K^2 K_2^2}{(J-1)J^2(J+1)} \right]^{1/2} \right. \\
 & \left. - \frac{K K_2}{[(J-1)J^2(J+1)]^{1/2}} \right\} \rho_B (J-1, K_2) \quad (7-2)
 \end{aligned}$$

où les termes d'effet Stark, précédés du signe - ont été introduits pour compenser ceux correspondant à $J \pm 1$ et déjà pris en compte dans l'expression (7-1).

Ces résultats permettent d'écrire les probabilités de différents types de transitions par collisions {15, 16} sous la forme suivante pour laquelle nous avons gardé les appellations données par OKA {15} :

$$\Delta J = 0 \rightarrow k_\beta = \frac{1}{2} \Gamma \sum_{(J_2, K_2)} \frac{2K K_2}{[J(J-1)J_2(J_2+1)]^{1/2}} \rho_B (J_2, K_2) \quad (7-3)$$

$$\Delta J = +1 \rightarrow k_{\alpha\uparrow} = \frac{1}{2} \Gamma \sum_{K_2} 2 \left[\frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - K_2^2]}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/2} \rho_B (J+1, K_2) \quad (7-4)$$

$$\Delta J = -1 \rightarrow k_{\alpha\downarrow} = \frac{1}{2} \Gamma \sum_{K_2} 2 \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - K_2^2)}{J^2(2J+1)(2J-1)} \right]^{1/2} \rho_B (J-1, K_2) \quad (7-5)$$

Le facteur 2 doit être ôté de l'expression donnant k_β pour $(J_2, K_2) = J, K$ et des expressions k_α pour $K_2 = K$.

Une interprétation semi-classique de ces résultats peut être représentée sous une forme donnée par LEGAN et col. {166}. La rotation d'une toupie symétrique peut être décrite comme une rotation de la toupie autour de son axe de symétrie avec précession de cet axe autour d'une direction fixe de l'espace. Celle-ci porte le moment angulaire total de rotation [fig. 7-2]. Pour l'in-

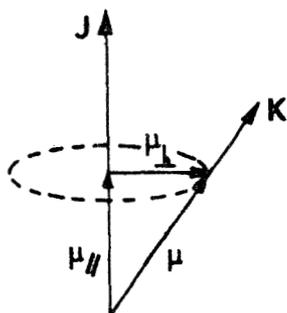


Fig. 7 - 2

teraction dipôle-dipôle, la grandeur importante est la composante moyenne non nulle du moment dipolaire ; elle est dirigée le long de l'axe fixe. Cette composante parallèle μ_{\parallel} peut être exprimée par :

$$\mu_{\parallel} = \mu \cos \alpha = \mu \frac{K}{[J(J+1)]^{1/2}} ;$$

c'est elle qui intervient dans les collisions qui induisent une transition $\Delta J = 0$.

La composante perpendiculaire est oscillatoire et ne contribue pas de façon notable à l'expression de la section efficace sauf si les deux molécules "tournent" ensemble {166}. Ce cas correspond à :

$$\mu_{\perp} = \mu \sin \alpha = \mu \left[\frac{J(J+1) - K^2}{J(J+1)} \right]^{1/2}$$

et traduit la résonance rotationnelle. C'est cette composante qui intervient pour les transitions de type $\Delta J = \pm 1$

7.2.1.2. Application au calcul des variations relatives d'intensité des transitions (9,7) et (7,7).

Les résultats précédents peuvent être appliqués au calcul du rapport $\frac{\gamma_{9,7}}{\gamma_{7,7}}$ où $\gamma_{J,K}$ est la variation relative d'intensité $\left(\frac{\Delta I}{I} \right)_{J,K}$ du doublet d'inversion (J,K). La méthode, appliquée par OKA à de nombreux systèmes {15}, {16}, {59 à 61}, consiste à déterminer l'état stationnaire des populations en fonction des différents taux de transitions représentés par les flèches α β γ η et ξ sur la figure [7-3].

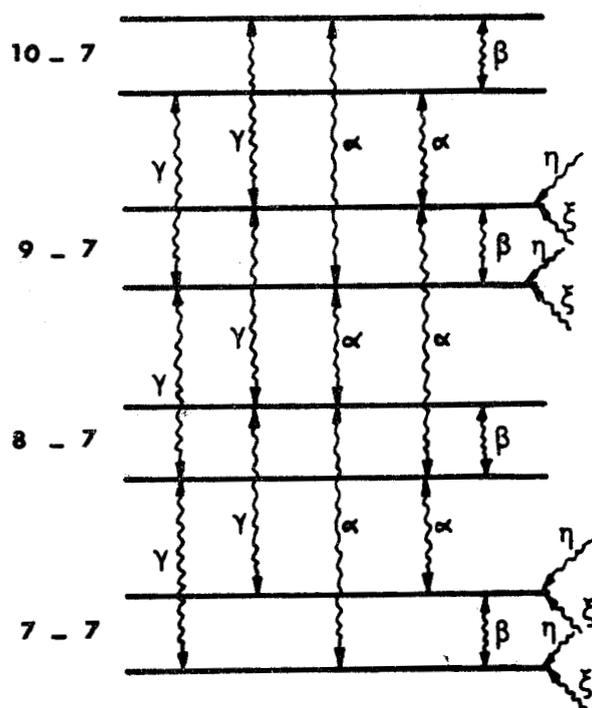


Fig. 7 - 3: Types de transitions par collisions considérées pour la détermination des modifications relatives d'intensité.

Dans un premier temps, parmi ces transitions, nous négligerons celles qui ne respectent pas les règles de sélection dipolaire électrique (les seules à considérer sont représentées par α et β).

Les taux de transition et les populations du niveau supérieur (2) et inférieur (1) d'une transition d'inversion ou de rotation induite par collision sont reliées à l'équilibre de Boltzmann par une relation de micro-réversibilité :

$$n_1^0 k_{\epsilon\uparrow(1,2)} - n_2^0 k_{\epsilon\uparrow(2,1)} = 0 \quad (7-6)$$

où ϵ est mis pour α ou pour β .

En présence du rayonnement de pompe, cette relation devient :

$$n_1 k_{\epsilon\uparrow} - n_2 k_{\epsilon\uparrow} = 0 \quad (7-7)$$

soit par différence :

$$\delta n_1 k_{\epsilon\uparrow} - \delta n_2 k_{\epsilon\uparrow} = 0 \quad (7-8)$$

En appliquant cette relation à chacun des niveaux du doublet

(7,7) pour toutes les transitions α ou β et en sommant, on obtient :

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{7,7} = \frac{\delta n_{7i} - \delta n_{7s}}{n_{7i}^o - n_{7s}^o} = - \frac{\delta n_{8i} - \delta n_{8s}}{n_{7i}^o - n_{7s}^o} \left(\frac{\alpha^{\uparrow}_{8,7}}{\alpha^{\uparrow}_{7,8} + 2\beta_7} \right) \quad (7-9)$$

où on a remplacé k_α et k_β respectivement par α et β pour alléger l'écriture.

Pour obtenir ce résultat, nous avons supposé que $\beta^\dagger = \beta^\ddagger$ et que $\alpha^{\uparrow}(p)_{i,(p+1)_s} = \alpha^{\uparrow}(p)_{s,(p+1)_i}$ où s et i indiquent respectivement le niveau supérieur et inférieur d'un doublet ; ces approximations sont justifiées par leurs expressions théoriques (7-3) et (7-4).

En admettant aussi que $\alpha^{\uparrow}(p)_{s,(p+1)_i} = \alpha^{\uparrow}(p)_{i,(p-1)_s}$ (expression 7-5), on obtient pour l'intensité de la transition (9,7) :

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{9,7} = \frac{\delta n_{9i} - \delta n_{9s}}{n_{9i}^o - n_{9s}^o} = - \frac{\delta n_{8i} - \delta n_{8s}}{n_{9i}^o - n_{9s}^o} \left(\frac{\alpha^{\uparrow}_{8,9}}{2\beta_9 + \alpha^{\uparrow}_{9,8} + \alpha^{\uparrow}_{9,10}} \right) \quad (7-10)$$

Nous avons supposé, pour obtenir cette expression, que $\delta n_{10i} - \delta n_{10s} = 0$; la modification d'intensité du doublet (10-7) correspond à un effet d'ordre supérieur et peut donc être négligée. Ceci est justifié par l'expérience car nous n'avons noté qu'une diminution très faible (de l'ordre de grandeur du bruit) de cette raie.

On déduit de l'ensemble de ces relations :

$$\frac{\gamma_{9,7}}{\gamma_{7,7}} = \frac{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{9,7}}{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{7,7}} = \frac{\nu_{7,7}}{\nu_{9,7}} \times \frac{\alpha^{\uparrow}_{9,8}}{\alpha^{\uparrow}_{7,8}} \left(\frac{\alpha^{\uparrow}_{7,8} + 2\beta_7}{\alpha^{\uparrow}_{9,8} + \alpha^{\uparrow}_{9,10} + 2\beta_9} \right) \quad (7-11)$$

Expression pour laquelle nous avons utilisé l'approximation :

$$n_{pi}^o - n_{ps}^o = n_{pi}^o \left(1 - e^{-\frac{h\nu_p}{kT}} \right) \approx n_{pi}^o \frac{h\nu_p}{kT} \quad (7-12)$$

Le rapport $\frac{\gamma_{9,7}}{\gamma_{7,7}}$ peut être calculé à partir des expressions (7-3, 7-4, 7-5 et 7-11). Les populations $\rho(J,K)$ sont données par :

$$\rho(J,K) = \frac{S(I,K) (2J+1) e^{-[BJ(J+1) + (A-B) K^2] h/kT}}{\sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=0}^J S(I,K) (2J+1) e^{-[BJ(J+1) + (A-B) K^2] h/kT}}$$

$S(I,K)$ est proportionnel à 1 pour $K = 0$ et $K \neq 3n$
 et à 2 pour $K=3n$ avec $n \neq 0$.

$$B = 9,96 \text{ cm}^{-1} \quad A = 6,29 \text{ cm}^{-1} \quad \{96\}, \{101\} \quad \frac{kT}{h} = 208 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{7,7} = 25715 \text{ MHz} \quad \nu_{9,7} = 20735 \text{ MHz}$$

Le calcul théorique donne alors $\frac{\gamma_{9,7}}{\gamma_{7,7}} = 2,3$.

Sauf à très basse pression où les parois ont une influence non négligeable, on obtient une valeur constante voisine de 5,9 soit environ deux fois et demie supérieure à celle donnée par le calcul. Ce dernier est donc en désaccord très net avec les résultats expérimentaux.

Dans l'expression (7-11), le rapport $\frac{\nu_{7,7}}{\nu_{9,7}}$ est égal à 1,24 et le terme $\frac{\alpha_{\uparrow 7,8} + 2\beta_7}{\alpha_{\uparrow 9,8} + \alpha_{\uparrow 9,10} + 2\beta_9}$ est peu différent de $\frac{\beta_7}{\beta_9}$ car les taux β , voi-

sins entre eux, sont très supérieurs aux taux α . L'écart entre les résultats théoriques et expérimentaux semble donc se traduire principalement au niveau

du rapport $\frac{\alpha_{\uparrow 9,8}}{\alpha_{\uparrow 7,8}} \times \frac{\beta_7}{\beta_9}$.

On peut tenir compte des taux k_{γ} de transitions de type quadripolaire (parité $+\leftrightarrow+$ et $-\leftrightarrow-$). Les transitions notées α β et γ sont les plus probables [16] ; les flèches η et ξ [fig. 7-3] résument l'ensemble des autres. En adoptant encore le principe de microréversibilité donné par l'équation (7-6) pour les transitions γ , on obtient :

$$\frac{\gamma_{9,7}}{\gamma_{7,7}} = \frac{\nu_{7,7}}{\nu_{9,7}} \times \frac{\alpha_{\uparrow 9,8} - \gamma_{\uparrow 9,8}}{\alpha_{\uparrow 7,8} - \gamma_{\uparrow 7,8}} \times \left(\frac{(\alpha+\gamma)_{\uparrow 9,10} + (\alpha+\gamma)_{\uparrow 9,8} + 2\beta_9 + \xi_9}{(\alpha+\gamma)_{\uparrow 7,8} + 2\beta_7 + \xi_7} \right)^{-1} \quad (7-13)$$

En utilisant les remarques faites précédemment sur l'importance des termes α , γ et ξ devant les termes β on peut écrire :

$$\frac{\gamma_{9,7}}{\gamma_{7,7}} \approx (1,24) \times \frac{\alpha_{9,8}^{\uparrow} - \gamma_{9,8}^{\uparrow}}{\alpha_{7,8}^{\uparrow} - \gamma_{7,8}^{\uparrow}} \times \frac{\beta_7}{\beta_9} \quad (7-14)$$

On voit apparaître le rôle des transitions de type quadripolaire sous la forme d'un terme soustractif aux taux $\alpha_{7,8}$ et $\alpha_{9,8}$. Il peut donc modifier de façon notable la valeur du rapport théorique $\frac{\alpha_{9,8}^{\uparrow}}{\alpha_{7,8}^{\uparrow}}$ et expliquer les valeurs trouvées expérimentalement. Ces suppositions confirment celles proposées par OKA {16} et tendraient à prouver que, sous certaines conditions, les molécules d'ammoniac effectueraient simultanément une transition α et une transition β dont le résultat est une transition de type γ {16}.

7.2.2. Considérations sur la symétrie des niveaux.

7.2.2.1. Détermination de la symétrie des niveaux de la molécule d'ammoniac.

La symétrie des niveaux peut être déterminée {203} en utilisant le groupe d'invariance du problème réel proposé par LONGUET-HIGGINS {204}. La méthode qui consiste alors à effectuer le classement des niveaux à un ordre donné de l'approximation repose sur la détermination d'une base de l'espace correspondant adaptée à sa décomposition en représentations irréductibles du groupe réel. La détermination du groupe d'invariance du problème réel repose sur :

- l'invariance par inversion par rapport à G : centre du référentiel galiléen confondu avec le centre de la masse de la molécule. Le groupe correspondant possède les deux éléments E et E^* qui correspondent respectivement à l'opération identité et à l'inversion par rapport à G .

- l'interchangeabilité de particules identiques jouant des rôles équivalents. Le groupe correspondant est donc le groupe des permutations de ces particules.

Il reste alors à considérer le produit de ces deux groupes. Le premier qui comprend E et E^* est isomorphe au groupe S_2 ; le second qui correspond au groupe des $3!$ permutations des trois atomes H est isomorphe aux groupes S_3 , C_{3V} et D_3 et possède les éléments E , (123) , (132) , (12) , (13) et (23) . Le groupe complet isomorphe au groupe D_{3h} est caractérisé par les

six classes qui peuvent être notées E , (123) , (12) , E^* , $(123)^*$ et $(12)^*$.

Dans l'approximation de *BORN-OPPENHEIMER*, les mouvements de rotation d'ensemble sont séparés des mouvements de vibration qui sont considérés comme de petits déplacements des noyaux autour de leur position d'équilibre. Dans cette hypothèse, parmi les douze opérations définies plus haut, six d'entre elles donnent une nouvelle configuration d'équilibre qui ne peut être superposée à la configuration initiale par simple rotation autour de G et les seules classes à conserver dans le cas d'une molécule rigide sont celles qui conservent cette rigidité de la molécule, soit E , (123) et $(12)^*$. Par contre, dans le cas de l'ammoniac, le franchissement de la barrière de potentiel lors du passage de l'atome d'azote d'un côté à l'autre du plan défini par les trois atomes d'hydrogène permet la déformation de la molécule et conduit à la levée de dégénérescence qui donne lieu au spectre d'inversion. L'hypothèse des petits mouvements est donc insuffisante car la molécule doit être considérée comme non rigide $\{203\}$ et les douze opérations contenues dans les six classes E , (123) , $(12)^*$, E^* , $(123)^*$ et (12) sont toutes des opérations d'invariance de cette molécule non rigide. La recherche d'une base adaptée à la décomposition en représentations irréductibles de ce groupe complet permet de tenir compte de cette non rigidité de la molécule et du passage de l'une à l'autre des deux configurations d'équilibre.

Pour chacun des états de vibration correspondant à l'approximation des petits mouvements, la dégénérescence liée à l'existence des deux isomères doit être explicitée. Puisque ces deux isomères ont exactement les mêmes états de vibration, on introduit un "pseudo nombre quantique" qui pourra prendre les valeurs 1 ou 2 afin de caractériser chacun des énantiomères $\{203\}$. Pour chaque ensemble de nombres quantiques v_i^{li} caractérisant une vibration, nous aurons alors deux états possibles qui seront désignés par les vecteurs $|1, v_i^{li}\rangle$ et $|2, v_i^{li}\rangle$. La base du sous-espace à deux dimensions obtenue en prenant les combinaisons linéaires :

$$\frac{1}{2} \left[|1, v_i^{li}\rangle + \epsilon' |2, v_i^{li}\rangle \right] \quad \text{où} \quad \epsilon' = \pm 1$$

est adaptée à la décomposition en représentations irréductibles du groupe puisqu'elle est constituée par deux vecteurs propres relatifs à toutes les opérations du groupe.

Pour définir la base de l'espace total, on peut alors se reporter

aux résultats relatifs à la molécule rigide {203} qui correspondent donc à un seul isomère. Dans le cas d'une vibration non dégénérée, le sous-espace d'ordre deux engendré par les vecteurs :

$$|v_i\rangle \otimes |J,K,M\rangle \quad \text{et} \quad |v_i\rangle \otimes |J,-K,M\rangle$$

peut être rapporté à la base orthonormée adaptée à la décomposition en représentations irréductibles :

$$\sqrt{2} \quad |v_i\rangle \otimes \left[|J,K,M\rangle + \varepsilon |J,-K,M\rangle \right] \quad \text{où } \varepsilon = \pm 1$$

Pour la molécule non rigide et toujours dans le cas d'une vibration non dégénérée, il faut donc envisager un sous-espace à quatre dimensions sous-tendu par les vecteurs $|1 \text{ ou } 2, v_i\rangle \otimes |J,\pm K,M\rangle$.

En composant les vecteurs ainsi définis, on obtient une base orthonormée de la forme :

$$\sqrt{2} \left\{ \left[|1, v_i\rangle + \varepsilon' |2, v_i\rangle \right] \otimes |J,K,M\rangle + \varepsilon \left[|1, v_i\rangle + \varepsilon' |2, v_i\rangle \right] \otimes |J,-K,M\rangle \right\}$$

On peut montrer {203} que cette base est adaptée à la décomposition en représentations irréductibles du groupe réel. Les vecteurs seront notés $|v_i, |K|, \varepsilon', \varepsilon, J, M\rangle$ pour alléger l'écriture.

En s'appuyant sur la table de caractères du groupe, la recherche des valeurs propres des vecteurs de cette nouvelle base pour les opérateurs du groupe de symétrie permet le classement des niveaux d'énergie de la molécule en fonction des représentations irréductibles du groupe.

Pour déterminer les opérateurs de l'espace des états qui correspondent dans l'espace physique aux différentes opérations du groupe, on utilise pour chacune d'elles des opérations élémentaires équivalentes (rotation, changement de sens du trièdre) dont on connaît bien les opérateurs correspondants dans l'espace des états du problème approché {203}.

De cette façon, et en utilisant certaines propriétés des composan-

tes du moment cinétique et des cosinus directeurs, les valeurs propres des vecteurs définis précédemment peuvent être calculées et le classement qui en résulte est donné dans le tableau [7-1] {205}. Le principe d'exclusion de Pauli relatif à un ensemble de fermions a été appliqué pour éliminer de ce tableau les représentations irréductibles A_1' et A_1'' dont le poids statistique est nul.

7.2.1.2. Application aux collisions moléculaires {205}.

Les états des molécules qui interviennent dans la collision seront caractérisés par $|v_1, |K_1|, \epsilon_1', \epsilon_1, J_1, M_1 \rangle$ et par $|v_2, |K_2|, \epsilon_2', \epsilon_2, J_2, M_2 \rangle$. Le mouvement relatif en absence d'interaction peut être décrit {205} dans une base orthonormée de kets notés $|E, \ell, m \rangle$ où :

E est une valeur propre du spectre continu de l'énergie cinétique relative.

ℓ est un nombre quantique qui caractérise le nodule du moment angulaire relatif.

Il est exprimé, en mécanique classique, par $\ell = \mu v b$, où μ est la masse réduite $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, v la vitesse relative et b le paramètre d'impact.

m est un nombre quantique qui caractérise la composante du moment angulaire relatif sur une direction fixe de l'espace.

La base complète définie par les kets :

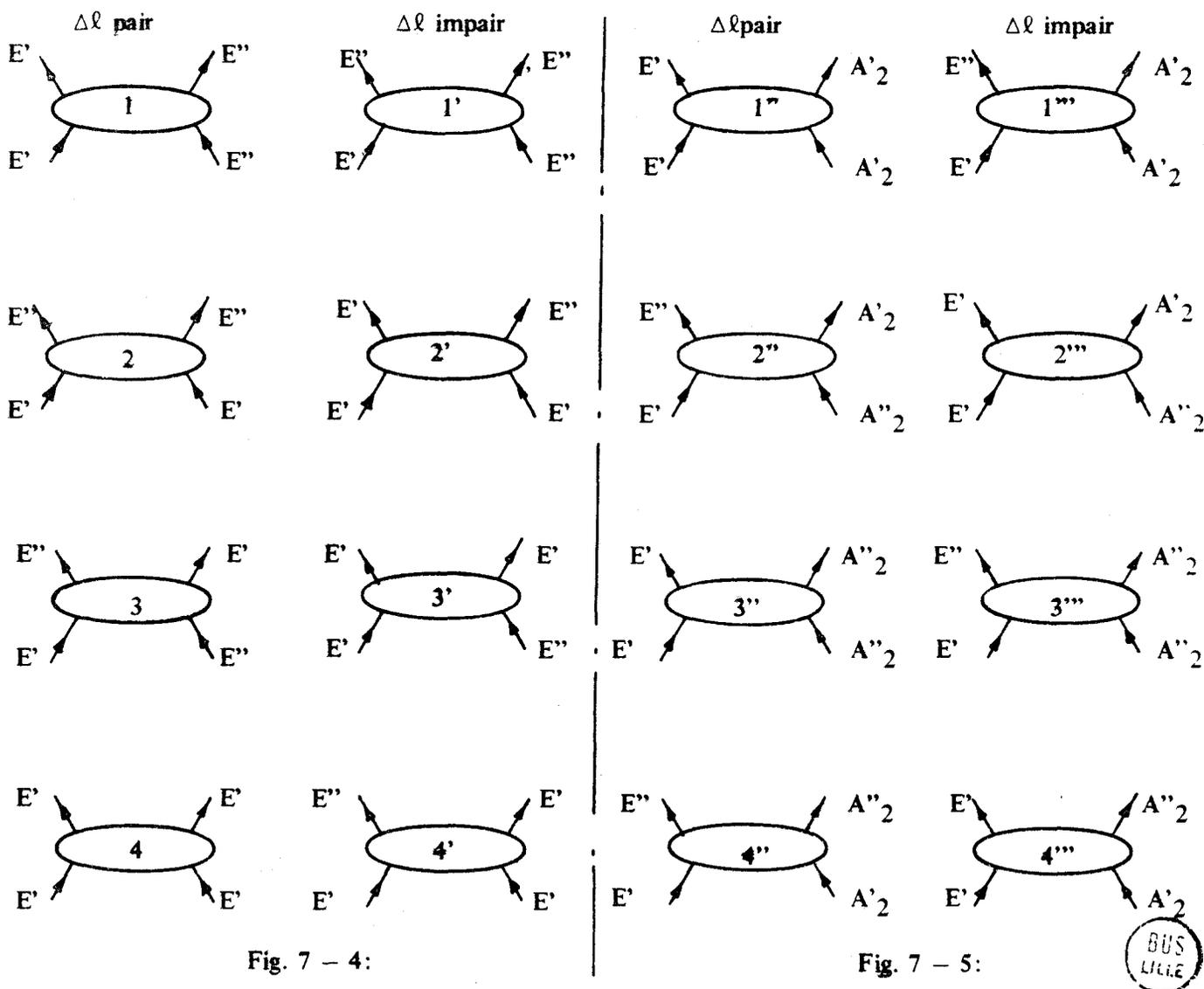
$$|v_1, |K_1|, \epsilon_1', \epsilon_1, J_1, M_1 \rangle \otimes |v_2, |K_2|, \epsilon_2', \epsilon_2, J_2, M_2 \rangle \otimes |E, \ell, m \rangle$$

est bien adaptée à la réduction en représentations irréductibles du groupe d'invariance.

Puisque les kets $|E, \ell, m \rangle$ sont vecteurs propres avec la valeur $(-1)^\ell$ pour l'inversion par rapport à G , on peut déduire les règles de sélection qui correspondent à la conservation des représentations irréductibles du groupe. Celles-ci {205} sont données sous forme de diagrammes [fig. 7-2a et b] pour lesquels l'un des deux états d'entrée (canal de gauche) correspond au niveau pompé caractérisé par $(J,K) = (8,7)$ et appartient donc à une représentation E' . Quatre cas ont été considérés suivant que la molécule partenaire est dans un état E [fig. 7-4] ou A [fig. 7-5] et que $\Delta\ell$ qui caractérise la variation du module du moment cinétique relatif est pair [fig. 7-4a et 7-5a] ou impair [fig. 7-4b et 7-5b]. C'est à partir de ces considérations théoriques que WERTHEIMER {205} a jeté les bases d'une méthode de classification de ces processus intermoléculaires.

	E	(123)	(12)	E*	(123)*	(12)*	Identification des états
A'' ₂	1	1	-1	-1	-1	1	K = 0 mod 6, ε' = -1 ε = (-1) ^J K = 3 mod 6, ε' = 1 ε = (-1) ^{J+1}
A' ₂	1	1	-1	1	1	-1	K = 0 mod 6, ε' = 1 ε = (-1) ^{J+1} K = 3 mod 6, ε' = -1 ε = (-1) ^J
E''	2	-1	0	-2	1	0	K = 2 ou 4 mod 6, ε' = -1 ε = ± 1 K = 1 ou 5 mod 6, ε' = 1 ε = ± 1
E'	2	-1	0	2	-1	0	K = 2 ou 4 mod 6, ε' = 1 ε = ± 1 K = 1 ou 5 mod 6, ε' = -1 ε = ± 1

Tableau 7 - 1: Identification des niveaux d'énergie de la molécule d'ammoniac.



Diagrammes de classification des collisions moléculaires considérées.

7.3. ETUDE DE TRANSITIONS DE TYPE $\Delta J = 0$ INDUITES PAR COLLISIONS

7.3.1. Description des résultats expérimentaux.

~ En fonction de la transition de sonde.

Nous avons enregistré, par démodulation synchrone (§ 3-4), le signal ΔI sur toutes les raies de sonde $K < J < 6$ pour une pression de l'ordre de 10 millitorrs. Sur la série d'enregistrements obtenus, identiques à ceux des figures [5-15] à [5-22], il est possible de mesurer les amplitudes relatives $\frac{\Delta I}{I}$ des modifications d'intensité qui correspondent à la partie positive des signaux. Celles-ci sont reportées [fig. 7-6] en fonction du nombre quantique J .

Malgré les incertitudes de mesure qui vont de 10 % pour les meilleurs pointés, à 50 % pour les faibles valeurs de $\frac{\Delta I}{I}$, ce graphique met en évidence que :

- la variation relative $\frac{\Delta I}{I}$ des transitions de même nombre quantique K décroît lorsque J croît et devient négligeable dès que $J \geq K+3$.
- aucune augmentation d'intensité n'est observable sur les doublets d'inversion dont le nombre quantique K est égal à 1.
- les variations relatives $\frac{\Delta I}{I}$ des transitions $K = 3n$ sont nettement plus importantes que les autres.

~ En fonction de la pression.

Pour étudier expérimentalement l'influence de la pression, il est nécessaire de choisir des transitions qui accusent une modification $\Delta I > 0$ encore nettement observable à faible pression. Nous avons ainsi effectué une série d'enregistrements de I et de ΔI à différentes valeurs de la pression pour les doublets $(J,K) = (6,6) ; (6,5) ; (5,5) ; (5,3) ; (4,4) ; (4,3) ; (3,3) ; (3,2)$ et $(2,2)$. Afin de réduire les erreurs expérimentales, tous les enregistrements sur l'ensemble de ces doublets sont effectués pour une même valeur de la pression correspondant à un réglage donné du débit gazeux (§ 3-1). Cette valeur n'est changée qu'une fois effectuées toutes les mesures sur tous les doublets. Les amplitudes relatives des signaux obtenus peuvent ainsi être comparées entre elles, même si l'étalonnage en pression n'est ni fidèle ni précis (§ 3-1). En contrepartie, puisque les mesures sont effectuées à des fréquences différentes, cette méthode nécessite, avant chacun des enregistrements, un réglage de l'adap-

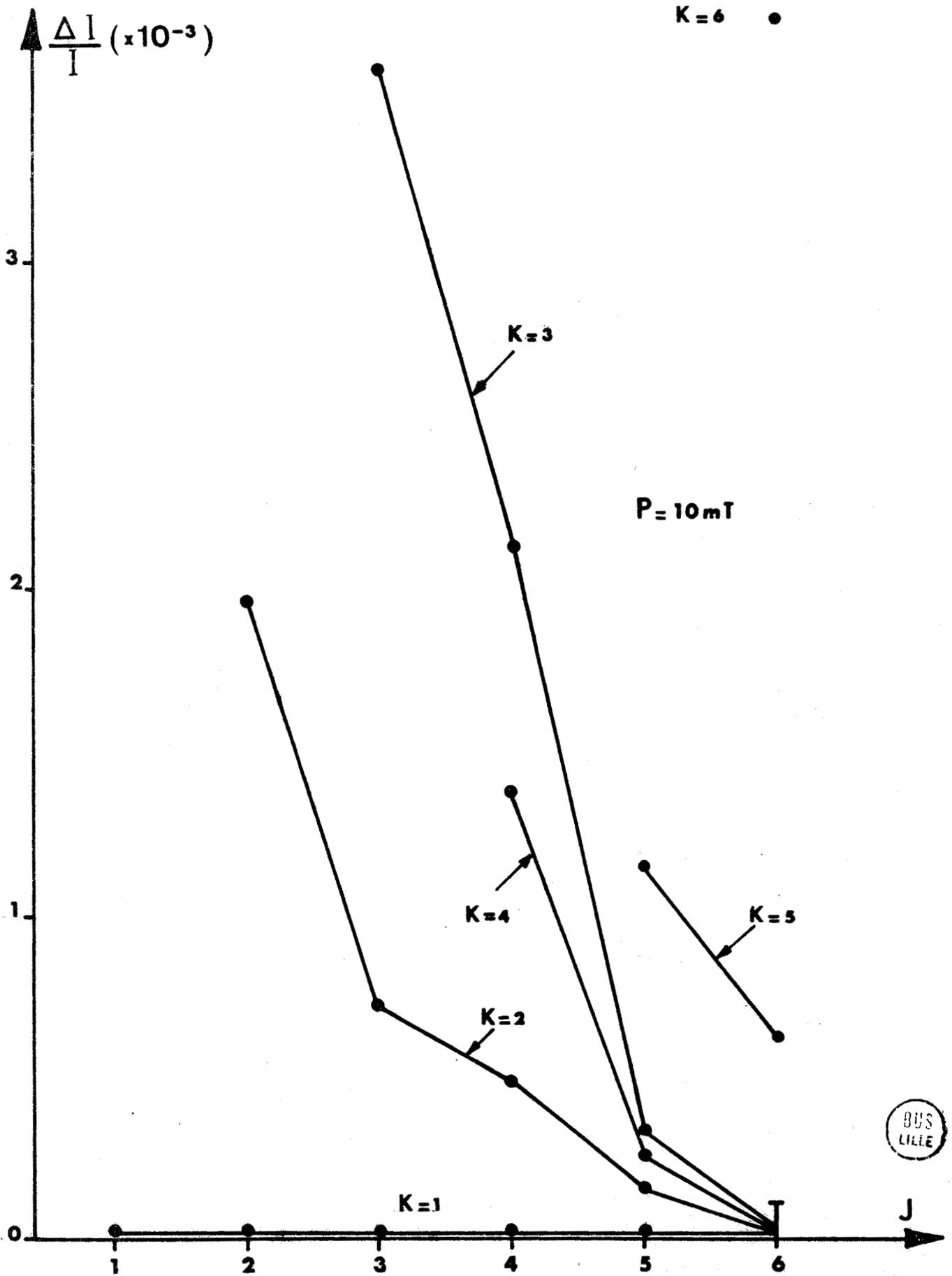


Fig. 7 - 6: Amplitude du signal positif pour différents doublets de sonde étudiés ($P = 10 \text{ mT}$).

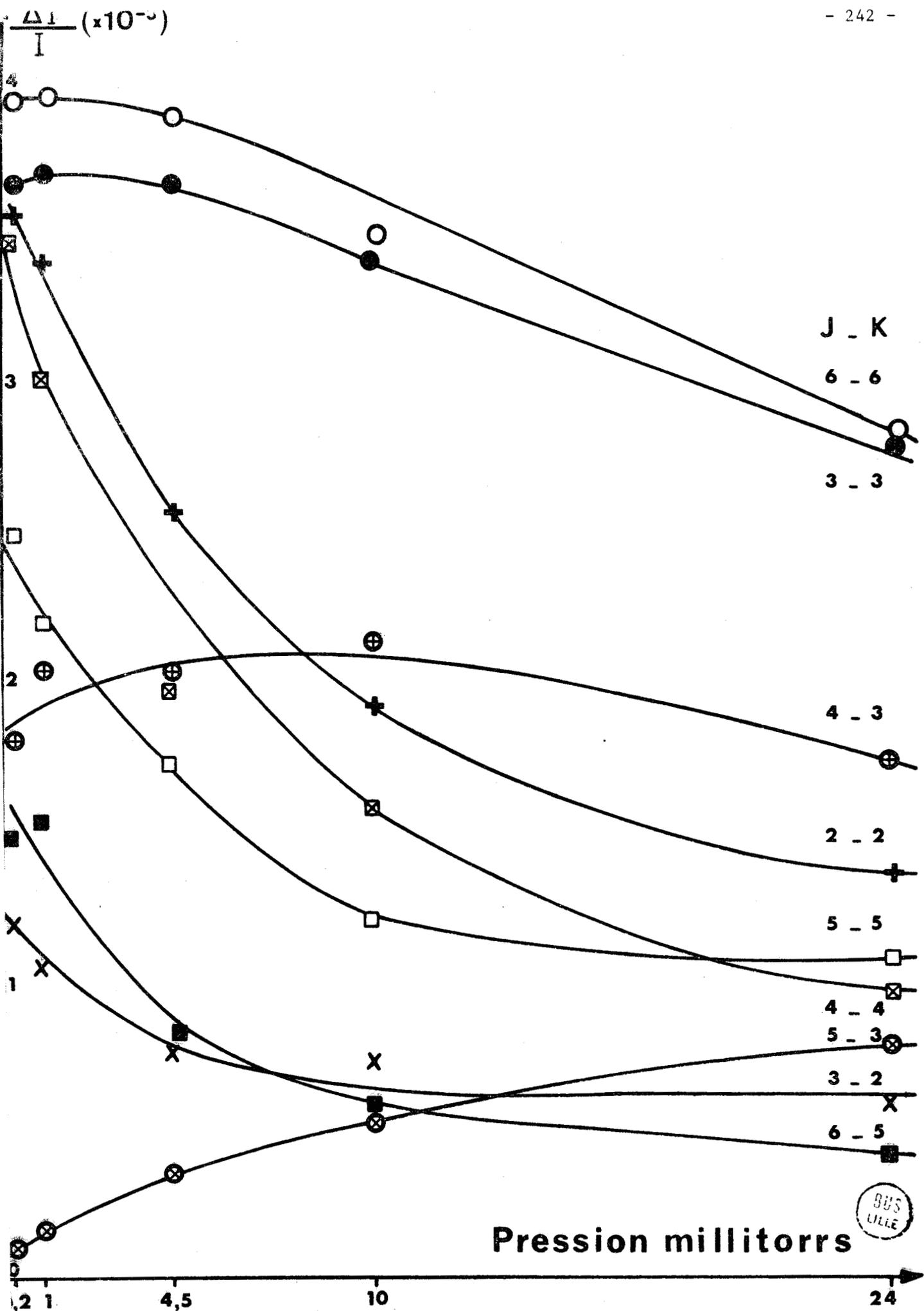


Fig. 7 - 7: Evolution en fonction de la pression de la modification d'intensité de différentes transitions.

tation du détecteur et du niveau hyperfréquence. Le repère de l'atténuateur nécessaire à ce dernier ajustement est utilisé pour vérifier que l'optimum de l'adaptation est bien réalisé pour chacune des raies de sonde. Les faibles écarts qui résultent d'un léger changement de l'accord sont minimes et n'interviennent qu'à un ordre supérieur car les mesures sont toujours réalisées pour une puissance microonde correspondant à la partie linéaire des phénomènes [fig. 5-25]. Dans ces conditions, nous avons effectué une série d'enregistrements identiques à ceux présentés précédemment [fig. 5-15 à 5-22] et nous en avons déduit l'ensemble des courbes présentées sur la figure [7-7]. Celles-ci sont limitées en haute pression par l'apparition des signaux négatifs et en basse pression par la sensibilité de l'appareillage.

Bien que nous ayons choisi des transitions de sonde qui donnent les plus grands signaux, les erreurs expérimentales restent importantes car les mesures effectuées à partir des enregistrements sont peu précises à cause de la déformation des courbes à basse pression par effet Stark rapide et à haute pression par la présence du signal lent qui apporte une contribution négative. Cependant, les mesures ont été confirmées par la méthode d'échantillonnage (§ 3-4) en analysant la forme du signal en fonction du temps au centre de la raie. De cette façon, on élimine au moins partiellement les erreurs dues à l'effet Stark rapide et on peut séparer le signal positif du signal négatif lent.

On retrouve sur le graphique [fig. 7-7] une généralisation en fonction de la pression des résultats obtenus à 10 mT [fig. 7-6]. En particulier, pour une même valeur de K, l'amplitude relative des variations d'intensité décroît lorsque J croît pour ne plus être observable dès que $J \geq K+3$. On observe en plus un comportement nettement différent pour les deux types de doublets :

- si $K \neq 3n$, le rapport $\frac{\Delta I}{I}$ croît lorsque la pression décroît.
- inversement, si $K = 3n$, le rapport $\frac{\Delta I}{I}$ varie peu et tend à décroître à très basse pression.

7.3.2. Confrontation avec les résultats théoriques.

~ L'évolution en fonction de la transition de sonde [fig. 7-6] est caractérisée par une augmentation du signal lorsque la quantité (J-K) décroît. La largeur des raies évoluant de la même façon, on peut essayer d'appliquer les résultats rappelés précédemment (§ 7.2.1.1.) pour l'interprétation des observations expérimentales. Cependant, comme on peut le prévoir, les expressions théoriques (7-3 à 7-5) donnant k_α et k_β {12},{15},{16} ne peuvent pas rendre compte

des modifications d'intensité observées sur les doublets (J,K) où $K \neq 7$. Nous tenterons seulement d'expliquer l'origine des différences observées. Nous considérons ici plus particulièrement les transitions par collision de type $\Delta J = 0$ mais la ligne générale du raisonnement pourrait être développée de façon identique pour les transitions $\Delta J = \pm 1$.

En accord avec l'interprétation donnée précédemment et basée sur une variation minimale de l'énergie, on admet que c'est la modification du taux de collisions qui est responsable des signaux observés. Pour cette raison, nous nous baserons sur les suppositions suivantes :

a) Les perturbations apportées aux populations des niveaux de sonde sont faibles :

$$\delta n_{pi} \text{ et } \delta n_{ps} \ll n_p^o \quad (7-13)$$

b) La population de l'ensemble des deux niveaux du doublet de sonde n'est pas modifiée :

$$n_{pi}^o + n_{ps}^o = n_{pi} + n_{ps} \quad (7-14)$$

c) On admet que la variation d'énergie ΔE doit être inférieure à $h\nu_{inv}$, la relation (7-3) donnant les taux k_β doit alors permettre de distinguer $k_{\beta\uparrow}$ de $k_{\beta\downarrow}$ qui s'écrivent donc sous la forme :

$$k_\beta(J,K) = \Gamma g(J,K) \sum_{J_2, K_2 \neq J, K} g(J_2, K_2) \rho(J_2, K_2) \quad (7-15)$$

où nous avons posé pour simplifier l'écriture :

$$g(J,K) = \frac{K}{[J(J+1)]^{1/2}}$$

et où $\rho(J_2, K_2)$ caractérise la population du niveau (J_2, K_2^-) lorsque $k_\beta = k_{\beta\downarrow}$ et celle du niveau (J_2, K_2^+) lorsque $k_\beta = k_{\beta\uparrow}$.

d) Les variations δk_β qui doivent être introduites sont faibles : $\delta k_\beta \ll k_\beta^o$. (7-16)

e) Ces variations δk_β sont dues aux seules modifications des populations des niveaux $(8,7,+)$ et $(8,7,-)$:

$$\delta k_\beta = \Gamma g(J,K) g(8,7) \delta \rho(8,7) \quad (7-17)$$

Nous poserons : $\delta k_{\beta\downarrow} = a \delta k_{\beta\uparrow}$ (7-18)

avec $0 \leq a \leq 1 + \frac{h\nu}{kT}$ pour tenir compte d'une modification de population du niveau $(8,7,+)$ inférieure à celle du niveau $(8,7,-)$.

En se limitant au premier ordre (conditions données par les équations 7-13 et 7-16) et en différenciant l'expression (7-7), on obtient facilement :

$$n_i^0 \delta k_{\beta\uparrow} + \delta n_i k_{\beta\uparrow}^0 - n_s^0 \delta k_{\beta\uparrow} - \delta n_s k_{\beta\uparrow}^0 = 0$$

qui conduit, en tenant compte des équations (7-14) et (7-18) à :

$$\gamma_{J,K} = \left(\frac{\Delta I}{I} \right)_{J,K} = \frac{\delta n_i - \delta n_s}{n_i^0 - n_s^0} = - \left(\frac{\delta k_{\beta\uparrow}}{k_{\beta\uparrow}} \right)_{J,K} \left(\frac{1 + \frac{h\nu_{J,K}}{kT} - a}{\frac{h\nu_{J,K}}{kT}} \right) \quad (7-19)$$

En utilisant les équations (7-15) et (7-17), on montre immédiatement que :

$$\eta_{J,K} = \left(\frac{\delta k_{\beta\uparrow}}{k_{\beta\uparrow}} \right)_{J,K}$$

peut être considéré comme indépendant de J et de K, et il reste :

$$\frac{\gamma_{J,K}}{\gamma_{J',K'}} = \left(\frac{1 + \frac{h\nu_{J,K}}{kT} - a}{1 + \frac{h\nu_{J',K'}}{kT} - a} \right) \left(\frac{\nu_{J',K'}}{\nu_{J,K}} \right) \quad (7-20)$$

Pour les valeurs de a comprises entre 0 et $1 + \frac{h\nu}{kT}$, le rapport $\left(\frac{\Delta I}{I} \right)_{J,K}$ varie de :

$$- \left(\frac{\delta k_{\beta\uparrow}}{k_{\beta\uparrow}} \right) \frac{kT}{h\nu_{J,K}} \text{ à } 0$$

mais, compte tenu des valeurs de $\nu_{J,K}$ et $\nu_{J',K'}$ qui sont toutes assez proches

pour les doublets étudiés ($20 \text{ GHz} \leq \nu_{J,K}$ et $\nu_{J',K'} \leq 25 \text{ GHz}$), $\frac{\gamma_{J,K}}{\gamma_{J',K'}}$ reste toujours voisin de 1.

On peut chercher à remplacer la condition $\Delta E < h\nu_{\text{inv}}$ (condition c) par une condition moins stricte en donnant à ΔE la possibilité d'être de l'ordre de $2h\nu_{\text{inv}}$ mais en prenant alors $k_{\beta\uparrow} \sim k_{\beta\downarrow} \sim k_{\beta}$ on retrouve encore dans ce cas :

$$\frac{\gamma_{JK}}{\gamma_{J'K'}} = 1$$

Si, par contre on admet que le coefficient a est grand (voisin de 1), mais dépend de J et K , la quantité

$$\left(1 + \frac{h\nu_{J,K}}{kT} - a_{J,K} \right)^{-1} \left(1 + \frac{h\nu_{J',K'}}{kT} - a_{J',K'} \right)^{-1} \text{ peut alors expli-}$$

quer les valeurs expérimentales des rapports $\frac{\gamma_{J,K}}{\gamma_{J',K'}}$.

~ Les symétries des niveaux de la molécule d'ammoniac données par le tableau 7-2 peuvent être utilisées pour proposer une explication de la différence observée entre les deux types de doublets $K = 3n$ et $K \neq 3n$ lors de l'étude en fonction de la pression. Le niveau pompé est de symétrie E' alors que les niveaux $K = 3n$ sont de symétrie A'_2 ou A''_2 . Par les nombreuses dispositions étudiées, OKA a très nettement confirmé {60} que les transitions $A \leftrightarrow A$ et $E \leftrightarrow E$ sont "permises" alors que les transitions $A \leftrightarrow E$ sont interdites. Ces règles ne permettent donc pas les transitions d'un niveau $K = 3n$ vers l'un des niveaux du doublet pompé même à forte pression. L'augmentation d'intensité observée sur les raies $K = 3n$ résulte donc uniquement du déséquilibre introduit par le remplacement d'un certain nombre de molécules partenaires de l'état $(8,7,-)$ par d'autres moins "efficaces" (§ 5-3-4-4). Par contre, les transitions de l'un des niveaux $K \neq 3n$ de symétrie E vers l'un des deux niveaux du doublet pompé sont permises. Elles ont principalement lieu à pression élevée où les chocs correspondent à des paramètres d'impact plus faibles et J peut alors changer de plusieurs unités au cours de ces collisions {90}. Ceci peut ainsi expliquer la décroissance des courbes lorsque la pression croît.

pour $K \neq 3n$. Cependant, les expériences décrites par OKA ont montré que ces transitions obéissaient à la règle de sélection $\Delta K = 3n$ [60]. Dans notre cas, les signaux observés sur les doublets $J = K = 5$ et $J = K = 4$ sont sensiblement identiques, il faudrait donc admettre que les effets qui affectent la transition 5,5 pour laquelle $\Delta k = 12$ sont voisins de ceux qui modifient le signal du doublet 4,4 pour lequel $\Delta k = 3$. Ce résultat laisse penser que d'autres phénomènes doivent intervenir.

7.4. TRANSITIONS DE TYPE $\Delta J = \pm 1$

7.4.1. Résultats expérimentaux.

Pour les doublets $J = 7,8$ et 9 , l'étude expérimentale est beaucoup plus difficile que dans le cas précédent car les intensités des raies sont généralement faibles. Pour des raisons de sensibilité, l'utilisation de la petite cellule du spectromètre est nécessaire et certaines transitions n'ont pu être étudiées car les fréquences correspondantes se situent en dessous de la fréquence de coupure du guide d'onde (WR.42) qui constitue cette cellule. Toujours pour des raisons de sensibilité, nous avons dû limiter notre étude à une seule valeur de la pression, valeur qui correspond au maximum de signal sans pour cela faire apparaître de façon trop importante la composante négative attribuée précédemment (§ 5-3-4-3) à la désexcitation au sein du gaz des molécules portées dans l'état v_2 par le rayonnement infrarouge.

Les modifications d'intensité des raies pour une pression de 10 millitorrs environ sont données dans le tableau suivant :

J \ K	1	2	3	4	5	6
9			- 1,4	- 7,75	- 1,5	+ 2,98
8	- 0,83	+ 2,24	+ 5	- 2,58	+ 2,10	+ 4,64
7	+11,3	+ 6,15	+ 6,15	+ 1,00	+ 2,60	+ 6,10

TABLEAU 7-2.

Valeurs expérimentales de $\frac{\Delta I}{I}$ en 10^{-3}

Comme précédemment, ces modifications relatives d'intensité des raies d'absorption sont mesurées à partir d'un niveau hyperfréquence détecté identique pour toutes les transitions. Ce niveau est maintenu à quelques microwatts à la sortie de la cellule pour éviter les effets de saturation. Ceux-ci peuvent cependant être importants pour les raies dont la fréquence est voisine de la fréquence de coupure de guide d'onde. Dans ce cas, comme nous l'avons vu précédemment (§ 5.3.2.3.), le signal lent négatif est favorisé par rapport aux signaux rapides et contribue à en donner une amplitude plus faible.

Les modifications d'intensité relevées rendent compte du rôle des collisions de type $\Delta J = \pm 1$ et de type $\Delta J = 0$. Si l'influence de ces dernières peut être négligée pour $J \gg K$ (§ 2-5-1), il n'en est pas de même pour $J \sim K$. Les valeurs données dans la partie extrême droite du tableau sont de ce fait favorisées.

Le tableau 7-2 est traduit sous forme graphique [fig. 7-8] en fonction du nombre quantique K. Les courbes en traits pleins représentent les valeurs corrigées obtenues en retranchant la contribution des collisions de type β aux valeurs de $\frac{\Delta I}{I}$ mesurées. Cette contribution est obtenue par extrapolation de la figure [7-6] en supposant que, pour les transitions de type $\Delta J = 0$, l'évolution du rapport $\frac{\Delta I}{I}$ en fonction de J est identique pour $K = 3$ et $K = 6$ d'une part, et $K = 5$ et $K = 2$ d'autre part.

La largeur, à mi-hauteur $\Delta \nu_s$ des signaux enregistrés, diffère assez fortement d'une transition à l'autre. Les rapports $\frac{\Delta \nu_s}{\Delta \nu_l}$ où $\Delta \nu_l$ est la largeur à mi-hauteur de la raie (tableau 7-3) n'évoluent pas simplement en fonction des nombres quantiques J et K et témoignent de la complexité des phénomènes qui se composent sur un même doublet.

J \ K	1	2	3	4	5	6
9			0,68	0,92		0,76
8			0,82		0,5	0,68
7		0,77	0,84	0,55	0,65	0,75

TABLEAU 7-3

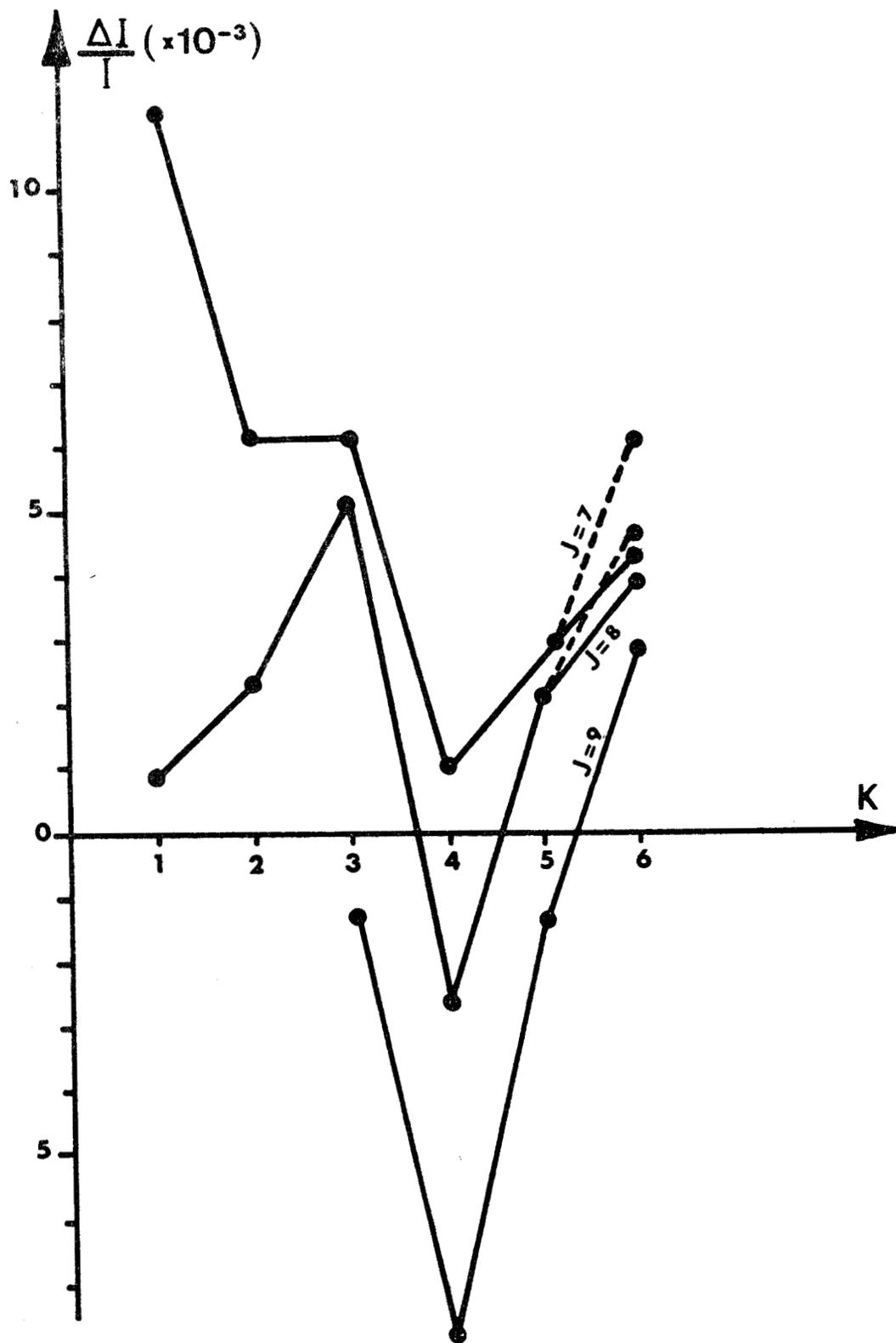


Fig. 7 - 8 : Amplitude du signal positif pour différents doublets de sonde étudiés.

7.4.2. Discussion des résultats.

~ Sur le graphique de la figure [7-8], les variations relatives d'intensité pour les doublets $K = 4, J = 7, 8$ et 9 , tendent nettement vers les valeurs négatives. Cet écart doit être rapproché de l'anomalie constatée sur la transition $J = 2, K = 1$ lors des études des collisions de type $\Delta J = 0$ (§ 5-3-2-2). La règle de sélection $\Delta K = 3n$ observée par OKA principalement dans les mélange NH_3 - gaz rare {60} peut expliquer la diminution d'intensité observée sur ces doublets. Cet effet correspond à une diminution de la population de la colonne $K = 4$ et donc à une diminution de l'intensité des transitions en accord avec les observations expérimentales.

~ Sur le graphique de la figure [7-8], on peut aussi constater que la courbe $J = 7$ a une allure croissante lorsque K décroît alors que la courbe $J = 9$ semble décroître. Ceci peut s'interpréter en imposant à la variation d'énergie ΔE au cours de la collision d'être minimale pour les différentes valeurs de K .

Pour la colonne $K = 6$ [fig. 7-9], cette condition se traduit par une modification plus importante du processus noté A. Ce résultat dépend de la valeur de K et s'inverse pour $K \leq 4$ [fig. 7-9]. Afin de comparer cette variation d'énergie ΔE pour les deux processus, nous avons représenté [fig. 7-9] les niveaux d'énergie de rotation pour les nombres $J = 7, 8$ et 9 . Pour plus de clarté, les écarts entre les doublets $J = 8, K = 7$ ont été omis. Pour les transitions par collision $J = 7 \leftrightarrow J = 8$, le processus A sera toujours prédominant puisqu'il correspond toujours à la plus petite valeur de ΔE ($\Delta E_A < \Delta E_B$). Par contre, pour les transitions $J = 8 \leftrightarrow J = 9$, les processus B deviennent prédominants lorsque $\Delta E_B < \Delta E_A$. En se basant sur les spectres de rotation calculés {96}, cette inversion a lieu dès que $K \leq 4$.

Le tableau 7-4 donne les relations entre $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)$ pour $J = 9$ et $\Delta E_A, \Delta E_B$ et $|\Delta E_B| - |\Delta E_A|$ pour les transitions de rotation $J = 8 \leftrightarrow J = 9$.

On constate que $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{J=9}$ change de signe dès que $K \leq 5$ soit pour une valeur de K supérieure de une unité. Malgré cet écart, il semble assez clairement que la valeur de ΔE joue un rôle non négligeable dans l'efficacité des collisions. Cependant, ce résultat devra être confirmé par une étude de tous les doublets $J = 9$ à l'aide d'une installation expérimentale mieux adaptée.

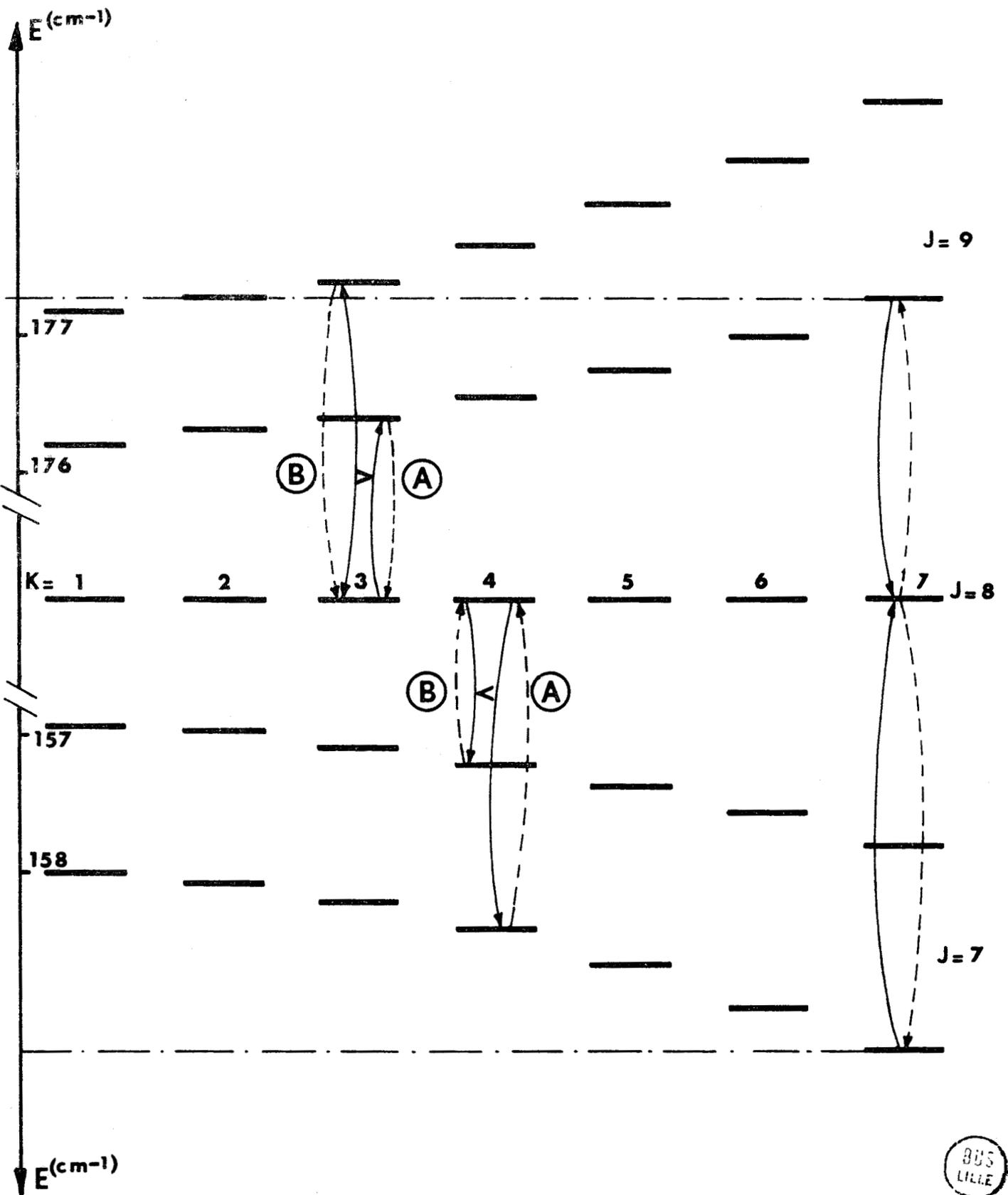


Fig. 7 - 9: Ecartes relatifs entre les niveaux $J = 7, 8$ et 9 .

TABLEAU 7-4.

Comparaison des écarts d'énergie (valeurs en cm^{-1}) entre les processus A et B et les variations relatives d'intensité.

K	1	2	3	4	5	6	7	8
ΔE_B	- 0,090	- 0,005	+ 0,161	+ 0,386	+ 0,676	+ 1,035	1,468	1,979
ΔE_A	- 1,052	- 0,983	- 0,867	- 0,712	- 0,512	- 0,273	0	+ 0,205
$ \Delta E_B - \Delta E_A $	- 0,962	- 0,978	- 0,706	- 0,326	+ 0,164	+ 0,762	+ 1,468	+ 1,774
$\left(\frac{\Delta I}{I} \right)_{J=9}$			- 1,4	- 7,75	- 1,4	+ 2,98		+ *

* Pour le doublet K = 8 qui donne un signal positif, l'enregistrement est fortement perturbé par l'effet Stark rapide.

7-5. REMARQUES RELATIVES AU SIGNAL LENT.

Nous ne donnerons ici que des résultats qualitatifs relatifs au signal lent qui montre également le rôle des symétries.

La loi de variation de l'intensité des raies microondes en fonction de la température est approximativement de la forme :

$$T^{-x} e^{-\frac{E}{kT}}$$

où T est la température absolue et E l'énergie des niveaux considérés. L'exposant x dépend de la nature de la molécule et est généralement compris entre $\frac{3}{2}$ et $\frac{7}{2}$ {206 à 209}. Pour les toupies symétriques, on peut admettre que l'évolution s'exprime sous la forme {94} :

$$I = kT^{-5/2} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (7-21)$$

Lors d'une élévation de température, on obtient facilement la limite qui correspond à l'annulation de la variation relative d'intensité ; le calcul donne :

$$E = \frac{5}{2} kT, \text{ soit environ } 520 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette valeur correspond par un pur hasard à l'énergie du doublet 8,7 {96}. Lors du phénomène de "chauffage" du gaz que nous avons rendu responsable des signaux négatifs lents (§ 5-3-4-3), l'intensité des doublets situés en dessous de cette énergie doit décroître alors qu'elle doit croître pour les doublets situés au-dessus. Ce résultat explique les signes ou les flèches indiquant, dans le tableau 5, les variations d'intensité obtenues à forte pression. Celles-ci sont en accord avec les résultats décrits par *KREINER* et *JONES* {88}.

Cependant, à pression plus faible, on peut montrer que les phénomènes ne sont pas aussi simples.

Sur chaque enregistrement effectué à 10 mT (§ 7-3-1), il est possible de mesurer aussi l'amplitude du signal négatif. Ces mesures ont ainsi donné lieu aux courbes de la figure [7-10] qui représentent les variations relatives d'intensité correspondant au signal négatif en fonction de J pour les différentes valeurs de K . Pour la transition de sonde $J = 2, K = 1$, nous avons déjà signalé que l'analyse par échantillonnage montrait un signal rapide négatif ; dans ce graphique, nous n'avons reporté que l'amplitude du signal négatif lent. On constate une évolution uniforme du rapport $\frac{\Delta I}{I}$ en fonction de J et de K qui est très différente de celle donnée par la loi de variation en fonction de la température (7-21). De plus, on peut constater une anomalie en ce qui concerne la courbe $K = 3n$. En effet, pour cette valeur, les pointés se situent entre les courbes relatives à $K = 4$ et 5 au lieu de se situer entre celles correspondant à $K = 2$ et 4 , montrant ainsi que les symétries jouent aussi un rôle dans ce cas et que le phénomène lié au signal lent ne peut être considéré à faible pression comme un simple "chauffage" du gaz {88}.

7.5. CONCLUSION.

A ce niveau, les études expérimentales sont rendues difficiles par la multiplicité des phénomènes d'ordres de grandeur voisins qui se greffent sur une même transition microonde (collisions de type $\Delta J = 0$, collisions de type $\Delta J = \pm 1$, effet Stark, règle de sélection $\Delta K = 3$) mais permettent cependant d'apporter certains renseignements qualitatifs sur les phénomènes de relaxation.

Les résultats semblent montrer l'importance du rôle de la variation de l'énergie lors des collisions à grand paramètre d'impact. Ils mettent aussi en

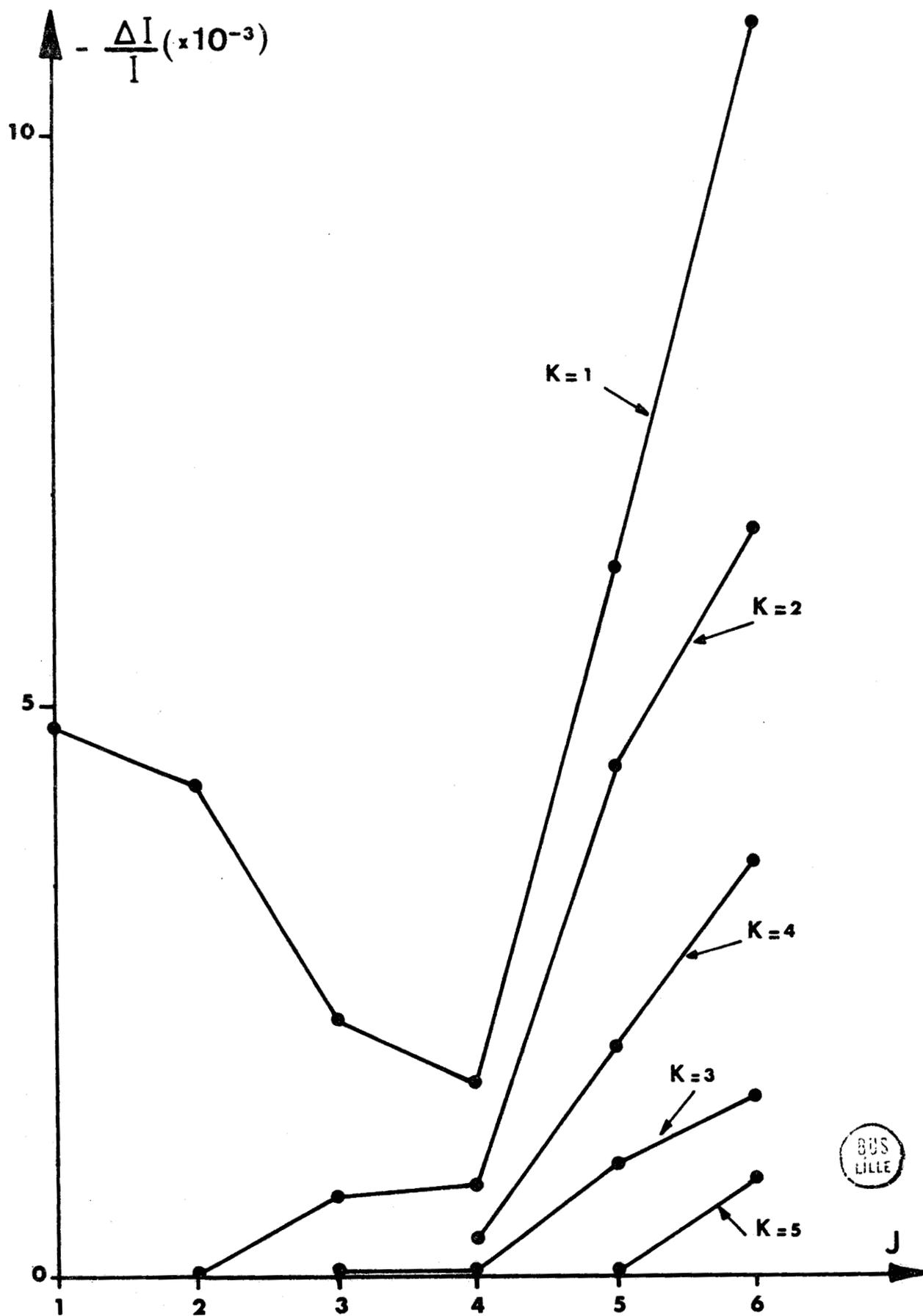


Fig. 7 - 10 : Amplitude du signal lent pour différents doublets de sonde étudiés.

évidence l'importance des symétries des niveaux lors des collisions dans l'ammoniac pur. En particulier, le signal rapide obtenu pour les molécules partenaires est plus important pour les doublets dont la symétrie est différente de celle du niveau pompé. On retrouve aussi une dépendance en fonction de la symétrie des niveaux d'un même doublet de sonde pour l'amplitude du signal lent.

C O N C L U S I O N

Lors de l'irradiation de l'ammoniac pur à faible pression par l'émission infrarouge P_{13} du N_2O en résonance avec la transition $asQ(8,7)$, nous avons pu étudier par l'intermédiaire d'un deuxième rayonnement (rayonnement de "sonde" du domaine microonde) des phénomènes caractéristiques de la molécule isolée et d'autres liés aux interactions moléculaires. Dans les deux cas, nous avons eu accès à des effets du premier ordre et à des effets d'ordre supérieur.

Les études des effets du premier ordre qui résultent de l'irradiation de la molécule isolée et que nous avons regroupé sous le titre "Systèmes à trois niveaux" ont nécessité un calcul adapté aux conditions expérimentales inhérentes aux domaines des deux rayonnements, à la disposition des différents niveaux d'énergie de la molécule et à l'appareillage utilisé. Les expressions théoriques correspondantes ont été établies pour un élargissement inhomogène par effet Doppler de la transition de pompe beaucoup plus important que la largeur homogène. Malgré certaines difficultés liées à la répartition du champ infrarouge, qui nécessite un accroissement du nombre des paramètres, un très bon accord a été obtenu avec les résultats expérimentaux.

C'est grâce aux qualités géométriques du faisceau de pompe qu'il nous a été possible d'obtenir ces résultats expliquant ainsi le désaccord entre les phénomènes décrits par d'autres auteurs et les expressions théoriques. Le soin apporté à l'élaboration de l'installation expérimentale, en particulier en vue d'atteindre une sensibilité élevée, nous a permis également d'obtenir des effets du deuxième ordre.

Les phénomènes correspondants dit d' "effet Stark rapide" se caractérisent aussi par un très bon accord entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques des déplacements des niveaux ; calculs obtenus à partir du formalisme de la molécule habillée. Cet accord, extrêmement précis, permet de

retrouver les fréquences de certaines transitions infrarouges voisines de 1000 cm^{-1} avec une erreur absolue inférieure à $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Une méthode de spectroscopie infrarouge dans le domaine d'émission des lasers puissants, mais non continûment accordable, peut ainsi être basée sur la mesure de ces déplacements des niveaux en présence d'un champ rapidement variable.

Par contre, les phénomènes qui résultent des relaxations moléculaires n'ont pu être étudiés que de façon qualitative. Une observation assez approfondie des signaux auxquels ils donnent naissance a permis d'attribuer à différentes origines les modifications d'intensité des transitions de sonde qui résultent de l'irradiation du gaz. Les transitions par collision mises en évidence respectent de façon préférentielle les règles de sélection $\Delta J = 0$ ou ± 1 , $\Delta K = 0$ et parité $+\leftrightarrow -$ qui sont celles de l'interaction dipolaire mais des transitions $\Delta K = 3n$ dans l'ammoniac pur sont probablement à l'origine de certains signaux observés. Grâce à la sensibilité de l'appareillage, il a aussi été possible d'effectuer une série de mesures sur les transitions subies par les molécules "partenaires", transitions qui, à notre connaissance, n'avaient jamais été vues auparavant et pour lesquelles nous avons observé une dépendance en fonction de la symétrie des niveaux. La variation de l'énergie interne ΔE lors de la collision est à la base de nos interprétations et joue donc certainement un rôle important dans ces processus collisionnels.

Un résultat important à tirer de ces expériences effectuées dans le domaine des interactions moléculaires réside dans la puissance de ces techniques de double irradiation utilisant un rayonnement infrarouge associé à une analyse en temps réel des phénomènes. Les lasers moléculaires de ce domaine permettent d'obtenir des déséquilibres plus importants que les sources hyperfréquences et ces expériences apportent des renseignements plus précis et plus détaillés que celles basées sur les mesures de largeur de raies. De plus, par rapport aux expériences microonde-microonde, elle permet généralement d'atteindre la population de l'un seulement des niveaux d'un même état de vibration évitant ainsi les difficultés d'une modification simultanée de deux niveaux.

Ces expériences sont cependant conditionnées par les sources infrarouges disponibles. Nous pouvons espérer un développement considérable de celles-ci dans ces prochaines années, en particulier en ce qui concerne les lasers con-

tinûment accordables qui sont d'un grand intérêt pour les recherches dont il est question ici. Ils permettraient d'étudier de nombreuses autres dispositions et également de "sonder" des transitions infrarouges.

Les coïncidences exploitables, et par suite les dispositions envisageables présentement au laboratoire, sont malheureusement très restreintes de par la nature de la source infrarouge actuelle.

MESURES PRECISES DES FREQUENCES INFRAROUGES.

Une succession de mesures absolues de fréquence a été établie à partir du domaine microonde jusqu'au proche infrarouge. Le principe consiste à obtenir le battement du $n^{\text{ème}}$ harmonique d'une fréquence connue ν_0 avec la fréquence d'oscillation ν_1 voisine de $n\nu_0$ d'un laser convenablement choisi. La différence $\Delta\nu_0 = \nu_1 - n\nu_0$ doit se trouver dans le domaine microonde où sa mesure absolue est possible. L'étape suivante consiste à déterminer de la même façon la fréquence ν_2 d'un autre laser qui se trouve proche de $n\nu_1$ et ainsi de suite. La principale difficulté se situe au niveau des mélangeurs qui doivent travailler à des fréquences de plus en plus élevées.

Les premiers battements entre le rayonnement infrarouge et la fréquence harmonique d'un klystron ont été obtenus à l'aide d'une diode au silicium [210], fournissant ainsi les premières mesures précises des émissions du laser à HCN. Ce laser peut, à l'aide de cette technique, être verrouillé au $12^{\text{ème}}$ harmonique d'un klystron 75 GHz stabilisé [211]. Les fréquences microondes obtenues par génération d'harmoniques de plus en plus élevés ont permis d'atteindre ainsi la raie à 190μ du laser à D_2O [212], puis la raie à 188μ du laser à H_2O [213]. La fréquence de celle-ci a été mesurée par mélange direct avec l'harmonique de rang 17 d'un klystron de la bande G (150 GHz). L'extension de telles multiplications présente de nombreuses difficultés et une nouvelle étape a été franchie en utilisant des battements entre les émissions convenablement choisies de deux lasers infrarouges. Les fréquences des raies 190μ du laser à D_2O , 118μ du laser à H_2O [214] et 84μ du laser à D_2O [215] ont ainsi été déterminées par battements avec respectivement les harmoniques de rang 2, 3 et 4 du laser à HCN. La fréquence d'un klystron y est ajoutée pour combler les différences. La mesure par interférométrie de la longueur d'onde de ces raies a donné une valeur très précise de la vitesse de la lumière [216].

Une nouvelle méthode de détection utilisant les diodes obtenues par contact métal-métal [217] a permis d'étendre le développement de ces mesures absolues dans un domaine de fréquence encore plus élevé. La différence de fréquence entre deux raies adjacentes du laser à CO_2 appartient au domaine microonde. Certains de ces écarts peuvent être mesurés par battements avec un klystron 54 GHz sur des diodes tungstène-argent ou tungstène-acier [218]. Grâce à la rapidité de ces diodes, des mesures absolues de fréquences situées dans des

domaines de plus en plus élevés se sont succédées. *DANEU* et col. ont déterminé les fréquences des émissions R_{10} et R_{12} de la bande $00^0_1 - 02^0_0$ du laser à CO_2 en prenant pour référence la raie à 28μ du laser à H_2O [219].

$$\nu_{R_{10}}(00^0_1 - 02^0_0) = 3 \times \nu_{28} - 19950 \pm 20 \text{ MHz}$$

$$\nu_{R_{12}}(00^0_1 - 02^0_0) = 3 \times \nu_{28} + 21866 \pm 12 \text{ MHz}$$

SOKOLOFF et col. ont observé un battement entre la raie P_{13} à $5,2\mu$ du laser à CO , les raies R_8 ou R_{10} de la bande $00^0_1 - 10^0_0$ du CO_2 et le rayonnement d'un klystron de la bande S ou W [220]. Enfin, *EVENSON* et ses collaborateurs [221] ont mesuré la fréquence du battement obtenu par mélange sur une diode tungstène-nickel de la raie R_{30} de la bande $00^0_1 - 10^0_0$ du laser à CO_2 , le rayonnement d'un klystron 48 GHz et la raie à $3,39\mu$ du laser He - Ne oscillant à la fréquence d'absorption du méthane [222].

Parallèlement, ces auteurs ont cherché à améliorer la précision des mesures. En utilisant un dispositif assez élaboré constitué par un laser à HCN, un laser à H_2O et deux klystrons stabilisés l'un de la bande E (70 GHz) et l'autre de la bande K (22 GHz), ils mesurent simultanément par des mélanges relativement complexes [223] :

- la raie à 337μ de HCN

$$\nu_{337} = 0,8907606 \text{ THz} \pm 0,1 \text{ MHz}$$

- l'écart entre les raies 337μ et 373μ de HCN :

$$\nu_{337} - \nu_{373} = 3 \times 29 + 0,030 \text{ GHz}$$

- la raie à 78μ de H_2O :

$$\nu_{78} = 6 \times \nu_{337} - 2 \times \nu_{373} + 3 \times 29 \text{ GHz} = 3,821775 \text{ THz} \pm 3 \text{ MHz}$$

- la raie à 28μ de H_2O :

$$\nu_{28} = 12 \times \nu_{337} + 29,035 \text{ GHz} = 10,718073 \text{ THz} + 2 \text{ MHz}$$

En utilisant un dispositif analogue avec un laser à H_2O et un laser à CO_2 , ces mêmes auteurs ont obtenu les fréquences des raies P_{18} et P_{20} de la bande $00^0_1 - 10^0_0$ du CO_2 [224].

$$\nu_{\text{CO}_2} = 3 \times \nu_{28} - \nu_{78} \pm \nu_{\text{klystron}} + \nu_{\text{battement}}$$

$$\nu_{18} = 28,359800 \text{ THz} \quad \text{et} \quad \nu_{20} = 28,306251 \text{ THz}$$

La précision sur ces mesures est la somme des erreurs récapitulées ci-dessous :

- Centrage sur la courbe de gain du laser à CO_2 $\pm 4 \text{ MHz}$
- Précision de la raie à 10,7 THz ($3 \times 2 \text{ MHz}$) $\pm 6 \text{ MHz}$
- Précision de la raie à 3,8 THz ($\pm 3 \text{ MHz}$) $\pm 3 \text{ MHz}$
- Centrage sur la courbe de gain à 10,7 THz $\pm 6 \text{ MHz}$
- Mesure de la fréquence klystron (non verrouillé) $\pm 3 \text{ MHz}$
- Précision de l'analyseur de spectre $\pm 0,5 \text{ MHz}$

Parallèlement à cette technique de diode métal-métal, les propriétés optiques non linéaires de milieux cristallins sont utilisées pour obtenir des différences de fréquences dans le domaine des microondes et de l'infrarouge lointain {225 et 226}. Une radiation cohérente de très faible intensité a ainsi été obtenue par addition, dans un cristal As Ga d'une émission du laser à CO_2 avec une fréquence microonde {227}. Le mélange de deux émissions adjacentes du laser à CO_2 pulsé peut être produit dans ce même cristal As Ga qui remplit un guide d'onde {228}. Celui-ci permet la propagation et la détection du battement qui se situe dans le domaine microonde (compris entre 50 et 70 GHz).

Enfin, cette expérience reprise avec deux lasers stabilisés a permis à BRIDGES et CHANG {229} de définir avec une précision supérieure à 0,5 MHz les écarts entre 37 couples de raies du CO_2 . Ces résultats sont utilisés par ces auteurs pour obtenir des constantes moléculaires du CO_2 25 à 200 fois plus précises que les valeurs antérieures {230 à 232}.

La mesure absolue des fréquences des émissions du laser à CO_2 peut alors se résumer sous la forme d'un schéma [fig. A.1.]. En utilisant la fréquence des transitions R_{10} et R_{12} de la bande $00^0_1 - 02^0_0$ du CO_2 {219} mesurées à partir de la raie à 28μ de H_2O {223} et les nouvelles constantes moléculaires {229}, CHANG a déterminé les fréquences des raies de cette bande {233}. De même, à partir des fréquences des transitions P_{18} et P_{20} de la bande $00^0_1 - 10^0_0$ {224}, il a pu donner ainsi avec une précision de $0,001 \text{ cm}^{-1}$ la plus grande partie du spectre du CO_2 .

réf. bibli.

234

233

229

224

223

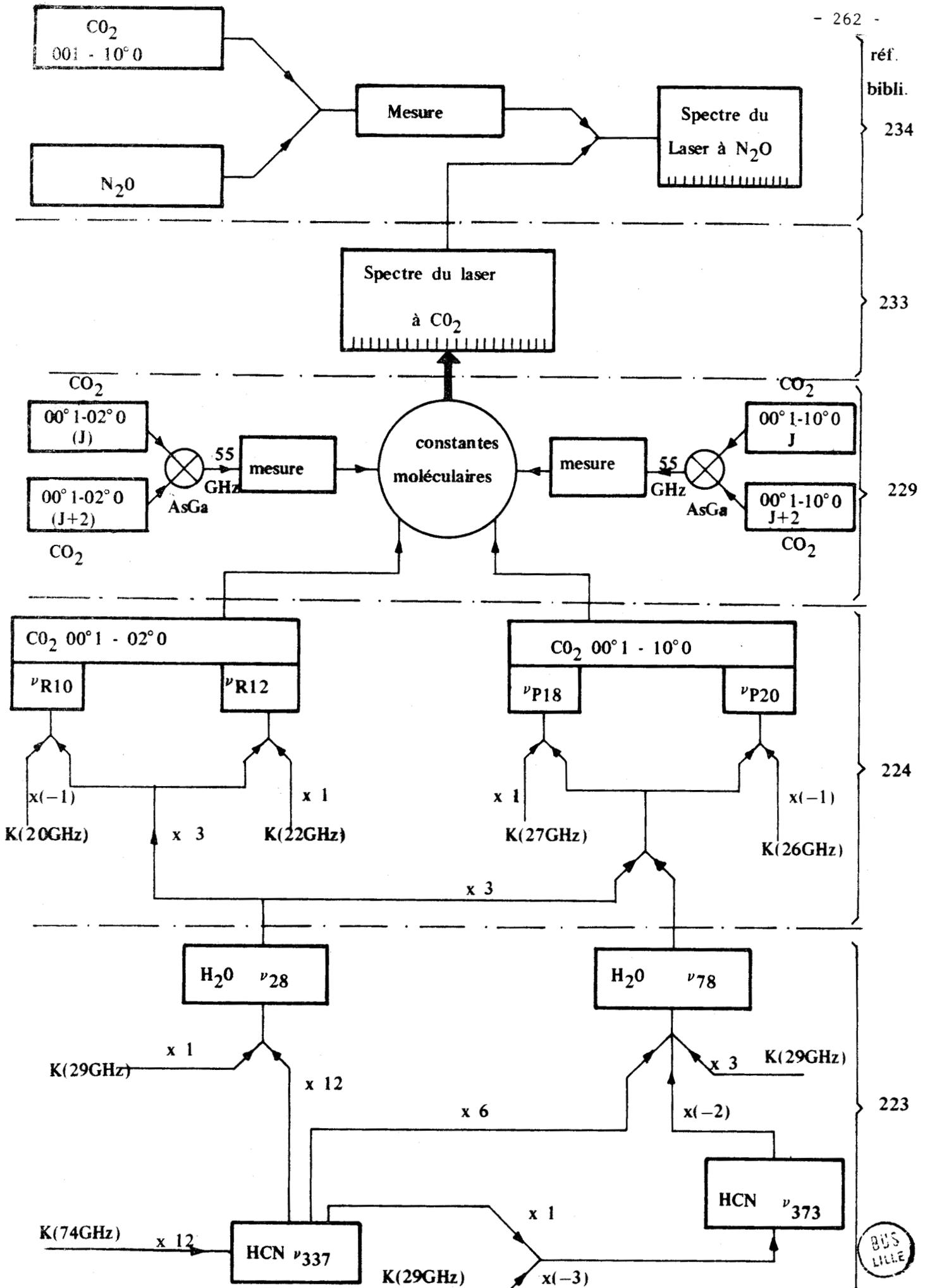


Fig. A - 1: Méthode de mesure directe des fréquences des émissions des lasers à CO_2 et à N_2O .



Pour déterminer les fréquences des raies du laser à N_2O , *SOKOLOFF* et *JAVAN* ont profité de l'interpénétration de ce spectre avec celui de la branche P de la bande $00^0_1 - 10^0_0$ du laser à CO_2 pour mesurer la différence de fréquence entre deux raies convenablement choisies l'une de N_2O , l'autre de CO_2 par battement avec une fréquence microonde {234}. Ils ont ainsi obtenu une grande partie du spectre d'émission du N_2O avec une précision de l'ordre de $0,001 \text{ cm}^{-1}$.

Pour les études envisagées, nous n'utiliserons que certaines des émissions du CO_2 ou du N_2O . Les fréquences de celles-ci sont résumées dans le tableau A_1 .

La précision ($0,001 \text{ cm}^{-1}$ ou 30 MHz) de ces mesures est tout à fait satisfaisante pour les études envisagées et les valeurs absolues des fréquences des raies R_{10} de la bande $00^0_1 - 02^0_0$ et R_{30} de la bande $00^0_1 - 100$ du CO_2 ainsi obtenues sont en accord avec celles trouvées par *EVENSON* et col. {235} lors de la mesure de la fréquence d'émission du laser He Ne stabilisé sur la raie du méthane et de la vitesse de la lumière. Pour ces mesures, la chaîne est très différente ; elle utilise cinq types différents de laser et cinq klystrons stabilisés en phase dans un processus de mesure en trois étapes. Un compteur piloté par une horloge au Cesium détermine la fréquence d'un klystron de la bande X à la base de la chaîne. Ce klystron est verrouillé à un klystron 74 GHz lui-même verrouillé à un laser à HCN libre. L'harmonique de rang 12 de l'émission de ce laser est à 29 GHz de la raie à 28μ du laser à H_2O [fig. A.2a]. La fréquence d'un battement dont la valeur est voisine de 10 MHz est mesurée par un analyseur de spectre. Le troisième harmonique de la raie de H_2O tombe à 19 GHz au dessus de la raie R_{10} de la bande $00^0_1 - 02^0_0$ du CO_2 . Le laser à CO_2 est stabilisé sur le creusement central (Lamb dip) d'absorption saturée du CO_2 à faible pression {236}, {78}. Tous les battements obtenus sont mesurés simultanément et cette première étape conduit à la fréquence de la raie R_{10} du CO_2 $\nu = 32,134\ 266\ 891 \text{ THz} \pm 24 \text{ kHz}$. L'intervalle entre cette raie et l'émission R_{30} de la bande $00^0_1 - 100$ du CO_2 est mesuré à partir du troisième harmonique du laser à HCN additionné de 19,5 GHz [fig. A.2b]. La fréquence résultante de la raie R_{30} est $\nu = 29,442\ 483\ 315 \text{ THz} \pm 25 \text{ kHz}$. C'est à partir du troisième harmonique de cette fréquence et à l'aide d'un klystron 49 GHz que la raie d'absorption saturée du méthane a été trouvée à $\nu = 88,376\ 181\ 6(27) \text{ THz}$

TABLEAU A.1.

Emissions	Fréquences	
	en MHz	en cm^{-1} (dans le vide)
N_2O		
<u>$00^0_1 - 10^0_0$</u>		
P_{11}^x	27 865 379	929,48886 cm^{-1}
P_{12}^x	27 839 253	928,61739
P_{13}^x	27 813 027	927,74255
CO_2		
<u>$00^0_1 - 10^0_0$</u>		
P_{34}^+	27 910 746,9	931,00217
P_{36}^+	27 851 268,9	929,01820
R_6^+	28 967 481,7	966,25105
R_8^+	29 011 157,6	967,70792
R_{30}	29 442 508,9 ⁺	982,09624 ⁺
	29 442 483,315 [*]	982,095536632 [*]
CO_2		
<u>$00^0_1 - 02^0_0$</u>		
R_{10}	32 134 270,7 ⁺	1071,88374 ⁺
	32 134 266,891 [*]	1071,88377247 [*]

Fréquences des émissions du N_2O et du CO_2 utilisées.

x : obtenues à partir de l'écart avec les raies du CO_2 les plus proches {234} et les mesures des émissions CO_2 données par CHANG {233}.

+ : données par CHANG {233}.

* : données par EVENSON et col. {235}. La valeur en cm^{-1} est calculée en prenant la valeur de c obtenue par ces auteurs :
 $c = 299\,792\,456,2$ m/sec.

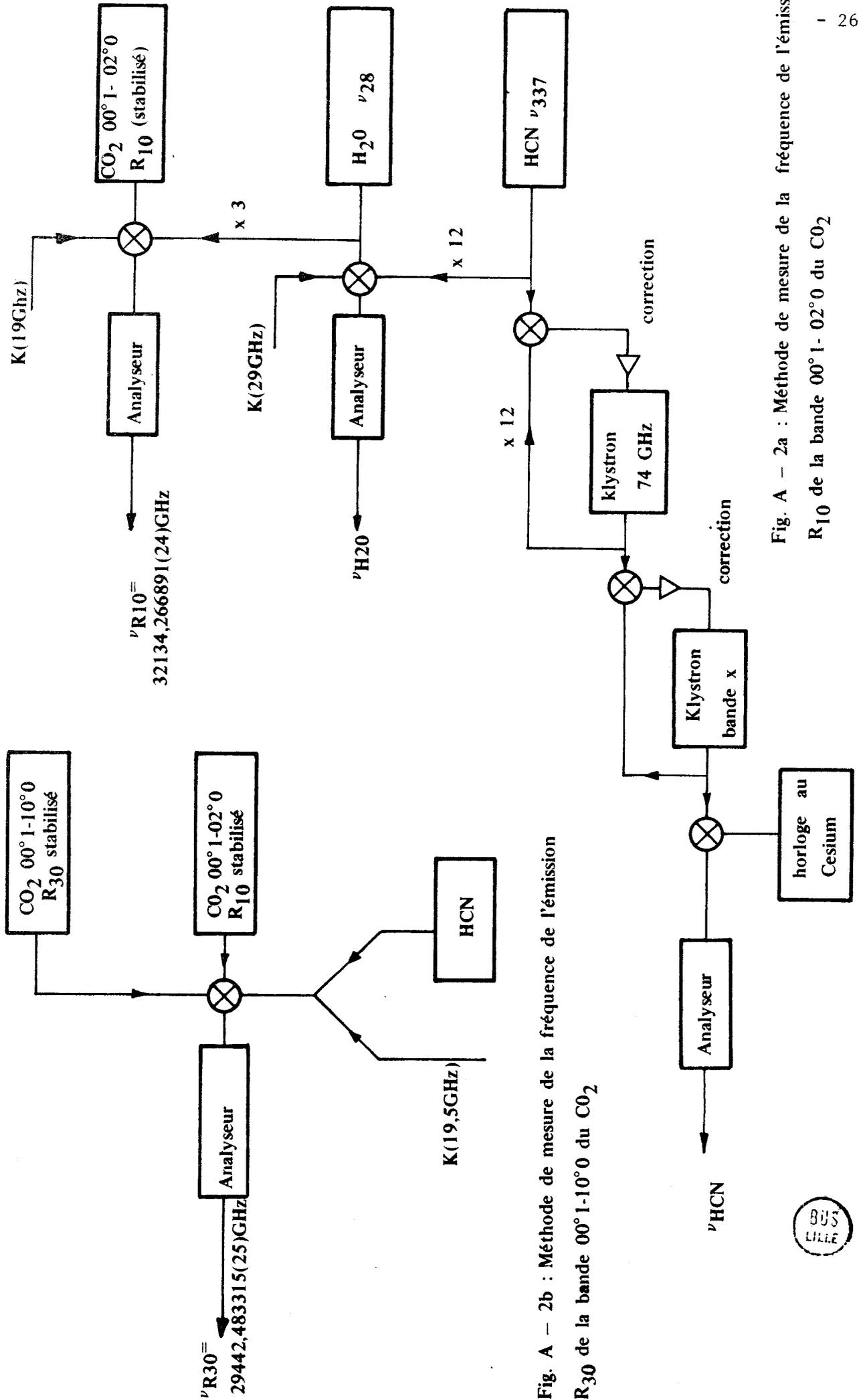


Fig. A - 2a : Méthode de mesure de la fréquence de l'émission R₁₀ de la bande 00° 1- 02° 0 du CO₂



Les raies R_{10} ($00^0_1 - 02^0_0$) et R_{30} ($00^0_1 - 10^0_0$) du CO_2 obtenues par les deux méthodes sont données dans le tableau A.1. L'écart entre les valeurs, inférieur à 10^{-3} cm^{-1} , confirme la précision annoncée par *CHANG* {233} sur les mesures données par cet auteur pour les deux bandes $00^0_1 - 10^0_0$ et $00^0_1 - 02^0_0$ du CO_2 et celles du N_2O donnés par *SOKOLOFF* et col. {234} ; précision suffisante pour les mesures envisagées.

VALEURS DES INTEGRALES DE LA FORME :

$$F(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y^n \exp -u^2 (y-a)^2}{1 + y^2} dy \quad \text{où } n = 0 \text{ ou } 1.$$

Considérons l'intégrale :

$$f(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-u^2 y^2}}{1 + y^2} dy = \pi e^{u^2} [1 - (H)(u)]$$

où $(H)(u)$ est la fonction d'erreur :

$$(H)(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-x^2} dx$$

Cette intégrale n'a pas d'expression analytique.

Les développements de $f(u)$ pour $u \ll 1$ et pour $u \gg 1$ s'obtiennent à partir des développements de $(H)(u)$ et de $[1 - (H)(u)]$

$$f(u) = \frac{\sqrt{\pi}}{u} \left[1 - \frac{1}{2u^2} + \frac{1}{2^2} \times \frac{3}{u^4} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{1.3.5 \dots (2n-3)}{2^{n-1} u^{2n-2}} + \dots \right]$$

pour $u \gg 1$

$$\text{et } f(u) = \sqrt{\pi} \left[\sqrt{\pi} - 2x + \sqrt{\pi} x^2 + \dots \right] \quad \text{pour } u \ll 1$$

En se limitant aux premiers termes, on obtient respectivement :

$$f(u) = \frac{\sqrt{\pi}}{u} \quad \text{et} \quad f(u) = \pi$$

valeurs que l'on obtient également de la façon suivante :

~ si $u \gg 1$, la fonction $\frac{1}{1 + y^2}$ varie peu dans le domaine où $\frac{e^{-u^2 y^2}}{1 + y^2}$ a une

valeur notable et :

$$f(u) \simeq \left[\left(\frac{1}{1+y^2} \right)_{y=0} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2 y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{u} \quad (\text{A-1})$$

~ si $u \ll 1$, la fonction $e^{-u^2 y^2}$ varie peu dans le domaine où $\frac{e^{-u^2 y^2}}{1+y^2}$ a une valeur notable et :

$$f(u) \simeq \left[\left(e^{-u^2 y^2} \right)_{y=0} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{1+y^2} = \pi \quad (\text{A-2})$$

De la même façon, on obtient :

~ si $u \gg 1$

$$g(a,u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y \exp -u^2 (y-a)^2}{1+y^2} dy \simeq \frac{a}{1+a^2} \frac{\sqrt{\pi}}{u}$$

$$h(a,u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp -u^2 (y-a)^2}{1+y^2} dy \simeq \frac{1}{1+a^2} \frac{\sqrt{\pi}}{u}$$

~ si $u \ll 1$

$$g(a,u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y \exp -u^2 (y-a)^2}{1+y^2} dy \simeq 0$$

$$h(a,u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp -u^2 (y-a)^2}{1+y^2} dy \simeq \pi e^{-u^2 a^2}$$

ANNEXE 3.

ELEMENTS DE MATRICE DE L'OPERATEUR $U'(t, t_0)$...

$$U_{lj} = \exp\left(i \chi_{lj}\right) \sum_k A_{ljk} \exp i \lambda_k t$$

avec $\chi_{1j} = \alpha$ $\chi_{2j} = 0$ $\chi_{3j} = -\alpha'$

On pose :

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

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

$$u_{11} = 1$$

$$u_{21} = ix^* \left[\frac{\alpha + \alpha'}{\Omega^2 - \gamma^2} \exp(-iat) + \frac{\frac{\alpha'}{2} - \gamma}{2\gamma(\Omega + \gamma)} \exp\left(i\left(\frac{\alpha'}{2} + \gamma\right)t\right) - \frac{\frac{\alpha'}{2} + \gamma}{2\gamma(\Omega - \gamma)} \exp\left(i\left(\frac{\alpha'}{2} - \gamma\right)t\right) \right]$$

$$u_{31} = \frac{-x^* x'^*}{2\gamma(\Omega^2 - \gamma^2)} \exp(-i\alpha' t) \left[2\gamma \exp(-iat) + (\Omega - \gamma) \exp\left(i\left(\frac{\alpha'}{2} + \gamma\right)t\right) - (\Omega + \gamma) \exp\left(i\left(\frac{\alpha'}{2} - \gamma\right)t\right) \right]$$

$$u_{12} = -ix \left(\frac{\frac{\alpha'}{2} + \Omega}{\Omega^2 - \gamma^2} \right) + \frac{ix}{2\gamma} \left(\frac{-\frac{\alpha'}{2} + \gamma}{\Omega + \gamma} \right) \exp\left(i(\Omega + \gamma)t\right) + \frac{ix}{2\gamma} \left(\frac{\frac{\alpha'}{2} + \gamma}{\Omega - \gamma} \right) \exp\left(i(\Omega - \gamma)t\right)$$

$$u_{22} = \frac{-\alpha' + 2\gamma}{4\gamma} \exp\left(i\left(\frac{\alpha'}{2} + \gamma\right)t\right) + \frac{\alpha' + 2\gamma}{4\gamma} \exp\left(i\left(\frac{\alpha'}{2} - \gamma\right)t\right)$$

$$u_{32} = \frac{-ix'^*}{2\gamma} \exp\left(i\left(-\frac{\alpha'}{2} + \gamma\right)t\right) + \frac{ix'^*}{2\gamma} \exp\left(-i\left(\frac{\alpha'}{2} + \gamma\right)t\right)$$

$$u_{13} = \frac{-x'x}{\Omega^2 - \gamma^2} - \frac{x'x}{2\gamma(\Omega + \gamma)} \exp\left(i(\Omega + \gamma)t\right) + \frac{x'x'}{2\gamma(\Omega - \gamma)} \exp\left(i(\Omega - \gamma)t\right)$$

$$u_{23} = \frac{ix'}{2\gamma} \left[\exp\left(i\left(\frac{\alpha'}{2} + \gamma\right)t\right) - \exp\left(i\left(\frac{\alpha'}{2} - \gamma\right)t\right) \right]$$

$$u_{33} = \frac{\alpha' + 2\gamma}{4\gamma} \exp\left(i\left(-\frac{\alpha'}{2} + \gamma\right)t\right) + \left(\frac{-\alpha' + 2\gamma}{4\gamma} \right) \exp\left(-i\left(\frac{\alpha'}{2} + \gamma\right)t\right)$$

ANNEXE 4.

EXPRESSION DES TERMES D'ABSORPTION A UN ET A DEUX QUANTUMS.

Les équations 4-23 et 4-24 peuvent être développées sous la forme :

$$\frac{\bar{P}}{s_0} = \frac{r}{\sqrt{\pi}} \int \frac{P}{s_0} (m^2, y, z) e^{-r^2(y-z')^2} dy \quad (A-3)$$

avec :

$$\frac{P_1}{s_0} = \frac{y^4 + 2z y^3 + y^2(z^2 + 4m^2 + 2) + yz(2 + 7m^2) + (1 + m^2)^2 + z^2(1 + 3m^2)}{(y^2 + 4m^2 + 1) [(1 + z^2) y^2 + 2yz(1 + z^2 - m^2) + (1 + z^2 - m^2)^2 + 4m^2]} \quad (A-4)$$

et

$$\frac{P_2}{s_0} = \frac{kT}{h\nu} (m^2) \left[\frac{y^2 + zy + z^2 + 3m^2 + 3}{(y^2 + 4m^2 + 1) [(1 + z^2) y^2 + 2zy(1 + z^2 - m^2) + (1 + z^2 - m^2)^2 + 4m^2]} \right] \quad (A-5)$$

En écrivant $\frac{P_1}{s_0} (m^2, y, z)$ sous la forme :

$$\frac{P_1}{s_0} (m^2, y, z) = \frac{1}{1 + z^2} \left[1 + \frac{A_1 y + B_1}{y^2 + 4m^2 + 1} + \frac{C_1 y + D_1}{y^2 + ay + b} \right] \quad (A-6)$$

et $\frac{P_2}{s_0}$ sous la forme :

$$\frac{P_2}{s_0} (m^2, y, z) = \frac{1}{1 + z^2} \left[\frac{A_2 y + B_2}{y^2 + 4m^2 + 1} + \frac{C_2 y + D_2}{y^2 + ay + b} \right] \quad (A-7)$$

avec :

$$C_1 = - \frac{T\eta + awS}{\eta^2 + a^2w} \quad D_1 = \frac{b(S\eta - aT)}{\eta^2 + a^2w}$$

$$A_1 = 2z - a - C_1 = 2z - a + \frac{T\eta + awS}{\eta^2 + a^2w}$$

$$B_1 = \frac{e_1}{b} - w - \frac{w}{b} D_1 = \frac{e_1}{b} - w + \frac{w(aT - S\eta)}{\eta^2 + a^2w}$$

où on a posé : $a = \frac{2z(1 + z^2 - m^2)}{(1 + z^2)}$ et $b = \frac{(1 + z^2 - m^2)^2 + 4m^2}{1 + z^2}$

$c_1 = z^2 + 2 + 4m^2$ $d_1 = (2 + 7m^2)z$ $e_1 = (1 + m^2)^2 + z^2(1 + 3m^2)$

$w = 4m^2 + 1$ $\eta = b - w$

$S = c_1 + a^2 - b - \frac{e_1}{b} - 2za$ $T = d_1 - \frac{ae_1}{b} + ab - 2zb$

et avec $A_2 = \frac{a(w - c_2) + \eta z}{\eta^2 + a^2 w}$ $B_2 = \frac{\eta(c_2 - w) + waz}{\eta^2 + a^2 w}$

$C_2 = -A_2 = \frac{a(c_2 - w) - \eta z}{\eta^2 + a^2 w}$ $D_2 = \frac{\eta(b - c_2) + a(ac_2 - bz)}{\eta^2 + a^2 w}$

où on a posé : $C_2 = 3 + 3m^2 + z^2$

Ces expressions permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\bar{P}_1}{s_0} = \frac{1}{1+z^2} & \left[1 + \frac{A_1 r}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y \exp \left\{ -r^2 w \left(y - \frac{z'}{\sqrt{w}} \right)^2 \right\} dy}{y^2 + 1} + \right. \\ & + \frac{B_1 r}{\sqrt{w\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left\{ -r^2 w \left(y - \frac{z'}{\sqrt{w}} \right)^2 \right\} dy}{1 + y^2} + \\ & + \frac{C_1 r}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y \exp \left\{ -r^2 n^2 \left(y - \sigma - \frac{z'}{n} \right)^2 \right\} dy}{1 + y^2} + \\ & \left. + \frac{r}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_1}{n} - C_1 \sigma \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left\{ -r^2 n^2 \left(y - \sigma - \frac{z'}{n} \right)^2 \right\} dy}{1 + y^2} \right] \quad (A-8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{et } \frac{\bar{P}_2}{s_0} = & \frac{kT}{hv} \frac{m^2 r}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{1+z^2} \left[A_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y \exp \left[-r^2 w \left(y - \frac{z'}{\sqrt{w}} \right)^2 \right] dy}{y^2 + 1} \right. \\
 & + \frac{B_2}{\sqrt{w}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp - r^2 w \left(y - \frac{z'}{\sqrt{w}} \right)^2 dy}{y^2 + 1} + C_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y \exp - r^2 n^2 \left(y - \sigma - \frac{z'}{n} \right)^2 dy}{y^2 + 1} \\
 & \left. + \left(\frac{D_2}{n} - C_2 \sigma \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp - r^2 n^2 \left(y - \sigma - \frac{z'}{n} \right)^2 dy}{y^2 + 1} \right] \quad (A-9)
 \end{aligned}$$

$$\text{où } n = \frac{1 + z^2 + m^2}{1 + z^2} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{z(1 + z^2 - m^2)}{1 + z^2 + m^2}$$

Le changement simultané de z en $-z$ et de z' en $-z'$ ne change pas la valeur de ces expressions ; la figure d'absorption se transforme en sa symétrique par rapport à la fréquence centrale ν_0 de la transition de sonde.

En remplaçant les intégrales par leurs valeurs approchées données dans l'annexe 3, on obtient :

~ si $r^2 n^2$ et $r^2 \gg 1$

$$\frac{\bar{P}_1}{s_0} \approx \frac{1}{1+z^2} \left[1 + \frac{A_1 z' + B_1}{z'^2 + 4m^2 + 1} + \frac{C_1 z' + D_1}{z'^2 + 2z'\sigma n + n^2} \right]$$

$$\text{et } \frac{\bar{P}_2}{s_0} \approx \frac{kT}{hv} \frac{m^2 r}{1+z^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{A_2 z' + B_2}{z'^2 + 4m^2 + 1} + \frac{C_2 z' + D_2}{z'^2 + 2z'\sigma n + n^2} \right]$$

Ces expressions sont identiques à celles obtenues à partir des équations (A-6) et (A-7) après changement de y en z' . Elles traduisent les absorptions en voie de sonde en absence d'effet Doppler déjà étudiées dans le domaine microonde.

~ si $r^2 n^2$ et $r^2 \ll 1$

$$\frac{\bar{P}_1}{s_0} = \frac{1}{1+z^2} + \frac{r\sqrt{\pi}}{1+z^2} \left[\frac{B_1}{\sqrt{4m^2+1}} \exp(-r^2 z'^2) + \frac{D_1 - C_1 \sigma n}{n} \exp\left(-r^2 n^2 \left(\sigma + \frac{z'}{n}\right)^2\right) \right]$$

$$\frac{\bar{P}_2}{s_0} = \frac{kT}{h\nu} \frac{m^2 r \sqrt{\pi}}{1+z^2} \left[\frac{B_2}{\sqrt{4m^2+1}} \exp(-r^2 z'^2) + \frac{D_2 - C_2 \sigma n}{n} \exp\left(-r^2 n^2 \left(\sigma + \frac{z'}{n}\right)^2\right) \right]$$

~ si r^2 et $r^2 m^2 \ll 1$ mais $r^2 n^2 \gg 1$

$$\frac{\bar{P}_1}{s_0} \approx \frac{1}{1+z^2} + \frac{1}{1+z^2} \left[\frac{B_1 r \sqrt{\pi}}{\sqrt{4m^2+1}} \exp(-r^2 z'^2) + \frac{D_1 + C_1 z'}{n^2 + (\sigma n + z')^2} \right]$$

$$\frac{\bar{P}_2}{s_0} \approx \frac{kT}{h\nu} \frac{m^2}{1+z^2} \left[\frac{B_2 r \sqrt{\pi}}{\sqrt{4m^2+1}} \exp(-r^2 z'^2) + \frac{D_2 + C_2 z'}{n^2 + (\sigma n + z')^2} \right]$$

Cas particuliers :

~ si $4m^2 \ll 1$

$$A_1 \approx 0, \quad B_1 \approx 0, \quad C_1 \approx 0, \quad D_1 \approx 0$$

$$C_2 = -A_2 \approx \frac{1}{z}, \quad B_2 \approx 1, \quad D_2 \approx 2$$

$$n \approx 1 \quad \text{et} \quad \sigma \approx z$$

$$\frac{\bar{P}_1}{s_0} \approx \frac{1}{1+z^2} = \frac{s}{s_0}$$

$$\frac{\bar{P}_2}{s_0} \approx \frac{kT}{h\nu} \frac{m^2 r \sqrt{\pi}}{1+z^2} \left[e^{-r^2 z'^2} + e^{-r^2 (z+z')^2} \right]$$

~ si $z = 0$

$$A_1 = C_1 = 0, \quad B_1 = 1, \quad D_1 = -(1+m^2)^2$$

$$A_2 = C_2 = 0, \quad B_2 = -\frac{1}{m^2}, \quad D_2 = \frac{m^2+1}{m^2}$$

$$n = 1+m^2 \quad \sigma = 0$$

Deux cas doivent être distingués :

- si $r^2 n^2 \ll 1$

$$\frac{\bar{P}_1}{s_0} \approx 1 + r\sqrt{\pi} \left[\frac{e^{-r^2 z'^2}}{\sqrt{4m^2+1}} - (1+m^2) e^{-r^2 z'^2} \right]$$

$$\frac{\bar{P}_2}{s_0} \approx \frac{kT}{h\nu} r\sqrt{\pi} e^{-r^2 z'^2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{4m^2+1}} \right)$$

- si $r^2 n^2 \gg 1$

$$\frac{\bar{P}_2}{s_0} \approx 1 + \frac{r\sqrt{\pi}}{\sqrt{4m^2+1}} \exp(-r^2 z'^2) - \frac{(1+m^2)^2}{(1+m^2)^2 + z'^2}$$

$$\frac{\bar{P}_2}{s_0} \approx \frac{kT}{h\nu} \left[\frac{-r\sqrt{\pi}}{\sqrt{4m^2+1}} \exp(-r^2 z'^2) + \frac{m^2+1}{(1+m^2)^2 + z'^2} \right]$$

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

1. K. SHIMODA. Non linear Spectroscopy of Molecules ; série Progress in Quantum Electronics. Vol. 2. Pergamon Press. 1972.
2. W. DEMSTRÖDER. Phys. Reports 7C., 225, 1973.
3. J.L. HALL et C. BORDE. Phys. Rev. Lett. 30, p. 1101, 1973.
4. K. SHIMODA et T.C. WANG. Rev. Sc. Instr. 26, p. 1148, 1955.
5. A. BATTAGLIA, A. GOZZINI et E. POLACCO. Nuovo Cimento. 14, 1076, 1959.
6. G.W. FLYNN. J. Mol. Spectr. 28, p. 1, 1968.
7. B. MACKE. Thèse de Doctorat. Lille 1970.
8. P. GLORIEUX, J. LEGRAND, B. MACKE et J. MESSELYN. Rev. de Phys. Appl. 6, p. 389, 1971.
9. T. YAJIMA. J. Phys. Soc. Jap. 16, n° 8, p. 1594, 1961.
10. T. OKA. à paraître.
11. M.L. UNLAND et W.H. FLYGARE. J. Chem. Phys. 45, n° 7, p. 2421, 1966.
12. P.W. ANDERSON. Phys. Rev. 76, p. 647, 1949.
13. A.P. COX, G.W. FLYNN et E.B. WILSON. J. Chem. Phys. 42, n° 9, p. 3094, 1965.
14. T. OKA (I). J. Chem. Phys. 45, p. 754, 1966.
15. T. OKA (II). J. Chem. Phys. 47, p. 13, 1967.
16. T. OKA (IV). J. Chem. Phys. 48, p. 4919, 1968.
17. T. OKA. J. Chem. Phys. 51, p. 3027, 1969.
18. B. MACKE, J. MESSELYN et R. WERTHEIMER. J. de Phys. 30, p. 665, 1969.
19. J. MESSELYN. Thèse Doctorat. Lille 1968.
20. J. LEGRAND. Thèse 3ème Cycle. Lille 1968.
21. A. JAVAN. Phys. Rev. 107, p. 1579, 1957.
22. M.I. NATHAN. Appl. Opt. 5, p. 1514, 1966.
23. E.D. HINKLEY, T.C. HARMAN et C. FREED. Appl. Phys. Lett. 13, 49, 1968.
24. J.C. HARMAN, A.R. CALAWA, I. MELNGAILIS et J.O. DIMMOCK. Appl. Phys. Lett. 14., 333, 1969.
25. E.D. HINKLEY. Appl. Phys. Lett. 16, 351, 1970.
26. J.M. BESSON. Appl. Phys. Lett. 7, 206, 1965.
27. J.M. BESSON. J. de Phys. 28, p. 247, 1967.
28. G.A. ANTCLIFFE et J.S. WROBEL. Appl. Opt. 11, 1548, 1972.
29. K.W. NILL, F.A. BLUM, A.R. CALAWA et T.C. HARMAN. Appl. Phys. Lett. 21, 132, 1972.
30. S.E. HARRIS. Proc. I.E.E.E. 57, 2069, 1969.
31. D.W. FARRIES, K.A. GEHRING, P.L. RICHARDS et Y.R. SHEN. Phys. Rev. 180. p. 363, 1969.
32. R.W. WALLACE et S.E. HARRIS. App. Phys. Lett. 17, 497, 1970.

33. D.W. AWSTON, A.M. GLASS et P. LEFUR. *App. Phys. Lett.* 23, 1, 1973.
34. T.Y. CHANG. *App. Phys. Lett.* 13, p. 357, 1968.
35. V.J. CORCORAN et W.T. SMITH. *Appl. Opt.* 11, 2, 269, 1972.
36. V.J. CORCORAN, J.M. MARTIN et W.T. SMITH. *Appl. Phys. Lett.* 22, p. 517, 1973.
37. T. OKA et T. SHIMIZU. *App. Phys. Lett.* 19, 4, p. 88, 1971.
38. S.M. FREUND et T. OKA. *App. Phys. Lett.* 21, 2, 60, 1972.
39. C.K.N. PATEL, E.D. SHAW, R.J. KERL. *Phys. Rev. Lett.* 25, 8, 1970.
40. C.K.N. PATEL et E.D. SHAW. *Phys. Rev. Lett.* 24, 451, 1970.
41. A. MOORADIAN, S.R.J. BRUECK et F.A. BLUM. *Appl. Phys. Lett.* 17, 481, 1970.
42. R.L. ALLWOOD, R.B. DENNIS, S.D. SMITH, B.S. WHERRETT, R.A. WOOD. *J. Phys. GB C* p. 163, 1971.
43. R. GRISAR et col. *Opt. Comm.* 3, 415, 1971.
44. R.A. WOOD, R.B. DENNIS et J.W. SMITH. *Opt. Comm.* 4, 383, 1972.
45. R.L. AGGARWAL et col. *Appl. Phys. Lett.* 18, 383, 1971.
46. C. IRSLINGER. *Phys. Stat. Sol. b.* 48, 797, 1971.
47. S.R.J. BRUECK et A. MOORADIAN. *Appl. Phys. Lett.* 18, 229, 1971.
48. C.K.N. PATEL. *Phys. Rev. Lett.* 28, 649, 1972.
49. C. WILLET et Th. J. GLEASON. *Laser Focus* 7, 31, 1971.
50. V.N. BAGRATASHVILI. *Opt. Comm.* 4, 154, 1971.
51. A.M. RONN et E.B. WILSON. *J. Chem. Phys.* 46, p. 3262, 1967.
52. R.G. GORDON, P.E. LARSON, C.H. THOMAS et E.B. WILSON. *J. Chem. Phys.* 50, n° 3. p. 1388, 1969.
53. R.M. LEES et T. OKA. *J. Chem. Phys.* 49, 4234, 1968.
54. M. REDON et M. FOURRIER. *C.R. Acad. Sc. Paris.* 271, p. 1058, 1970.
55. M. REDON et M. FOURRIER. *Chem. Phys. Lett.* 17, p. 114, 1972.
56. P.J. SEIBT. *J. Chem. Phys.* 57, p. 1343, 1972.
57. R. GORDON. *J. Chem. Phys.* 46, p. 4399, 1967.
58. H.A. RABITZ et R.G. GORDON. *J. Chem. Phys.* 53, 1815, 1970.
59. T. OKA. (III). *J. Chem. Phys.* 47, 11, 4852, 1967.
60. T. OKA. (V). *J. Chem. Phys.* 49, 3135, 1968.
61. T. OKA. (VII). *J. Chem. Phys.* 53, 3272, 1970.
62. J.B. COHEN et E.B. WILSON. *J. Chem. Phys.* 58, 442, 1973.
63. A.R. FABRIS et T. OKA. *J. Chem. Phys.* 56, p. 3168, 1972.
64. R.M. HILL, P.E. KAPLAN, G.F. HERMAN et S.K. ICHIKI. *Phys. Rev. Lett.* 18, 105, 1967.
65. J.L. JENKINS et P.E. WAGNER. *App. Phys. Lett.* 13, 308, 1968.
66. R.G. BREWER et R.L. SHOEMAKER. *Phys. Rev. Lett.* 27, p. 631, 1971.
67. J.M. LEVY, J.H.S. WANG, S.G. KUKOLICH et J.I. STEINFELD. *Phys. Rev. Lett.* 29, p. 395, 1972.
68. R.L. SHOEMAKER et R.G. BREWER. *Phys. Rev. Lett.* 28, 1430, 1972.
69. B. MACKE et P. GLORIEUX. *Chem. Phys. Lett.* 14, p. 85, 1972.
70. B. MACKE et P. GLORIEUX. *Chem. Phys. Lett.* 18, p. 91, 1973.

71. A.M. RONN et D.R. LIDE. J. Chem. Phys. 47, p. 3669, 1967.
72. J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. BELLET et J. THIBAUT. C.R. Acad. Sc. Paris. 268. p. 922, 1969.
73. M.C. LOOCK. D.E.A. Lille 1968.
74. B. MAILLARD. D.E.A. Lille 1969.
75. J. THIBAUT. Thèse 3ème Cycle. Lille 1971.
76. J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. THIBAUT et B. MAILLARD. J. de Phys. 32, p. 35, 1971
77. W.J. LAFFERTY et D.R. LIDE. J. Mol. Spect. 14, 407, 1964.
78. C. BORDE et L. HENRY. I.E.E.E. J. Phys. E. 4, 11, p. 874, 1968.
79. M. FOURRIER, M. REDON, A. VANLERBERGHE et C. BORDE. C.R. Acad. Sc. Paris. B. 270, 537, 1970.
80. C. BORDÉ. C.R. Acad. Sc. Paris. B. 271, p. 371, 1970.
81. F. SHIMIZU. J. Chem. Phys. 52, 3572, 1970. et 53, 1149, 1970.
82. K. UEHARA, T. SHIMIZU et K. SHIMODA. I.E.E.E., J.Q.E.4., 11, p. 728, 1968.
83. R.G. BREWER, M.J. KELLY et A. JAVAN. Phys. Rev. Lett. 23, 559, 1969.
84. T. SHIMIZU et T. OKA. Phys. Rev. A. 2, n° 4, 1177, 1970.
85. M. FOURRIER, M. REDON et A. VANLERBERGHE. C.R. Acad. Sc. P. 273, 816, 1971.
86. W.A. KREINER, M. RÖMHELD et M.D. RUDOLPH. Z. Naturforsch. 28a, 1707, 1973.
87. H. JONES et A. EYER. Z. Naturforsch. 28a, 1703, 1973.
88. W.A. KREINER et H. JONES. J. Mol. Spect. à paraître.
89. F. FOURRIER, M. REDON. Appl. Phys. Lett. 21, p. 463, 1972.
90. L. FRENKEL, H. MARANTZ et T. SULLIVAN. Phys. Rev. A. 3, 1640, 1971.
91. M. TAKAMI et K. SHIMODA. Jap. J. of Appl. Phys. 10, 658, 1971.
92. M. TAKAMI et K. SHIMODA. Jap. J. of Appl. Phys. 12, 603, 1973.
93. F. SHIMIZU. Chem. Phys. Lett. 17, 4, 1972.
94. C.H. TOWNES et A.L. SHALOW. Microwave Spectroscopy Mc. Graw-Hill. 1955.
95. C.C. COSTAIN. Phys. Rev. 82, 108, 1951.
96. H.M. MOULD, W.C. PRICE et G.R. WILKINSON. Spectrochimica Acta 15, 313, 1959
97. Z.I. SLAWSKY et D.M. DENNISON. J. Chem. Phys. 7, 509, 1939.
98. J.S. GARING, H.H. NIELSEN, N.K. RAO. J. Mol. Spect. 3, 496, 1959.
99. W.S. BENEDICT, E.K. PLYLER et E.D. TIDWELL. J. Res. Nat. Bur. St. 61, 123, 1958. Can. J. Phys. 35, 1235, 1957, et J. Chem. Phys. 29, 829, 1958.
100. J. HOURIEZ. Thèse 3ème Cycle. Lille 1971.
101. G. HERTZBERG. Molecular Spectra and Molecular Structure II. Van Nostran and Co. Princetown. New Jersey (1945).
102. C.K.N. PATEL. Bull. of Am. Phys. Soc. Vol. 9, p. 500, 1964. Phys. Rev. Lett. 13, 617, 1964. Phys. Rev. 136, A.1187, 1964.
103. J.A. HOWE. Appl. Phys. Lett. 7, 21, 1965.
104. R.A. Mac FARLANE et J.A. HOWE. Phys. Letters. 19, 3, 1965.
105. J.A. HOWE et R.A. Mac FARLANE. J. of Mol. Spect. 19, 2, 1966.
106. C. FRAPARD, P. LAURES, M. ROULOT. C.R. Acad. Sc. Paris. B. 262, 45, 1966.
107. G. MOELLER and J.D. RIGDEN. Appl. Phys. Letters. 8, n° 3, 69, 1966.

108. C. FRAPARD, P. LAURES, M. ROULOT, X. ZIEGLER et N. LEGAY-SOMMAIRE. C.R. Acad. Sc. Paris. B. 262, 1340, 1966.
109. P. LAUREZ et X. ZIEGLER. J. de Chimie Physique, 1, 100, 1967.
110. C.P. COURTOY. Can. J. Phys. 35, 608, 1957.
111. C.P. COURTOY. Mol. Spectr. 2, 2, 1958.
112. C.P. COURTOY. Ann. Soc. Sc. Bruxelles. 75, 5, 1959.
113. C.K.N. PATEL. Appl. Phys. Letters, 6, n° 1, 12, 1965.
114. N. LEGAY-SOMMAIRE, L. HENRY, F. LEGAY. C.R. Acad. Sc. Paris. 260, 3339, 1965.
115. P. BARCHEWITZ, L. DORBEC, A. TRUFFERT et P. VAUTIER. C.R. Acad. Sc. Paris B. 260, 5491, 1965.
116. P. BARCHEWITZ, L. DORBEC, A. TRUFFERT et P. VAUTIER. C.R. Acad. Sc. Paris 260, 4179, 1965.
117. G. MOELLER et J.D. RIGDEN. Appl. Phys. Letters, 8, n° 3, 69, 1966.
118. H.W. THOMPSON et R.L. WILLIAMS. Proc. Roy. Soc. (Londre) A.220, 435, 1953.
119. A.E. DOUGLAS et C.K. MOELLER. J. Chem. Phys. 22, 275, 1954.
120. K.N. RAO et H.H. NIELSEN. Can. J. Phys. 34, 1147, 1956.
121. N. DIEU et G.J. WOLGA. I.E.E.E. J. Of Quant. Electr. Q.E.4., 50, 1969.
122. F. LEGAY et N. LEGAY-SOMMAIRE. C.R. Acad. Sc. Paris. 259, 99, 1964.
123. X. ZIEGLER et C. FRAPPARD. L'onde Electrique. 469, 463, 1956.
124. A.A. OFFENBERGER et D.J. ROSE. J. Appl. Phys. 41, 3908, 1970.
125. A. TRUFFERT et Ph. VAUTIER. Onde Elect. X.L.V.I. p. 417, 1966.
126. A.L. BLOOM. Appl. Phys. Lett. 2, 101, 1963.
127. B. GAUTHIER-ROY, A. LECUYER et F. LEGAY. C.R. Acad. Sc. Paris. 269, p. 708, 1969.
128. V.P. OPPENHEIM et P. MELMAN. J. of Opt. Soc. Of Am. 60, n° 3, p. 332, 1970.
129. A.M. ROBINSON et D.C. JOHNSON. I.E.E.E., J. of Q.E.6., 10, p. 590, 1970.
130. A.L. SCHAWLOW, C.H. TOWNES. Phys. Rev. 112, 1940, 1958.
131. G. BIRNBAUM. Optical Masers. Academic Press. New-York et Londres (1964.)
132. L. HENRY, F. LEGAY. L'onde électrique 469, 410, 1966.
133. P. LAUREZ. Revue Générale d'Electricité. 76, 1225, 1967.
134. A.D. WHITE. I.E.E.E., J. of Q.E.1., 349, 1965.
135. G. BIRNBAUM. Proc. of the I.E.E.E., 55, p. 1015, 1967.
136. C. FREED. I.E.E.E., J. of Q.E.4., 404, 1968.
137. H.W. MOCKER. Appl. Phys. Lett. 12, p. 20, 1968.
138. T.S. JASEJA, A. JAVAN et C.H. TOWNES. Phys. Rev. Lett. 10, n° 5. p. 165. 1963
139. T.S. JASEJA, A. JAVAN, J. MURRAY, C.H. TOWNES. Phys. Rev. A. 133, p. 1221, 1964.
140. P. VAUTIER, J. COESTER et P. BARCHEWITZ. C.R. Acad. Sc. Paris B., 269, 1134, 1969.
141. G.D. BOYD, J.P. GORDON. B.S.T.J., 40, p. 489, 1961.
G.D. BOYD, H. KOGELNIK. B.S.T.J., 41 p. 1347, 1962.
142. A.G. FOX et T. LI. B.S.T.J., 40, 453, 1961.
H. KOGELNIK et T.LI, Proceeding of the I.E.E.E. 54, 1312, 1966.

143. A. BATTAGLIA, A. GOZZINI, G. BOUDOURIS. *Nuovo Cimento b.* 69, 121, 1970.
144. D. SLEPIAN. *B.S.T.J.*, 43, p. 3009, 1964.
145. L.A. VAINSHTEIN. *J.E.T.P.*, 44, p. 1050, 1963.
146. T.LI. *B.S.T.J.*, 917, 1965.
147. W.W. RIGROD. *J. of Appl. Phys.* 34, 2602, 1963.
148. W.W. RIGROD. *J. of Appl. Phys.* 34, 2487, 1965.
149. B. LAVARINI, H. BRUNET, C. FRAPPARD, P. LAURES, M. MICHON, M. NEUBAUER. *C.R. Acad. Sc. Paris.* 268, 1504, 1969.
150. G.R. PEACOCK, W.P. HANSEN, S. FINE. *Am. J. of Phys.* 35, 776, 1967.
151. T.J. MANUCCIA, G.J. WOLGA. *Second Conference on Chemical and Molecular lasers.* p. 185.
152. J.P. LAUDE. *Communication personnelle.*
153. P. LAURES. *Onde électrique. X.L.V.I.*, 455, 1966.
154. C. BORDE, L. HENRY. *I.E.E.E., J. of Q.E.* 4., 11, 874, 1968.
155. J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J.M. LAPAUW. *Revue de Physique appliquée.* 7, 323, 1972.
156. J.M. LAPAUW. *Thèse de Docteur Ingénieur.* Lille 1972.
157. B. MACKE, J. MESSELYN, R. WERTHEIMER. *Onde Electricue.* 46, p. 123, 1966.
158. J.M. LAPAUW. *Mémoire Ingénieur-Docteur.* C.N.A.M. Lille 1969.
159. J. BURIE. *Thèse 3ème cycle.* Lille 1970.
160. S.H. AUTLER et C.H. TOWNES. *Phys. Rev.* 78, p. 340, 1950.
161. K. SHIMODA. *J. Phys. Soc. Jap.* 14, p. 954, 1959.
162. R.C. WOODS, A.M. RONN, E.B. WILSON Jr. *Rev. Sc. Inst.* 37, 7, 927, 1968.
163. T. YAJIMA, K. SHIMODA. *J. Phys. Soc. Jap.* 15, 1668, 1960.
164. T. YAJIMA. *J. of Phys. Soc. Jap.* 16, n° 9, p. 1709, 1961.
165. A. MESSIAH. *Mécanique Quantique.* Dunod. (1957).
166. R.L. LEGAN, J.A. ROBERTZ, E.A. RINEHART, C.C. LIN. *J. of Chem. Phys.* 43, n° 12, 4337, 1965.
167. H. KOGELNIK et W.W. RIGROD. *Proceeding of the IRE* 2, p. 220, 1962.
168. B. MACKE. *Nuovo Cimento* 8, n° 2, p. 321, 1972.
169. D.C. Mc. KEAN et P.N. SCHATZ. *J. Chem. Phys.* 24, 316, 1956.
170. H.R. SCHLOSSBERG et A. JAVAN. *Phys. Rev.* 150, n° 1, p. 267, 1966.
171. M.S. FELD et A. JAVAN. *Phys. Rev.* 177, n° 2, p. 540, 1969.
172. N. SKRIBANOWITZ, M.J. KELLY et M.S. FELD. *Phys. Rev. A.*, 6, n° 6, p. 2302, 1972.
173. W.S. BENEDICT. *Communication privée* 1973.
174. TABLE N.B.S.
175. T.Y. CHANG, T.J. BRIDGES et E.G. BURKHARDT. *Appl. Phys. Letters*, 17, n° 9, p. 357, 1970.
176. P. GLORIEUX. *Thèse 3ème Cycle.* Université de Lille 1971.
177. J. LEMAIRE, J. HOURIEZ et F. HERLEMONT. *J.Q.S.R.T.*, 13, p. 923, 1973.
178. J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, F. HERLEMONT et J. THIBAUT. *Chem. Phys. Lett.* 19, n° 3, p. 373, 1973.
179. S.H. AUTLER et C.H. TOWNES. *Phys. Rev.* 100, 703, 1955.

180. C. COHEN-TANNOUJJI. *Ann. de Phys.* 7, 423, 1962.
181. E.B. ALEKSANDROV, A.M. BONCH-BRUEVICH, N.W. KOSTIN et V.A. KHODOVOÏ. *J.E.T.P. Lett.* 3, 53, 1966.
182. A.M. BONCH BRUEVICH, N.N. KOSTIN et V.A. KHODOVOÏ. *J.E.T.P. Lett.* 3, 279, 1966.
183. A.M. BONCH BRUEVICH et V.A. KHODOVOÏ. *Sov. Phys. Usp.* 10, 637, 1968.
184. P. PLATZ. *Phys. Lett.* 27.A., 10, p. 714, 1968.
185. P. GLORIEUX, J. LEGRAND, B. MACKE, J. MESSELYN. *J.Q.S.R.T.*, 12, 731, 1972.
186. G.W. FLYNN. *J. of Mol. Spec.* 43, n° 3, 353, 1972.
187. B. MACKE et P. GLORIEUX. *J. of Mol. Spect.* 45, n° 2, 1973.
188. R. MESNIER. D.E.A. Lille 1969.
189. C. COHEN-TANNOUJJI et N. POLONSKI. *J. de Phys.* 26, 405, 1965.
190. C. COHEN-TANNOUJJI et S. HAROCHE. *C.R. Acad. Sc. Paris.* 262, 37, 1966.
J. de Phys. 30, 125, 1969.
J. de Phys. 30, 153, 1969.
191. T.Y. CHANG. *Opt. Comm.* 2, n° 2, 77, 1970.
192. F. HERLEMONT, J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. THIBAUT, *C.R. Acad. Sc. Paris. B.* 276, 733, 1973.
193. G. DUXBURY, S.M. FREUND, J.J. GAMBLE, T. OKA, T.J. TIEDJE. *Colloque Spectros. Mol. Haute Résolution. Tours 1973.*
194. R. OBERLY, K.N. RAO, Y.H. HAHN et T.K. Mc. CUBBIN. *J. of Mol. Spect.* 12, 360, 1964.
195. J. PLIVA. *J. of Mol. Spect.* 25, 62, 1968.
196. D.R. SOKOLOFF et A. JAVAN, *J. of Chem. Phys.* 56, 4028, 1972.
197. J. LEMAIRE, J. THIBAUT, F. HERLEMONT. à paraître.
198. B. BLEANEY et R.P. PENROSE. *Proc. Phys. Soc. London.* 59, 418, 1947
et 60, 540, 1948.
199. C.J. TSAO et B. CURNUTTE. *J.Q.S.R.T.*, 2, p. 41, 1962.
200. G. BIRNBAUM. *Adv. in Chem. Phys.* 12, 487, 1967.
201. G. BACHET. *J.Q.S.R.T.* 13, p. 1305, 1973.
202. J.S. MURPHY et J.E. BOGGS. *J. of Chem. Phys.* 50, p. 3320, 1969.
203. R. WERTHEIMER. *Cours D.E.A. Université de Lille.*
204. H.C. LONGUET-HIGGINS. *Mol. Phys.* 6, 445, 1963.
205. R. WERTHEIMER. *Communication au Colloque sur la Spectroscopie Moléculaire à haute résolution. Tours 1973.*
206. D.H. RANK., G. SHORNIKO, D.P. EATSMAN et T.A. WIGGINS. *J. of Opt. Soc. Of Am.* 50, 421, 1960.
207. Y. MORINO, Y. KIKUCHI, S. SAÏTO et E. HIROTA. *J. of Mol. Spect.* 13, p. 95, 1964.
208. T. OKA, K. TAKAGI et Y. MORINO. *J. of Mol. Spect.* 14, p. 27, 1964.
209. J. LEMAIRE. D.E.A. Lille 1966.
210. L.O. HOCKER, A. JAVAN, D. RAMACHANDRA RAO, L. FRENKEL et T. SULLIVAN. *Appl. Phys. Letters.* 10, 147, 1967.
211. V.J. CORCORAN, R.E. CUPP, J.J. GALLAGHER. *I.E.E.E., J. of Q.E.5.*, 424, 1969
Q.E.6., 160, 1970 et *Q.E.6.*, 241, 1970.
212. L.O. HOCKER, D. RAMACHANDRA RAO et A. JAVAN. *Phys. Letters.* 24.A., 690, 1967.

213. L. FRENKEL, T. SULLIVAN, M.A. POLLACK et T.J. BRIDGES. Appl. Phys. Letters. 11, 344, 1968.
214. L.O. HOCKER et A. JAVAN. Phys. Letters, 26.A., 255, 1968.
215. L.O. HOCKER, J.G. SMALL et A. JAVAN. Phys. Letters, 29.A., 321, 1969.
216. V. DANEU, L.O. HOCKER, A. JAVAN, D. RAMACHANDRA RAO, A. SZÖKE et F. ZERNIKE. Phys. Letters, 29.A., 319, 1969.
217. J.W. DEES. Microwave Journal. 9, 48, 1966.
218. L.O. HOCKER, D.R. SOKOLOFF, V. DANEU, A. SZOKE et A. JAVAN. Appl. Phys. Letters, 12, 401, 1968.
219. V. DANEU, D. SOKOLOFF, A. SANCHEZ et A. JAVAN. Appl. Phys. Letters. 15, 398, 1969.
220. D.R. SOKOLOFF, A. SANCHEZ, R.M. OSGOOD et A. JAVAN. Appl. Phys. Letters, 17, 257, 1970.
221. K.M. EVENSON, G.W. DAY, J.S. WELLS et L.O. MULLEN. Appl. Phys. Lett. 20, 133, 1972.
222. R.L. BARGER, J.L. HALL. Phys. Rev. Lett. 22, 4, 1969.
223. K.M. EVENSON, J.S. WELLS, L.M. MATARRESE et L.B. ELWELL. Appl. Phys. Letters 16, 159, 1970.
224. K.M. EVENSON, J.S. WELLS et L.M. MATARRESE. Appl. Phys. Letters. 16, 251, 1970.
225. K.E. NIEBUHR. Appl. Phys. Lett. 2, 136, 1963.
226. F. ZERNIKE. Bull. Am. Phys. Soc. 12, 687, 1967.
227. V.J. CORCORAN et W.T. SMITH. Appl. Phys. Letters. 16, n° 8, 316, 1970.
Appl. Optics, 11, 269, 1972.
228. T.Y. CHANG, N.V. TRAN et C.K.N. PATEL. Appl. Phys. Lett. 13, 357, 1968.
229. T.J. BRIDGES et T.Y. CHANG. Phys. Rev. Lett. 22, 811, 1969.
230. C.P. COURTOY. Can. J. Phys. 35, 608, 1957.
231. R. OBERLY et K.N. RAO. J. Mol. Spect. 18, 73, 1965.
232. H.R. GORDON et T.K. Mc. CUBBIN Jr. J. Mol. Spect. 18, 73, 1965.
233. T.Y. CHANG. Opt. Com. 2, 77, 1970.
234. D.R. SOKOLOFF et A. JAVAN. J. of Chem. Phys. 56, 4028, 1972.
235. K.M. EVENSON, J.S. WELLS, F.R. PETERSEN, B.L. DANIELSON, G.W. DAY, R.L. BARGER et J.L. HALL. Phys. Rev. Lett. 29, 1346, 1972.
236. C. FREED et A. JAVAN. Appl. Phys. Lett. 17, 53, 1970.

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

1. INTRODUCTION	1
2. SITUATION DE NOTRE TRAVAIL PAR RAPPORT AUX ETUDES ANTERIEURES DE DOUBLE RESONANCE	5
2-1 Généralités sur les systèmes à quatre niveaux	5
2-2 Choix de la source de pompe	7
2-3 Conditions imposées aux spectres des molécules étudiées	10
2-4 Recherche de coïncidences	11
2-5 Résultats antérieurs	12
2-5-1 Double irradiation microonde-microonde	12
2-5-2 Double irradiation infrarouge microonde	14
2-6 Transitions de pompe et de sonde utilisées dans notre cas	25
3. APPAREILLAGE EXPERIMENTAL	31
3-1 Les cellules d'interaction	31
3-2 La source infrarouge et l'appareillage annexe	35
3-2-1 La source infrarouge	35
3-2-2 Appareillage infrarouge annexe	56
3-3 La source microonde	59
3-4 Détection des signaux	64
4. SYSTEME A TROIS NIVEAUX	70
4-1 Introduction	70
4-2 Résultats antérieurs, traitement semi-classique	70
4-3 Traitement théorique du système à trois niveaux	75
4-3-1 Calcul de l'opérateur d'évolution	76
4-3-2 Calcul des absorptions	79
4-3-3 Absorption en présence d'effet Doppler	83
4-4 Exploitation des résultats théoriques, rôle de l'effet Doppler.	85
4-4-1 Etude d'un cas particulier	85
4-4-2 Cas général	90

4-5	Confrontation avec les résultats expérimentaux	100
4-5-1	Formulation des résultats	100
4-5-2	Conditions expérimentales	110
4-5-3	Etude en fonction de la fréquence de sonde et de la fréquence de pompe	111
4-5-4	Etude en fonction de la pression	119
4-5-5	Etude en fonction de la puissance de pompe	128
4-5-6	Discussion	133
4-6	Conclusion	136
5.	SYSTEMES A QUATRE NIVEAUX	138
5-1	Introduction	138
5-2	Premier type de système à quatre niveaux	139
5-2-1	Description des résultats expérimentaux	139
5-2-2	Interprétation	146
5-3	Deuxième type de système à quatre niveaux	147
5-3-1	Description des résultats expérimentaux	147
5-3-2	Etude en fonction des différents paramètres	164
5-3-3	Difficultés expérimentales	179
5-3-4	Interprétation	188
6.	EFFET STARK RAPIDE	201
6-1	Introduction	201
6-2	Aspects théoriques	201
6-2-1	Traitement d'un système à trois niveaux	201
6-2-2	Traitement complet	203
6-3	Forme des signaux	207
6-4	Résultats expérimentaux	210
6-4-1	Sens des décalages	210
6-4-2	Etude en fonction de la puissance	215
6-4-3	Mesure des déplacements de fréquence	218
6-5	Application à la spectroscopie infrarouge	219
6-6	Conclusion	224

7. ETUDE COMPLEMENTAIRE SUR LES PHENOMENES DE RELAXATION	226
7-1 Introduction	226
7-2 Rappels de résultats théoriques et applications	228
7-2-1 Largeur de raie et taux de transitions par collisions	228
7-2-2 Considérations sur la symétrie des niveaux	235
7-3 Etude des transitions de type $\Delta J = 0$ induites par collisions	240
7-3-1 Description des résultats expérimentaux	240
7-3-2 Confrontation avec les résultats théoriques	243
7-4 Transitions de type $\Delta J = \pm 1$	247
7-4-1 Résultats expérimentaux	247
7-4-2 Discussion des résultats	250
7-5 Remarques relatives au signal lent	252
7-6 Conclusion	253
8. CONCLUSION GENERALE	256
ANNEXES	259
BIBLIOGRAPHIE.	275



Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe que nous formons avec F. HERLEMONT, J. HOURIEZ et J. THIBAULT. Je voudrais qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance pour leur étroite collaboration qui m'a été des plus précieuses tout au long de la progression de ces études.

Cette équipe fait partie du laboratoire de spectroscopie hertzienne dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui m'a proposé le sujet. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements pour les conseils et l'aide qu'il m'a apportés.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur CONSTANT qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur MACKÉ qui a accepté de juger ce travail.

Monsieur le Professeur GALATRY de l'Université de Besançon et Monsieur LEGAY, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'ont fait l'honneur de se joindre au Jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Toute ma sympathie est acquise aux membres de l'atelier d'électronique et en particulier à Monsieur ROSSEELS qui a toujours contribué avec empressement à la conception et à la mise au point du matériel.

Je remercie enfin tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation matérielle de ce mémoire et en particulier Madame FOULON qui s'est chargée de la tâche ingrate de la frappe du texte et Monsieur RAFFAUD qui en a reproduit les schémas.