

50376

N° d'ordre : 473

1974

89

50376

1974

89

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

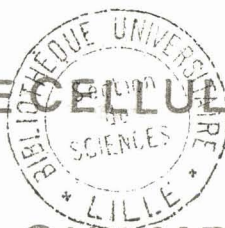
DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

par

Bernard SÉGARD

*

REALISATION D'UNE CELLULE D'ABSORPTION



MICROONDE A CHAMPS CROISÉS.

Application à quelques expériences de spectroscopie
moléculaire en temps résolu et de spectroscopie sans
effet Doppler

*

Soutenue le 4 juillet 1974 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M.	WERTHEIMER	Président
M.	MACKE	Rapporteur
M.M.	MESSELYN et SALMER	Examineurs
M.	FOURRIER	Membre invité

A mes parents,

A V E R T I S S E M E N T



Le travail que nous présentons est essentiellement expérimental. Aussi les différents aspects de la réalisation ont été particulièrement détaillés ainsi que les justifications des solutions retenues. Notre souci a été de retenir des solutions simples et de faciliter leur mise en oeuvre par d'autres utilisateurs. De même, nous nous sommes attachés à donner des ordres de grandeur même lorsque les phénomènes sont assez mal connus (largeur par collision molécule-paroi, par exemple).

En revanche, les aspects théoriques ont été développés uniquement dans des cas simples lorsque des arguments semi-quantitatifs n'étaient pas suffisants pour interpréter les résultats expérimentaux. En particulier, aucun développement théorique n'a été donné lorsqu'une analyse qualitative permettait d'interpréter convenablement les éléments expérimentaux essentiels.

Ces aspects théoriques n'ont cependant pas été négligés au sein de notre équipe et font l'objet de développements publiés ou en cours.

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

Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'activité d'une équipe du Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de LILLE, qui développe parallèlement des études de spectroscopie microonde à haute résolution et de spectroscopie en temps résolu.

La spectroscopie à haute résolution, dans le domaine microonde, consiste à réduire, sinon supprimer, l'élargissement dû à l'effet Doppler qui, à basse pression et à haute fréquence, est la cause prédominante d'élargissement des raies d'absorption. Cet élargissement, qui devient rapidement très important à mesure que la fréquence croît, rend impossible toute mesure précise des paramètres de structure des molécules ainsi que de leur effet Stark (ou Zeeman).

Nous nous sommes intéressés, pour supprimer l'influence de l'effet Doppler, à des phénomènes non linéaires de double résonance tels que le "mode crossing" et les croisements de niveaux observés, dans le domaine infrarouge, respectivement par *SCHLOSSBERG* et *JAVAN* {1} et par *BREWER* et *A1* {2}.

Ces phénomènes non linéaires se produisent lorsqu'on excite simultanément deux transitions ayant un niveau commun et pouvant se recouvrir par élargissement Doppler.

Ils se traduisent par l'apparition de signaux fins en surimpression sur le signal élargi par effet Doppler. La largeur de ces signaux fins correspond à la largeur homogène* des transitions participant au phénomène.

* La largeur homogène comprend les contributions à la largeur liées aux phénomènes de collision et de saturation (profil généralement lorentzien). L'effet Doppler et les élargissements dus à l'inhomogénéité du champ Stark (ou Zeeman) définissent la largeur inhomogène. Ce vocabulaire est consacré par l'usage en raison d'analogies avec certains phénomènes de résonance magnétique.

Ces signaux fins n'apparaissent que dans la mesure où la largeur homogène des transitions est très inférieure à leur élargissement Doppler et également dans la mesure où les transitions sont excitées avec une puissance incidente suffisante pour provoquer une faible saturation. On entend, par faible saturation, une saturation provoquant un couplage entre transitions sans entraîner d'élargissement notable en comparaison avec l'élargissement Doppler.

Ces phénomènes fins ont permis l'élaboration de méthodes de mesure haute résolution de spectres complexes et de mesure précise d'effet Stark (ou Zeeman). Ils permettent également l'étude de la largeur homogène des transitions élargies par effet Doppler.

Ces méthodes ont connu un développement considérable en spectroscopie moléculaire infrarouge, mais, à notre connaissance, aucun phénomène fin de double résonance n'a encore été mis en évidence dans le domaine microonde.

La spectroscopie en temps résolu recouvre une grande diversité de phénomènes. Elle consiste à observer la réponse transitoire d'un système moléculaire soumis à une variation rapide de ses conditions d'excitation.

Les premières expériences de ce type ont été réalisées par *DICKE* et *ROMER* {3}. Elles ont mis en évidence l'émission cohérente d'un échantillon gazeux soumis à l'application d'une impulsion microonde résonnante de grande puissance.

Plus récemment, des signaux de même type ont pu être observés par une technique de déplacement *STARK* {4}, {5}.

Cette technique de déplacement Stark consiste à amener les molécules successivement en et hors résonance avec un champ microonde permanent, par application d'impulsions Stark récurrentes.

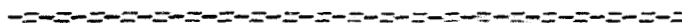
L'examen des phénomènes transitoires alors observés four-

nit des indications sur les différents processus contribuant à l'élargissement des raies d'absorption.

Dans le cadre des études que nous venons de délimiter, un problème important était le développement de cellules d'absorption bien adaptées à ces deux types d'expériences. Notre travail consiste essentiellement en la réalisation d'une telle cellule et son utilisation dans chacun de ces deux domaines

PREMIERE PARTIE

REALISATION DE LA CELLULE D'ABSORPTION



Cette réalisation est principalement conditionnée par la possibilité qu'on attend d'elle de pouvoir observer des signaux fins de double résonance. Cette possibilité impose à la cellule d'absorption un certain nombre de caractéristiques qu'il convient de préciser.

I. - ETABLISSEMENT D'UN CAHIER DES CHARGES

Notons tout d'abord qu'en modulation Stark il est nécessaire, dans la plupart des cas, pour obtenir deux transitions ayant un niveau commun et se recouvrant par effet Doppler, que les règles de sélection permettent des transitions de type $\Delta M = \pm 1$. Ceci impose, qu'à l'intérieur de la cellule, le champ électrique hyperfréquence soit polarisé perpendiculairement au champ électrostatique.

Nous avons vu, d'autre part, que la contribution à la largeur de l'effet Doppler doit être très supérieure à l'ensemble des autres contributions. A titre d'exemple, la largeur Doppler à 102 GHz pour le monofluorométhane (CH_3F) est de 220 KHz (cette largeur est calculée en considérant que la répartition des vitesses suit la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann).

La cellule doit donc transmettre les fréquences élevées ; mais cette condition n'est pas suffisante, la cellule doit également permettre de réduire au maximum l'influence des causes d'élargissement autres que l'effet Doppler et la saturation ; c'est-à-dire les élargissements par collision molécule-molécule, par collision molécule-paroi et par inhomogénéité de champ Stark.

De là, la nécessité :

- de travailler à très basse pression ($\sim 10^{-4}$ Torr) avec une bonne pureté de gaz, c'est-à-dire en écoulement gazeux. Ceci nécessite une installation à vide très soignée ayant une pression limite très basse.

- d'augmenter au maximum les dimensions de la section droite de la zone d'interaction de la cellule.

- d'avoir une bonne homogénéité de champ Stark dans la zone d'interaction.

La dernière condition, nécessaire pour observer des signaux fins de double résonance, est de saturer les transitions. Ceci peut nécessiter, a priori, des puissances importantes dans la zone d'interaction. Comme aux fréquences supérieures à 80 GHz, nous ne disposons, comme source, que de générateurs d'harmoniques à "cat whisker" délivrant peu de puissance hyperfréquence, il nous faut compenser, au niveau de la cellule, ce manque de puissance des sources par :

- une faible atténuation, particulièrement au niveau du couplage d'entrée. Cette faible atténuation se justifie aussi par l'impératif d'homogénéité de champ hyperfréquence.

- une densité d'énergie la plus importante possible à puissance incidente donnée.

Enfin, les signaux escomptés pouvant avoir une faible amplitude, il est important d'avoir, à pression donnée, un maximum d'absorbeurs, c'est-à-dire d'avoir une cellule de grande longueur.

Les exigences des expériences de spectroscopie en temps résolu correspondent en partie aux exigences déjà décrites précédemment. Ce type d'expériences nécessite, de plus, la possibilité d'appliquer sur les électrodes des impulsions Stark de grande amplitude ayant des temps de montée et de descente très courts (~ 100 ns).

Ceci n'est possible que si la capacité de la cellule n'est pas trop importante (quelques centaines de pF).

Cette dernière caractéristique n'est pas spécifique aux expériences de spectroscopie en temps résolu, elle pourrait s'inscrire à côté d'autres caractéristiques qu'il serait souhaitable que la cellule possédât afin de lui permettre une utilisation très générale.

Ces caractéristiques sont :

- la possibilité de supporter l'application de tensions élevées (quelques milliers de Volts),

- une bonne transmission sur une gamme de fréquences la plus large possible.

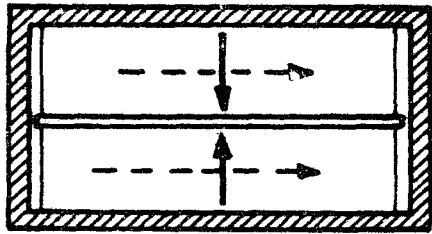
L'ensemble des caractéristiques que nous venons de décrire va nous servir de guide lors de la réalisation de la cellule. En premier lieu, il va nous permettre de définir la forme et les dimensions de la cellule d'absorption.

II. - CHOIX DE LA FORME ET DES DIMENSIONS DE LA CELLULE.

A) FORME

A priori, plusieurs solutions sont possibles ; nous avons retenu les cinq qui sont schématisées sur la figure 1. Dans chacun de ces cinq cas, les champs électriques statique et hyperfréquence sont perpendiculaires. Notons, de plus, que quelque soit la solution qui sera retenue, la cellule devra fonctionner le plus souvent à haute fréquence, c'est-à-dire que dans la plupart des cas la propagation se fera dans un mode largement surdimensionné.

La solution (a) semble a priori séduisante parce que simple. Elle consiste à propager une onde hyperfréquence, polarisée perpendiculairement au champ statique, dans une cellule Stark traditionnelle de type HUGHES et WILSON {6}. On peut espérer obtenir ce résultat en excitant la cellule dans un mode TE_{on} du guide standard qui en constitue l'élément de base. Cette excitation se fait par l'intermédiaire de transitions spéciales provoquant une "rotation de 90° de la polarisation de l'onde hyperfréquence". De telles transitions, possédant de plus une faible atténuation (1 dB par transition) ont été réalisées au laboratoire ; la figure 2 fournit un schéma de ces transitions. Malheureusement, la présence de l'électrode centrale perturbe, de façon importante, la propagation de l'onde à l'intérieur de la cellule. Cette perturbation se manifeste d'une part au niveau de la transmission en provoquant une atténuation très importante (supérieure à 20 dB à 50 GHz pour une cellule de 3m en guide RG 52 U (bande X)) et d'autre part au niveau de la polarisation où elle se traduit par l'apparition d'une composante non négligeable du champ électrique hyper-



(a)

DIFFÉRENTES

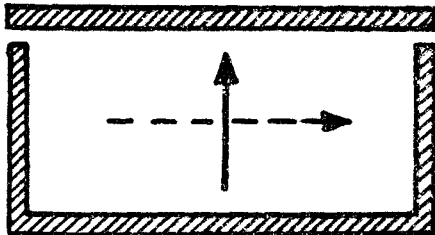
FORMES

DE

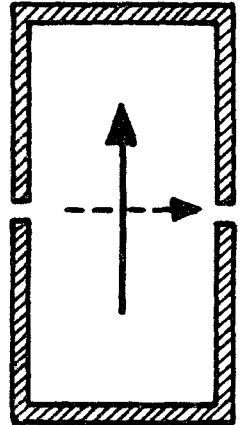
(c)

CELLULE

ENVISAGEABLES

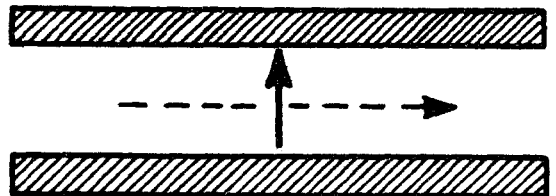


(b)

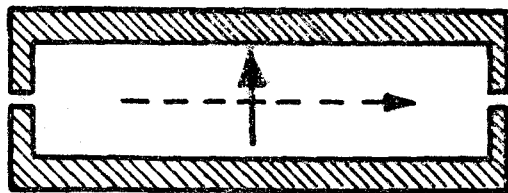


(Section droite)

(d)



(e)

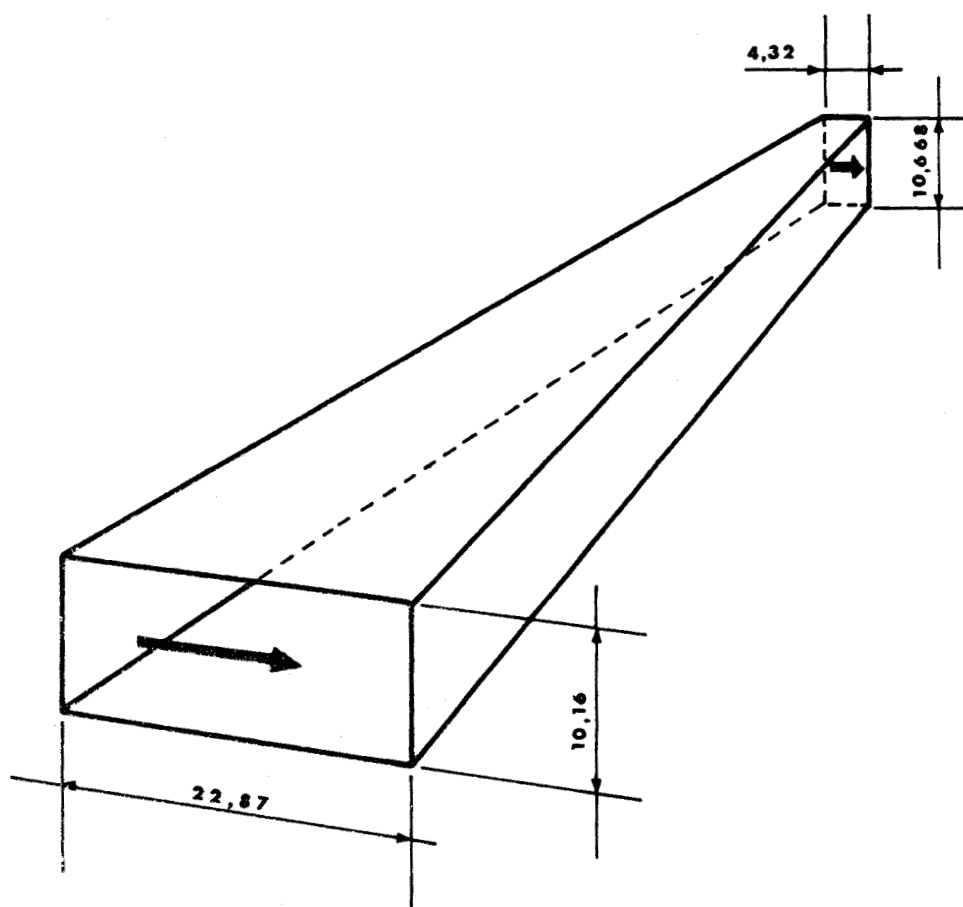


---> Direction du champ électrique hyperfréquence
↑ Direction du champ électrique statique



FIGURE - 1 -

FIGURE - 2 -



➔ Direction du champ électrique hyperfréquence

Schéma d'une transition pyramidale permettant d'exciter une cellule de Hughes et Wilson avec une onde hyperfréquence polarisée perpendiculairement au champ statique.



fréquence parallèle au champ statique. Pour ces deux raisons, nous avons dû envisager d'autres solutions.

La solution (b) a été proposée par *BAIRD* et Al. {7} en 1950. Cette cellule est constituée par un guide d'onde rectangulaire standard présentant une coupure au milieu des grands côtés de sa section. Dans cette cellule, le champ hyperfréquence est perpendiculaire simultanément au grand côté du guide d'onde et au champ statique. Elle ne nécessite donc pas l'utilisation de transitions spéciales.

Cette solution ne présente pas, au point de vue hyperfréquence, les inconvénients dus à la présence de l'électrode centrale dans la solution (a) ; la coupure correspond à une ligne de courant nul et, par là même, ne gêne en rien la propagation de l'onde. Si cette solution est satisfaisante en ce qui concerne la propagation, elle est caractérisée par une grande inhomogénéité de champ Stark qui la rend inutilisable pour nos expériences.

La solution (c), qui présente l'avantage de pouvoir être réalisée de façon relativement simple à partir d'un guide standard, doit être écartée ; en effet, la coupure ne correspondant pas ici à une ligne de courant nul ne peut que provoquer une forte atténuation.

La solution de la cellule à plateaux parallèles (d) décrite pour la première fois par *GORDY* {8} a connu de nombreuses applications du fait même qu'elle permet d'obtenir une très grande homogénéité de champ statique {9} et qu'elle peut être utilisée sur une large gamme de fréquences. Pour ce type de cellule, le problème le plus délicat reste le couplage hyperfréquence qui se fait par l'intermédiaire de cornets placés en regard de la cellule. Malgré une atténuation propre, assez modérée, de la cellule, ces dispositifs de couplage conduisent à une transmission de l'ensemble relativement médiocre {10}.

Reste donc la solution (e) proposée en 1964 par *LIDE* {11}, {12}, {13}, {14}. Cette cellule est une modification de la cellule de *BAIRD*. Elle en possède les avantages au point de vue hyperfréquence et elle permet ainsi d'obtenir une direction de polarisation bien dé-

finie avec, de plus, une faible atténuation. Selon *LIDE* {13}, la transmission de ce type de cellule est excellente sur une large gamme de fréquences ; des tests ont été effectués par lui jusqu'à 80 GHz et il n'envisage pas de difficultés pour les fréquences supérieures. D'autre part, en allongeant le côté du guide parallèle au champ électrique hyperfréquence, on peut obtenir une bonne homogénéité de champ statique, les effets de bord ayant une importance relative plus faible. Cette homogénéité du champ statique sera d'autant meilleure que le rapport des dimensions du guide (grand côté sur petit côté) sera plus grand. Dans ces conditions on peut espérer obtenir des homogénéités comparables à celles obtenues avec une cellule à plateaux parallèles tout en conservant les avantages de la propagation guidée. En dernier lieu, le problème du couplage hyperfréquence semble moins délicat que dans le cas de la cellule à plateaux parallèles ; en effet la forme de la cellule permet d'envisager son couplage par l'intermédiaire de transitions qui lui sont intégrées.

En résumé ce dernier type de cellule à modulation Stark est, a priori, celui qui satisfait le mieux aux exigences prioritaires que nous avons décrites, à savoir champs croisés, faible atténuation, bonne homogénéité de champ statique. Elle peut, de plus, être utilisée sur une large gamme de fréquences. La plupart des autres exigences seront satisfaites dans la mesure du possible au niveau du choix des dimensions de la cellule.

B) DIMENSIONS INTERIEURES DE LA CELLULE.

1. Longueur.

Le choix de la longueur a été guidé par le souci d'augmenter au maximum le nombre d'absorbeurs à pression donnée, ce qui doit entraîner, en définitive, une augmentation de la sensibilité du spectromètre. Nous avons donc choisi la plus grande longueur compatible avec les possibilités d'usinage. Cette longueur a été fixée de telle sorte que le spectromètre ne dépasse pas 3 mètres, ce qui correspond à une longueur totale, transitions comprises, de 2,95 mètres.

2. Section.

Pour des raisons de commodité, on impose au petit

côté du guide d'avoir la dimension du grand côté d'un guide standard. Ce choix permet l'utilisation de transitions pyramidales n'ayant qu'une seule "pente", donc techniquement plus faciles à réaliser.

Le choix des dimensions de la section de la cellule doit tenir compte du fait qu'il est nécessaire d'avoir :

- une largeur par collision molécule-paroi faible,
- une bonne homogénéité de champ Stark,
- une amplitude de champ électrique microonde la plus importante possible à puissance incidente donnée.
- une capacité modérée,
- des champs électriques statiques importants sans appliquer de tensions trop élevées sur les électrodes.

Ces impératifs sont contradictoires. Alors que les deux premiers imposent, dans l'ensemble, de grandes dimensions, les trois autres ont tendance à nécessiter de faibles dimensions.

Le choix des dimensions ne peut donc résulter que d'un compromis qui tient compte de l'importance relative de ces impératifs.

Rappelons l'ordre de grandeur des différentes contributions à la largeur des transitions afin de déterminer dans quelle mesure on peut espérer observer des phénomènes fins non linéaires, c'est-à-dire dans quelle mesure la condition sur les contributions à la largeur ($\Delta\nu_{\text{Doppler}} \gg \Delta\nu_{\text{collision}}$) sera respectée. On peut estimer que cette condition sera satisfaite si la largeur par collision est de l'ordre de grandeur de 10 % de la largeur Doppler.

Si, pour fixer les idées, nous reprenons l'exemple du monofluorométhane à 102 GHz pour lequel l'élargissement Doppler est de 220 KHz, la largeur par collision devra être de l'ordre de 20 KHz.

Les dimensions de la cellule devront donc être telles que la largeur par collision molécule-paroi soit nettement inférieure à 20 KHz.

Cette dernière contribution à la largeur peut être estimée dans le cadre de la théorie cinétique des gaz {15}

$$2\Delta v = \frac{2S}{V} \left(\frac{RT}{8\pi^3 M} \right)^{1/2}$$

où Δv est la demi-largeur à mi-hauteur, S et V sont respectivement la surface intérieure et le volume de la cellule, R est la constante des gaz parfaits, M est la masse molaire du gaz et T est la température absolue.

Cette formule appliquée au cas d'un guide rectangulaire donne :

$$2\Delta v = \frac{4(L+\ell)}{L\ell} \left(\frac{RT}{8\pi^3 M} \right)^{1/2}$$

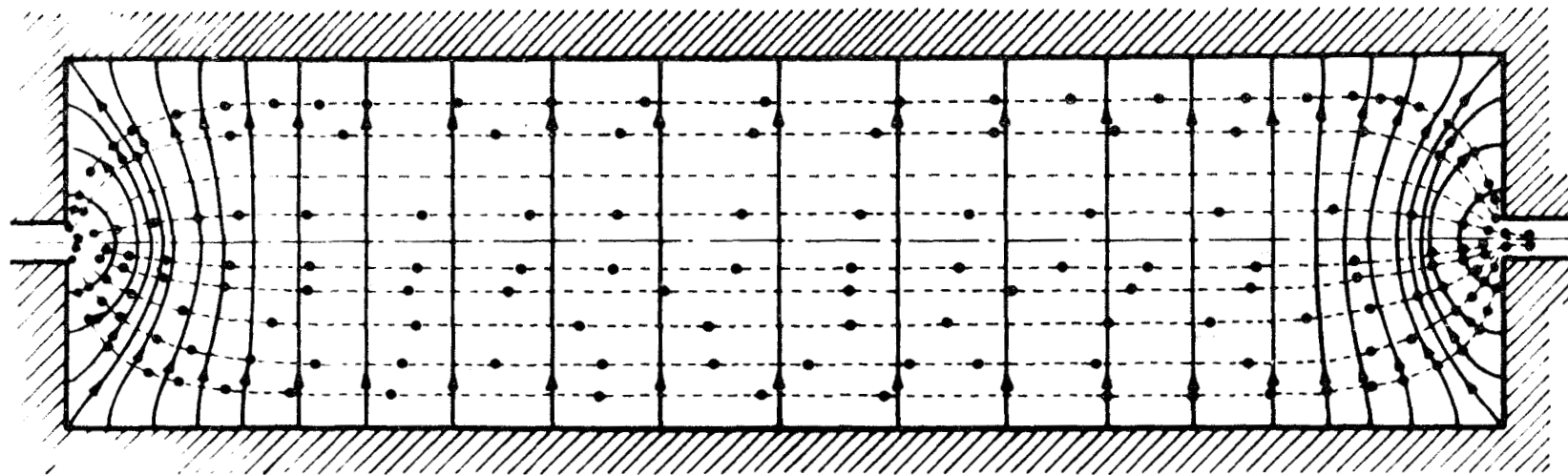
où L et ℓ sont respectivement le grand et le petit côté du guide.

Appliquée au cas d'une cellule pour laquelle $\ell = 10,66$ mm (grande dimension du guide RG 53 U) et $L = 4\ell$, cette relation permet d'aboutir à une largeur totale ($2\Delta v$) par collision molécule-paroi de 8 KHz suffisamment faible en regard des 20 KHz requis.

Augmenter la dimension ℓ permettrait, certes, de réduire cette largeur, mais nécessiterait l'application de tensions trop élevées sur les électrodes.

Le choix du rapport $\frac{L}{\ell} = 4$, suggéré par LIDE {13}, permet d'obtenir, selon lui, une homogénéité suffisante pour ne pas entraîner d'élargissement notable.

A titre indicatif, nous donnons à la figure 3 une carte de répartition des lignes de champ électrique dans une maquette à l'échelle 10 de cette cellule. Cette carte montre que les inhomogénéités de champ statique se localisent sur seulement 15 % de la section de la cellule, ce qui est relativement peu. Cependant, il est à noter que ces inhomogénéités correspondent à des champs hyperfréquence importants, ce qui a pour effet d'augmenter l'influence de ces inhomogénéités.



—●— Ligne de champ
 - - - ● - - - Equipotentielle

RÉPARTITION DES LIGNES DE CHAMP STATIQUE DANS UNE CELLULE
 DE TYPE « LIDE »



FIGURE - 3 -

Dans ces conditions, on peut raisonnablement espérer que l'effet des inhomogénéités, sans être négligeable, n'en sera pas moins assez modéré et que l'élargissement qu'elles entraînent sera faible dans la mesure où l'écart de fréquence par rapport à la fréquence en champ nul sera lui aussi faible. Cette situation se rencontrera dans la plupart des cas puisque les transitions modulées par effet Stark doivent se recouvrir par élargissement Doppler.

Ce choix du rapport $L/l = 4$ qui, à notre gré, n'est pas pleinement satisfaisant nous a été dicté par le souci de ne pas augmenter par trop la capacité de la cellule et surtout par la nécessité de ne pas réduire, dans des proportions importantes, l'amplitude du champ microonde à puissance incidente donnée.

En résumé, les dimensions de guide que nous avons choisies sont donc :

grand côté (L) = 42,64 mm

petit côté (l) = 10,66 mm

avec une longueur totale, pyramidaux compris, de 2,95 mètres.

III. - REALISATION TECHNIQUE

L'ensemble de la réalisation est constitué par une cellule de type Lide placée à l'intérieur d'une enceinte à vide cylindrique. Cette enceinte doit permettre d'obtenir, d'une part, un vide poussé et, d'autre part, un bon écoulement de gaz tout au long de la cellule.

A) CELLULE

La cellule proprement dite est constituée de deux électrodes identiques en aluminium AU 4 G placées en regard l'une de l'autre et dont l'usinage a été assuré par les Etablissements E. Wattelle (Roubaix). La forme de ces électrodes est précisée par la figure 4. La partie centrale a un profil en U avec une partie inférieure très épaisse. Cette épaisseur, qui est de 25 mm, permet de limiter les fléchissements et les torsions au moment de l'usinage.

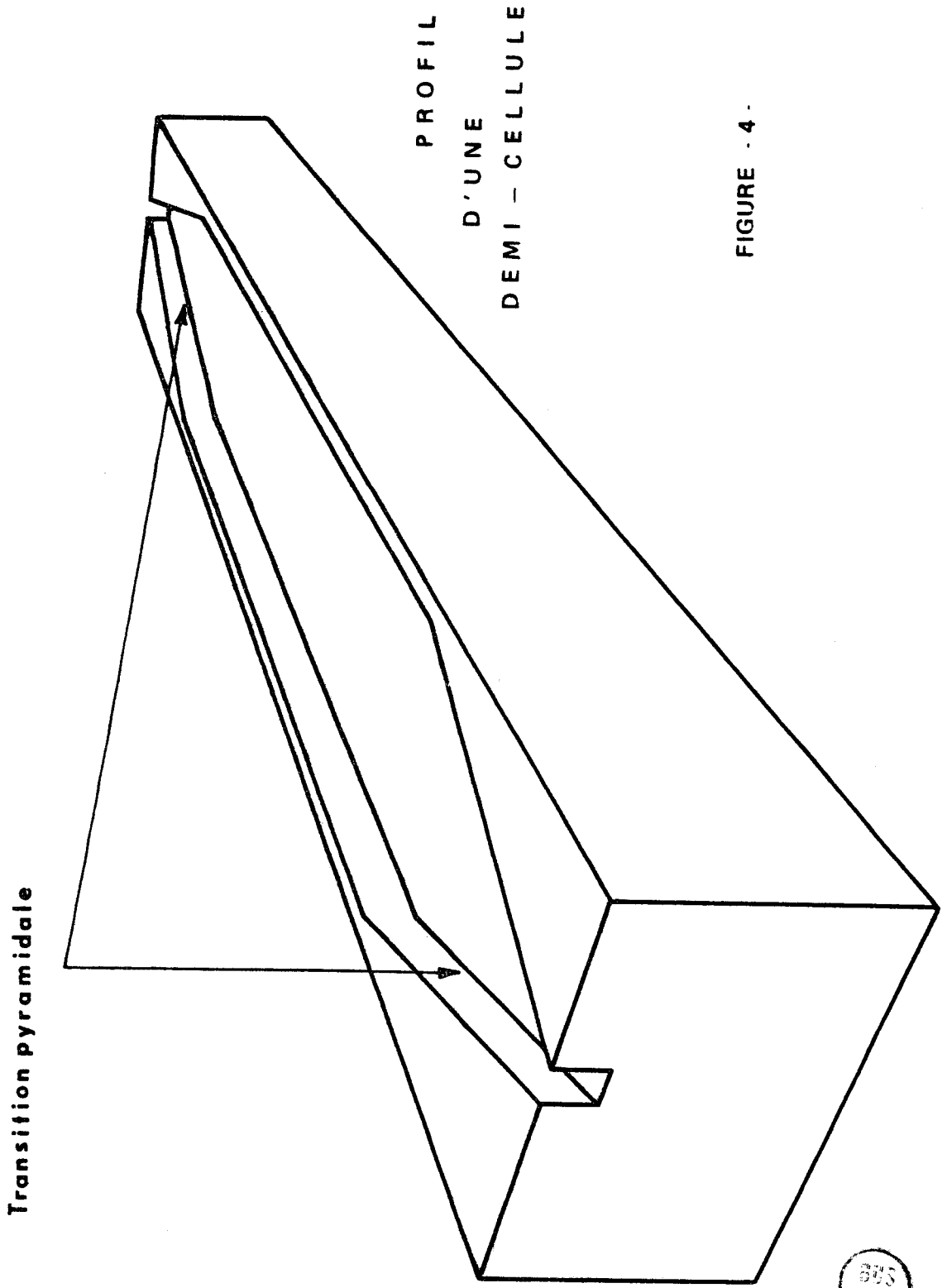


FIGURE - 4 -



L'épaisseur des parois latérales ou "lèvres", qui est de 3 mm, a été choisie de façon à limiter au maximum la capacité de la cellule, compte-tenu des problèmes d'usinage (l'influence de cette épaisseur sur la capacité est importante puisqu'elle correspond à des surfaces en regard très proches l'une de l'autre).

Enfin, chacune des électrodes présente à ses extrémités des transitions pyramidales qui permettent de coupler directement la cellule avec un guide RG 53 U (Bande K). Les pyramidaux sont intégrés à la cellule dans le but de limiter au maximum les pertes au niveau de couplage.

Ces deux électrodes sont placées en regard l'une de l'autre de telle sorte que l'écart entre les lèvres latérales soit de 1 mm. Cet écart est choisi de façon à ce qu'il perturbe le moins possible la propagation hyperfréquence tout en permettant l'application de tensions élevées. Pour favoriser cette application, les surfaces en regard ont été polies et les arêtes ont été abattues.

Des tests préliminaires ont été réalisés, à l'air libre, sur une maquette où les lèvres latérales sont maintenues à 1 mm l'une de l'autre par des cales isolantes. Ces tests ont montré que cet écart de 1 mm permet l'application de tensions pouvant aller jusqu'à 2500 V (soit au niveau des lèvres 25000 V/cm). La présence des cales entre les lèvres favorisant l'apparition d'arcs électriques entre électrodes, un dispositif de maintien par l'intermédiaire de cales extérieures à la cellule a été réalisé afin d'augmenter la tension limite applicable entre les électrodes tout en maintenant l'écart entre lèvres à 1 mm. Ce dispositif de bridage se fait à partir des surfaces extérieures qui doivent donc être des surfaces de référence ; plus particulièrement, le parallélisme entre les surfaces intérieures et extérieures correspondant au grand côté du guide doit être soigné afin de ne pas provoquer une augmentation de l'inhomogénéité du champ statique.

Ce parallélisme est réalisé avec un écart moyen de 0,03 mm.

Le dispositif de bridage, schématisé sur la figure 5, comporte deux type de brides :

- les premières réalisées en matériau isolant (leucoflex) assurent la mise en regard des deux électrodes, ce bridage est néces-

 Leucoflex

DISPOSITIF DE MAINTIEN
ET DE BRIDAGE DE
LA CELLULE

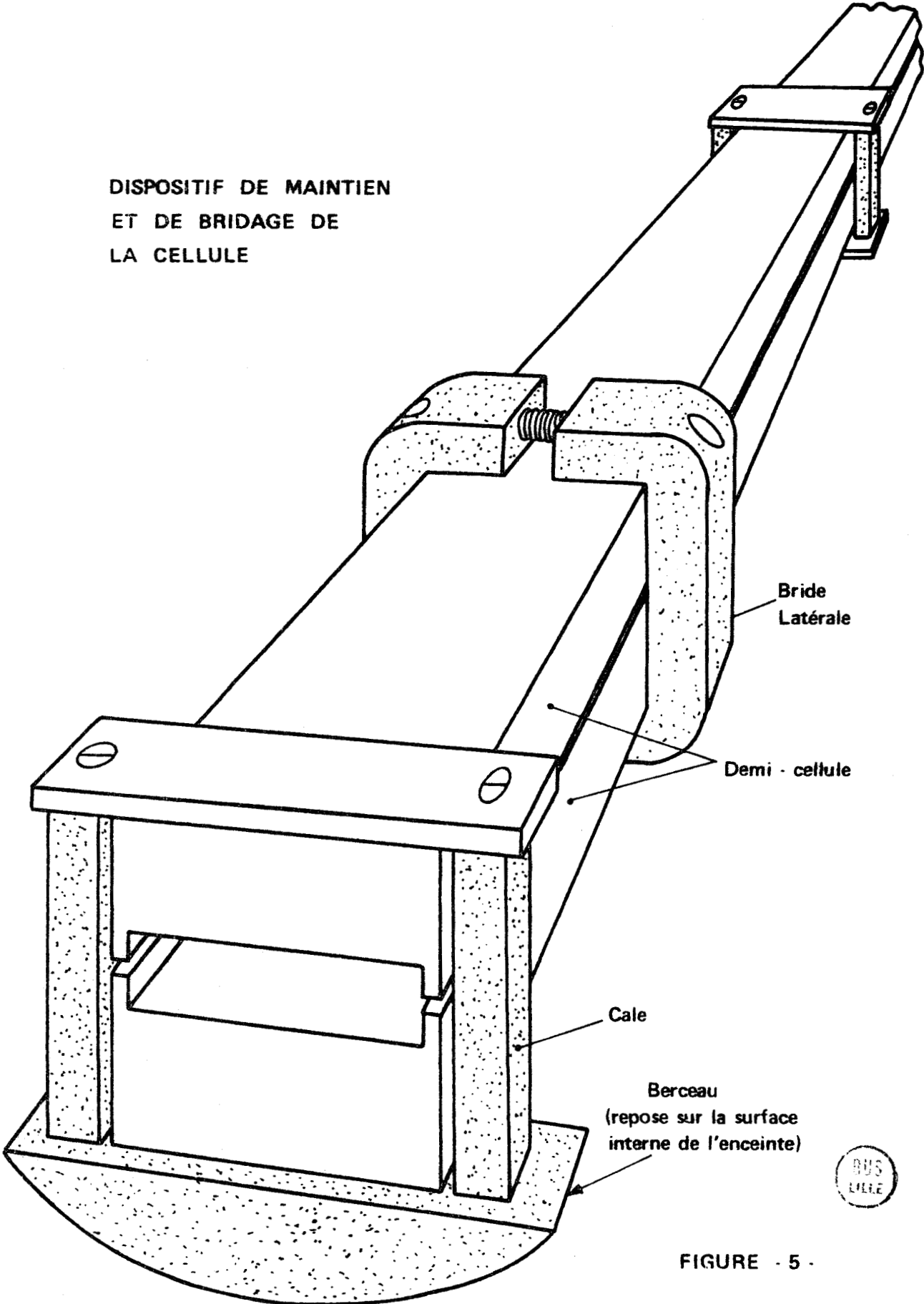


FIGURE - 5 -

saire pour rattraper le fléchissement latéral des pièces introduites au moment de l'usinage.

- les secondes, réparties tous les 25 cm, maintiennent un écart constant entre les électrodes. Ces brides sont constituées par des plaquettes métalliques fixées sur les parois extérieures de la cellule et par des berceaux en matériau isolant (leucoflex) également fixés sur la cellule. L'écartement entre les deux demi-cellules est assuré par des cales isolantes en leucoflex.

Dans ces conditions, le parallélisme entre les surfaces en regard dans la zone d'interaction est assuré avec un écart de 0,1 mm, soit une précision de 1 % de l'écart entre ces surfaces.

Ce défaut de parallélisme provoque une inhomogénéité de champ statique dont l'importance relative est faible en comparaison des inhomogénéités dues à la structure géométrique de la cellule.

Les berceaux isolants reposant sur la surface interne de l'enceinte cylindrique assurent un positionnement symétrique de la cellule à l'intérieur de celle-ci, sans qu'il y ait de contact électrique entre les deux électrodes et l'enceinte.

B) ENCEINTE A VIDE.

Cette enceinte à vide représentée sur la figure 6 est constituée par un tube cylindrique en acier inoxydable (nuance AISI 304 L pour vide) de diamètre 125 mm et de longueur 3 m. Elle a été réalisée par les Etablissements A. Libbrecht (Roubaix).

Deux embouts de grand diamètre (~ 48 mm) servent l'un pour le pompage et l'autre pour le passage sous vide des connexions électriques.

Les trois autres embouts de plus petit diamètre (~ 27 mm) sont utilisés d'une part pour l'introduction du gaz et d'autre part pour la connexion de jauges de mesure de pression.

Les étanchéités se font par l'intermédiaire de joints toriques souples en viton (Joint Français).

ENCEINTE

A VIDE

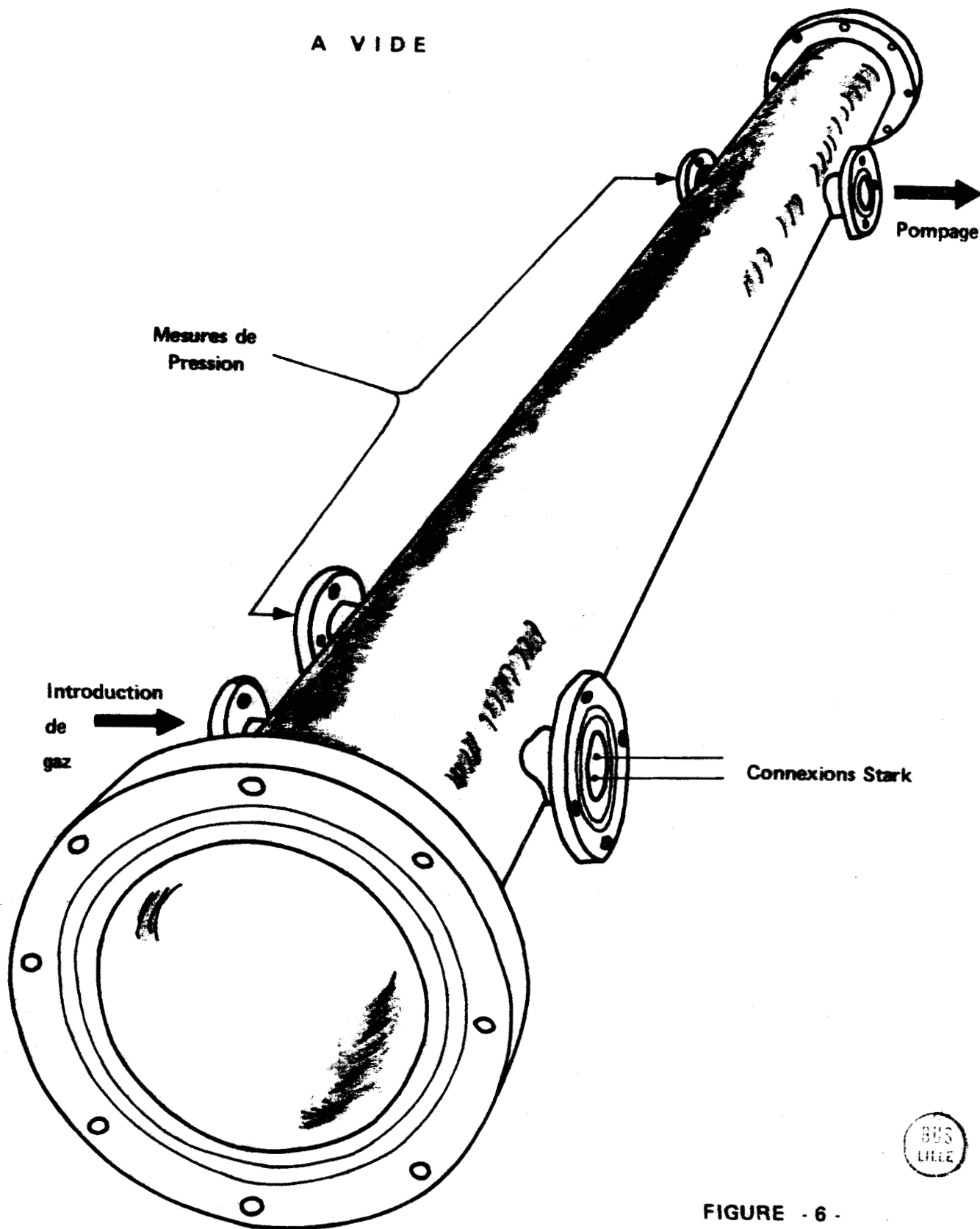


FIGURE - 6 -

Les flasques fixés aux extrémités de l'enceinte présentent un passage cylindrique afin de permettre le couplage de la cellule avec l'extérieur de l'enceinte.

C) DISPOSITIF DE COUPLAGE DE LA CELLULE AVEC L'EXTERIEUR DE L'ENCEINTE.

Ce dispositif doit permettre :

- d'introduire l'onde hyperfréquence à l'intérieur de la cellule.
- d'assurer l'étanchéité de l'enceinte par rapport à l'extérieur.
- de maintenir l'isolation électrique entre les deux électrodes.

Ces trois fonctions sont assurées par une pièce unique représentée en coupe sur la figure 7.

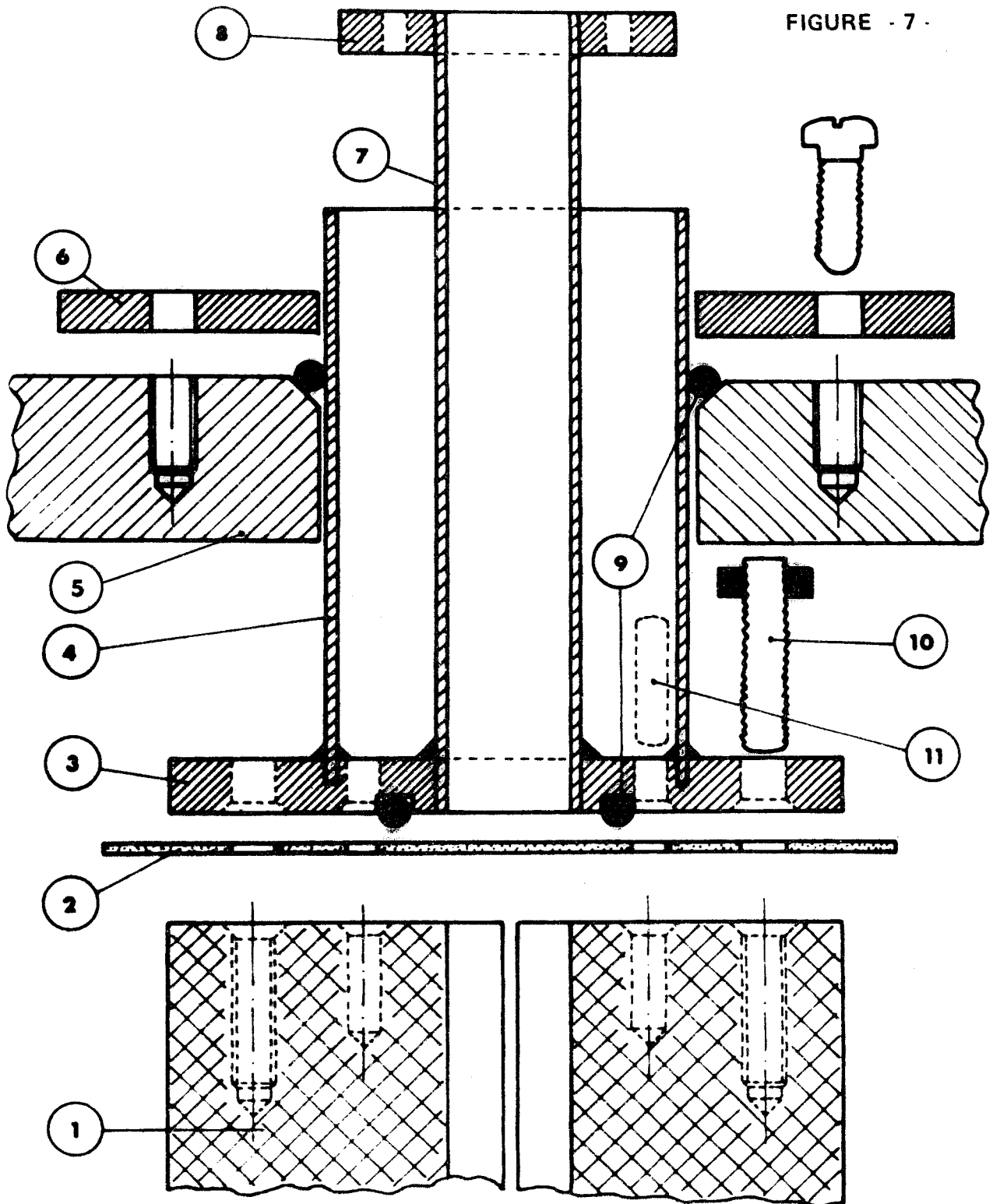
L'isolation électrique est assurée par une feuille de P.T.F.E.* (Gaflon Plastic Omnium), d'épaisseur 0,5 mm, placée entre la bride métallique et les deux électrodes. Cette bride est fixée sur la cellule par des vis isolantes en quartz à forte tension de claquage (Héraeus France Orsay). Ce dispositif permet d'appliquer, entre la bride et l'une ou l'autre des électrodes, des tensions pouvant aller jusqu'à 4500 V (soit un champ électrique de 90000 V/cm). Ce résultat a été obtenu au cours de tests effectués sur maquette dans l'air à la pression atmosphérique. Ces tests ont montré que la présence de chanfreins sur les surfaces métalliques en regard, au niveau du passage des vis, permet de faire passer la tension limite de 3000 à 4500 Volts.

Le couplage hyperfréquence de la cellule avec l'extérieur est assuré par un guide d'onde RG 53 U fixé sur la bride métallique. Le positionnement de cette dernière par rapport à la cellule est assuré par quatre tétons de centrage isolants en quartz (Héraeus France). Les logements de ces tétons de centrage sont également chanfreinés.

Enfin, l'étanchéité au vide est assurée par la feuille P.T.F.E. et par deux joints toriques.

* Polytétrafluoroéthylène.

FIGURE - 7 -



- 1. Cellule
- 2. lame de PTFE (e = 0,5 mm)
- 3. Bride de couplage
- 4. Tube cylindrique
- 5. Flasque d'extrémité de l'enceinte à vide
- 6. Contre flasque

- 7. Guide d'onde RG 53U
- 8. Bride standard (Bande K)
- 9. Joints toriques
- 10. Tige filetée en quartz
- 11. Téton de centrage



COUPE DU DISPOSITIF DE COUPLAGE DE LA CELLULE AVEC L'EXTERIEUR DE L'ENCEINTE A VIDE

D) CONNEXIONS ELECTRIQUES

Par construction, aucune des électrodes n'est reliée électriquement à l'enceinte ou au dispositif de couplage. Cette disposition est conservée au niveau des connexions électriques avec l'extérieur de l'enceinte.

L'enceinte et les brides de couplage sont reliées à la masse, chacune des électrodes est reliée à une fiche B.N.C. haute tension (Radiall R.9500) qui peut supporter des tensions continues de 10.000 Volts.

Ceci permet de conserver la symétrie du montage et d'ajouter commodément deux tensions appliquées entre la masse et chacune des électrodes.

L'étanchéité des passages sous vide des connexions électriques est assurée par un joint de résine époxyde (Araldite).

E) INTRODUCTION DE GAZ ET POMPAGE.

L'introduction de gaz doit permettre de réaliser des écoulements de gaz à basse pression. Elle se fait à une extrémité de la cellule, par l'intermédiaire d'un robinet pointeau (HOKE 1315 M 4Y) et d'un fin capillaire. La réserve de gaz est plongée dans un mélange réfrigérant dont la température est telle que la pression de vapeur saturante du gaz soit de l'ordre du Torr.

Le pompage s'effectue, à l'autre extrémité de l'enceinte, par une pompe à diffusion d'huile (Edwards Speedivac Modèle 403) de vide limite 5.10^{-7} Torr, associée à un groupe de pompage classique.

Les mesures de pression sont effectuées, en deux points différents de l'enceinte, d'une part par une jauge de Pirani (L.K.B. Type 3294 B) et d'autre part par une jauge de Mac Léod (Le Boeuf) et par une seconde jauge de Pirani (Edwards G.5.C.2., Coffret Speedivac modèle 8/2).

Ceci permet, après étalonnage relatif en statique, de contrôler le gradient de pression dans l'enceinte. Grâce à l'écartement entre les deux demi-cellules, on peut considérer que le gradient de

pression entre l'enceinte et la cellule est négligeable, du moins aux faibles vitesses d'écoulement.

IV. - PERFORMANCES DE LA CELLULE.

Ce paragraphe n'a d'autre prétention que de décrire les caractéristiques générales de la réalisation en ce qui concerne le vide et les problèmes électriques et microondes.

A) ETANCHEITE - ECOULEMENT GAZEUX.

Notons tout d'abord que nous avons été amenés à utiliser le leucoflex pour la réalisation du système de bridage à cause de ses bonnes caractéristiques d'isolant électrique, de sa relative facilité d'usinage et également de son coût très modéré en comparaison des autres isolants électriques tels que l'alumine et le quartz dont l'usinage est très délicat. Mais le leucoflex présente le désavantage d'adsorber les gaz et de les restituer en cours de pompage. Pour cette raison, nous avons été amenés à réduire au maximum le volume de leucoflex introduit dans l'enceinte.

Dans ces conditions, après une journée de pompage, le dégazage dû essentiellement au leucoflex et les fuites résiduelles ont un débit qui peut être estimé à environ 3.10^{-5} l.Torr/s.

Ces caractéristiques de tenue en vide ont permis, avec le système d'injection de gaz décrit précédemment et avec un faible débit de pompage, d'établir dans l'enceinte un régime d'écoulement gazeux stable à la pression de 2.10^{-4} Torr avec une pureté relative meilleure que 90 %.

B) CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES.

1. Tension continue limite applicable sur la cellule.

On entend par tension limite la tension maximum applicable ne provoquant pas, à courte échéance, l'apparition d'arcs électriques entre les électrodes.

Cette tension a été mesurée lorsque, l'une des électrodes étant reliée à la masse, une différence de potentiel est appliquée entre la masse et la seconde électrode.

Cette tension limite est de 4500 Volts lorsque la pression est de 10^{-4} Torr. Elle correspond à un champ électrique de 45.000 V/cm au niveau des lèvres latérales et de 90.000 V/cm au niveau des brides de couplage. Le courant de fuite est alors inférieur à 1 μ A. Il est à noter que la nature du métal constituant la cellule favorise l'application de tensions élevées,; en effet, l'aluminium (AU 4 G) en s'oxydant forme une fine pellicule d'alumine qui, bien qu'imparfaitement homogène, n'en gêne pas moins l'amorçage d'arcs électriques.

Cette caractéristique est d'autant plus satisfaisante qu'elle n'a pas nécessité de traitement spécial des surfaces en regard ni d'autres précautions particulières.

1. Capacité.

Pour ce type de cellule, où les deux électrodes peuvent être connectées à des générateurs différents, le problème de la capacité se pose de façon différente que dans le cas courant où l'une des électrodes est reliée à la masse.

La cellule peut être assimilée à un système de deux conducteurs (1 et 2) placés de façon symétrique à l'intérieur d'une enceinte conductrice fermée (notée 0).

Ce système de trois conducteurs pour lequel il y a influence totale est caractérisé par les équations suivantes :

$$Q_j = \sum_{k=0}^2 C_{j k}^k V_k \quad (1)$$

$$\text{avec } C_j^k = C_k^j$$

$$\sum_{j=0}^2 Q_j = 0 \quad (2)$$

où Q_j est la charge du conducteur j , V_k le potentiel auquel est porté le conducteur k et C_j^k le coefficient d'influence mutuelle entre

les conducteurs j et k.

Des considérations de symétrie du système permettent d'écrire les égalités suivantes :

$$C_1^0 = C_2^0 \quad \text{et} \quad C_1^1 = C_2^2$$

Le système est alors caractérisé par les coefficients C_0^1, C_1^2, C_0^0 et C_1^1 que l'on posera respectivement égaux à $-\Gamma, -\gamma, C$ et c .

Les équations (1) et (2) aboutissent aux égalités :

$$C = 2\Gamma \quad \text{et} \quad c = \Gamma + \gamma$$

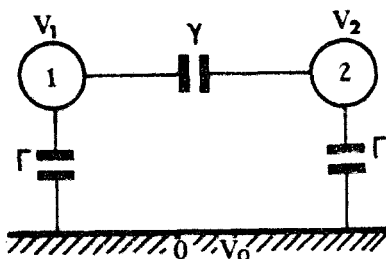
Reportées dans l'équation (1), ces égalités donnent les égalités suivantes :

$$Q_0 = \Gamma(V_0 - V_1) + \Gamma(V_0 - V_2)$$

$$Q_1 = \Gamma(V_1 - V_0) + \gamma(V_1 - V_2)$$

$$Q_2 = \Gamma(V_2 - V_0) + \gamma(V_2 - V_1)$$

Ces égalités montrent que le système de trois conducteurs auquel est assimilée la cellule est équivalent, au point de vue capacité, au système de trois condensateurs schématisé ci-dessous.



Pour déterminer Γ et γ , il suffit de mesurer les capacités ($C_{j+k,l}$) existant entre un conducteur (l) et les deux autres reliés entre eux (j et k).

Ces capacités sont :

$$C_{1+0,2} = C_{2+0,1} = \Gamma + \gamma$$

$$C_{1+2,0} = 2\Gamma$$

Les valeurs mesurées donnent :

$$C_{1+0,2} = C_{2+0,1} = 710 \text{ pF, ce qui confirme l'hypothèse}$$

de la symétrie et

$$C_{1+2,0} = 430 \text{ pF.}$$

Ces mesures conduisent aux résultats suivants :

$$\Gamma = 235 \text{ pF}$$

$$\gamma = 475 \text{ pF}$$

3. Homogénéité de champ statique.

Nous nous sommes intéressés particulièrement aux effets des inhomogénéités de champ Stark sur la largeur des transitions en présence de champ.

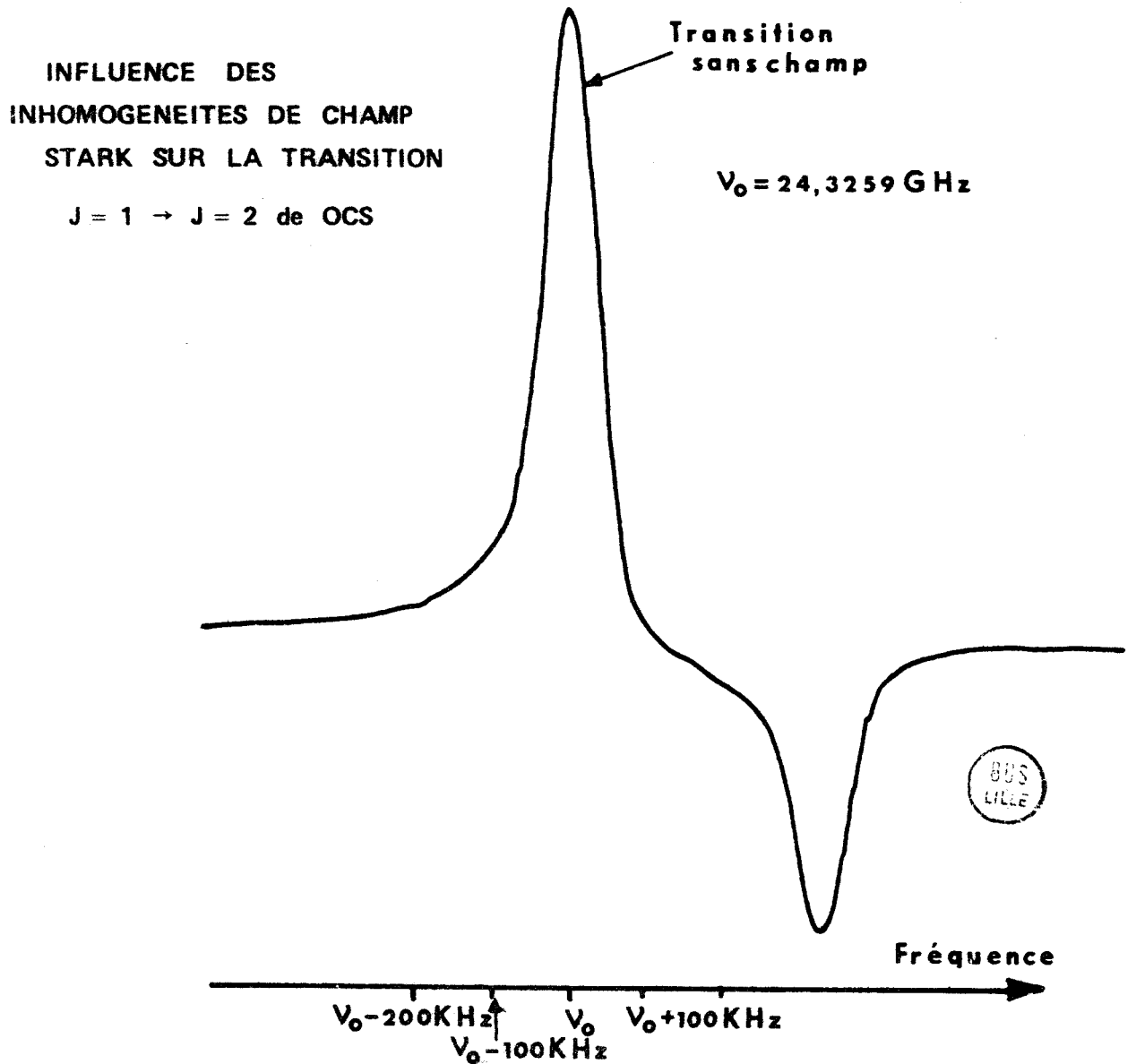
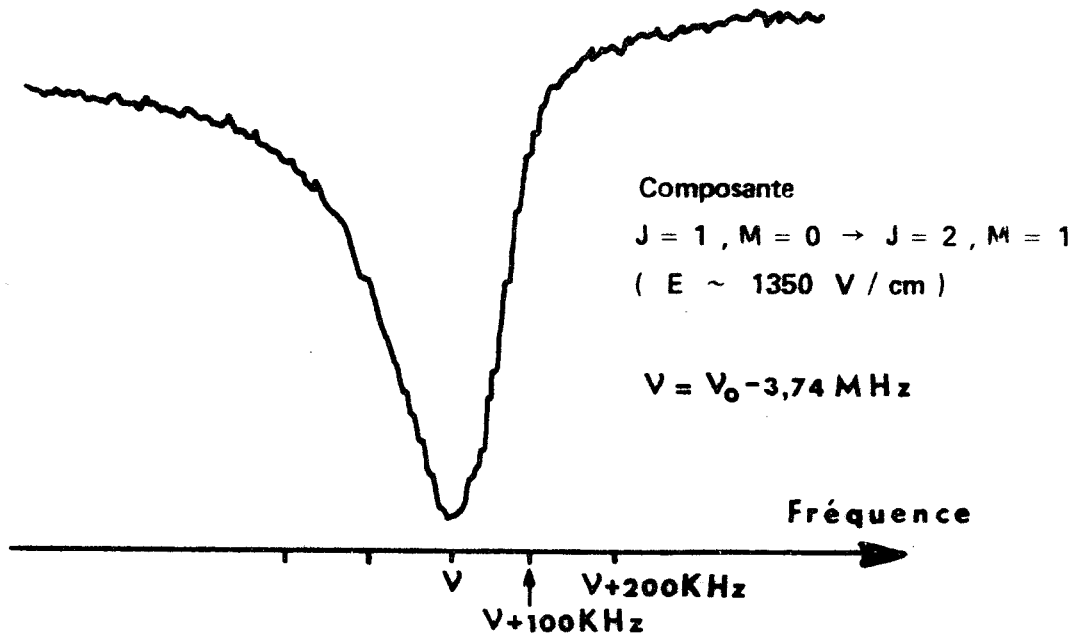
Les mesures que nous présentons ont été effectuées sur la transition de rotation $J = 1 \rightarrow J = 2$ de OCS à la fréquence $\nu_0 = 24.325,92 \text{ MHz}$ et plus précisément sur la composante $M = 0 \rightarrow M = 1$ qui présente l'effet Stark le plus important.

Cette composante, lorsqu'elle a pour fréquence $\nu = \nu_0 + 3,74 \text{ MHz}$ a une largeur totale à mi-hauteur de 180 KHz ; dans les mêmes conditions de pression et de saturation, la raie sans champ a une largeur totale à mi-hauteur de 80 KHz (cf. figure 8).

Dans l'hypothèse de la composition quadratique des contributions à la largeur, l'élargissement dû aux inhomogénéités sera de l'ordre de 160 KHz soit 4,4 % du déplacement Stark de la composante.

Cette inhomogénéité, comparable à celle obtenue en champ parallèle dans une cellule de Hughes et Wilson pour laquelle le rapport grand côté du guide sur petit côté est égal à 3 {16}, est trop importante pour ne pas entraîner une diminution de la résolution dans les expériences de spectroscopie sans effet Doppler. Cette diminution de la résolution sera très modérée dans le cas courant où l'écart de fréquence des transitions par rapport à la fréquence sans champ sera de l'ordre de grandeur de la largeur Doppler de ces transitions.

FIGURE - 8 -



Pour fixer les idées, reprenons l'exemple du monofluorométhane à 102 GHz pour lequel la largeur totale à mi-hauteur est de 220 KHz. Si l'on considère une transition de largeur par collision 20 KHz et ayant un déplacement Stark de 200 KHz, la contribution à la largeur des inhomogénéités de champ Stark sera de 8,8 KHz ce qui conduit à une largeur totale à mi-hauteur de 22 KHz fort peu différente de la largeur par collision.

En résumé, l'homogénéité du champ Stark obtenue doit permettre d'observer, avec une bonne résolution, des signaux fins de double résonance, dans la mesure où le déplacement Stark des transitions intervenant dans le phénomène reste modéré. Ce sera le cas dans les expériences que nous envisageons d'effectuer et que nous décrirons par la suite.

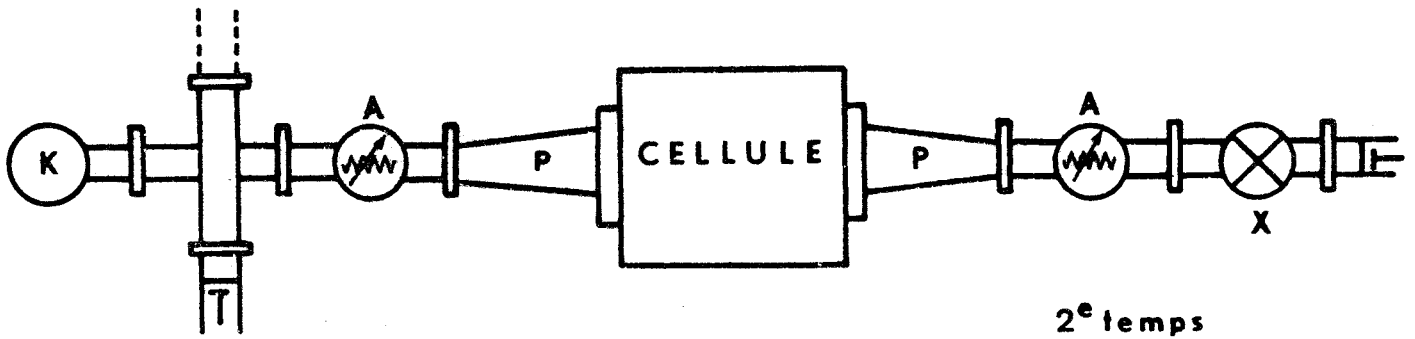
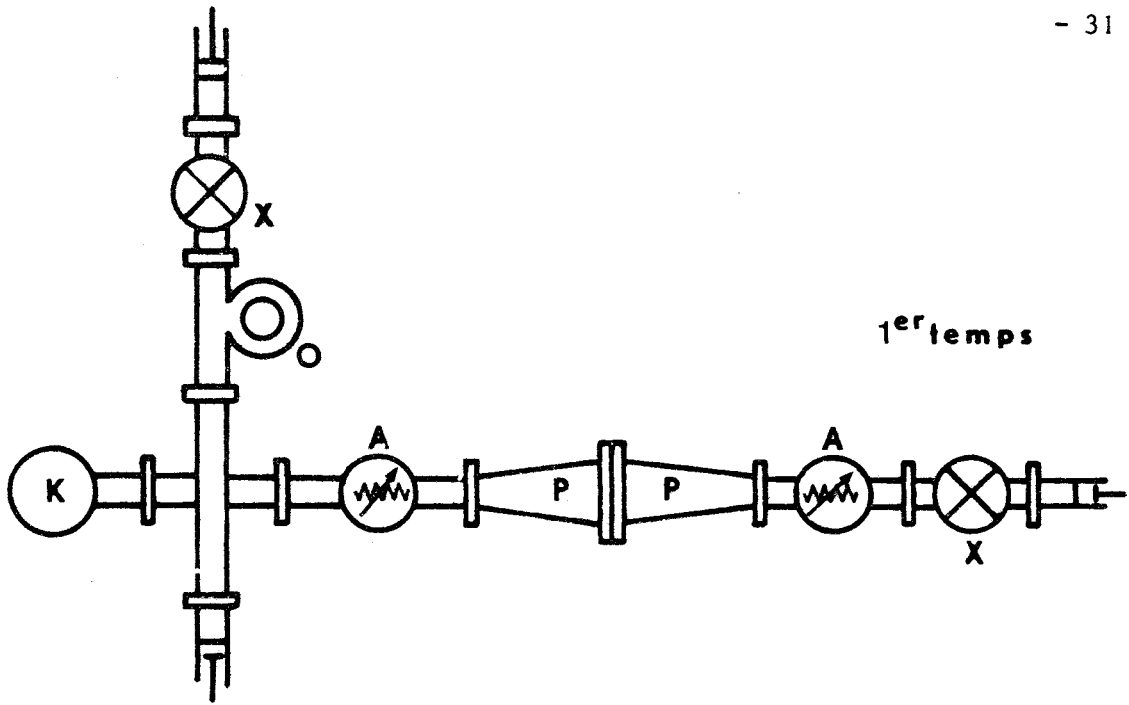
C) CARACTERISTIQUES MICROONDE, perte d'insertion et taux d'onde stationnaire (T.O.S.).

Perte d'insertion et T.O.S. ont été mesurés pour huit fréquences réparties sur une gamme de 20 GHz à 100 GHz. Les conditions expérimentales étaient telles que la cellule était fortement découplée, à l'aide d'atténuateurs, de la source et de la détection.

La technique utilisée (cf. figure 9) consiste à mesurer à niveau continu détecté constant, les atténuations au niveau de la source en présence et en absence de cellule.

Le tableau I montre respectivement les variations en fonction de la fréquence de la perte d'insertion introduite par la cellule et du taux d'onde stationnaire. Les valeurs de la perte d'insertion qui figurent sur ce tableau sont les valeurs moyennes mesurées au voisinage des fréquences correspondantes ; quant aux T.O.S., définis comme le rapport amplitude maximum sur amplitude minimum du champ microonde à l'intérieur de la cellule, ils sont déterminés à partir des variations de la perte d'insertion au voisinage de ces mêmes fréquences.

On peut constater que la perte d'insertion sur cette gamme



A = Atténuateur

K = Klystron

P = Pyramidaux

O = Ondemètre

X = Cristal détecteur

Schéma de Principe pour la mesure des pertes d'insertion et des taux d'ondes stationnaires.

FIGURE - 9 -



Fréquence en GHz	Perte d'insertion en dB	T.O.S.
22	6 dB	1,123
51	2 dB	1,097
54	2,6 dB	2,52
55	3,2 dB	1,89
68	10 dB	1,42
76	7 dB	1,19
80	2,4 dB	1,072
102 *	5 dB	1,42

TABLEAU I.

Perte d'insertion et T.O.S. en fonction de la fréquence.



* Les données fournies pour cette fréquence n'ont pu être mesurées comme indiqué ; elles ne sont que des estimations grossières et plutôt pessimistes.

de fréquences reste toujours modérée, et que pour les fréquences voisines de 100 GHz elle n'est que de 5 dB. On peut donc espérer disposer, à cette fréquence, d'une puissance microonde suffisante pour saturer les transitions et permettre l'observation de signaux fins de double résonance.

Il est également à noter que les figures d'ondes stationnaires qui sont très marquées vers 54 GHz sont essentiellement dues à la structure géométrique de la cellule qui se comporte, pour certaines fréquences, comme une cavité résonnante. Dans ces conditions, il est quasiment impossible de modifier ces figures par accord du piston de court-circuit au niveau de la détection. Il faudra donc envisager, par la suite, d'introduire au niveau de la cellule un dispositif permettant de modifier ces figures d'ondes stationnaires tel que, par exemple, une lame diélectrique servant de déphaseur.

Notons cependant qu'en dehors de cette zone limitée de fréquence, les taux d'ondes stationnaires obtenus sont satisfaisants compte tenu de la faible perte d'insertion de la cellule.

DEUXIEME PARTIE

APPLICATION A QUELQUES EXPERIENCES DE SPECTROSCOPIE

EN TEMPS RESOLU.

La faible perte d'insertion de la cellule, pour les fréquences élevées voisines de 100 GHz a permis d'observer des phénomènes de régime transitoire en effet Stark dans cette gamme de fréquences pour lesquelles l'amortissement de ces phénomènes est l'objet d'une compétition entre processus collisionnels et effet Doppler. Cette observation aurait été délicate dans une cellule à modulation Stark classique {6} où l'atténuation est très importante à fréquence élevée {7} {13}.

Dans un premier paragraphe, nous dégagerons les principaux résultats acquis par notre équipe dans le cas où l'effet Doppler est négligeable. Nous préciserons ensuite de façon qualitative l'influence éventuelle de l'effet Doppler pour décrire, enfin, une expérience dite de double nutation* permettant de s'en affranchir partiellement.

I. - RAPPEL SUR LES PHENOMENES TRANSITOIRES EN EFFET STARK EN

ABSENCE D'EFFET DOPPLER.

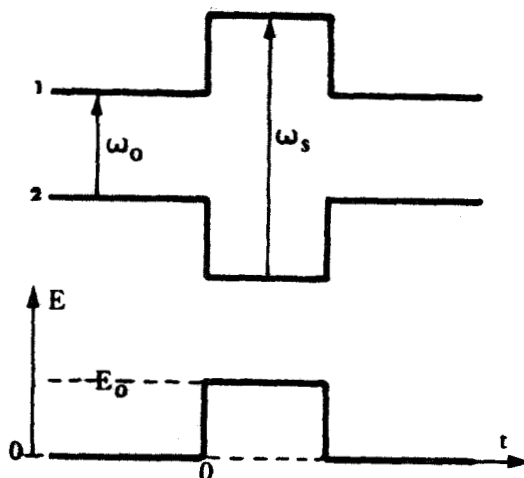
Les phénomènes transitoires en effet Stark sont de deux types :

- l'absorption transitoire ou nutation* qui se produit lorsque le champ hyperfréquence est mis en résonance avec la transition moléculaire {5}.

- l'émission cohérente des molécules lorsque celles-ci initialement à la résonance sont mises hors résonance {5}.

Ces phénomènes ne se produisent que dans la mesure où la mise en ou hors résonance se fait en un temps très court en comparaison de la durée des processus de relaxation moléculaire et suffisamment long pour que les conditions d'adiabaticité soient satisfaites (passage adiabatique rapide).

* Le terme nutation est utilisé par analogie avec des phénomènes semblables se produisant en résonance magnétique {17} et pour lesquels la nutation a une signification géométrique précise.



Considérons une transition dont les fréquences en champ Stark nul et en champ E_0 sont respectivement ω_0 et ω_S .

La molécule est soumise à l'action d'un champ microonde permanent de fréquence ω supposée égale à ω_S et d'amplitude ξ . Le champ statique E_0 est supposé suffisamment important pour que le déplacement Stark soit très supérieur à la largeur homogène

de la raie et qu'il n'y ait pas, le cas échéant, de recouvrement des diverses composantes Stark. Dans ces conditions, la molécule n'est pas couplée avec le champ microonde lorsque le champ Stark est nul et le champ microonde n'est résonnant qu'avec une seule composante en présence de champ Stark. La mise en résonance se fait par application d'impulsions Stark récurrentes d'amplitude E_0 . L'intervalle de temps séparant deux impulsions successives est supposé très supérieur au temps de libre parcours moyen des molécules.

A) ABSORPTION TRANSITOIRE OU NUTATION.

Elle se produit lorsque le champ Stark initialement nul passe de façon adiabatique rapide à la valeur E_0 . La molécule est alors en résonance exacte et absorbe.

Un calcul théorique {18}, {19} montre que le signal transitoire d'absorption est un signal oscillatoire amorti dont l'amplitude tend vers la valeur de l'absorption en régime permanent.

La pseudo-fréquence de ces oscillations est égale à $2x$ où x , paramètre de couplage, est défini par la relation :

$$x = \frac{\mu\xi}{2\hbar}$$

(μ = élément de matrice du moment dipolaire pour la transition considérée).

L'amplitude du signal dépend, à la fois, de ce paramètre x et du temps τ de libre parcours moyen des molécules, c'est-à-dire de la puissance incidente et de la pression.

Pour les faibles valeurs du paramètre de saturation $m = 2x\tau$ ($m \ll 1$), on n'observera que la montée exponentielle de l'absorption, la pseudo-période des oscillations étant très grande devant τ et leur amplitude très faible.

La figure 10 reproduit les formes théoriques des signaux d'absorption transitoire pour diverses valeurs du paramètre de saturation m .

Dans le cas où la molécule n'est pas exactement en résonance avec le champ microonde, c'est-à-dire dans le cas où la fréquence de la source ω est légèrement différente de celle de la composante Stark ω_S , la pseudo-fréquence des oscillations sera égale à 2γ où 2γ est défini par la relation :

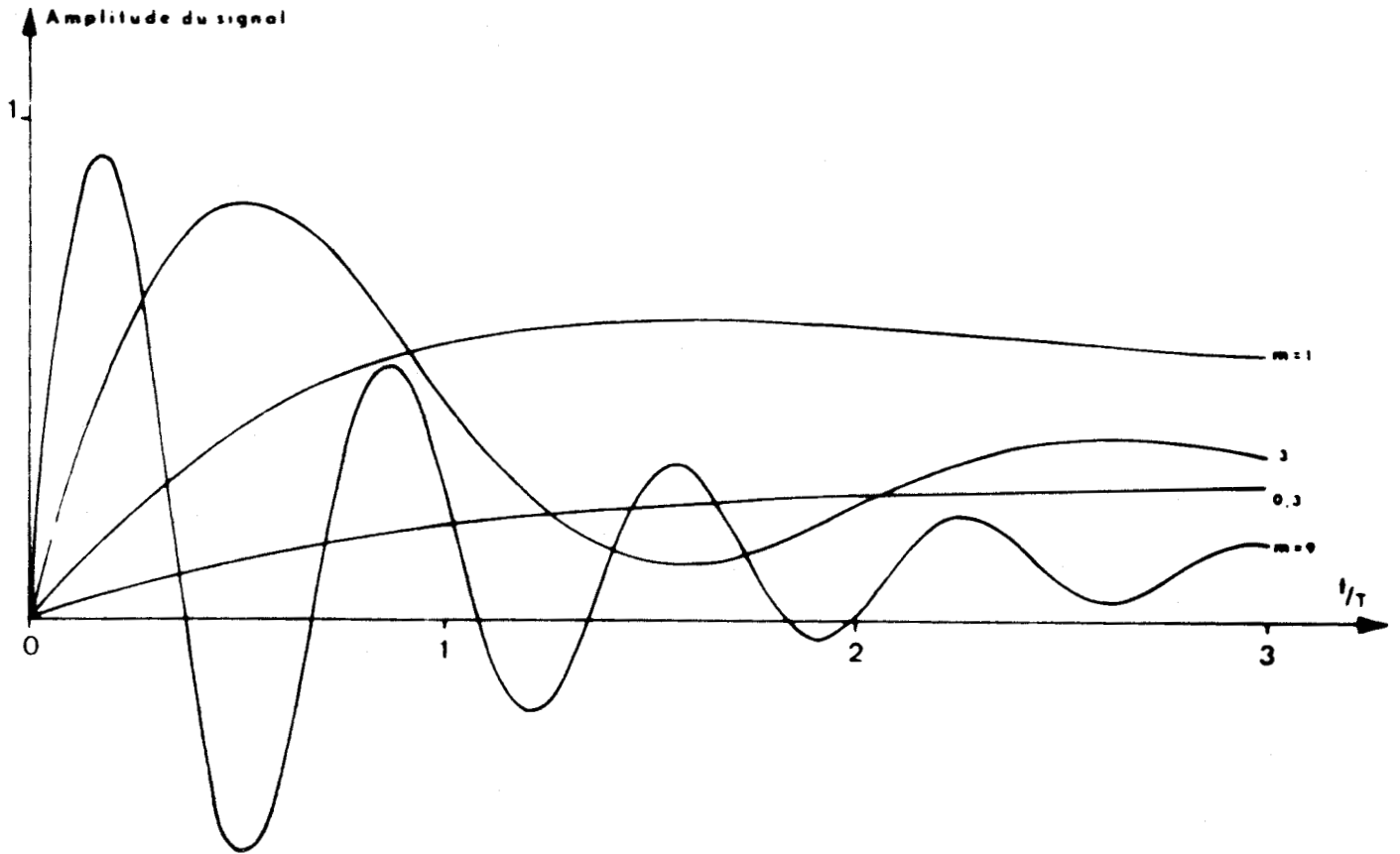
$$2\gamma = \left(4x^2 + (\omega - \omega_S)^2 \right)^{1/2} = \left(4x^2 + \alpha^2 \right)^{1/2}$$

Nous reviendrons sur ce résultat au cours de l'étude de l'influence de l'effet Doppler, la fréquence microonde ne pouvant, dans ce cas, être exactement résonnante pour toutes les molécules.

L'amortissement des signaux d'absorption transitoire est théoriquement exponentiel avec un temps caractéristique égal au temps τ de libre parcours moyen des molécules (hypothèse des collisions fortes). Récemment, SCHWENDEMAN {20} puis FLYGARE {21} ont étudié cet amortissement. De la mesure du décrétement du signal de nutation, il semble possible de déduire τ {21}.

Pratiquement, cette méthode apparaît comme très imprécise.

En effet, l'observation de signaux oscillatoires amortis suppose l'application d'un champ microonde de grande amplitude dont les inhomogénéités entraînent une dispersion importante des pseudo-fréquences des oscillations. L'interférence destructive de ces oscillations entraîne un amortissement supplémentaire qui fausse la mesure de τ .



FORME THEORIQUE DU SIGNAL DE NUTATION POUR PLUSIEURS
VALEURS DU PARAMETRE DE SATURATION (m)

FIGURE - 10 -



Notons que l'on peut envisager un autre schéma d'excitation de la molécule ; dans ce cas, la fréquence ω du champ microonde permanent est égale à la fréquence ω_0 de la transition sans champ Stark. Le signal d'absorption transitoire sera alors observé lorsque le champ devient nul. L'absorption concerne alors, le cas échéant, toutes les transitions Stark dégénérées en champ nul. A chaque transition correspond une valeur de l'élément de matrice du moment dipolaire et donc une valeur de la pseudo-fréquence du signal de nutation. Cette pseudo-fréquence n'est pas la même pour toutes les transitions et le signal observé est alors la superposition de plusieurs signaux de fréquences différentes. Cette superposition entraîne un brouillage du signal de nutation transitoire.

B) EMISSION COHERENTE.

Nous décrirons tout d'abord le cas où la fréquence ω du champ microonde est égale à la fréquence ω_S d'une composante Stark pour une valeur du champ E_0 . Dans ces conditions, l'émission a lieu lorsque le champ Stark devient nul. Les molécules ne sont alors plus couplées avec le champ microonde et émettent de façon cohérente à la fréquence ω_0 de la transition sans champ. On observe alors le battement entre l'onde incidente et l'onde émise par les molécules. Le signal observé est donc un signal sinusoïdal amorti de pseudofréquence $\omega - \omega_0$ et dont l'amplitude initiale est égale à l'amplitude du signal d'absorption à l'instant t_1 de la commutation du champ Stark (du moins lorsque l'excitation est exactement résonnante {19}.)

L'amplitude de l'émission est maximum si l'impulsion Stark prend fin, lorsque le signal d'absorption passe par son premier maximum, c'est-à-dire lorsque :

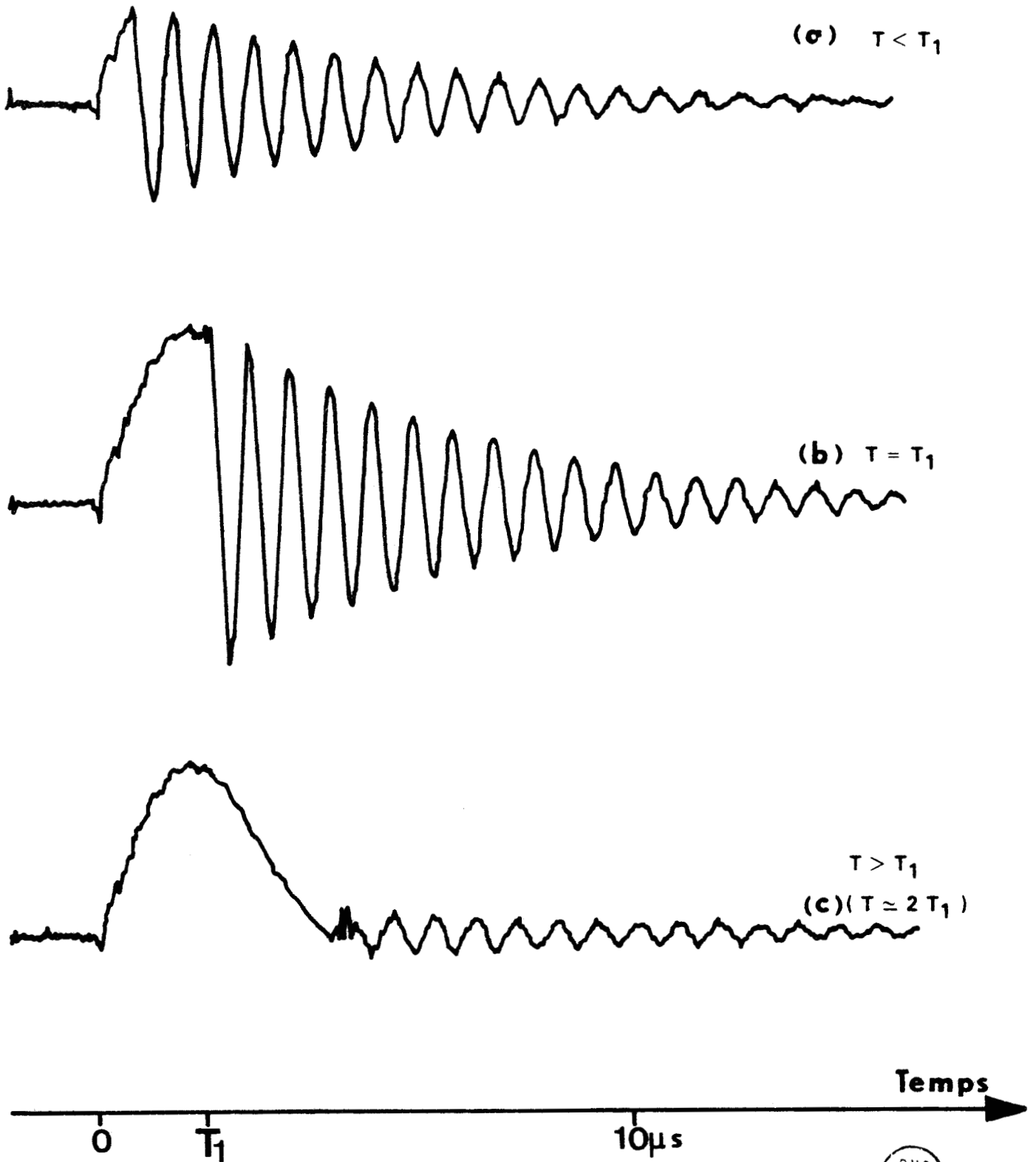
$$t_1 = T_1 \quad \text{où } T_1 \text{ est défini par la relation :}$$

$$2\pi T_1 = \frac{\pi}{2} \quad \{19\}$$

L'impulsion Stark est alors dite impulsion $\frac{\pi}{2}$.

La figure 11 montre les résultats expérimentaux correspondants obtenus sur la transition $J = 1 \rightarrow J = 2, M = 1$ de OCS à la pression de 3.10^{-3} Torr.

INFLUENCE DE LA DURÉE (T) DE
L'IMPULSION STARK SUR
L'AMPLITUDE DE L'ÉMISSION



- OCS Transition $J = 1 \rightarrow J = 2$
- Pression $3 \cdot 10^{-3}$ Torr



FIGURE - 11 -

Dans ces conditions, l'amortissement de l'émission est principalement dû aux collisions et la mesure du décrément de l'émission permet une détermination directe du temps τ de libre parcours moyen des molécules {22}.

Dans le cas où la fréquence (ω) du champ microonde est égale à la fréquence ω_0 de la transition sans champ, c'est-à-dire dans le cas où l'émission a lieu en présence de champ Stark, les molécules émettent, le cas échéant, sur plusieurs fréquences correspondant aux différentes composantes Stark. On observe alors le battement entre ces différentes émissions. La figure 11 bis donne un exemple d'émission simultanée sur les composantes $M = 0$ et $M = 1$ de la transition $J = 1 \rightarrow J = 2$ de la molécule OCS. Ce résultat a été obtenu dans une cellule conventionnelle (règle de sélection $\Delta M = 0$). Lorsque le nombre de composantes est très important, la superposition des émissions correspondantes entraîne un amortissement très rapide du signal résultant. De plus, dans le cas d'une composante Stark unique où l'on pouvait espérer mesurer τ , les inhomogénéités du champ Stark provoquent une dispersion des fréquences d'émission, ce qui entraîne un amortissement supplémentaire du signal observé.

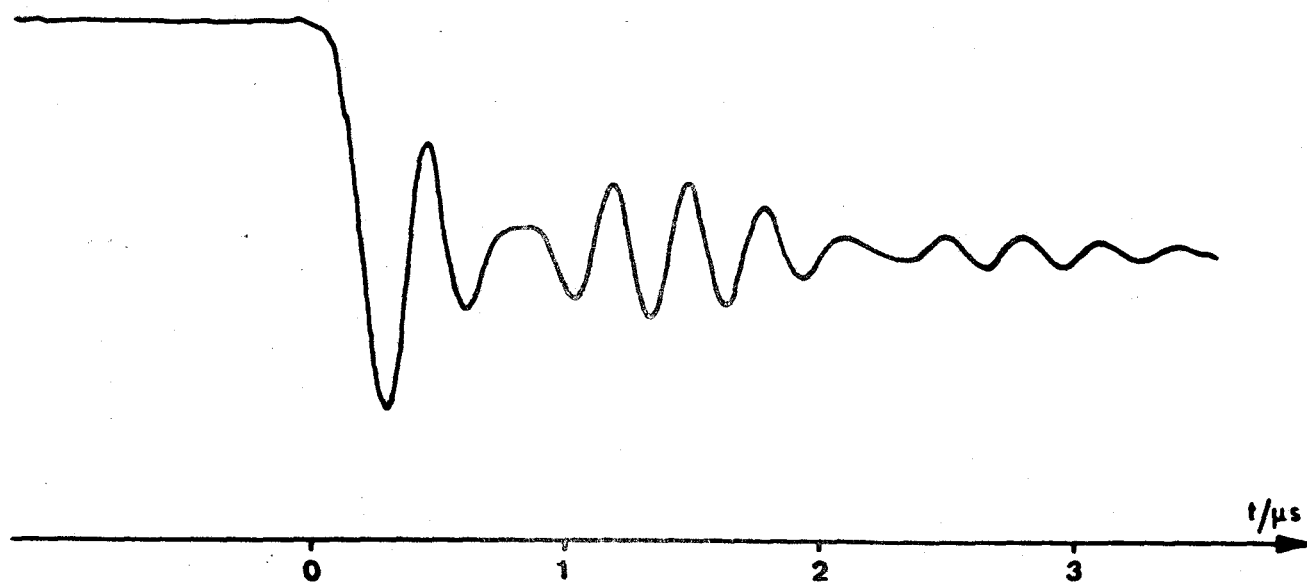
II. - INFLUENCE DE L'EFFET DOPPLER

Le problème se complique singulièrement lorsque la largeur Doppler est plus grande ou du même ordre de grandeur que la largeur par collision. Nous ne disposons actuellement pas d'éléments théoriques suffisants pour décrire de façon complète les phénomènes qui se produisent dans ce cas. Toutefois, un raisonnement qualitatif permet de rendre compte des phénomènes observés.

En présence d'effet Doppler, pendant la phase d'absorption, seules les molécules appartenant à une bande de vitesses sont en résonance exacte avec le champ microonde ; pour ces molécules, la pseudo-fréquence du signal transitoire d'absorption est égale à $2x$.

Pour les autres molécules, cette fréquence est égale à 2γ

$$2\gamma = \left(4x^2 + a^2 \right)^{1/2}$$



SIGNAL D'ÉMISSION SIMULTANÉE SUR LES
COMPOSANTES $M = 0$ ET $M = 1$ DE LA TRANSITION $J = 1 \rightarrow J = 2$
DE OCS

FIGURE - 11bis -



où α est égal au déplacement Doppler $\delta\omega_D$ pour la molécule considérée.

De plus, seules sont excitées les molécules dont le déplacement Doppler ($\delta\omega_D$) est inférieur à la demi-largeur par saturation ($\Delta\omega_{sat}$).

Le signal d'absorption transitoire est alors la superposition de signaux dont la fréquence est 2γ

$$2\gamma = \left(4x^2 + \delta\omega_D^2 \right)^{1/2}$$

et dont l'amplitude doit être pondérée par la probabilité d'avoir le déplacement Doppler $\delta\omega_D$. La gamme de variation de la fréquence 2γ dépend de l'importance relative de l'élargissement par saturation ($\Delta\omega_{sat}$) et de l'élargissement Doppler ($\Delta\omega_{Doppler}$). Cette superposition entraîne un amortissement important et on n'observera en général qu'un maximum d'absorption.

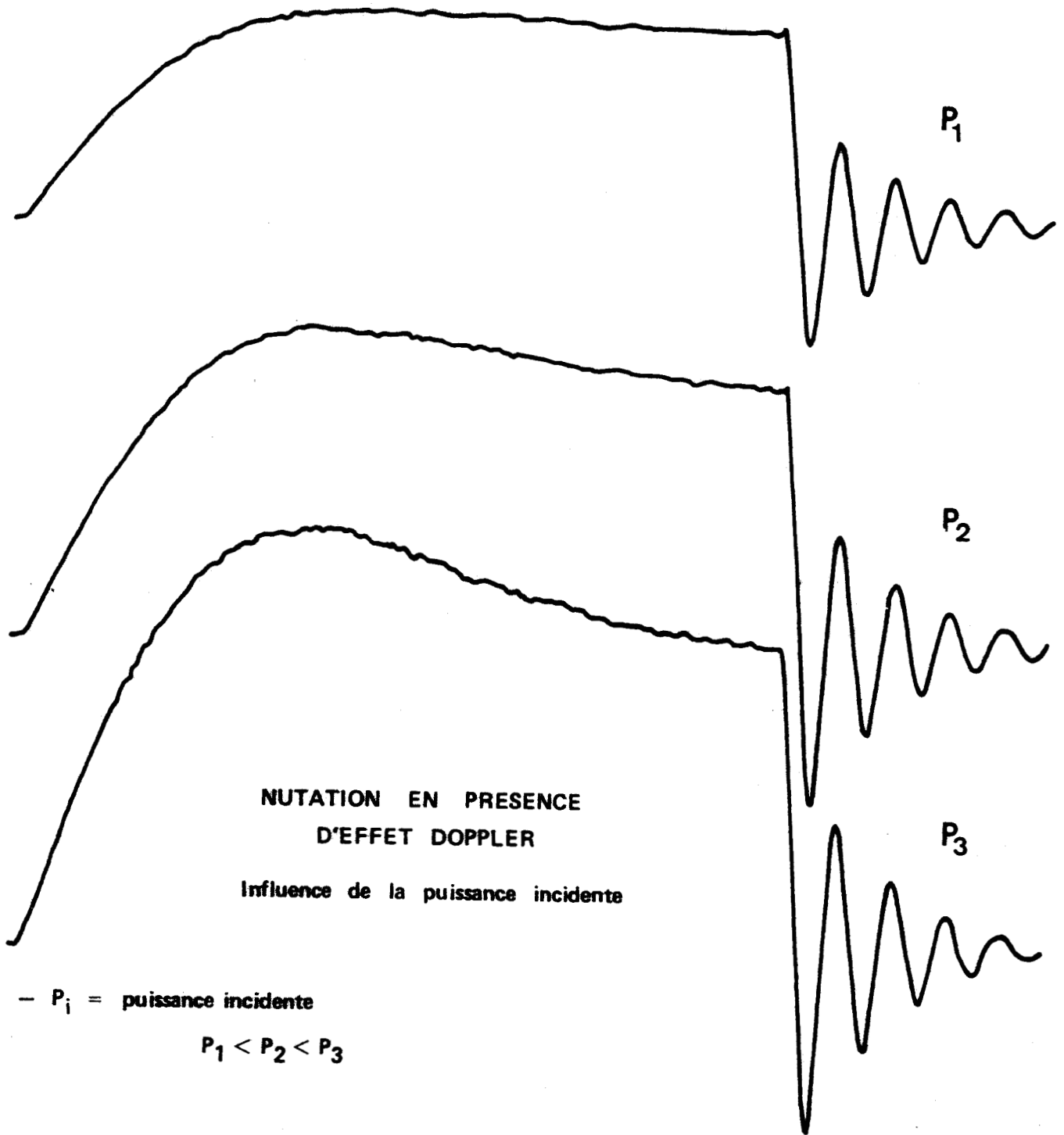
La figure 12 montre la forme du signal d'absorption à la fréquence de la transition sans champ pour différentes valeurs de la puissance incidente. Ces entregistrements ont été effectués sur la transition $J = 1, |K| = 1 \rightarrow J = 2, |K| = 1$ de CH_3F à 102,1409 GHz et correspondent à des cas où $\Delta\omega_{sat}$ est inférieur à 20 % de l'élargissement Doppler $\Delta\omega_{Doppler}$; la pression était de $4 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Dans la phase émissive, l'ensemble des molécules excitées émettent à des fréquences différentes et avec des amplitudes différentes. La largeur du spectre d'émission sera égale à $\Delta\omega_{sat}$ dans le cas où $\Delta\omega_{sat}$ est inférieur à $\Delta\omega_{Doppler}$ et à $\Delta\omega_{Doppler}$ dans le cas contraire.

Lorsque $\Delta\omega_{sat}$ est inférieur à $\Delta\omega_{Doppler}$, l'amortissement de l'émission peut s'exprimer en fonction de deux termes : le premier exprime l'amortissement en $e^{-t/\tau}$ des émissions de chaque molécule et ne dépend que de la pression, le second tient compte de l'étalement des fréquences d'émission et est lié à la largeur homogène totale compte tenu de la saturation.

Nutation

Emission

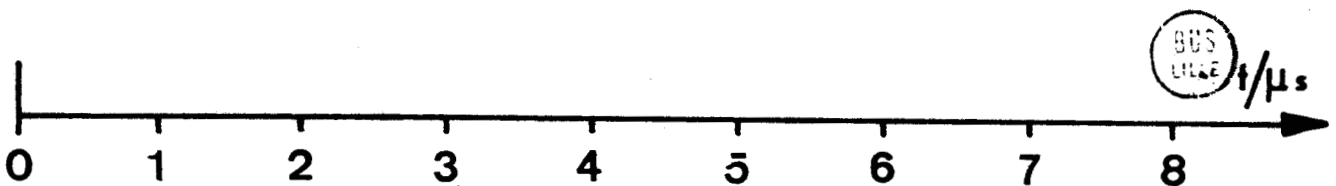


NUTATION EN PRESENCE
D'EFFET DOPPLER

Influence de la puissance incidente

- P_i = puissance incidente

$P_1 < P_2 < P_3$



Nutation à la fréquence de la transition $J = 1, |K| = 1 \rightarrow J = 2, |K| = 1$ de CH_3F

Pression = $4 \cdot 10^{-3}$ Torr

La figure 13 montre l'aspect des signaux d'émission en présence d'effet Doppler pour différentes valeurs de la pression. Les enregistrements correspondants ont été effectués sur la même transition que ceux de la figure 12. La fréquence de la source était égale à la fréquence en présence de champ des transitions $|1,1,-1\rangle \rightarrow |2,1,-2\rangle$ et $|1,1,0\rangle \rightarrow |2,1,1\rangle$ (composante de plus forte intensité) et les molécules émettaient à la fréquence de la transition sans champ. Les conditions de saturation correspondaient au cas qui vient d'être décrit.

Dans le cas où $\Delta\omega_{\text{Doppler}}$ est inférieur à $\Delta\omega_{\text{sat}}$, l'amortissement de l'émission peut s'exprimer, d'une part en fonction de $\frac{1}{\tau}$, d'autre part en fonction de la largeur Doppler. La mesure du décrement de l'émission peut fournir une indication sur la largeur totale de la transition.

On voit donc qu'en présence d'effet Doppler, l'application des phénomènes transitoires Stark à la mesure du temps τ de libre parcours moyen est très délicate, voire impossible du fait de la complexité des phénomènes. Il existe toutefois un cas où les phénomènes se simplifient quelque peu ; c'est le cas où la transition est très fortement saturée, c'est-à-dire le cas où $\Delta\omega_{\text{Doppler}}$ est très inférieur à $\Delta\omega_{\text{sat}}$. Dans ce cas, le paramètre de couplage x qui figure dans l'expression de la fréquence 2γ du signal d'absorption est très grand devant la largeur Doppler ($\Delta\omega_{\text{Doppler}}$) qui peut alors être négligée. Cette condition est à rapprocher de celle qui est couramment réalisée en résonance magnétique nucléaire lorsque l'amplitude du champ tournant est grande devant les inhomogénéités du champ statique. Toutes les molécules sont alors pratiquement excitées à la résonance ($\gamma \approx x$). Le signal d'absorption est donc le même que celui qui est observé lorsque l'effet Doppler est négligeable. C'est-à-dire que l'amortissement des pseudo-oscillations d'absorption s'exprime uniquement en fonction de $1/\tau$ dans la mesure où le champ microonde est homogène.

Cette dernière condition étant difficilement réalisable, nous nous sommes intéressés à des expériences de double nutation suggérées par BREWER {23}. Ces expériences consistent à appliquer à la molécule deux impulsions Stark successives très rapprochées dans le temps et de même amplitude, mettant la molécule en résonance avec le champ microonde.

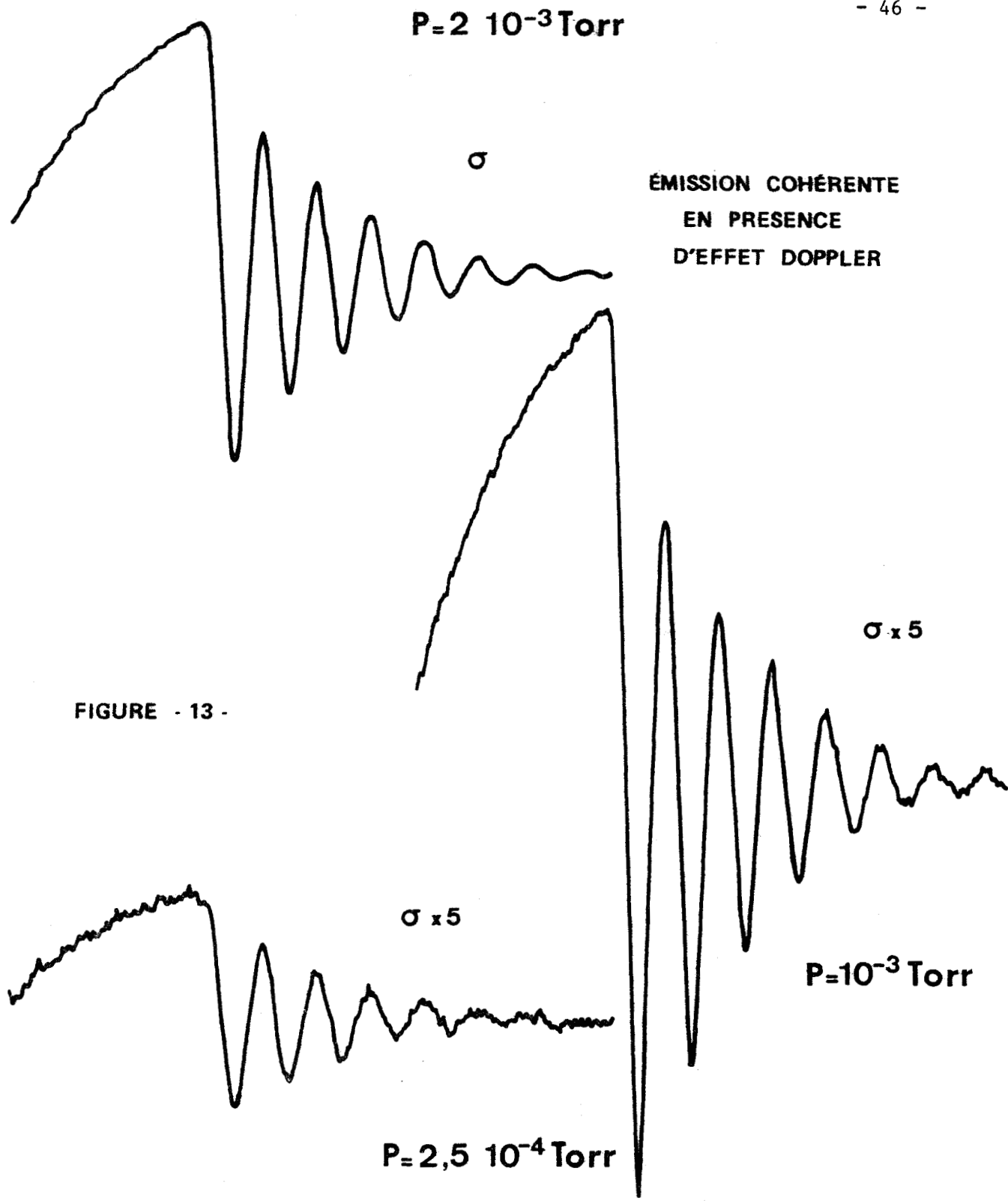
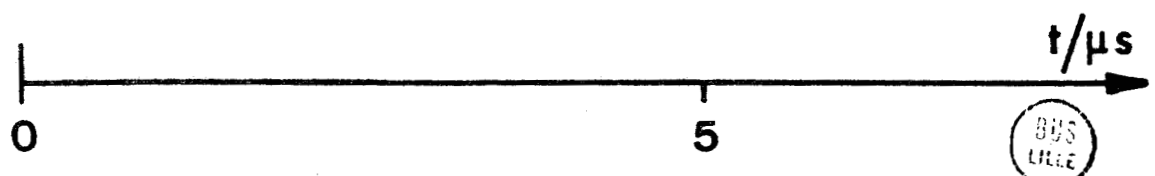


FIGURE - 13 -



Transition $J = 1, |K| = 1 \rightarrow J = 2, |K| = 1$ de CH_3F ; $\nu_{00} = 102\,140,9$ MHz

La Fréquence du Klystron ($\nu_K = \nu_{00} - 2,10$ MHz) est égale à la fréquence de la composante ($|1,10\rangle \rightarrow |2,1,1\rangle$, $|1,1,-1\rangle \rightarrow |2,1,-2\rangle$) en présence d'un champ Stark d'environ 13,5V/cm

Si on admet qu'on se place également dans le cas où l'élargissement par saturation est grand par rapport à la largeur Doppler ($\Delta\omega_{\text{sat}} \gg \Delta\omega_{\text{Doppler}}$), la mesure de l'amplitude relative du second signal d'absorption, par rapport à l'amplitude du premier, doit permettre de déterminer le temps de libre parcours moyen des molécules.

Cette technique peut également être utilisée dans le cas où les signaux d'émission sont brouillés par la superposition de plusieurs signaux de fréquences différentes.

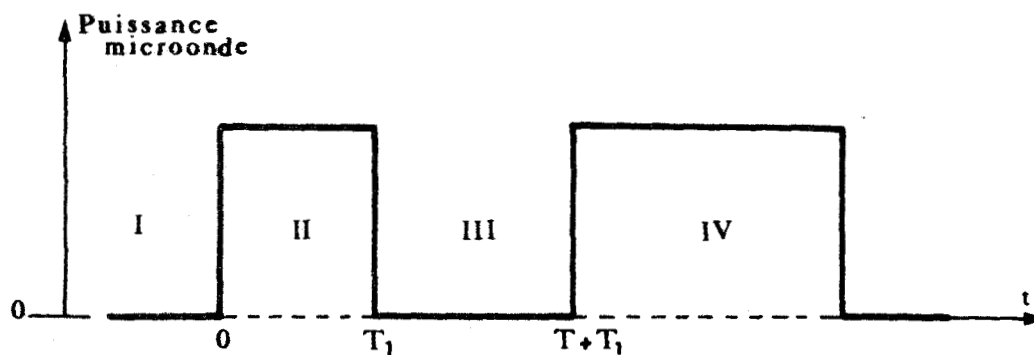
III. - DOUBLE NUTATION ; PREVISION THEORIQUE.

Ce calcul a été effectué dans le cadre de l'approximation des collisions fortes de VAN-VLECK WEISSKOPF {24} pour un système à deux niveaux caractérisés par les états non perturbés $|1\rangle$ et $|2\rangle$ dont les énergies propres sont E_1 et E_2 en absence de champ Stark.

La fréquence de la transition est $\omega_0 = \frac{E_1 - E_2}{\hbar}$. En présence d'un champ Stark d'amplitude E_0 , cette fréquence est égale à ω_S . On suppose de plus que le champ électrique microonde $\{E(t)\}$ de fréquence ω est exactement résonnant en champ nul ($\omega = \omega_0$). Le champ $E(t)$ est de la forme :

$$E(t) = \xi \sin \omega t.$$

Moyennant la condition définie à la référence 19 $\left[\ell'(\omega_S - \omega_0)/c \ll 1 \right]^*$ l'application des deux impulsions Stark résonnantes équivaut, pour la molécule, à l'application de deux impulsions microondes résonnantes réparties suivant la séquence schématisée ci-dessous.



* ℓ' = longueur de la cellule.

La molécule n'est couplée au champ microonde que pendant les zones II et IV. On suppose la zone I du cycle suffisamment longue pour que le système soit à l'équilibre thermodynamique à l'instant initial ($t = 0$).

Pour décrire le signal d'absorption, on calcule la valeur moyenne du moment dipolaire de la molécule à l'instant t ($t > T + T_1$) qui caractérise l'amplitude du signal d'absorption à cet instant.

Dans un premier temps, on déterminera la moyenne quantique $\langle \mu(t, t_0) \rangle$ du moment dipolaire à l'instant t , pour une molécule ayant subi son dernier choc à l'instant t_0 . On effectuera ensuite une moyenne sur tous les chocs, c'est-à-dire sur les instants t_0 .

La moyenne quantique du moment dipolaire peut s'écrire :

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle = \text{Tr } \rho(t_0) \mu_H(t, t_0)$$

où $\mu_H(t, t_0)$ est l'opérateur moment dipolaire dans le point de vue de HEISENBERG et $\rho(t_0)$ est l'opérateur densité à l'instant t_0 .

Dans l'hypothèse des collisions fortes, on a $\rho(t_0) = \rho_0$, matrice densité à l'équilibre thermodynamique.

On peut alors montrer que {25} :

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle = (p_1^0 - p_2^0) \langle 1 | \mu_H(t, t_0) | 1 \rangle$$

$$\text{soit : } \langle \mu(t, t_0) \rangle = (p_1^0 - p_2^0) \mu \, 2\text{Re} \left\{ u_{11}^*(t, t_0) u_{21}(t, t_0) \right\}$$

où p_1^0 et p_2^0 sont les probabilités d'occupation des niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ à l'équilibre thermodynamique, μ l'élément de matrice du moment dipolaire entre les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ et u_{ij} les éléments de matrice de l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$.

Ces éléments de matrice u_{ij} peuvent se déduire facilement des éléments de matrice de l'opérateur d'évolution de la molécule isolée $U_0(t, t_0)$ et de ceux de l'opérateur d'évolution dans le point de vue d'interaction ; ils ont déjà été calculés {25}, {26}.

Pour effectuer la moyenne sur tous les chocs, il y a lieu de distinguer, suivant l'instant t_0 où a lieu leur dernier choc, quatre types de molécules qui, à l'instant $t > T + T_1$, contribuent à la valeur du moment dipolaire.

La moyenne quantique $\langle \mu(t, t_0) \rangle$ s'obtiendra en additionnant les contributions de ces quatre types de molécules.

Premier type de molécules.

Ce sont les molécules qui ont subi leur dernier choc avant l'application de la première impulsion, c'est-à-dire dans la zone I ($t_0 < 0$)

L'opérateur d'évolution s'écrit :

$$U(t, t_0) = U(t, T+T_1) \cdot U(T+T_1, T_1) \cdot U(T_1, 0) \cdot U(0, t_0)$$

Le calcul aboutit à l'expression :

$$u_{11}^*(t, t_0) \cdot u_{21}(t, t_0) = \frac{1}{2} e^{-i\omega_0 t} \sin 2x(t - T)$$

où x est le paramètre de couplage $\left[x = \frac{\mu \xi}{2h} \right]$

$$\text{soit : } \langle \mu(t, t_0) \rangle_I = (p_1^0 - p_2^0) \mu \cos \omega_0 t \sin 2x(t - T)$$

Deuxième type de molécules.

Ce sont les molécules qui ont subi leur dernier choc pendant la première nutation (zone II pour laquelle $0 < t_0 < T_1$).

$$\text{On a alors : } U(t, t_0) = U(t, T_1+T) \times U(T_1+T, T_1) \times U(T_1, t_0)$$

$$\text{et } u_{11}^*(t, t_0) \cdot u_{21}(t, t_0) = \frac{1}{2} e^{-i\omega_0 t} \sin 2x(t - T - t_0)$$

$$\text{soit : } \langle \mu(t, t_0) \rangle_{II} = (p_1^0 - p_2^0) \mu \cos \omega_0 t \sin 2x(t - T - t_0)$$

Troisième type de molécules.

Ce sont les molécules qui ont subi leur dernier choc pendant la phase d'émission cohérente et pour lesquelles on a :

$$T_1 < t_0 < T_1 + T \quad (\text{zone III})$$

L'opérateur d'évolution correspondant s'écrit :

$$U(t, t_0) = U(t, T_1 + T) \cdot U(T_1 + T, t_0)$$

et
$$\langle \mu(t, t_0) \rangle_{\text{III}} = (p_1^0 - p_2^0) \mu \cos \omega_0 t \sin 2x \left[t - (T + T_1) \right]$$

Quatrième type de molécules.

Ce sont les molécules qui ont subi leur dernier choc pendant la deuxième nutation, c'est-à-dire dans la zone IV $(T_1 + T < t_0 < t)$

L'expression de $\langle \mu(t, t_0) \rangle$ est ici :

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle_{\text{IV}} = (p_1^0 - p_2^0) \mu \cos \omega_0 t \sin 2x (t - t_0)$$

La moyenne sur les chocs $\overline{\langle \mu(t) \rangle}$ se fait en intégrant l'expression de $\langle \mu(t, t_0) \rangle$ sur les instants t_0 . Cette intégration se fait en tenant compte de la probabilité qu'a une molécule, à l'instant t , d'avoir subi son dernier choc entre les instants t_0 et $t_0 + dt_0$.

Cette probabilité est égale à :

$$\frac{1}{\tau} e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} dt_0 \quad \tau \text{ étant le temps de libre parcours moyen des molécules.}$$

L'expression de la moyenne sur les chocs du moment dipolaire s'écrit :

$$\overline{\langle \mu(t) \rangle} = \int_{-\infty}^t \langle \mu(t, t_0) \rangle e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \frac{dt_0}{\tau}$$

soit, en tenant compte des différentes contributions à la moyenne quantique du moment dipolaire :

$$\begin{aligned} \langle \mu(t) \rangle = & \int_{-\infty}^0 \langle \mu(t, t_0) \rangle_I e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \frac{dt_0}{\tau} + \int_0^{T_1} \langle \mu(t, t_0) \rangle_{II} e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \frac{dt_0}{\tau} \\ & + \int_{T_1}^{T_1+T} \langle \mu(t, t_0) \rangle_{III} e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \frac{dt_0}{\tau} + \int_{T_1+T}^t \langle \mu(t, t_0) \rangle_{IV} e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \frac{dt_0}{\tau} \end{aligned}$$

Après intégration on obtient :

$$\begin{aligned} \overline{\langle \mu(t) \rangle} = & (p_1^0 - p_2^0) \mu \cos \omega_0 t \times \frac{2x \tau}{1 + 4x^2 \tau^2} \\ & \times \left\{ 1 + e^{-t/\tau} [2x \tau \sin 2x(t-T) - \cos 2x(t-T)] \right. \\ & \left. + e^{-\frac{t - (T+T_1)}{\tau}} \left[1 - e^{-T/\tau} \right] [2x \tau \sin 2x(t-(T+T_1)) - \cos 2x(t-(T+T_1))] \right\} \end{aligned}$$

Le champ électrique absorbé étant proportionnel à $\overline{\langle \mu(t) \rangle}$, le signal d'absorption (S) observé à l'instant $t (t > T_1 + T)$ avec une détection linéaire a la forme suivante :

$$\begin{aligned} S(t) :: & \frac{m}{1+m^2} \left\{ 1 + e^{-t/\tau} \left[m \sin \frac{m}{\tau} (t-T) - \cos \frac{m}{\tau} (t-T) \right] \right. \\ & \left. + e^{-\frac{t - (T+T_1)}{\tau}} \left[1 - e^{-T/\tau} \right] \left[m \sin \frac{m}{\tau} (t-(T+T_1)) - \cos \frac{m}{\tau} (t-(T+T_1)) \right] \right\} \end{aligned}$$

avec $m = 2x \tau$.

Ce résultat appelle les commentaires suivants :

Lorsque $T = 0$, c'est-à-dire lorsque la molécule n'est sou-

mise qu'à l'action d'une seule impulsion, on retrouve le résultat précédemment obtenu pour ce cas {19}, c'est-à-dire :

$$S'(t) :: \frac{m}{1+m^2} \left\{ 1 + e^{-t/\tau} \left[m \sin \frac{mt}{\tau} - \cos \frac{mt}{\tau} \right] \right\}$$

De même, dans le cas où $T \gg T_1$ et $T \gg \tau$, c'est-à-dire dans le cas où toutes les molécules ont relaxé avant l'application de la seconde impulsion, le signal correspondant à cette deuxième impulsion sera identique à celui dû à la première impulsion.

L'expression de $S(t)$ montre que le signal, à l'instant $t (t < T_1 + T)$ est dû à la contribution de trois termes :

- le premier $\left(\frac{m}{1+m^2} \right)$ est constant et correspond à la valeur de l'absorption en régime permanent.

- le second terme $\left\{ e^{-t/\tau} \left[m \sin \frac{m}{\tau}(t-T) - \cos \frac{m}{\tau}(t-T) \right] \times \frac{m}{1+m^2} \right\}$ est dû aux molécules qui, ayant déjà absorbé au cours de la première impulsion, n'ont pas relaxé et continuent leur nutation avec un retard T correspondant à la durée de leur mise hors résonance ; cette nutation est amortie en $e^{-t/\tau}$.

- le terme restant est dû aux molécules qui, ayant relaxé depuis l'application de la première impulsion, absorbent de nouveau à l'application de la seconde impulsion. La forme de cette contribution est identique, à l'amplitude près, à la forme de la composante oscillatoire du signal d'absorption obtenu avec une impulsion unique.

Le signal à un instant $t < T + T_1$ est le signal soit d'absorption soit d'émission dû à l'application de la première impulsion.

Dans les conditions expérimentales qui ont été décrites précédemment pour lesquels $2x \gg \Delta\omega_{\text{Doppler}}$, m a une valeur importante et le terme constant $\left(\frac{m}{1+m^2} \right)$ aura une contribution très faible au signal. De plus, l'amortissement en $e^{-t/\tau}$ du second terme étant accru par les inhomogénéités de champ microonde, la contribution de

ce second terme sera également faible dans la mesure où T n'est pas trop voisin de 0.

Avec les hypothèses précédentes, le deuxième signal de nutation a donc pratiquement la même forme que le premier. Seule son amplitude est différente et variable selon l'intervalle de temps de repos (T) séparant les deux impulsions.

Dans les expériences de double nutation que nous avons effectuées, la première impulsion s'arrête au moment où le signal passe par son premier maximum ; elle correspond sensiblement à une impulsion $\pi/2$. On a donc :

$$T_1 = \frac{\pi}{4x}$$

L'amplitude du signal à cet instant T_1 est :

$$A_1 = S'(T_1) = \frac{m}{1+m^2} \left(1 + m e^{-T_1/\tau} \right)$$

Soit A_2 l'amplitude du signal à l'instant $t = T + 2T_1$, qui, dans les conditions expérimentales correspond pratiquement au maximum du signal de deuxième nutation.

L'expression de A_2 est :

$$A_2 = S(T + 2T_1) = \frac{m}{1+m^2} \left\{ 1 + e^{-\frac{(T+2T_1)}{\tau}} + e^{-T_1/\tau} \left(1 - e^{-T/\tau} \right) m \right\}$$

La différence des amplitudes des signaux de nutation aux instants T_1 et $T+2T_1$ a pour expression :

$$A_1 - A_2 = \frac{m}{1+m^2} e^{-\frac{(T+T_1)}{\tau}} \left(m - e^{-T_1/\tau} \right) = e^{-T/\tau} f(T_1, \tau, m)$$

où $f(T_1, \tau, m)$ ne dépend pas explicitement ni implicitement de l'intervalle de temps T .

On peut d'ailleurs facilement montrer que ce résultat reste valable quelque soit la durée T_1 et n'est donc pas limité au cas

d'une première impulsion $\pi/2$. Cette propriété remarquable rend le résultat précédent indépendant de l'homogénéité du champ microonde et s'applique également au cas où plusieurs phénomènes de nutation se superposent (cf. § I-A).

A puissance incidente et à pression donnée, T_1 étant fixé, la mesure de la différence $A_2 - A_1$ pour diverses valeurs de T permet donc de déterminer τ .

Il faut noter que la forme de $A_1 - A_2$ donnée précédemment est rigoureusement exacte si A_1 et A_2 représentent les amplitudes aux instants T_1 et $T + 2T_1$ même si ces amplitudes ne correspondent pas à des maximums. La seule approximation faite concerne l'ordre de grandeur relatif des largeurs Doppler et par saturation ($\Delta\omega_{\text{sat}} \gg \Delta\omega_{\text{Doppler}}$). Nous reviendrons sur ce point pour discuter les résultats expérimentaux.

IV. MISE EN EVIDENCE DES SIGNAUX DE DOUBLE NUTATION. APPLICATION

A LA MESURE DU TEMPS DE RELAXATION.

Cette mise en évidence a été effectuée sur la transition $J = 3, K = 2 \rightarrow J = 4, K = 2$ du propyne $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$ (toupie symétrique) dont la fréquence est 68 361,032 MHz et dont l'élargissement Doppler est de $2\Delta\nu = 130$ KHz (largeur totale à mi-hauteur).

Pour cette transition, l'effet Stark est linéaire, ce qui nous évitera d'utiliser des impulsions de grande amplitude.

La fréquence de la source est fixée à la fréquence centrale de la transition, les molécules sont soumises à l'action d'un champ Stark continu et sont mises en résonance avec le champ microonde par deux impulsions successives qui ramène le champ à une valeur nulle.

Dans la phase d'émission (zone III) qui se produit en présence de champ Stark, la molécule émet sur un grand nombre de composantes et le signal d'émission très amorti ne sera pratiquement pas visible. De même, dans les phases II et IV, on observe la superposi-

tion des mutations associées à chacune des composantes, mais nous avons vu que ceci n'affectait pas la mesure du temps de libre parcours moyen τ .

A) DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

1. Source

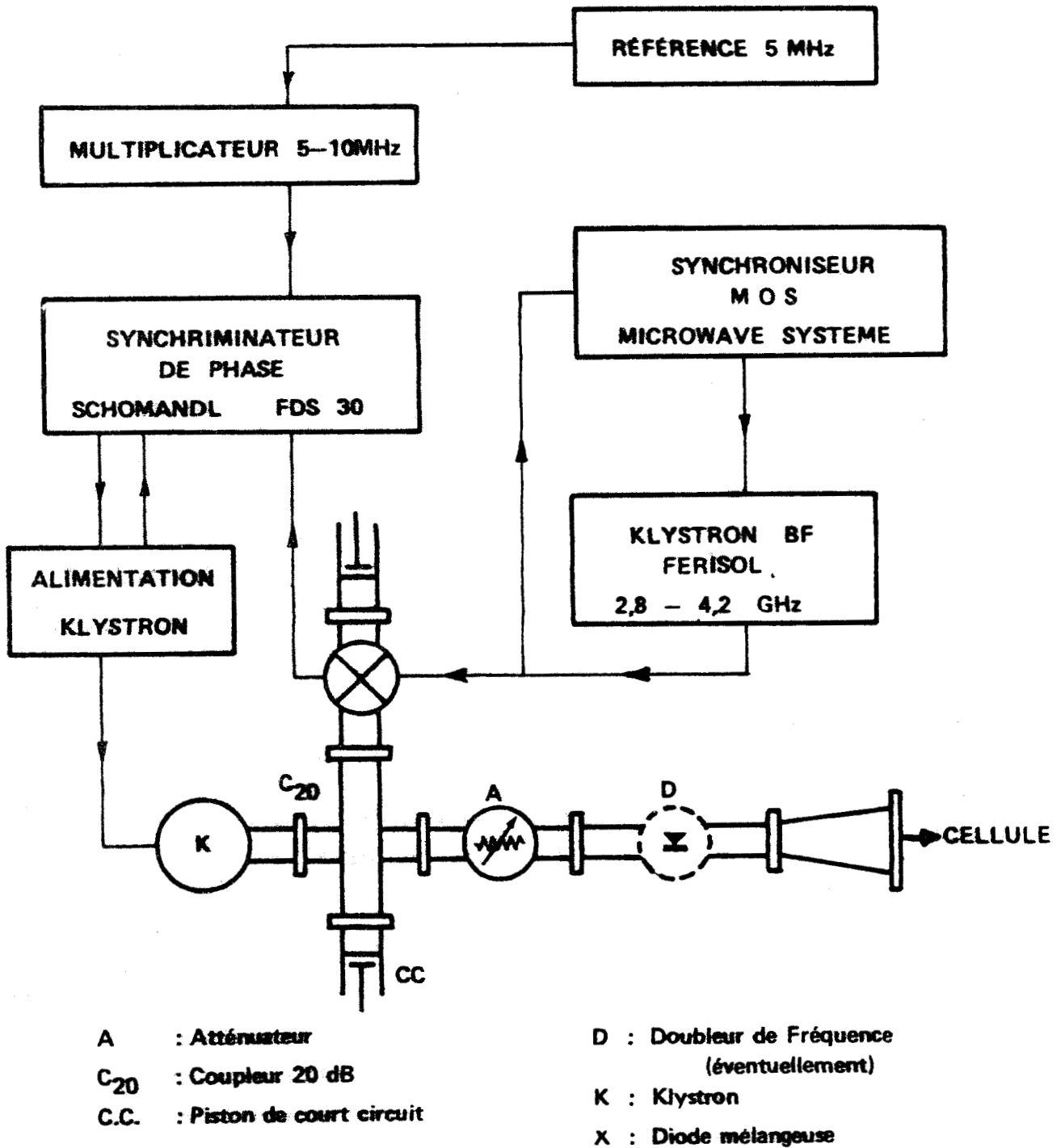
Il s'agit ici d'un klystron B.T./A, modèle 65 stabilisé en phase par une chaîne à deux étages (fig. 14).

2. Excitation, détection et traitement des signaux.

Les impulsions Stark E_0 , 0 V/cm qui amènent les molécules en résonance avec le champ microonde sont produites par un générateur spécial qui fournit des trains récurrents de deux impulsions successives de largeur réglable séparées par un temps T réglable également. Pratiquement, la fréquence de récurrence est d'environ 10 kHz, les largeurs des impulsions sont réglables entre 0,2 et $3\mu\text{s}$ pour la première, et entre 0,8 et $12,5\mu\text{s}$ pour la seconde. Après la deuxième impulsion, un temps de repos d'au moins $60\mu\text{s}$ est laissé au gaz pour revenir à l'équilibre thermodynamique. Le générateur est suivi d'un amplificateur qui peut fournir des tensions ayant une valeur maximum de 50 V. Enfin, le déclenchement du générateur est assuré par un signal carré fourni par un générateur C.R.C. (modèle G.B.T. 971) et qui sert également de signal de déclenchement pour le dispositif de traitement des signaux périodiques.

Les signaux transitoires sont détectés par un détecteur microonde classique à diode 1.N.53 et amplifiés par un amplificateur large bande (Electro Data modèle V.20, 5 Hz - 20 MHz). Compte tenu de la capacité propre du détecteur, on a été amené à placer en parallèle sur ce détecteur une résistance de $330\ \Omega$ pour obtenir une bande passante globale détecteur + amplificateur supérieure à 5 MHz sans perdre trop en sensibilité. Les signaux amplifiés sont envoyés sur un échantillonneur moyennneur Boxcar Integrator P.A.R. modèle 160. L'ensemble de ce dispositif est schématisé sur la figure 15.

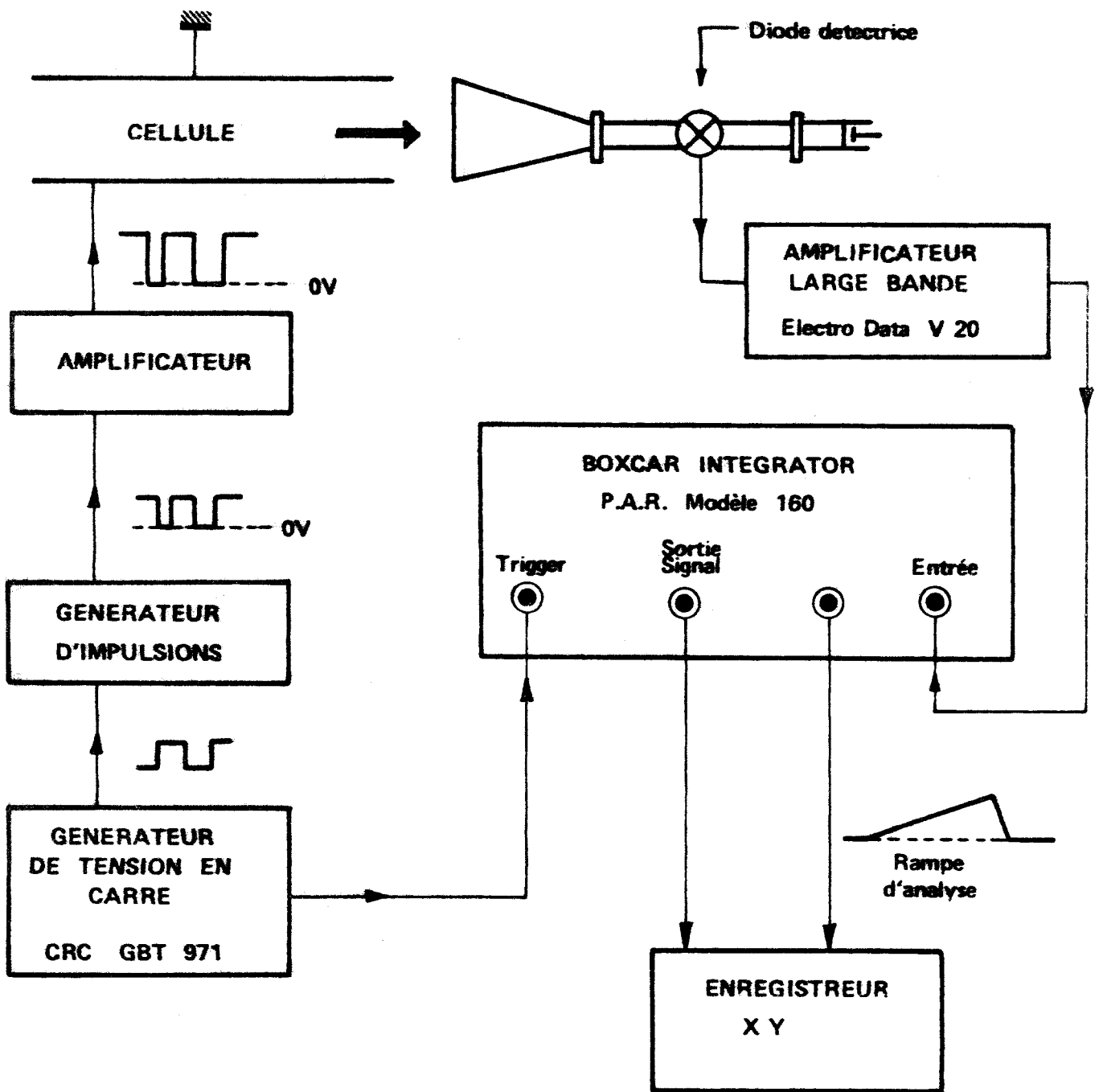
Le fonctionnement du Boxcar et son adaptation aux expériences de régimes transitoires en effet Stark ont été décrits dans un travail précédent {22}.



SCHEMA DU DISPOSITIF D'ASSERVISSEMENT DE LA SOURCE

FIGURE - 14 -





DISPOSITIF D'EXCITATION , DE DETECTION ET DE TRAITEMENT DES SIGNAUX TRANSITOIRES.

FIGURE - 15 -



B) RESULTATS EXPERIMENTAUX ; MESURE DE τ .

Pour une pression de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ Torr avec une forte puissance incidente et pour un champ Stark d'environ 10V/cm, nous avons effectué une série d'enregistrements pour plusieurs valeurs de l'intervalle de temps T séparant les deux impulsions Stark. Ces enregistrements sont reportés sur la figure 16.

On constate que pour un intervalle de temps T faible, l'amplitude (A_2) du signal de seconde nutation est de l'ordre de 50 % de celle (A_1) du signal de première nutation. L'amplitude (A_2) du signal de seconde nutation croît quand T croît et tend vers la valeur A_1 pour les grandes valeurs de T.

Cette évolution de A_2 est bien mise en évidence sur la figure 17 où sont regroupés, sur une même courbe, tous les maximums d'amplitude A_2 .

Pour plusieurs points situés sur l'enveloppe des maximums d'amplitude A_2 , nous avons mesuré la différence $A_1 - A_2$.

La courbe de variation de $-\text{Log}(A_1 - A_2)$ en fonction de l'intervalle de temps T est représentée à la figure 18.

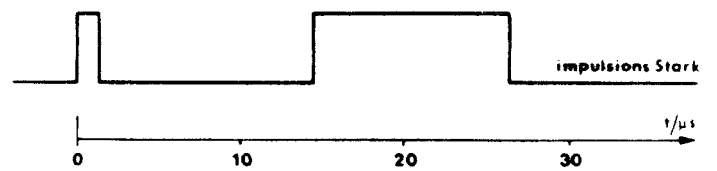
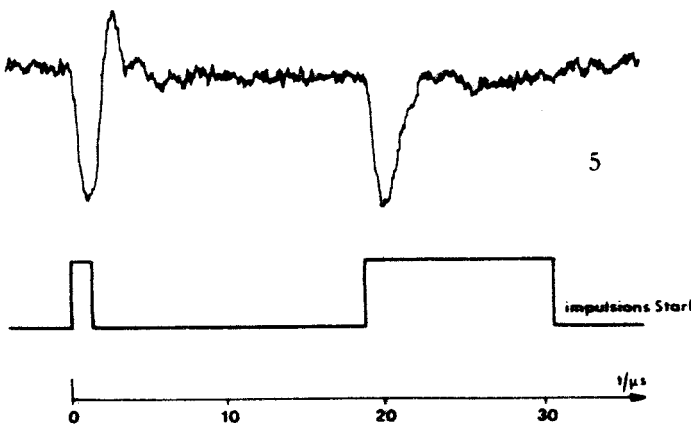
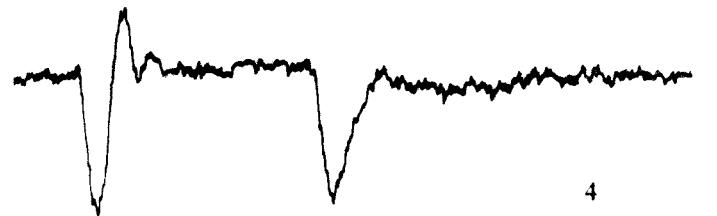
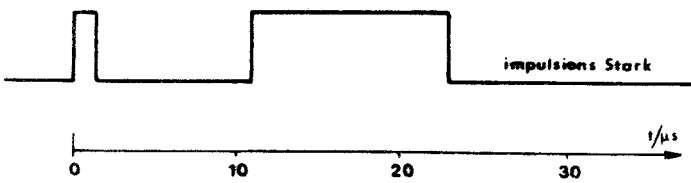
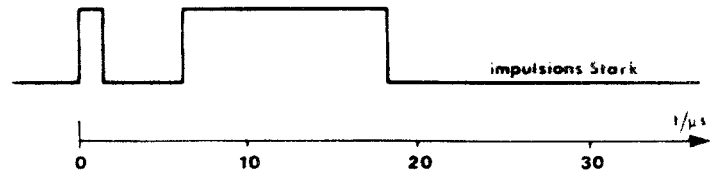
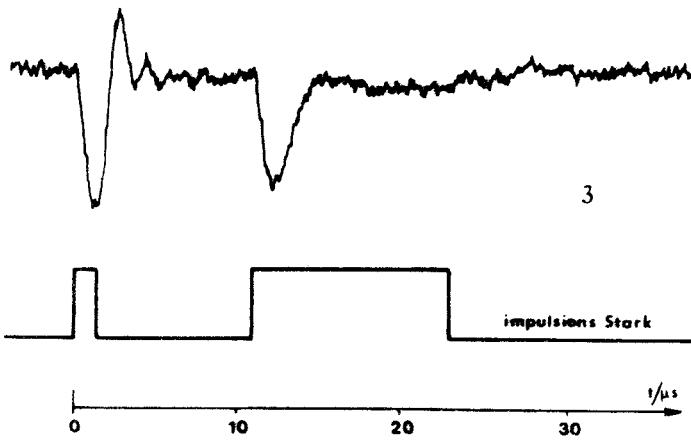
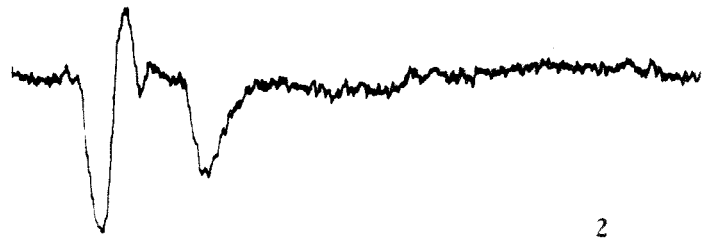
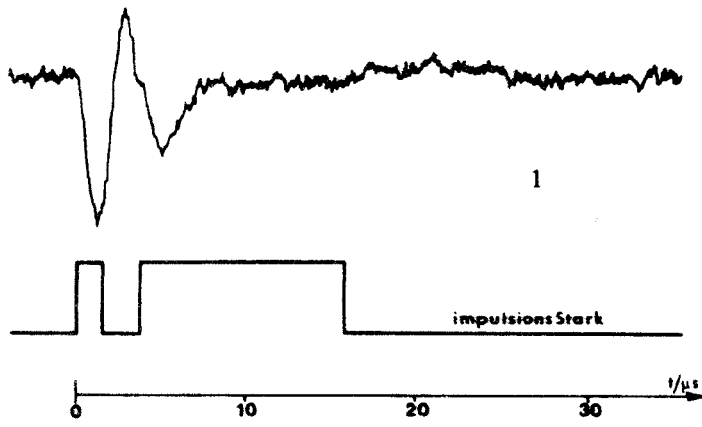
Cette courbe est une droite, ce qui confirme que l'amplitude A_2 est une fonction exponentielle de T. La mesure de la pente de cette droite aboutit à un temps τ phénoménologique de l'ordre de 6,9 μs .

En tenant compte de l'élargissement par collision molécule-paroi qui est de l'ordre de 3,7 KHz (demi-largeur à mi-hauteur), l'élargissement par collision intermoléculaire peut être estimé à 7 KHz/m Torr (demi-largeur à mi-hauteur).

Compte-tenu de l'imprécision sur la mesure de la pression, cette valeur est en bon accord avec la valeur 7,9 MHz/Torr trouvée par ROBERTS {27} à partir de la mesure de la variation de la largeur de la raie en fonction de la pression dans un domaine de pressions beaucoup plus élevées.

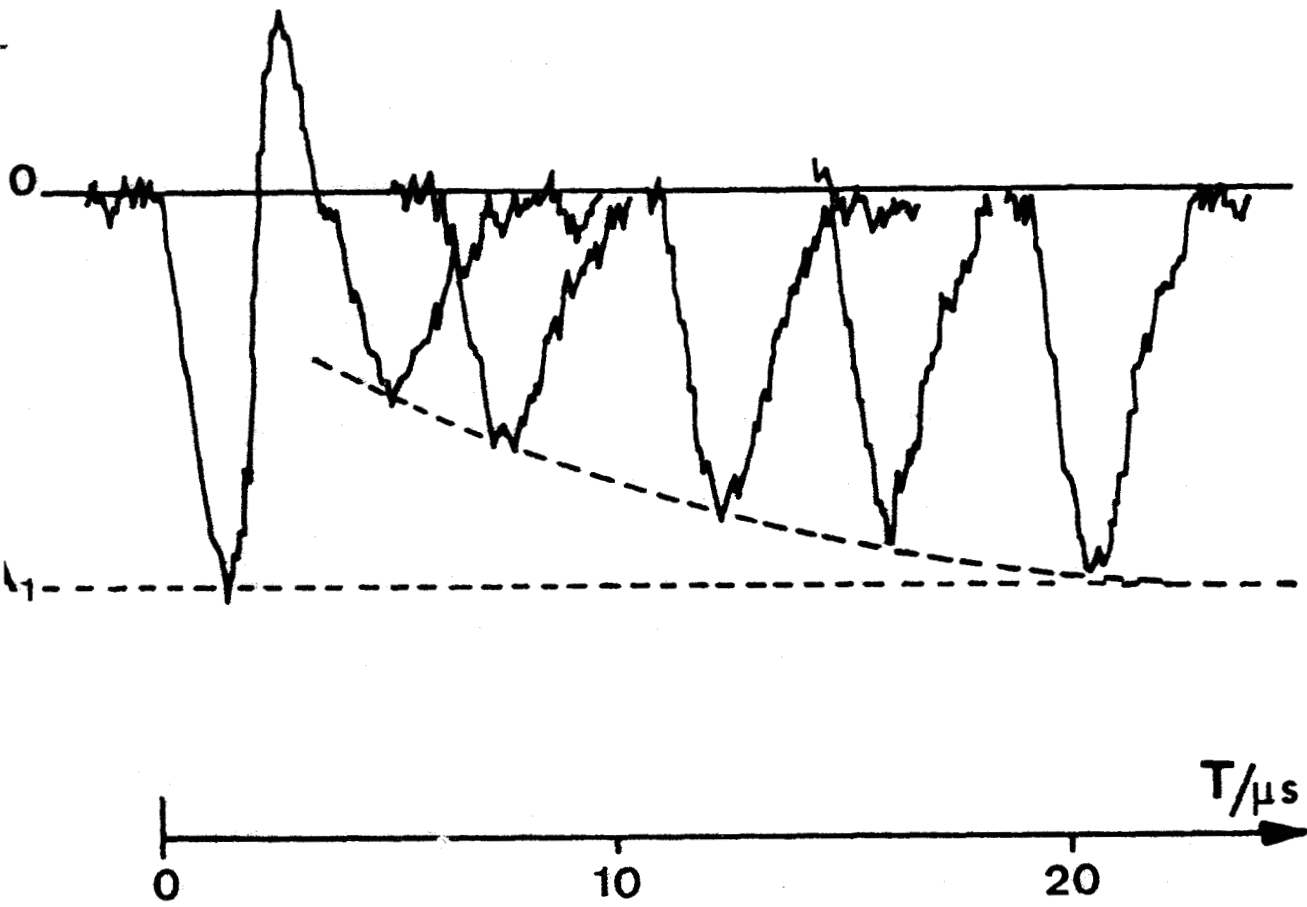
Il faut noter que la condition admise sur l'importance rela-

FIGURE - 16 -



SIGNAUX DE DOUBLE NUTATION OBSERVES POUR
DIFFÉRENTES VALEURS DE L'INTERVALLE DE TEMPS (T) SÉPARANT
LES DEUX IMPULSIONS STARK





EVOLUTION DE L'AMPLITUDE (A_2) DU SIGNAL
DE SECONDE NUTATION EN FONCTION DE L'INTERVALLE DE TEMPS (T)
SÉPARANT LES DEUX IMPULSIONS STARK .

FIGURE - 17 -



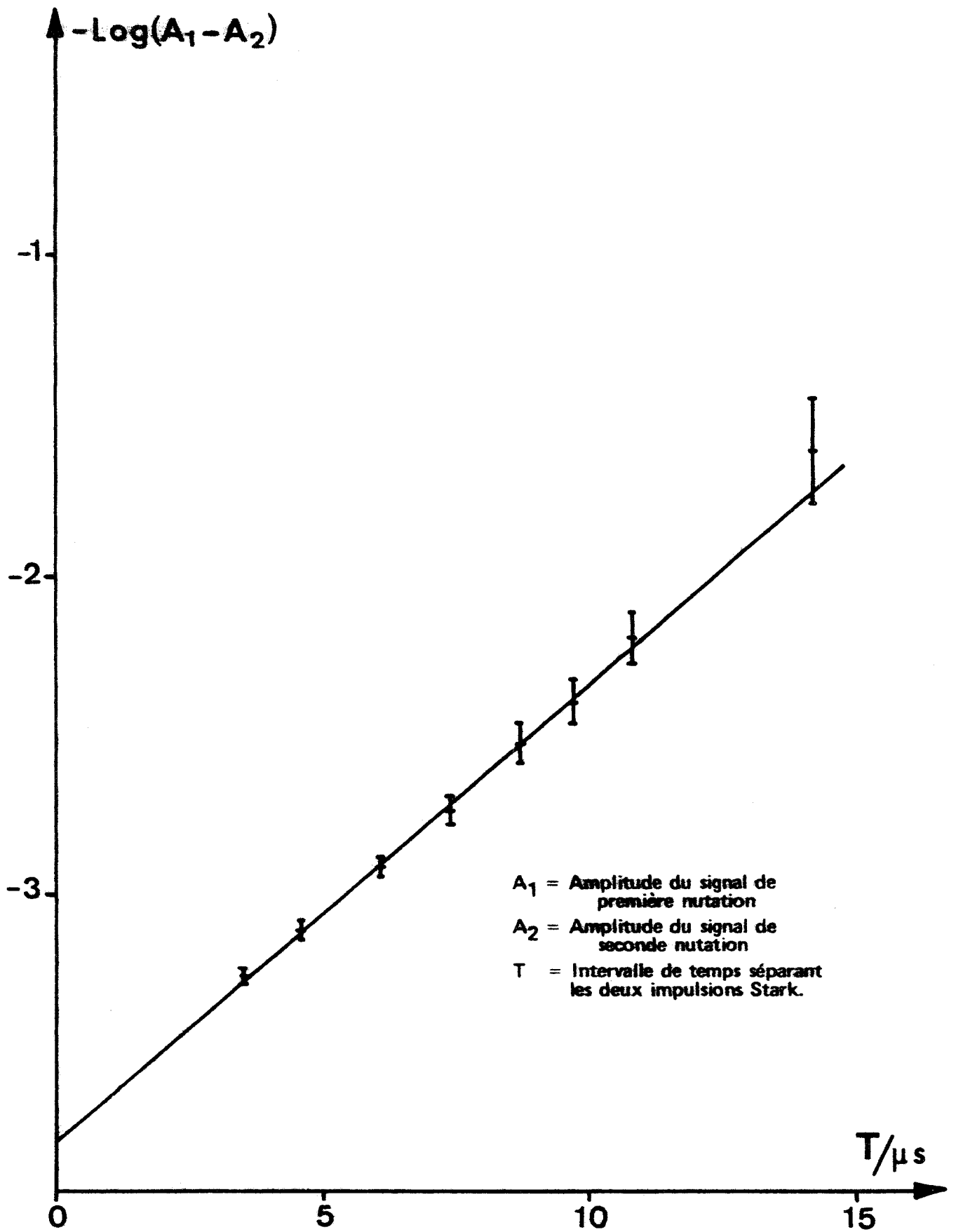


FIGURE - 18 -



tive de Δv_{sat} et $\Delta v_{\text{Doppler}}$ n'est qu'approximativement satisfaite. A partir de la forme de la première nutation, on peut en effet estimer la largeur par saturation à 200 KHz contre 68 KHz pour la largeur Doppler (demi-largeur à mi-hauteur). Remarquons qu'en raison de l'existence de nombreuses composantes Stark (14), Δv_{sat} est un paramètre moyen.

Des mesures effectuées pour une puissance incidente plus faible pour laquelle l'hypothèse restrictive

$$\Delta \omega_{\text{sat}} \gg \Delta \omega_{\text{Doppler}}$$

n'est pas vérifiée conduisent à un résultat qui diffère très peu du résultat donné précédemment.

L'expérience a été faite en particulier dans le cas où les deux largeurs sont approximativement égales.

Il semble donc que le résultat de la mesure de τ soit indépendant de l'importance relative de la largeur par saturation par rapport à la largeur Doppler.

La méthode de mesure du temps de libre parcours moyen τ par double nutation semble donc pouvoir s'appliquer quelque soit l'influence relative de l'effet Doppler ; un calcul tenant compte de l'effet Doppler, actuellement en cours d'élaboration, devrait en apporter la confirmation.

TROISIEME PARTIE

APPLICATION A DES EXPERIENCES DE SPECTROSCOPIE SANS EFFET DOPPLER

PAR CROISEMENT DE NIVEAUX.

I. - ASPECT THEORIQUE.

Les expériences de spectroscopie d'absorption sans effet Doppler par croisement de niveaux se placent dans la cadre général des études de spectroscopie non linéaire décrites dans un article de revue de BREWER en 1972 {28}.

Dans ce domaine, nous retiendrons plus particulièrement les expériences de double résonance ou croisement de modes ("mode crossing") dont les expériences de croisement de niveau ne constituent qu'un cas particulier.

Il faut noter que les expériences de double résonance dont il est question ici diffèrent considérablement des expériences de double résonance devenues classiques dans le domaine microonde {29} puis dans le domaine mixte microonde-infrarouge {30}. Dans une expérience conventionnelle de double résonance, un signal important de pompage envoyé à la fréquence d'une transition modifie l'absorption sur une autre transition présentant ou non un niveau commun avec la précédente. Cette modification est mesurée à l'aide d'un second rayonnement, la sonde. Un système d'aiguillage convenable permet de séparer entièrement les deux signaux et de n'observer que le signal de sonde. Dans ces conditions, il est possible d'observer des modifications d'absorption de sonde pour des fréquences de pompage très éloignées de la résonance. Si l'on excepte une étude de MACKE et Al. {26}, {31}, les puissances de sonde sont généralement très faibles de manière à ne pas perturber les populations des niveaux de la transition de sonde ; en général, les fréquences de pompe et de sonde sont très différentes de manière à faciliter la protection du détecteur contre le fort signal de pompage.

Au contraire, dans les expériences que nous envisageons maintenant, les fréquences des deux signaux sont toujours très proches et les deux transitions sont également saturées. Pratiquement, dans les premières expériences de ce type réalisées dans le domaine infrarouge par SCHLOSSBERG et JAVAN {1}, les deux signaux étaient fournis par le même laser fonctionnant simultanément sur deux modes axiaux différents d'où le nom de croisement de modes ou "mode crossing"

donné à cette expérience. Quoique ce vocabulaire soit un peu hermétique, nous le conserverons pour décrire les expériences de même type faites en microonde de manière à les distinguer nettement des expériences de double résonance classiques. Remarquons enfin que dans les expériences de croisement de modes et de croisement de niveaux, on n'étudie pas la modification d'une absorption en présence de l'autre, mais l'absorption globale du gaz sur les deux transitions. Dans ces conditions, en absence d'effet Doppler, le domaine d'extension des phénomènes se réduit pratiquement à la largeur des absorptions compte-tenu de la saturation.

A) CROISEMENT DES MODES.

Dans ce type d'expériences, deux transitions possédant un niveau commun interagissent simultanément avec deux champs qui, dans notre cas, seront des champs microondes. Ces deux transitions élargies par effet Doppler ont pour fréquences respectives ν_1 et ν_2 . L'écart de fréquence entre les deux transitions est faible devant leur

fréquence $\left[\frac{\nu_2 - \nu_1}{\nu_2} \sim \frac{\nu_2 - \nu_1}{\nu_1} \ll 1 \right]$, mais supérieur à la somme de leurs

largeurs homogènes. En revanche, cet écart peut être quelconque par rapport à la largeur inhomogène, les transitions pouvant éventuellement se recouvrir par effet Doppler. Le gaz est irradié par deux ondes progressives monochromatiques de fréquences respectives N_1^* et N_2^* situées à l'intérieur du profil Doppler de chacune des transitions. Ces ondes se propagent dans le même sens suivant un axe que nous désignerons par Ox.

Seules les molécules appartenant à une étroite bande de vitesses interagissent avec l'onde à la fréquence N_1^* ; cette bande de vitesse est centrée sur la vitesse $v_{x_1}^+$ définie par la relation :

$$\nu_1 = N_1^* \left(1 + \frac{v_{x_1}}{c} \right) \quad \text{soit} \quad v_{x_1} = \frac{c}{N_1^*} (\nu_1 - N_1^*)$$

*Seule la composante de vitesse suivant l'axe de propagation des ondes intervient dans l'élargissement par effet Doppler.

De même, les molécules interagissent avec l'onde à la fréquence N_2^* appartenant à une bande de vitesse centrée sur v_{x_2} , v_{x_2} étant définie par la relation :

$$v_2 = N_2^* \left(1 + \frac{v_{x_2}}{c} \right) \quad \text{soit} \quad v_{x_2} = \frac{c}{N_2^*} (v_2 - N_2^*)$$

Il n'y aura double résonance que dans la mesure où une même molécule est couplée simultanément avec les deux champs microondes, c'est-à-dire lorsque $v_{x_1} = v_{x_2}$.

Cette égalité conduit à la relation de résonance :

$$\frac{1}{N_1^*} (v_1 - N_1^*) = \frac{1}{N_2^*} (v_2 - N_2^*)$$

En négligeant l'effet Doppler sur la fréquence différence $(N_1^* - N_2^*)$, ce qui est légitime compte tenu de la faible valeur des

écarts relatifs $\frac{v_2 - v_1}{v_2}$ et $\frac{v_2 - v_1}{v_1}$, la condition précédente s'écrit :

$$N_1^* - N_2^* = v_1 - v_2$$

La mise en évidence du phénomène de double résonance peut se faire soit en balayant l'écart de fréquences entre les sources pour des fréquences de transitions fixées soit en modulant l'écart de fréquence $(v_1 - v_2)$ entre les deux transitions avec des sources de fréquence fixe.

Dans le premier cas, on peut travailler à une fréquence N_1^* fixe stabilisée et balayer la fréquence N_2^* . Cette méthode présente l'inconvénient de masquer le signal recherché de faible amplitude devant les variations de transmission de la cellule avec la fréquence N_2^* . Il est plus avantageux de disposer de deux sources asservies l'une sur l'autre mais ayant des fluctuations propres de l'ordre de la largeur Doppler.

En balayant l'écart $N_2^* - N_1^*$ et en moyennant le signal sur un temps relativement long, on moyenne ainsi les variations de trans-

mission de la cellule à une valeur suffisamment faible pour que les signaux physiques qui sont cumulatifs puissent s'extraire plus commodément. On observera une réponse non linéaire pour des écarts $N_2^* - N_1^*$ voisins de la différence $\nu_2 - \nu_1$ des fréquences des transitions.

Ce phénomène non linéaire n'affectant que les molécules appartenant à une étroite bande de vitesse, il n'est pas sujet à l'élargissement Doppler et sa largeur sera égale à la largeur homogène des transitions qui y participent.

Précisons de plus que ce phénomène de double résonance ne se produira que dans la mesure où l'une au moins des transitions est saturée. Son importance relative par rapport au fond Doppler sera d'autant plus grande que les deux transitions seront également saturées. De façon qualitative, on peut en effet comparer le phénomène observé à un phénomène d'interférences dont le contraste est d'autant meilleur que les amplitudes des deux signaux interférants sont voisins.

Un développement au troisième ordre de la polarisation {32} fait apparaître un terme de couplage entre les deux ondes incidentes qui rend compte de l'apparition d'un signal de double résonance dont la largeur est égale, dans le domaine microonde, à la largeur par collision.

Ce développement est insuffisant pour tenir compte de l'influence de la saturation sur la largeur de ce signal.

Un calcul exact a été effectué par *FELD* et *JAVAN* {33} dans le cas particulier où une seule transition est saturée, mais à notre connaissance, aucun traitement théorique n'a encore été proposé dans le cas où les deux transitions sont toutes deux saturées, ce qui se produit dans les expériences de croisement de niveau que nous décrirons par la suite.

Sans effectuer de théorie détaillée, on peut cependant prévoir quelques caractéristiques du phénomène. Son importance relative est d'autant plus grande que les transitions sont largement saturées mais ceci au prix d'un élargissement important du phénomène. Un compromis consiste à limiter les effets de la saturation de telle sorte que les contributions de la saturation et des collisions à la largeur du

phénomène soient égales ; dans ces conditions, le produit de l'intensité du phénomène par la résolution sera maximum.

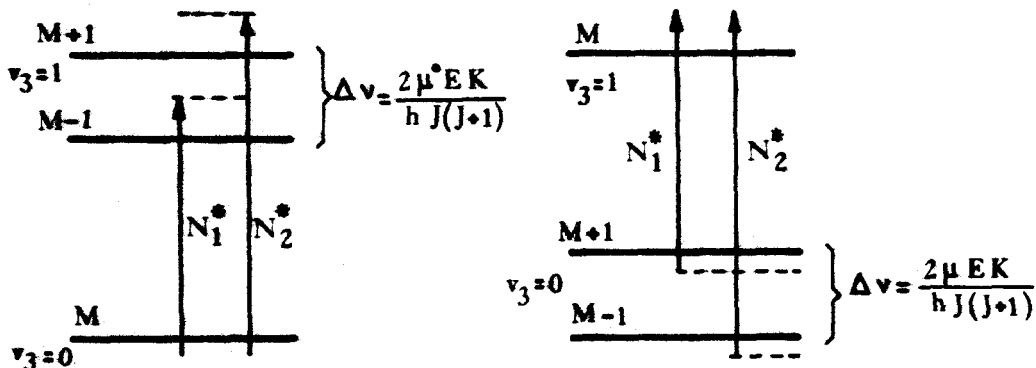
La seconde méthode de mise en évidence des phénomènes de croisement de mode consiste à moduler, par effet Stark (ou Zeeman), l'écart de fréquence entre les transitions, les fréquences des champs excitateurs N_1^* et N_2^* étant fixées {34}, {35}.

Cette méthode présente une grande supériorité par rapport à la précédente en raison d'une plus grande facilité de traitement des signaux. En effet les variations de la puissance détectée sont ici uniquement dues à la modification de l'absorption moléculaire.

La détection s'effectue simultanément sur les deux champs et le signal de croisement de mode se produit lorsque le champ statique électrique (ou Zeeman) provoque un écart de fréquence entre transitions $(\nu_1 - \nu_2)$ satisfaisant à la condition de résonance

$$\nu_1 - \nu_2 = N_1^* - N_2^*$$

Une expérience de ce type a été réalisée en infrarouge par BREWER {36} sur la transition $(\nu_3, J, K) = (0, 12, 2) \rightarrow (1, 12, 2)$ de CH_3F pour laquelle l'effet Stark est linéaire. En présence de champ Stark, cette transition possède plusieurs couples de transitions à niveau commun qui sont ici des couples de composantes Stark de type $|\Delta M| = 1$. On peut distinguer deux types de couples de composantes suivant que le niveau commun appartient à l'état de vibration $\nu_3 = 0$ ou à l'état $\nu_3 = 1$. Ces deux types de couples de composantes sont schématisés ci-dessous.



L'écart de fréquence ($\Delta\nu$) entre composantes d'un même couple est égale à la différence des déplacements Stark des niveaux connectés à un même troisième. Pour tous les couples de composantes dont le niveau commun appartient à l'état de vibration $\nu_3 = 0$, cet écart de fréquence est :

$$\Delta\nu = \frac{2\mu^* E}{h} \frac{K}{J(J+1)}$$

où μ^* est l'élément de matrice du moment dipolaire dans l'état de vibration $\nu_3 = 1$.

Ces couples de transitions seront associés à des signaux de croisement de modes se produisant tous pour la condition de résonance

$$N_1^* - N_2^* = \frac{2\mu^* E}{h} \frac{K}{J(J+1)}$$

Le signal observé sera la superposition cumulative de tous ces signaux.

De la même façon, un signal de croisement de modes, associé aux couples de composantes dont le niveau commun appartient à l'état de vibration $\nu_3 = 1$, sera observé pour la condition de résonance

$$N_1^* - N_2^* = \frac{2\mu E}{h} \frac{K}{J(J+1)}$$

où μ est l'élément de matrice du moment dipolaire dans l'état fondamental de vibration $\nu_3 = 0$.

La mesure des champs électriques statiques associés à ces deux résonances a permis à BREWER de calculer séparément les valeurs du moment dipolaire dans l'état fondamental de vibration et dans l'état excité $\nu_3 = 1$.

Par la suite, nous nous limiterons à cette seconde méthode qui, seule, est applicable à des expériences de croisement de niveaux.

B) CROISEMENT DE NIVEAUX.

Ce phénomène de croisement de niveau, mis en évidence, toujours dans le domaine infrarouge, par LUNTZ {2}, n'est qu'un cas particulier du croisement de modes pour lequel les fréquences N_1^* et N_2^* sont égales.

L'échantillon moléculaire est alors irradié par une seule onde à la fréquence N^* alors que l'écart de fréquence $(\nu_1 - \nu_2)$ entre les transitions est balayé par effet Stark.

La double résonance se produit lorsque l'écart de fréquence entre les transitions est nul, c'est-à-dire lorsque les deux niveaux connectés à un même troisième se croisent.

Ces croisements de niveaux peuvent être observés facilement en champ nul et dans certaines conditions en champ non nul.

1. Croisements de niveaux en champ nul.

Ce type de croisement correspond au croisement en champ nul de sous-niveaux Stark d'un même état qui, dans le domaine microonde, sera en général un état de rotation. Les deux transitions à niveau commun sont dans ce cas des composantes Stark de type $M \rightarrow M+1$ et $M \rightarrow M-1$.

Le signal de croisement de niveau se produit pour une valeur nulle du champ Stark. Les fréquences des transitions sont alors égales à la fréquence ν_0 de la transition sans champ.

Ne participent au phénomène de croisement de niveau que les molécules ayant une vitesse voisine de v_x , v_x étant défini par la relation :

$$\nu_0 = N^* \left(1 + \frac{v_x}{C} \right)$$

L'amplitude relative du signal de croisement est proportionnelle au nombre de molécules appartenant à la bande de vitesses définie précédemment, c'est-à-dire à la probabilité d'avoir la vitesse v_x à l'intérieur de l'échantillon gazeux.

Si on admet une répartition de Maxwell-Boltzmann des vitesses, ceci sera obtenu au centre de profil Doppler correspondant aux molécules de vitesse axiale nulle.

La recherche du maximum d'amplitude du signal de croisement de niveaux permet de définir avec précision la fréquence de la transition sans champ.

2. Croisement de niveau en champ non nul. Croisement de bandes latérales.

Des croisements entre sous-niveaux Stark en champ non nul se rencontrent pour certaines molécules pour lesquelles la perturbation Stark est concurrencée par une perturbation d'un autre type, par exemple l'effet quadripolaire. Il faut, bien entendu, que les règles de sélection permettent les transitions des deux niveaux qui se croisent vers un même troisième. Cette condition, apparemment très restrictive, permet au contraire de simplifier l'interprétation des signaux obtenus. On dispose ainsi d'une méthode d'étude des structures hyperfines non résolues en spectroscopie microonde.

Dans une première étape, il est également possible d'observer des signaux de croisements de niveaux en champ non nul grâce à la méthode des bandes latérales radiofréquences.

Cette technique développée par LUNTZ {37} dans le domaine infrarouge consiste à soumettre les molécules simultanément à un champ Stark radiofréquence (RF) non résonnant et à un champ Stark de modulation ; elle permet notamment des mesures précises du moment dipolaire.

Le champ Stark RF provoque l'apparition de niveaux "latéraux" {38} qui croisent entre eux en champ non nul. Les transitions entre ces niveaux sont appelées bandes latérales.

Pour décrire ce phénomène, nous nous limiterons au cas simple des molécules toupies symétriques à effet Stark linéaire. Dans ce cas,

- la fréquence des bandes latérales créées par le champ radiofréquence est indépendante de l'amplitude de ce champ,

- l'intensité des bandes latérales est indépendante de l'am-

plitude du champ statique,

- la saturation affecte de la même façon les bandes latérales que les raies d'absorption de même intensité.

Ces propriétés sont très favorables aux expériences de croisement de niveaux de bandes latérales puisqu'elles permettent de régler séparément la position, l'intensité et les conditions de saturation des bandes latérales associées au croisement, ce qui n'est pas le cas lorsque l'effet Stark est quadratique.

Considérons donc une molécule de type toupie symétrique, ses états propres d'énergie de rotation sont caractérisés par les trois nombres quantiques J (module du moment cinétique), K (projection du moment cinétique sur l'axe de la molécule) et M (projection de ce moment cinétique sur un axe fixe de l'espace coïncidant avec la direction des champs Stark statique et radiofréquence).

Chaque état énergétique de rotation de la molécule non perturbée sera représenté par son vecteur propre $|J, K, M\rangle$. Pour qu'un état puisse présenter un effet Stark linéaire, il est nécessaire que J et K soient différents de zéro.

Lorsque la molécule n'est soumise à aucune perturbation Stark, les niveaux d'énergie de la molécule sont dégénérés en M . Tous les états caractérisés par les nombres quantiques J et K ont la même énergie $E_{J,K}$. De plus, ces niveaux sont partiellement dégénérés en K ($E_{J,K} = E_{J,-K}$).

Les règles de sélection qui définissent les transitions possibles entre ces états sont $|\Delta J| = 1$ et $\Delta K = 0$.

Lorsqu'un champ Stark statique d'amplitude E_0 est appliqué à la molécule la dégénérescence en M est levée et l'énergie d'un état $|J, K, M\rangle$ est

$$E_{|J, K, M\rangle} = E_{J, K} - \mu_{J, K, M} E_0$$

où

$$\mu_{J, K, M} = \langle J, K, M | \hat{\mu} | J, K, M \rangle = \frac{\mu_{KM}}{J(J+1)}$$

$\hat{\mu}$ étant l'opérateur composante du moment dipolaire selon la direction du champ Stark appliqué.

Dans notre cas particulier où le champ électrique hyperfréquence est perpendiculaire au champ Stark, la règle de sélection pour M est $|\Delta M| = 1$.

Cette règle de sélection permet d'exciter simultanément deux transitions ayant un niveau commun ; ces transitions sont du type :

$$|J, K, M\rangle \rightarrow |J', K, M-1\rangle \quad \text{et} \quad |J, K, M\rangle \rightarrow |J', K, M+1\rangle$$

où $|J - J'| = 1$

Pour un tel système de transitions, les niveaux $|J', K, M-1\rangle$ et $|J', K, M+1\rangle$ se croisent en champ Stark nul.

Considérons maintenant le cas où la molécule est soumise simultanément à l'application d'un champ Stark statique d'amplitude E_0 et d'un champ Stark radiofréquence d'amplitude E et de fréquence ν_{RF} faible devant la fréquence des transitions de rotation.

La molécule est alors caractérisée, dans le cadre du formalisme de la molécule habillée, par des états propres $|\overline{J, K, M, n}\rangle$ d'énergie

$$E_{|\overline{J, K, M, n}\rangle} = E_{J, K} + n h \nu_{RF} - \mu_{J, K, M} E_0$$

où n est le nombre de photons radiofréquence habillant l'état considéré {38} ($n \gg \sqrt{n} \gg 1$).

Chaque niveau non perturbé par la radiofréquence, appelé niveau parent, donne naissance à des niveaux dont l'énergie est égale à l'énergie du niveau parent augmentée d'un nombre entier de fois l'énergie d'un photon RF ($h \nu_{RF}$).

De même, à chaque transition $|J, K, M\rangle \rightarrow |J', K, M'\rangle$ entre niveaux non perturbés par la RF dont la fréquence est :

$$\nu = \nu_{J, K \rightarrow J', K} - (\mu_{J', K, M'} - \mu_{J, K, M}) \frac{E_0}{h}$$

correspondent des transitions de type $|J, K, M, n\rangle \rightarrow |J', K, M', n'\rangle$ entre états perturbés dont la fréquence est :

$$\nu' = \nu + (n' - n) \nu_{RF}$$

A chaque valeur de $n' - n$ que l'on posera égale à p , correspond une bande latérale caractérisée par cet indice p entier relatif.

Les transitions caractérisées par $p = 0$ constituent ce que nous appelons la transition parent qui a même fréquence que la transition non perturbée par la RF.

L'intensité de ces bandes latérales est donnée par la relation {38} :

$$I_{J, K, M \rightarrow J', K, M'}(p) = \left| J_p(\xi_{J, K, M \rightarrow J', K, M'}) \right|^2$$

où $J_p(\xi_{J, K, M \rightarrow J', K, M'})$ désigne la fonction de Bessel d'indice

$$p \text{ et d'argument } \xi_{J, K, M \rightarrow J', K, M'} = \frac{(\mu_{J, K, M} - \mu_{J', K, M'}) E}{h \nu_{RF}}$$

Pour les amplitudes de champ Stark radiofréquence (E) que nous utiliserons, seules quelques bandes latérales d'indice proche de 0 auront une intensité suffisante pour pouvoir être observées.

Le système, déjà envisagé, de trois niveaux $|J, K, M\rangle$, $|J', K, M-1\rangle$ et $|J', K, M+1\rangle$ donne naissance, en présence de la perturbation radiofréquence, à des niveaux de type $|J, K, M, n\rangle$ dans le niveau de rotation J et à des niveaux de types $|J', K, M-1, n+p\rangle$ et $|J', K, M+1, n+q\rangle$ dans le niveau de rotation J' .

Les énergies de ces niveaux sont respectivement :

$$E_{|J, K, M, n\rangle} = E_{J, K} + n h \nu_{RF} - \mu_{J, K, M} E_0$$

$$E_{|J', K, M-1, n+p\rangle} = E_{J', K} + (n+p) h \nu_{RF} - \mu_{J', K, M-1} E_0$$

$$\text{et } E_{|J', K, M+1, n+q\rangle} = E_{J', K} + (n+q) h \nu_{RF} - \mu_{J', K, M+1} E_0$$

Il y a croisement de niveaux dans l'état de rotation J' lorsque :

$$E_{|J',K,M-1,n+p\rangle} = E_{|J',K,M+1,n+q\rangle}$$

soit :

$$(\mu_{J',K,M-1} - \mu_{J',K,M+1}) E_0 = (p-q) h \nu_{RF}$$

Il y a donc croisement de niveaux à chaque fois que l'écart d'énergie entre sous-niveaux Stark parents est égal à un nombre entier de fois l'énergie d'un photon radiofréquence.

Ces croisements se produisent pour des amplitudes (E_0) du champ Stark statique satisfaisant à la relation :

$$E_0 = \frac{(p-q) h \nu_{RF}}{\mu_{J',K,M-1} - \mu_{J',K,M+1}}$$

Les bandes latérales associées à ces croisements ont alors pour fréquence :

$$\nu_C = \nu_{J,K \rightarrow J',K} + p \nu_{RF} + (p-q) \frac{\mu_{J,K,M} - \mu_{J',K,M-1}}{\mu_{J',K,M-1} - \mu_{J',K,M+1}} \nu_{RF}$$

Les signaux fins de croisement de niveaux n'apparaîtront clairement que dans la mesure où, pour une amplitude de champ Stark statique quelconque, les bandes latérales se recouvrent par effet Doppler. Cette situation ne se produira que lorsque ν_{RF} sera inférieure à la demi-largeur à mi-hauteur de la transition non perturbée élargie par effet Doppler. De plus, l'onde incidente doit avoir une fréquence N^* égale à l'une des fréquences ν_C au déplacement Doppler près. Par la suite, nous nous limiterons au cas particulier où $N^* = \nu_{J,K \rightarrow J',K}$.

Un signal de croisement de niveau se produisant pour une valeur de $p-q$ donnée est en fait la superposition cumulative de plusieurs signaux de croisement, d'amplitudes différentes, correspondant aux différentes valeurs possibles de p et de q .

L'amplitude relative d'un de ces signaux associé aux bandes latérales d'indice p de la transition $|J, K, M\rangle \rightarrow |J', K, M-1\rangle$ et d'indice q de la transition $|J, K, M\rangle \rightarrow |J', K, M+1\rangle$ dépend de la valeur des indices p et q qui fixent l'intensité de ces bandes latérales. Cette amplitude est de plus proportionnelle au nombre de molécules qui participent à ce croisement. Ces molécules appartiennent à une bande de vitesses centrée sur la vitesse v_x définie par la relation :

$$v_C = N^* \left(1 + \frac{v_x}{C} \right)$$

où v_C est la fréquence des bandes latérales au point de croisement.

Enfin, le nombre de signaux de croisement de niveaux, se produisant pour différentes valeurs du champ Stark de modulation, doit croître avec le nombre de bandes latérales d'intensité non nulle c'est-à-dire avec l'amplitude du champ électrique radiofréquence, sous réserve que les écarts entre les fréquences v_C des croisements correspondants et la fréquence (N^*) de l'onde incidente soient inférieurs à la largeur Doppler de la transition non perturbée.

II. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La mise en évidence des croisements de niveaux, que nous allons décrire par la suite, a été effectuée sur la transition $J=1, K=1 \rightarrow J=2, K=2$ du monofluorométhane (CH_3F) à la fréquence de 102 140,911 MHz [39]. Cette transition a été choisie en raison de sa forte intensité (de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1}) et de sa structure simple, conditions nécessaires pour cette mise en évidence qui, à notre connaissance, n'a encore jamais été faite dans le domaine microonde.

Cette mise en évidence nécessite d'une part l'utilisation d'une source quasi-monochromatique donc stabilisée en phase et d'autre part, l'utilisation d'une tension Stark de modulation et éventuellement d'une tension Stark radiofréquence.

Enfin, les signaux de croisement, détectés en bout de cellule étant très faibles (de l'ordre de quelques μV), ils nécessitent l'utilisation de procédés de traitement élaborés tels que l'échantil-

lissage et le moyennage des signaux noyés dans le bruit.

A) SOURCE

La source est ici un doubleur de fréquence excité par un klystron VARIAN V.R.E. 2103 B (50-56 GHz), ce klystron est lui-même verrouillé en phase sur un étalon primaire par une chaîne de stabilisation à deux étages. Cette chaîne de stabilisation est la même que celle utilisée pour les expériences de Spectroscopie en temps résolu (cf. figure 14).

B) MODULATION, DETECTION et TRAITEMENT DES SIGNAUX.

La tension Stark de modulation, dont la fréquence doit être faible afin de ne pas déformer les signaux, est fournie par un générateur de triangle basse fréquence (C.R.C. T.B.F., GB 860). Cette tension triangulaire symétrique par rapport à zéro et de fréquence 200 Hz est appliquée entre la masse et l'une des électrodes. L'autre électrode est, soit reliée à la masse pour les expériences de croisement de niveau en champ nul, soit connectée à un générateur de tensions sinusoïdales (C.R.C., G.B.T. 971) pour les expériences de croisement de bandes latérales.

Il est à noter que, la transition utilisée présentant un effet Stark linéaire, les tensions appliquées sur les électrodes ne dépassent pas quelques dizaines de Volts.

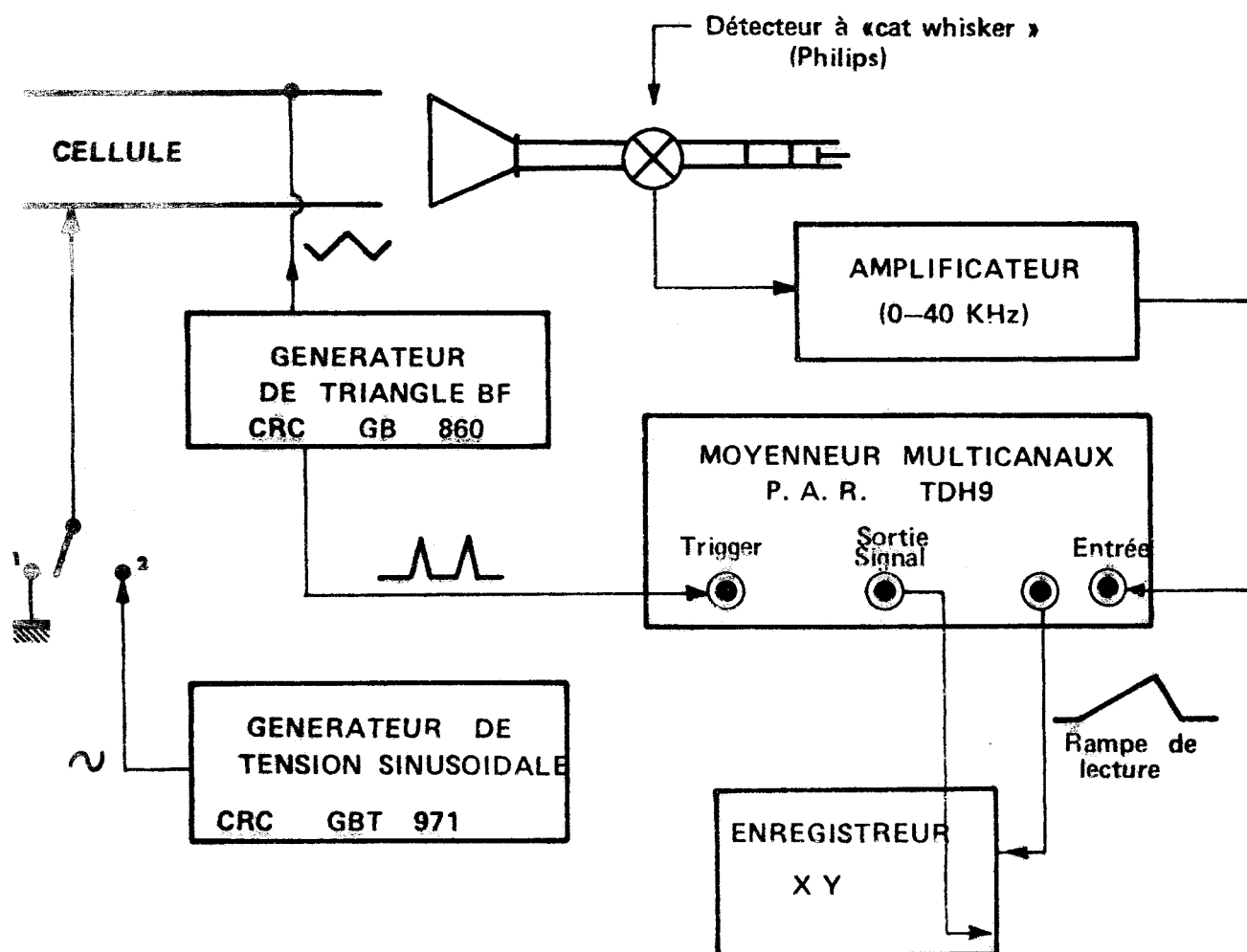
Le signal de bout de cellule est détecté par un détecteur Philips à "cat whisker". Après amplification, ce signal est échantillonné et moyenné par un analyseur multicanaux (P.A.R. - T.D.H.9 Waveform Eductor).

L'ensemble de ce dispositif est schématisé à la figure 19.

III. - MISE EN EVIDENCE DE CROISEMENTS DE NIVEAUX EN CHAMP NUL

A) CAS PARTICULIER DE LA TRANSITION $J=1, K=1 \rightarrow J=2, K=1$ de CH_2^F

Le déplacement d'énergie pour un état $|J,K,M\rangle$ est donné par la relation :



- 1 - Expériences de croisements de niveaux en champ nul
- 2 - Expériences de croisements de niveaux de bandes latérales

**DISPOSITIF DE MODULATION DE DETECTION
ET DE TRAITEMENT DES SIGNAUX DE
CROISEMENTS DE NIVEAUX**

FIGURE - 19 -



$$\Delta E |J, K, M\rangle = \mu E \frac{KM}{J(J+1)}$$

où $\mu = 1,8585 D\{40\}$.

Chaque sous-niveau Stark étant dégénéré d'ordre 2 en K, par la suite, nous ne tiendrons compte que du module de K.

La répartition des sous-niveaux Stark permet, compte-tenu de la règle de sélection $|\Delta M| = 1$, quatre croisements de niveaux associés à quatre couples de transitions à niveau commun. Parmi ces quatre croisements, trois se produisent dans le niveau de rotation $J = 2$, le quatrième se produit dans le niveau de rotation $J = 1$.

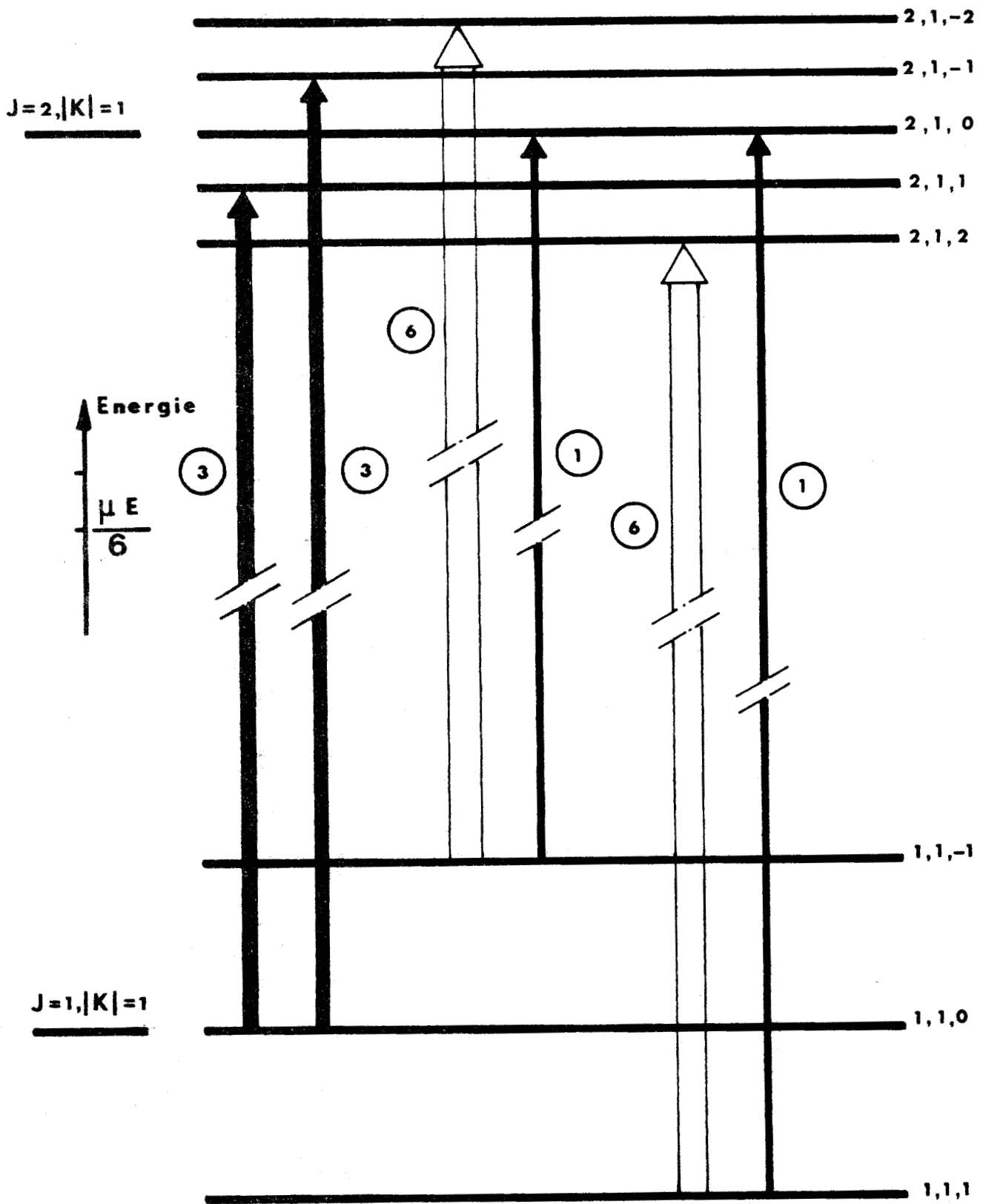
Les couples de transitions associés à ces croisements sont respectivement : $|1,1,0\rangle \rightarrow |2,1,-1\rangle$ et $|1,1,0\rangle \rightarrow |2,1,1\rangle$, $|1,1,1\rangle \rightarrow |2,1,0\rangle$ et $|1,1,1\rangle \rightarrow |2,1,2\rangle$, $|1,1,-1\rangle \rightarrow |2,1,-2\rangle$ et $|1,1,-1\rangle \rightarrow |2,1,0\rangle$ pour les croisements se produisant dans le niveau $J = 2$ et $|1,1,-1\rangle \rightarrow |2,1,0\rangle$ et $|1,1,1\rangle \rightarrow |2,1,0\rangle$ pour le croisement se produisant dans le niveau $J = 1$.

Les six transitions citées sont représentées avec leurs intensités relatives respectives sur la figure 20. On peut constater que les intensités des transitions associées au croisement dans le niveau $J = 1$ sont faibles en comparaison avec celles des autres transitions. Dans ces conditions, la contribution, au signal de croisement, du croisement dans le niveau $J = 1$ sera très faible et pourra être négligée.

Le signal observé sera la superposition cumulative des signaux correspondant aux trois croisements se produisant dans le niveau de rotation $J = 2$.

Dans ce niveau, l'écart entre les sous-niveaux Stark équidistants est $\mu E/6$ soit, exprimé en fréquence, 158,6 KHz pour un champ de 1 V/cm. Cette dernière valeur permet d'établir une correspondance entre la largeur en champ d'un signal de croisement et sa largeur en fréquence. Cette correspondance est la même pour les trois croisements.

FIGURE - 20 -



TRANSITION $J = 1, |K| = 1 \rightarrow J = 2, |K| = 1$ de CH_3F



COUPLES DE TRANSITIONS A NIVEAU COMMUN ASSOCIES AUX CROISEMENTS
DE NIVEAUX DANS LE NIVEAU DE ROTATION $J=2$

B) MISE EN EVIDENCE DU SIGNAL DE CROISEMENTS DE NIVEAUX ET INFLUENCE DE LA PRESSION.

Le klystron est verrouillé en phase à la fréquence correspondant au sommet du profil Doppler de la transition sans champ. La puissance incidente reste constante.

On observe, pour différentes valeurs de la pression, les variations du signal détecté en fonction du champ Stark appliqué.

La figure 21 montre les signaux ainsi obtenus pour trois valeurs différentes de la pression.

Le signal de croisements de niveau se traduit par une diminution de l'absorption au voisinage du champ nul. L'amplitude relative de ce signal atteint 24 % lorsque la pression est égale à $2,8 \cdot 10^{-4}$ Torr, et décroît lorsque la pression croît.

La largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 20 % de la largeur à mi-hauteur du signal d'absorption élargi par effet Doppler et ne varie pas de façon notable.

Lorsque la pression croît, l'élargissement dû aux collisions intermoléculaires estimé à 40 KHz/mTorr (largeur totale à mi-hauteur) devient rapidement important par rapport à la largeur Doppler (de l'ordre de 220 KHz).

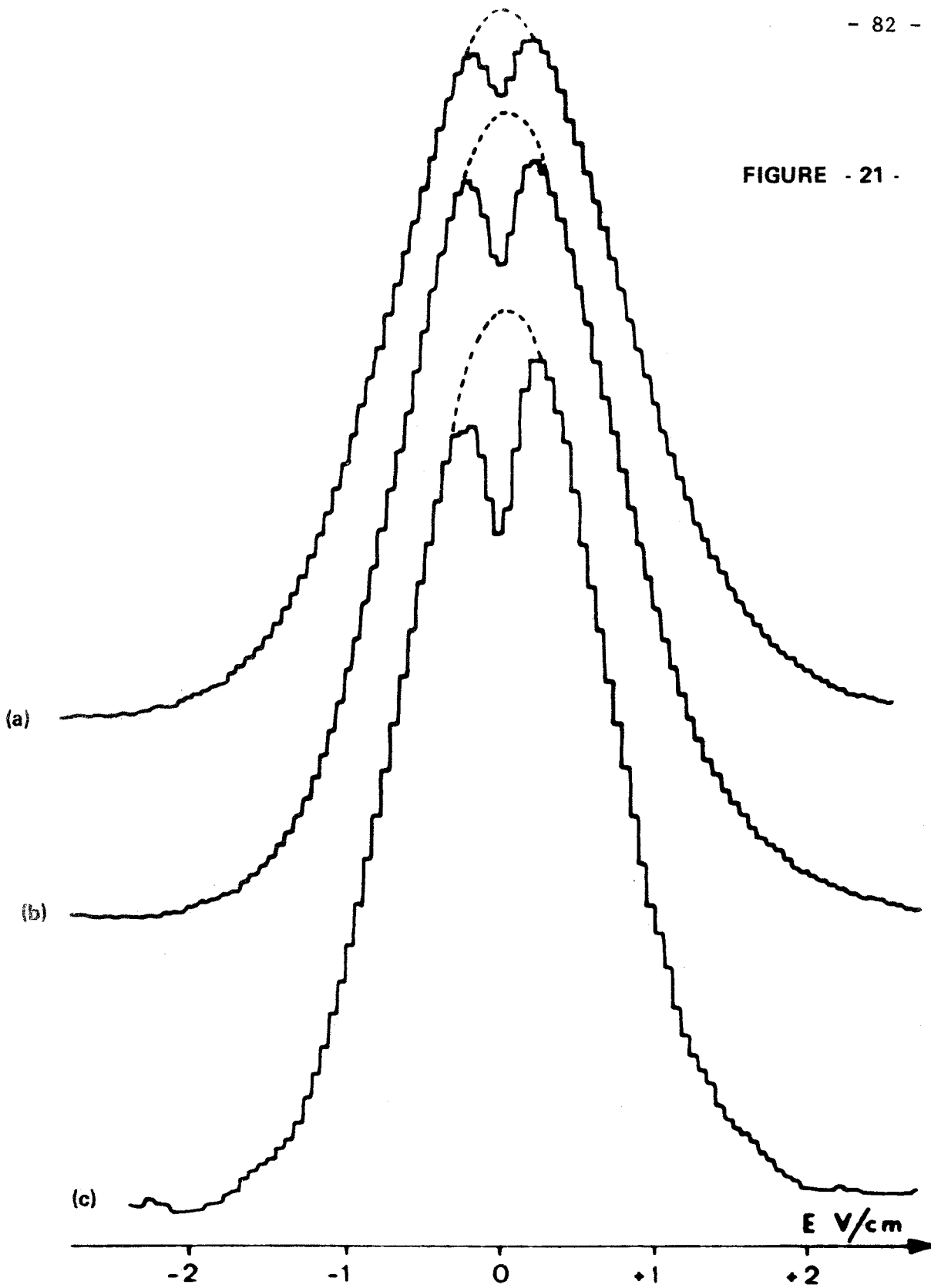
Ceci se traduit surtout par une diminution de l'amplitude relative du signal de croisement.

C) INFLUENCE DE LA PUISSANCE* DE L'ONDE INCIDENTE.

Le klystron a même fréquence que pour l'étude précédente. La tension appliquée entre les électrodes Stark varie de -0,75 V à +0,75 V.

* Comme nous ne disposons pas d'atténuateur calibré pour la fréquence utilisée, nous ne pouvons donner aucune indication exploitable sur la puissance microonde effectivement appliquée aux molécules. Le seul repère dont nous disposons est la valeur de la tension continue détectée. Il nous fournira une indication sur le sens de variation de la puissance.

FIGURE - 21 -



CROISEMENT DE NIVEAUX EN CHAMP NUL
INFLUENCE DE LA PRESSION



(Les pressions sont respectivement égales à $9 \cdot 10^{-4}$ Torr (a) $6,5 \cdot 10^{-4}$ Torr (b)
et $2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr (c))

Deux séries d'enregistrements montrant l'influence de la puissance incidente sur les signaux de croisement ont été réalisées pour deux valeurs différentes de la pression (cf. figures 22 et 23).

Ces enregistrements montrent de façon particulièrement convaincante que la présence du signal de croisement de niveaux est directement liée à la saturation des transitions qui lui sont associées.

On constate en effet que l'amplitude relative du signal de croisement décroît de façon appréciable lorsque la puissance microonde incidente décroît. Sur les enregistrements réalisés à la pression de $1,5 \cdot 10^{-3}$ Torr, le signal de croisement disparaît totalement pour les faibles valeurs de la puissance.

L'analyse détaillée des enregistrements réalisés à la pression de $2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr montre que l'augmentation de la puissance microonde incidente introduit également un élargissement du signal dû à la saturation.

Ainsi, pour l'enregistrement (a) (fig. 23), correspondant à une puissance incidente relativement faible, la largeur à mi-hauteur du signal est égale à 0,14 V/cm alors qu'elle est égale à 0,22 V/cm pour l'enregistrement (c) (fig. 23) correspondant à la puissance maximum disponible. Ces largeurs correspondent respectivement à des largeurs en fréquences de 21 KHz et de 35 KHz. Pour ces enregistrements, les élargissements par collision intermoléculaire et par collision molécule-paroi peuvent être respectivement estimés à 10 KHz et 8 KHz, ce qui conduit à une largeur par collision d'environ 13 KHz.

D) INFLUENCE DE LA FREQUENCE DE L'ONDE INCIDENTE, DETERMINATION DE LA FREQUENCE DE LA TRANSITION $J = 1, K = 1 \rightarrow J = 2, K = 1$ de CH_3F .

Nous décrirons tout d'abord les phénomènes observés en balayage de champ lorsque la puissance incidente est suffisamment faible pour que le signal de croisement de niveau n'apparaisse pas.

Lorsque la fréquence de la source est notablement différente de la fréquence de la transition sans champ, on observe quatre composantes réparties de façon symétrique par rapport au champ nul. Cette répartition est schématisée ci-dessous.

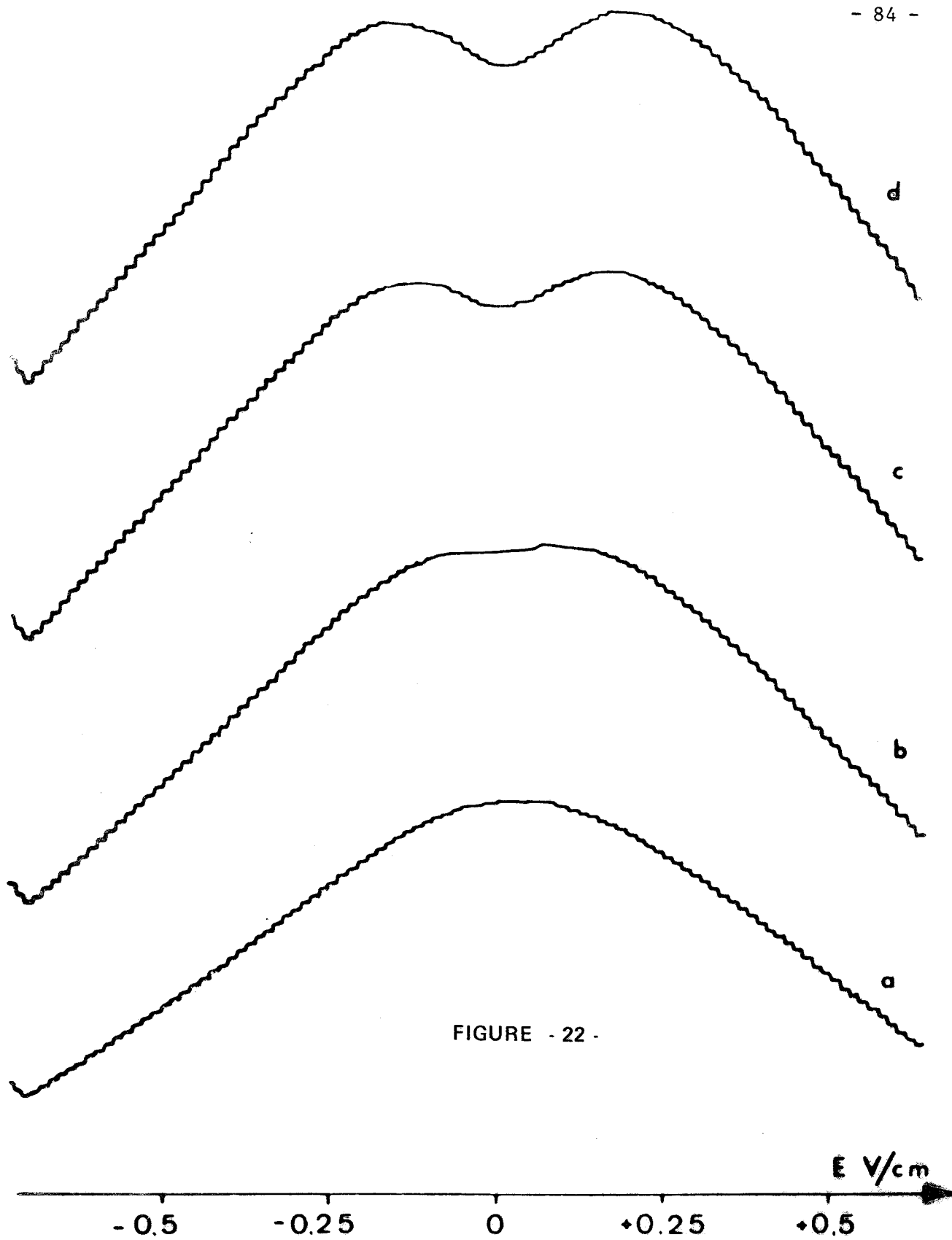


FIGURE - 22 -

CROISEMENT DE NIVEAUX EN CHAMP NUL
INFLUENCE DE LA PUISSANCE INCIDENTE

$P = 1,5 \cdot 10^{-3}$ Torr

(Les niveaux continus détectés sont respectivement 0,2 mV (a), 1,2 mV (b) ,
5 mV (c) et 8 mV (d))



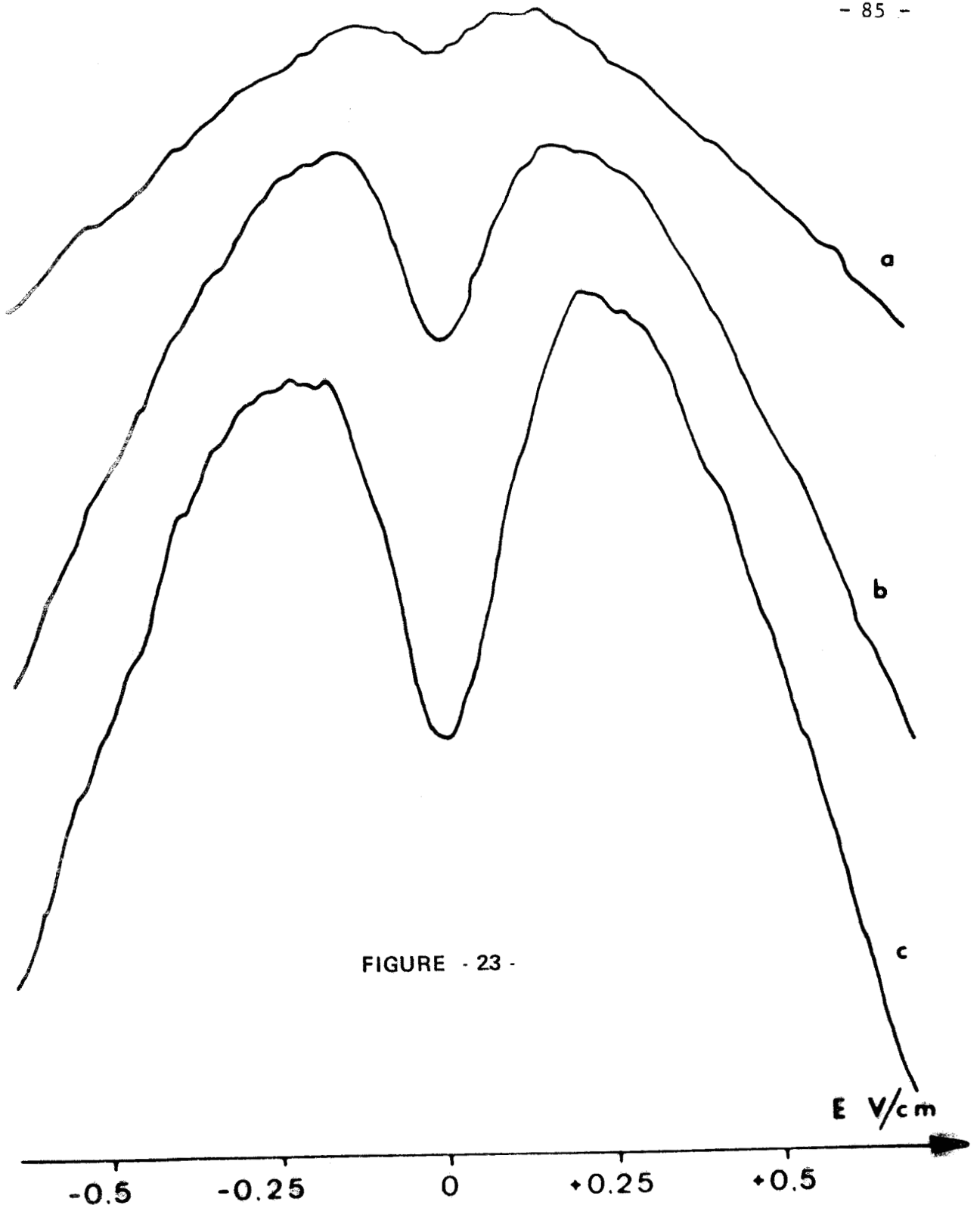


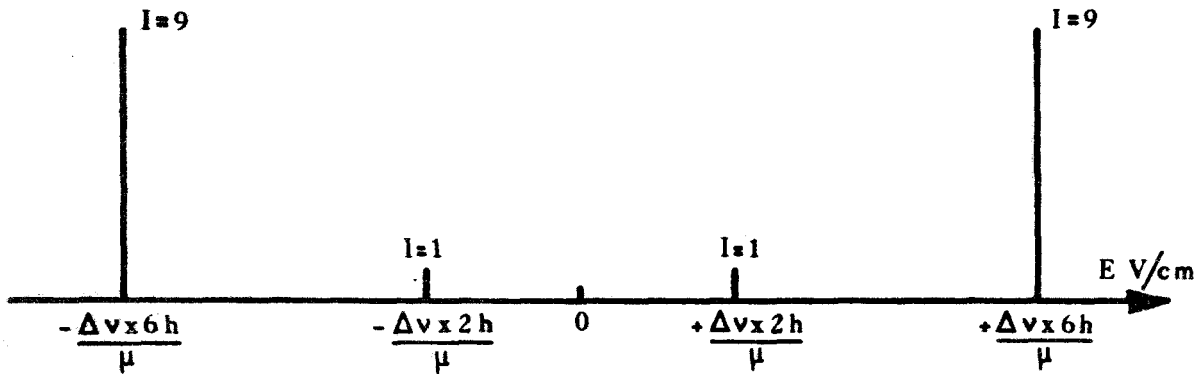
FIGURE - 23 -

CROISEMENT DE NIVEAUX EN CHAMP NUL
INFLUENCE DE LA PUISSANCE INCIDENTE

$P = 2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr



(Les niveaux continus détectés sont respectivement 0,6 mV (a) , 3 mV (b)
et 8 mV (c)



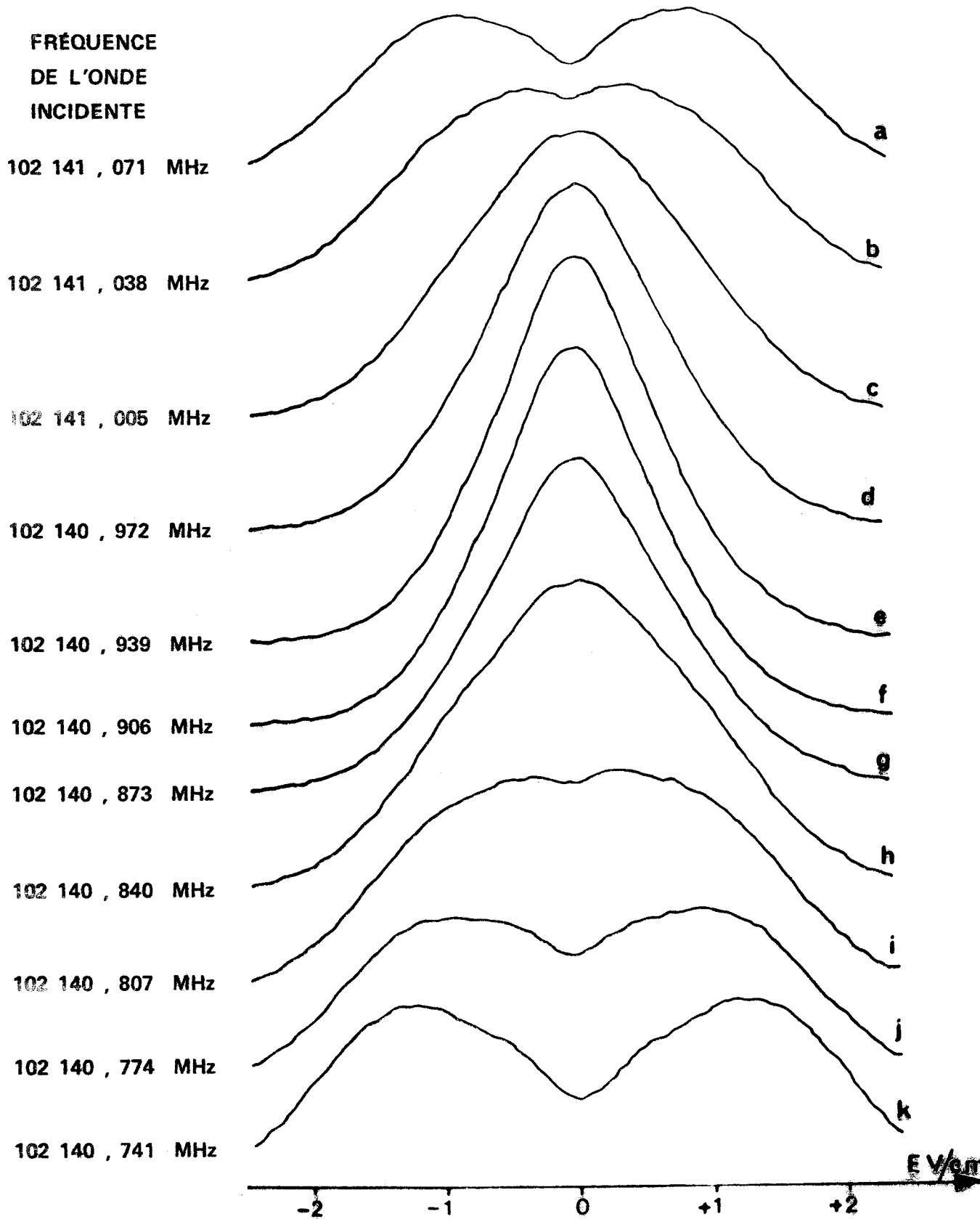
Δv est la différence entre la fréquence de la source et la fréquence de la transition.

Ces quatre transitions se recouvrent plus ou moins par élargissement Doppler. Lorsque le recouvrement n'est que partiel, la courbe observée présente deux maximums symétriques par rapport au champ nul et correspondant aux composantes d'intensité $I = 9$. La figure 24 montre l'évolution du signal observé en fonction de l'écart de fréquence Δv .

A forte puissance microonde incidente, le signal de croisement de niveaux ne sera clairement observable que dans la mesure où le recouvrement des composantes est total (Δv inférieur à la demi-largeur Doppler à mi-hauteur).

Des enregistrements effectués pour des écarts de fréquence Δv satisfaisant à cette condition sont présentés à la figure 25.

L'amplitude relative du signal de croisement passe par un maximum pour une fréquence intermédiaire à celles des courbes (b) et (c). De là, on peut déduire que la fréquence de la transition sans champ est comprise entre les valeurs 102 140,906 MHz et 102 140,939 MHz. L'intervalle d'erreur de 33 KHz correspond à la largeur à mi-hauteur du signal de croisement. Ce résultat est en bon accord avec la fré-

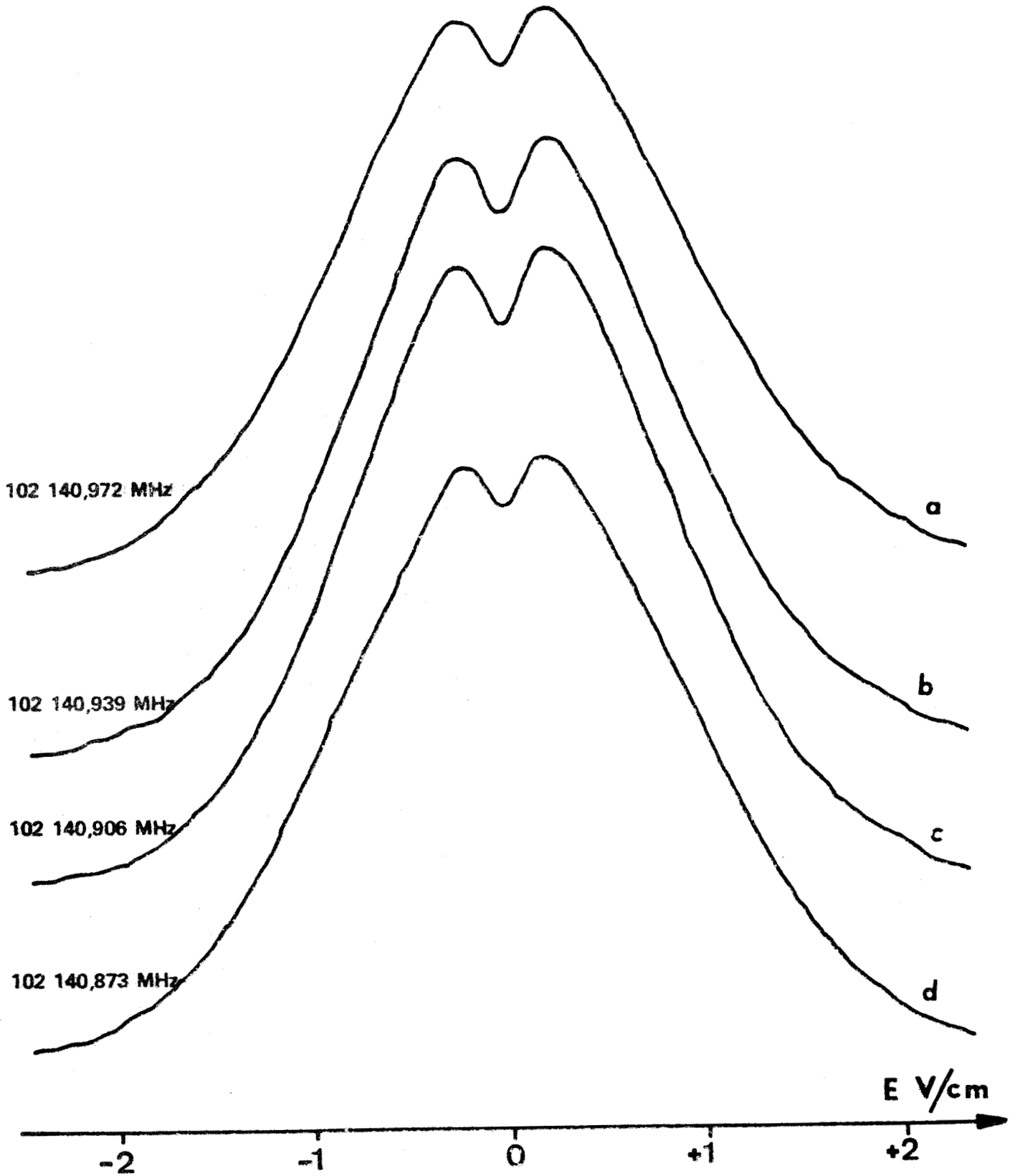


SIGNAUX OBSERVES EN BALAYAGE DE CHAMP
POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE LA FRÉQUENCE DE L'ONDE
INCIDENTE EN ABSENCE DE SIGNAL DE CROISEMENT DE
NIVEAUX



Transition $J = 1, |K| = 1 \rightarrow J = 2, |K| = 1$
de CH_3F

FIGURE - 25 -



INFLUENCE DE LA FREQUENCE DE L'ONDE INCIDENTE
SUR L'AMPLITUDE DU SIGNAL DE CROISEMENT DE NIVEAUX.



quence ($\nu = 102\,140,911$ MHz) trouvée par WINTON et GORDY {39} en utilisant une technique de "Lamb-dip".

IV. - CROISEMENT DE NIVEAUX DE BANDES LATÉRALES.

A) STRUCTURE PROPRE DE LA TRANSITION $J = 1, K = 1 \rightarrow J = 2, K = 1$ DE CH_3F .

Les quatre types de croisements de niveaux en champ nul décrits précédemment donnent naissance à quatre systèmes de croisements de niveaux de bandes latérales lorsqu'on applique la perturbation radio-fréquence.

Trois types de croisement se produisent dans le niveau de rotation $J = 2$. Pour ceux-ci, la différence entre les éléments de matrice du moment dipolaire pour les niveaux parents est :

$$\mu_{J',K,M-1} - \mu_{J',K,M+1} = -\frac{\mu}{3}$$

Ces trois types de croisement se produisent simultanément pour les valeurs (E_0) du champ statique définies par la relation

$$E_0 = \frac{(q-p) \nu_{RF}}{\mu/3h} \quad \text{où} \quad \frac{\mu}{3h} = 317,2 \text{ KHz/V/cm.}$$

La différence entre éléments de matrice du moment dipolaire $\mu_{J,K,M} - \mu_{J',K,M-1}$ est égale à $\pm \frac{\mu}{6}$.

Ceci conduit à des fréquences de bandes latérales associées aux croisements égales à :

$$\nu_C = \nu_{J,K \rightarrow J',K} + p \nu_{RF} \pm \left(\frac{p-q}{2} \right) \nu_{RF}$$

La fréquence (N^*) de la source étant égale à $\nu_{J,K \rightarrow J',K}$, seules participent aux croisements les molécules dont le déplacement Doppler est de la forme :

$$\delta\nu = \left(p \pm \frac{p-q}{2} \right) \nu_{RF}$$

La figure 26 montre la répartition des niveaux qui se croisent dans le cas particulier où les niveaux parents sont les niveaux $|2,1,1\rangle$ et $|2,1,-1\rangle$.

Comme dans le cas des croisements de niveaux en champ nul, les croisements de niveaux de bandes latérales se produisant dans le niveau de rotation $J = 1$ pour des valeurs (E_0) du champ statique égales à

$$E_0 = \frac{(q-p) \nu_{RF}}{\mu/h}$$

ont une amplitude relative trop faible pour être observés.

B) MISE EN EVIDENCE DE L'INFLUENCE DE L'AMPLITUDE DU CHAMP STARK R.F.

La fréquence (ν_{RF}) du champ Stark R.F. doit être inférieure à la demi-largeur à mi-hauteur du profil Doppler de la transition (110 KHz) de façon à ce qu'il y ait recouvrement de toutes les bandes latérales par élargissement Doppler. Cette fréquence doit, d'autre part, être supérieure à la largeur homogène à mi-hauteur de la transition sans champ (~ 30 KHz) pour qu'il n'y ait pas recouvrement des signaux de croisement.

La fréquence ν_{RF} la mieux adaptée à la mise en évidence des signaux de croisements de niveaux de bandes latérales est

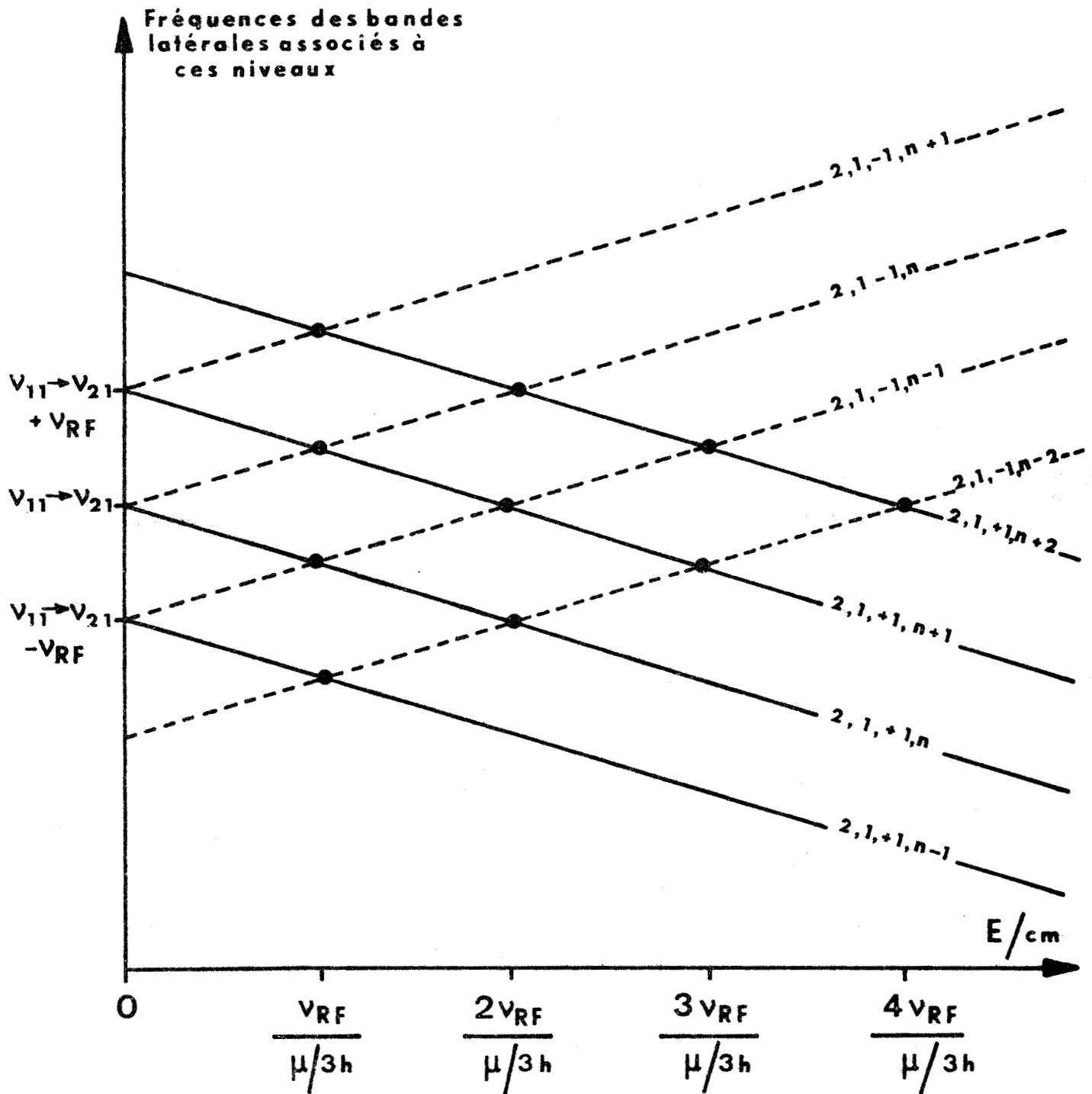
$$\nu_{RF} = 90 \text{ KHz.}$$

Dans ces conditions, les croisements se produisent pour les valeurs E_0 du champ Stark statique

$$E_0 = n \times 0,28 \text{ V/cm} \quad (n = \text{entier relatif}).$$

La source étant verrouillée en phase à la fréquence correspondant au sommet du profil Doppler de la transition sans champ, la puissance incidente étant la puissance maximum disponible, nous avons effectué des enregistrements (figure 27) pour différentes valeurs de l'amplitude du champ radiofréquence.

Ces enregistrements mettent en évidence la présence de si-

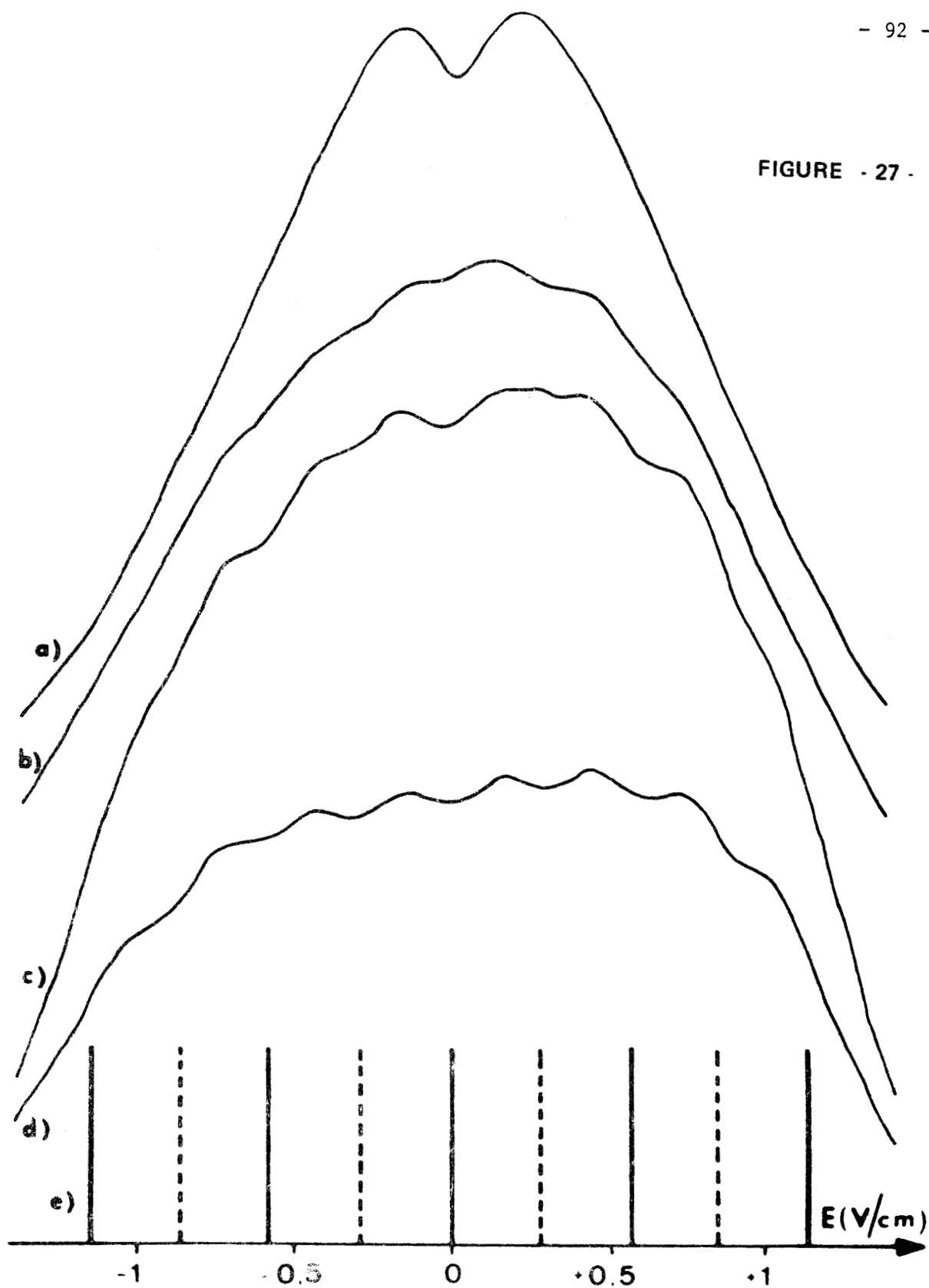


CROISEMENTS DE NIVEAUX DE BANDES LATÉRALES ASSOCIÉS AUX NIVEAUX PARENTS $|2,1-1\rangle$ et $|2,1+1\rangle$



FIGURE - 26 -

FIGURE - 27 -



SIGNAUX DE CROISEMENT DE NIVEAUX DE BANDES
LATÉRALES POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE
L'AMPLITUDE (E) DU CHAMP RADIOFRÉQUENCE.



(a - $E = 0$ V/cm ; b - $E = 1,6$ V/cm , c - $E = 2,25$ V/cm ; d - $E = 2,5$ V/cm ;
e : position théorique)

gnaux de croisements de niveaux de bandes latérales dont les positions coïncident bien avec les positions théoriques. On constate de plus que leur nombre croît avec l'amplitude du champ R.F. ; ainsi, on observe sept signaux de croisement pour la plus grande valeur de cette amplitude.

Pour la première fois, à notre connaissance, nous avons pu mettre en évidence, dans le domaine microonde, des signaux fins de croisements de niveaux en champ nul et de croisements de niveaux de bandes latérales. Il n'est pas inutile d'indiquer en effet que ce résultat a été acquis après un premier échec. Cette tentative avait été effectuée par les techniques quasi-optique. Le gaz était maintenu à très basse pression dans une enceinte en verre constituée d'un tube de 12,5 cm de diamètre qui assurait également un guidage diélectrique de l'onde hyperfréquence. Les plateaux Stark étaient extérieurs à l'enceinte et ne perturbaient pas la propagation. Il semble que cet insuccès soit à attribuer à une saturation insuffisante ($x\tau \ll 1$) due à la grande section de la cellule et ceci malgré des pressions très faibles (τ grand).

A cette époque, nous l'avions attribué à une amplitude théorique trop faible des signaux attendus. Cette interprétation semblait confirmée par les résultats expérimentaux de *BREWER* en infra-rouge {2}. Quoique travaillant sur une transition forte, il avait dû, pour mettre en évidence le signal de croisement de niveaux, coupler en temps réel à une détection synchrone un calculateur I.B.M. 1800. Les intégrations étaient faites sur des durées supérieures à une heure.

Le succès de l'expérience, que nous avons décrite, avec des moyens moindres s'explique facilement, au moins a posteriori, en raison des ordres de grandeur relatifs différents des largeurs Doppler et homogène. Seules contribuent en effet au signal de croisements de niveaux une fraction des molécules fixée par le rapport des largeurs homogène et inhomogène. Ce rapport est de l'ordre d'un millième dans l'expérience de *BREWER* en infra-rouge. Il est bien supérieur (1/10 à 1/5) dans nos expériences.

En raison de ce premier résultat positif, des expériences de croisement de mode ont également été tentées.

Faute de pouvoir disposer de deux sources à 102 GHz, la tech-

nique expérimentale retenue pour ces expériences consistait à moduler l'amplitude de l'onde incident en appliquant une tension sinusoïdale sur le doubleur de fréquence. Cette modulation devait permettre d'obtenir un spectre d'émission composé de trois fréquences. Nous aurions pu alors observer trois types de signaux de croisement de modes associés respectivement aux trois couples de fréquences possibles.

Malheureusement, la bande passante trop faible du doubleur n'a pas permis à ces expériences d'aboutir.

En effet, pour des fréquences de modulation permettant d'obtenir une bonne résolution, il ne nous a pas été possible de moduler l'onde avec une efficacité suffisante pour obtenir trois émissions d'amplitudes comparables.

C O N C L U S I O N

A l'exception des caractéristiques de champ Stark pour lesquelles elle est équivalente à une cellule conventionnelle, la cellule que nous avons mise au point présente des performances très favorables pour les expériences de spectroscopie sans effet Doppler et de spectroscopie en temps résolu. En effet, elle permet de travailler en champs croisés avec une bonne transmission sur une très large gamme de fréquences et en particulier à haute fréquence (100 GHz). Elle permet également de réaliser des écoulements gazeux à très basse pression avec une pureté relative meilleure que 90 %.

Ceci nous a permis des expériences qui n'étaient pas envisageables dans des cellules conventionnelles et qui ont un caractère nouveau en spectroscopie moléculaire microonde.

Dans le cadre de notre contribution à des études de spectroscopie en temps résolu, nous avons pu étudier et exploiter des phénomènes de double mutation. Cette étude nous a permis de proposer une méthode de détermination des temps de libre parcours moyen des molécules qui paraît applicable à basse pression dans le cas où les élargissements par effet Doppler et par collision sont du même ordre de grandeur. Ce résultat nécessite cependant une confirmation théorique.

Après une première tentative infructueuse dans un spectromètre utilisant des techniques quasi-optiques, notre cellule a permis d'observer pour la première fois un phénomène de croisements de niveaux en microonde. Il semble que cette technique, associée à la technique voisine de "croisement de mode", doivent permettre d'atteindre des données spectroscopiques avec une précision comparable à celle des méthodes de "Lamb-dip" peu développées en spectroscopie microonde en raison des difficultés techniques que présente leur mise en oeuvre.

Cependant, pour élargir l'éventail des techniques disponibles en spectroscopie en temps résolu et en spectroscopie sans effet Doppler, un certain nombre de conditions sont requises, ayant trait aux performances des cellules à réaliser et aux problèmes de traitement des signaux.

A) PERFORMANCES DES CELLULES

L'observation d'un croisement en champ Stark nul est un cas simple qui ne constitue qu'une première étape vers l'étude des croisements en champ non nul susceptible d'apporter des informations spectroscopiques fructueuses (structure quadripolaire par exemple).

Pour observer de tels croisements, une excellente homogénéité de champ Stark (ou Zeeman) est requise. L'élargissement admissible par inhomogénéité du champ ne doit pas dépasser la largeur de la raie par collision qui doit elle-même rester très faible devant la largeur Doppler. Pour préciser les ordres de grandeur, il serait souhaitable que l'élargissement par inhomogénéité de champ ne dépasse pas 10 KHz. Cette condition apparaît comme très sévère si nous souhaitons par exemple observer des croisements entre niveaux éloignés de 1 à 100 MHz en absence de champ Stark.

Pratiquement, cette homogénéité ne pourra être obtenue qu'avec une structure plan parallèle que nous avons écartée en raison des difficultés de couplages et des étendues de faisceau requises. Nous nous orientons actuellement vers des résonateurs entre conducteurs plan. Le problème de couplage paraît moins difficile qu'en ondes progressives et avec une surtension suffisante, on peut espérer obtenir les champs électriques requis en absorption saturée. De tels résonateurs seront également utilisables pour des expériences de "Lamb-dip" avec modulation d'absorption.

Notons qu'une parfaite homogénéité du champ est également requise pour certaines expériences de régimes transitoires, notamment pour l'observation des battements RAMAN cohérents {41}, {42}.

B) TRAITEMENT DES SIGNAUX.

Pour les deux types d'études que nous avons envisagées, des conditions expérimentales intéressantes sont généralement obtenues à très basses pressions conduisant à des signaux très faibles noyés dans le bruit. Par un traitement du signal purement analogique, des résultats ont pu être obtenus sur des transitions fortes ayant une structure relativement simple.

Il est évident que ce choix était indispensable pour une

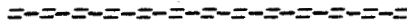
première étude des phénomènes mais l'application effective des méthodes décrites nécessitent bien entendu leur extension à des transitions moyennes et à des signaux de structure plus complexes. Ceci impose l'utilisation de temps de moyennage longs et des possibilités de traitement rapide des signaux moyennés.

Nous envisageons actuellement l'association des systèmes analogiques que nous utilisons (détection synchrone, analyseur analogique à 100 canaux, Intégrateur Boxcar) et d'un ordinateur P.D.P. 8e Digital Equipment pour réaliser un système hybride analogique digital de moyennage et de traitement de signaux.

L'association d'un ordinateur à une détection synchrone {43} ou à un intégrateur Boxcar {44} est directe. Le couplage avec l'analyseur analogique à 100 canaux {45} peut se faire en commandant le cycle de l'analyseur (stockage à cadence élevée, lecture à cadence lente, effaçage) par le ordinateur (fonctionnement en "remote programming"). Dans tous les cas, l'intérêt d'une telle association est d'éviter les dérives des systèmes analogiques inévitables par les longues durées d'intégration et d'intégrer les bruits très basse fréquence.

Par ailleurs, le ordinateur doit permettre de traiter le signal moyenné pour en extraire diverses caractéristiques, son spectre de Fourier par exemple. Cette dernière possibilité est évidemment indispensable pour étudier les phénomènes transitoires résultant de la superposition d'oscillations de fréquences différentes.

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



- {1} *H.R. SCHLOSSBERG et A. JAVAN*
Phys. Rev. Lett. 17, 1242 (1966)

- {2} *A.C. LUNTZ, R.G. BREWER, K.L. FOSTER et J.D. SWALEN*
Phys. Rev. Lett. 17, 951 (1969)

- {3} *R.H. DICKE, R.H. ROMER*
Rev. Sci. Instr. 26, 915 (1955)

- {4} *R.G. BREWER, R.L. SCHOEMACKER*
Phys. Rev. Lett. 27, 631 (1971)

- {5} *B. MACKE, P. GLORIEUX*
Chem. Phys. Lett. 14, 85 (1972)

- {6} *Mc AFFEE K.B., HUGHES R.H., WILSON E.B. Jr.*
Rev. Sci. Instr. 20, 821 (1949)

- {7} *D.H. BAIRD, R.M. FRISTON, M.H. SIRVETZ*
Rev. Sci. Instr. 21, 881 (1950)

- {8} *M. GORDY*
Rev. Mod. Phys. 20, 668 (1948)

- {9} *M. FOURRIER*
Thèse. Univers. Paris VI. (1974). C.N.R.S. n° A.O. 9979.

- {10} *D. BOUCHER*
Thèse 3^{ème} cycle. Lille (1974)

- {11} *D.R. LIDE, P. CAHILL, L.P. GOLD*
J. Chem. Phys. 40, 156 (1964)

- {12} *F.X. POWELL, D.R. LIDE Jr.*
J. Chem. Phys. 41, 1413 (1964)

- {13} *D.R. LIDE Jr.*
Rev. Sci. Instr. 35, 1226 (1964)

- {14} D.R. LIDE Jr.
J. Chem. Phys. 42, 1013 (1965)
- {15} C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW
Microwave Spectroscopy. Mc. Graw-Hill p. 374.
- {16} C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW
Microwave Spectroscopy. Mc. Graw Hill p. 266.
- {17} H.C. TORREY
Phys. Rev. 76, 1059 (1949)
- {18} R.H. SCHWENDEMAN, H.M. PICKETT
J. Chem. Phys. 57, 3511 (1972)
- {19} B. MACKE, P. GLORIEUX
Chem. Phys. Letters 18, 91 (1973)
- {20} A.H. BRITTAIN, P.J. MANOR, R.H. SCHWENDEMAN
J. Chem. Phys. 58, 5735 (1973)
- {21} J.C. Mc. GURK, R.T. HOFMANN, W.H. FLYGARE
J. Chem. Phys. 60, 2922 (1974)
- {22} B. SEGARD
D.E.A. Lille 1972
- {23} J. SCHMIDT, P.R. BERMAN, R.G. BREWER
Phys. Rev. Lett. 31, 1103 (1973)
- {24} J.H. VAN VLECK, V.F. WEISSKOPF
Rev. Mod. Phys. 17, 227 (1945)
- {25} B. MACKE, J. MESSELYN
Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) 269, 712 (1969)
- {26} B. MACKE
Thèse. Univ. Lille 1970 (C.N.R.S. n° A.O. 5221)

{27} J.A. ROBERTS, T.K. TUNG, CHUN C. LIN
J. Chem. Phys. 48, 4096 (1967)

- 102 -

{28} R.G. BREWER
Science. 178, 247-255 (1972)

{29} J. MESSELYN
Thèse LILLE 1968 (C.N.R.S. n° A.O. 2252) et références incluses.

{30} J. LEMAIRE
Thèse LILLE 1974 et références incluses.

{31} P. GLORIEUX, J. LEGRAND, B. MACKE, J. MESSELYN
Rev. Phys. Appl. 6, 389 (1971)

{32} H.R. SCHLOSSBERG, A. JAVAN
Phys. Rev. 150, 267 (1966)

{33} M.S. FELD, A. JAVAN
Phys. Rev. 177, 540 (1969)

{34} A.C. LUNTZ, R.G. BREWER
J. Chem. Phys. 54, 3641 (1971)

{35} A.C. LUNTZ, J.D. SWALEN, R.G. BREWER
Chem. Phys. Lett. 14, 512 (1972)

{36} R.G. BREWER
Phys. Rev. Lett. 25, 1639 (1970)

{37} A.C. LUNTZ
Chem. Phys. Lett. 11, 186 (1971)

{38} B. MACKE, J. LEGRAND.
J. Phys. B. (à paraître) et références incluses.

{39} R.S. WINTON, W. GORDY
Phys. Lett. 32.A, 219 (1970)

{40} S.C. WOFSY, J.S. MUENTER, W. KLEMPERER
J. Chem. Phys. 55, 2014 (1971)

- {41} R.L. *SCHOEMAKER*, R.G. *BREWER*.
Phys. Rev. Lett. 28, 1430 (1972)
- {42} R.G. *BREWER*, E.L. *HAHN*
Phys. Rev. 8, 464 (1973)
- {43} K.R. *GERMAN*, T.H. *BERGEMAN*, E.M. *WEINSTOCK* et R.N. *ZARE*
J. Chem. Phys. 58, 4304 (1973).
- {44} J.M. *LEVY*, J.H.S. *WANG*, S.G. *KUKOLICH* et J.I. *STEINFELD*
Chem. Phys. Lett. 21, 598 (1973)
- {45} S.R. *BROWN*
J. Chem. Phys. 60, 1722 (1974)

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

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de LILLE, équipe de recherche associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes plus vifs remerciements vont également à Messieurs les Professeurs MESSELYN et SALMER qui ont bien voulu juger ce travail.

Je remercie également Monsieur FOURRIER qui m'a fait l'honneur de se joindre au Jury.

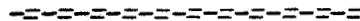
Ce travail s'inscrit dans le cadre des activités de l'équipe animée par B. MACKÉ qui m'a prodigué ses conseils depuis mon entrée au laboratoire, ce dont je lui sais infiniment gré.

Ce travail est une contribution à l'étude de deux types de phénomènes qui feront l'objet des thèses d'état de Pierre GLORIEUX et de Jean LEGRAND. Ces derniers n'ont cessé, au cours de l'élaboration de ce travail, de m'apporter leur aide tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma vive sympathie.

Ma reconnaissance va également au personnel technique des ateliers de mécanique et d'électronique qui ont participé à la réalisation du matériel.

J'adresse enfin mes remerciements à ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire, en particulier à Monsieur RAFFAUD qui a reproduit les schémas et à Madame FOULON qui a bien voulu se charger de la dactylographie du manuscrit.

TABLE DES MATIERES



<u>INTRODUCTION</u>	2
<u>PREMIERE PARTIE : REALISATION DE LA CELLULE D'ABSORPTION</u> . .	5
I. - <u>ETABLISSEMENT D'UN CAHIER DES CHARGES</u>	6
II. - <u>CHOIX DE LA FORME ET DES DIMENSIONS DE LA CELLULE</u>	
A) <i>FORME</i>	8
B) <i>DIMENSIONS</i>	12
III. - <u>REALISATION TECHNIQUE</u>	16
A) <i>CELLULE</i>	16
B) <i>ENCEINTE A VIDE</i>	20
C) <i>DISPOSITIF DE COUPLAGE DE LA CELLULE AVEC L'EXTERIEUR DE L'ENCEINTE</i>	22
D) <i>CONNEXIONS ELECTRIQUES</i>	24
E) <i>INTRODUCTION DE GAZ ET POMPAGE</i>	24
IV. - <u>PERFORMANCES DE LA CELLULE</u>	25
A) <i>ETANCHEITE, ECOULEMENT GAZEUX</i>	25
B) <i>CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES</i>	25
1. <i>Tension limite</i>	25
2. <i>Capacité</i>	26
3. <i>Homogénéité de champ statique</i>	28
C) <i>CARACTERISTIQUES MICROONDES</i>	30

DEUXIEME PARTIE : APPLICATION A QUELQUES EXPERIENCES DE SPECTROSCOPIE EN TEMPS RESOLU 34

I. - RAPPEL SUR LES PHENOMENES TRANSITOIRES EN EFFET STARK EN ABSENCE D'EFFET DOPPLER. 35

A) ABSORPTION TRANSITOIRE 36

B) EMISSION COHERENTE 39

II. - INFLUENCE DE L'EFFET DOPPLER 41

III. - DOUBLE NUTATION, PREVISION THEORIQUE 47

IV. - MISE EN EVIDENCE DES SIGNAUX DE DOUBLE NUTATION . 54

A) DISPOSITIF EXPERIMENTAL.. . . . 55

1. Source 55

2. Excitation, détection et traitement des signaux 55

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX, MESURE DE τ 58

TROISIEME PARTIE : APPLICATION A DES EXPERIENCES DE SPECTROSCOPIE SANS EFFET DOPPLER PAR CROISEMENT DE NIVEAUX 63

I. - ASPECT THEORIQUE 64

A) CROISEMENT DE MODES 65

B) CROISEMENT DE NIVEAUX 70

1. Croisement de niveaux en champ nul 70

2. Croisement de niveaux de bandes latérales 71

II. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL 76

A) SOURCE 77

B) MODULATION, DETECTION et TRAITEMENT DES SIGNAUX 77

.....

III. - MISE EN EVIDENCE DE CROISEMENTS DE NIVEAUX EN CHAMP NUL. 77

A) CAS PARTICULIER DE LA TRANSITION :

$J = 1, K = 1 \quad J = 2, K = 1$ de CH_3F 77

B) MISE EN EVIDENCE, INFLUENCE DE LA PRESSION 81

C) INFLUENCE DE LA PUISSANCE DE L'ONDE INCIDENTE 81

D) INFLUENCE DE LA FREQUENCE DE L'ONDE INCIDENTE 83

IV. - CROISEMENT DE NIVEAUX DE BANDES LATERALES 89

A) STRUCTURE PROPRE DE LA TRANSITION :

$J = 1, K = 1 \quad J = 2, K = 2$ de CH_3F 89

B) MISE EN EVIDENCE ET INFLUENCE DE L'AMPLITUDE DU
 CHAMP STARK R.F. 90

CONCLUSION 95

BIBLIOGRAPHIE 99

REMERCIEMENTS 104

