

50376  
1976  
5

THESE PRESENTEE POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

Par

*Pierre G L O R I E U X*



SPECTROSCOPIE MICROONDE EN TEMPS RESOLU  
PAR MODULATION D'ABSORPTION MOLECULAIRE



*Soutenue le 23 JANVIER 1976 devant la Commission d'examen*

*Président* : M. WERTHEIMER  
*Rapporteurs* : M. BRIGHT WILSON  
M. DECOMPS  
M. MACKE  
*Examineurs* : M. J.C. LEHMANN  
M. BILLARD  
M. CONSTANT

50376  
1976  
5

ERRATUM : SPECTROSCOPIE MICROONDE EN TEMPS RESOLU PAR  
MODULATION MOLECULAIRE.

Thèse présentée par Pierre GLORIEUX

- p. 18 Tableau II.a Les éléments de matrice moyens du moment dipolaire sont donnés en  $10^{-30}$  Cb.m au lieu de  $10^{-3}$  Cb.m.
- p. 30 Pour éviter toute ambiguïté sur la notation des niveaux d'énergie, la notation S et I pour niveaux supérieur et inférieur est à remplacer par u et l respectivement. Les niveaux d'énergie en champ Stark fort sont décrits dans la représentation  $|J, I, M_J, M_I\rangle$  où  $\vec{J}$  est le moment cinétique de rotation,  $\vec{I}$  le moment cinétique de spin nucléaire ( $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ ),  $M_J$  et  $M_I$  les nombres quantiques associés aux projections de ces opérateurs sur un axe fixe.

Le début du 2e paragraphe de la page 30 s'écrit alors :

"Si on travaille à la fréquence de la transition la plus éloignée ( $M_J^l = 3, M_I^l = 0 \rightarrow M_J^u = 3, M_I^u = 0$  et  $M_J^l = 3, M_I^l = \pm 1 \rightarrow M_J^u = 3, M_I^u = \pm 1$ ), on observe à l'arrêt de l'absorption..."

Le dernier paragraphe devient :

"La figure II.8 donne une représentation schématique des niveaux d'énergie en fonction du champ Stark. On voit qu'avec la composante Stark excitée, on obtient une émission en champ nul pour les transitions

$$F^u = 2 \rightarrow F^l = 3$$

$$F^u = 4 \rightarrow F^l = 4$$

$$F^u = 4 \rightarrow F^l = 3$$

Compte tenu des intensités relatives de ces transitions..."

- Fig. II.8 Sur la partie gauche de la figure (champ nul), seules deux flèches sont représentées de façon correcte ( $F = 2 \rightarrow F = 3$  et  $F = 4 \rightarrow F = 3$ ). La flèche  $F = 2 \rightarrow F = 2$  est à supprimer. La flèche  $F = 3 \rightarrow F = 4$  est à prolonger vers le haut de façon à devenir  $F = 4 \rightarrow F = 4$ .

Sur la partie inférieure de la figure remplacer  $M_S$  par  $M_I$ .

p. 46 Fig. II.15 La pression correspondant aux courbes représentées en haut de la page est  $2,5 \cdot 10^{-4}$  T (au lieu de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  T).

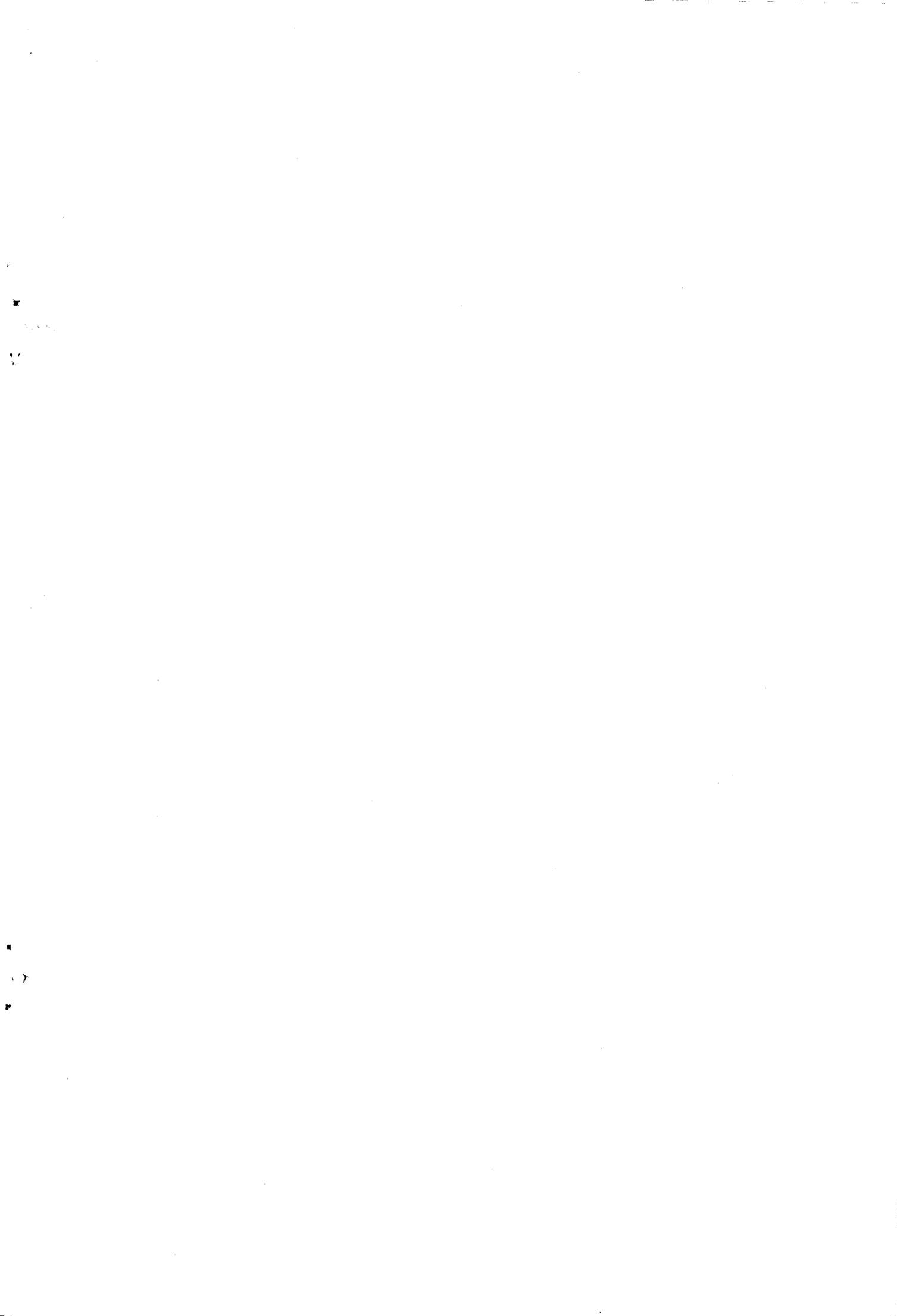
p. 52 Lire  $E \sim 2V/cm$  (au lieu de  $6V/cm$ ).

p. 63 La première formule doit être réécrite :

$$C(t) = \frac{2x\tau}{1 + 4x^2\tau^2} \cos \Delta\omega_S \theta e^{-\frac{\Delta\omega_D^2 \theta^2}{4}} e^{-\frac{\theta}{\tau}} \left\{ A_0 - B_0 \frac{\Delta\omega_D^2 \theta^2}{4x} \right\}$$

p. 96 Fig. IV.1 • Les valeurs "2" et "1" à l'extrémité de l'axe  $t_1$  ( $\mu s$ ) sont à remplacer respectivement par 20 et 30.

• dans la légende remplacer "... l'élargissement Doppler  $\Delta\omega_S$ " par "... l'élargissement Doppler  $\Delta\omega_D$ ".



Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université de Lille I., dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER à qui je tiens à exprimer ma profonde gratitude.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur Bright WILSON, Professeur à l'Université d'Harvard et Monsieur DECOMPS, Professeur à l'Université de Paris-Nord qui ont accepté de rapporter sur ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur LEHMANN, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) ainsi qu'à Messieurs BILLARD et CONSTANT, Professeurs à l'Université de Lille I. qui ont accepté de se joindre au jury pour examiner l'étude présentée ici.

Celle-ci est le résultat du travail de toute une équipe que Bruno MACKE anime avec beaucoup de dynamisme et d'enthousiasme. Sa participation à tous les niveaux de cette étude a fortement contribué à la réalisation de celle-ci et je suis très heureux de lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je voudrais associer aussi à la présentation de cet ouvrage les autres membres de notre équipe qui ont participé aux études de spectroscopie en temps résolu : Jean LEGRAND, avec lequel j'ai collaboré de façon particulièrement fructueuse ; sa compétence technique et la rigueur de son analyse m'ont aidé à résoudre de nombreux problèmes expérimentaux, Bernard SEGARD et François ROHART qui ont pris part à différentes phases du travail.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades du Laboratoire et en particulier à Jean LEMAIRE avec qui j'ai eu de nombreuses discussions.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration du personnel technique de l'U.E.R., qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance. Je tiens en particulier à remercier Messieurs Pierre ROSSEELS et Jean Marc LAPAUW qui ont conçu les générateurs Stark et résolu de nombreux problèmes d'électronique qui se sont posés au cours de cette étude.

Je remercie enfin ceux qui ont réalisé matériellement cet ouvrage et dont la bonne volonté, la gentillesse ne se sont pas démenties tout au long de la réalisation de celui-ci, en particulier Madame FOULON qui en a assuré la frappe et Monsieur RAFFAUD qui a reproduit les schémas.

## TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u> . . . . .	1
<u>CHAPITRE I. - PRESENTATION GENERALE DES PHENOMENES TRANSITOIRES.</u> . . . . .	3
I.1. Description théorique élémentaire des systèmes à deux niveaux d'énergie 4	
I.1.1. Présentation du formalisme . . . . .	4
I.1.2. Description géométrique des phénomènes. . . . .	6
I.1.3. Phénomènes de relaxation. . . . .	9
I.1.4. Amortissement inhomogène et échos de photons. . . . .	10
I.2. Comparaison des différents domaines expérimentaux. . . . .	11
1.2.1. Régimes transitoires cohérents en résonance magnétique. . . . .	11
1.2.2. Régimes transitoires dans les masers à jet. . . . .	13
1.2.3. Régimes transitoires en spectroscopie moléculaire cohérente	14
<u>CHAPITRE II. - PHENOMENES TRANSITOIRES INDUITS PAR COMMUTATION STARK</u> . . . . .	17
II.1. Délimitation du domaine d'étude. . . . .	18
II.2. Dispositif expérimental. . . . .	20
II.2.1. Sources . . . . .	21
II.2.2. Cellules d'absorption . . . . .	22
II.2.3. Détecteurs. . . . .	23
II.2.4. Générateurs Stark . . . . .	23
II.2.5. Traitement du signal. . . . .	24
II.3. Etude expérimentale sur un système initialement à l'équilibre. . . . .	25
II.3.1. Effets transitoires à l'établissement de l'absorption . . . . .	26
II.3.2. Effets transitoires à l'arrêt de l'absorption . . . . .	28
II.3.3. Effets transitoires sur plusieurs composantes Stark . . . . .	28
II.3.4. Effets transitoires sur une raie présentant une structure . . . . .	29
II.3.5. Influence de l'écart à la résonance . . . . .	33
II.4. Calcul théorique de la forme des signaux . . . . .	34
II.4.1. Calcul de la moyenne quantique du moment dipolaire. . . . .	35
II.4.2. Moyenne sur les chocs . . . . .	38
II.4.3. Composition des réponses des différents dipôles . . . . .	40
II.5. Confrontation des résultats théoriques et expérimentaux. . . . .	45
II.5.1. Etablissement de l'absorption . . . . .	45
II.5.2. Arrêt de l'absorption . . . . .	45
II.5.3. Excitation de l'émission par impulsions Stark . . . . .	48

CHAPITRE II (suite)

II.6. Emission d'une molécule habillée . . . . .	50
II.6.1. Expérience réalisée . . . . .	51
II.6.2. Calcul de la forme des signaux. . . . .	53
II.6.3. Brouillage d'une émission par un fort pompage . . . . .	56
II.7. Régimes transitoires en présence d'effet Doppler . . . . .	57
II.7.1. Amortissement Doppler inhomogène en infrarouge. . . . .	58
II.7.2. Nutation transitoire en présence d'effet Doppler. . . . .	59
II.7.3. Emission libre en présence d'effet Doppler. . . . .	60
II.8. Analyse des résultats publiés pendant ou après cette étude . . . . .	63

CHAPITRE III. - PHENOMENES TRANSITOIRES INDUITS PAR DOUBLE RESONANCE . . . . . 66

III.1. Introduction . . . . .	67
III.2. Systèmes à trois niveaux d'énergie . . . . .	70
III.3. Systèmes à quatre niveaux d'énergie. . . . .	83
III.3.1. Dispositions expérimentales . . . . .	83
III.3.2. Résultats expérimentaux . . . . .	85
III.3.3. Interprétation théorique. . . . .	87

CHAPITRE IV. - APPLICATIONS. . . . . . 95

IV.1. Détermination du champ microonde "in situ". . . . .	96
IV.2. Spectroscopie impulsionnelle par transformée de Fourier. . . . .	97
IV.3. Détermination des temps de relaxation par l'amortissement des signaux transitoires . . . . .	100
IV.3.1. Validité de la description des phénomènes de relaxation à l'aide de $T_1$ et $T_2$ . . . . .	100
IV.3.2. Relation entre l'amortissement et les temps de relaxation . . . . .	102
IV.3.3. Détermination du temps de relaxation transversal. . . . .	102
IV.3.4. Comparaison avec les autres résultats expérimentaux . . . . .	104
IV.4. Double nutation et échos de photons. . . . .	105
IV.4.1. Expériences en champ statique homogène. . . . .	106
IV.4.2. Expériences en champ statique inhomogène. . . . .	114

CONCLUSION . . . . . 119

<u>APPENDICES</u> A : Composition des émissions des dipôles d'un même plan d'onde . . . . .	A1
B : Importance de la pureté spectrale de la source . . . . .	A3
C : Calcul des signaux de double nutation et de nutation interrompue . . . . .	A4
D : Théorie naïve des échos moléculaires dans un champ Stark à gradient uniforme . . . . .	A8

REFERENCES.

## INTRODUCTION

~~~~~

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

On peut classer dans ce domaine des effets aussi divers que la réponse du système à une décharge électrique, la cinétique d'une réaction chimique ou la propagation d'impulsions laser dans un milieu absorbant. Les différents types de phénomènes peuvent toutefois être classés en deux catégories suivant la nature réversible ou irréversible de l'interaction. Parmi les expériences à caractère réversible, notre travail s'inscrit dans le domaine de celles où le caractère cohérent de l'excitation et de la détection est une donnée importante. Il consiste en l'étude de *phénomènes transitoires cohérents dans le domaine microonde*.

Les premières expériences de ce type ont été réalisées en 1955 par DICKE et ROMER qui ont mis en évidence l'émission cohérente d'un échantillon gazeux soumis à une impulsion microonde résonnante de forte puissance. Mis à part leurs travaux, toutes les études menées dans les domaines centimétrique et millimétrique jusqu'à la fin des années 60 ont été réalisées en régime stationnaire ; la dépendance temporelle, et notamment les effets transitoires cohérents avaient été négligés. On peut cependant trouver de nombreux exemples de tels effets en résonance magnétique nucléaire où ils ont fourni d'abondantes informations sur les phénomènes de relaxation ou sur les spectres à haute résolution.

L'observation de signaux transitoires cohérents induits par commutation de la fréquence de résonance par effet Stark a d'abord été rapportée par HARRINGTON (Hewlett-Packard Cy) en 1970, mais celui-ci n'a pas poursuivi ses travaux dans cette voie : une étude détaillée et notamment une interprétation des phénomènes manquaient.

L'étude complète de ces phénomènes et d'autres effets associés a été entreprise simultanément dans plusieurs laboratoires. R.G. BREWER (I.B.M. San José) étudiait les effets dans le domaine infrarouge tandis que R.H. SCHWENDEMANN et H.M. PICKETT (Ann Arbor Michigan et Harvard University) d'une part, et notre laboratoire d'autre part, travaillaient dans le domaine microonde. Il y avait initialement une connexion très lâche entre ces premières études et les expériences analogues dans le domaine infrarouge. Depuis, cette connexion a bien sûr été faite et les études relatives à ce sujet se sont multipliées.

Dans les expériences de double résonance, la modulation de la puissance de pompe est aussi susceptible d'engendrer des signaux transitoires cohérents. Cette technique avait déjà été utilisée par UNLAND et FLYGARE en 1966, mais ceux-ci n'avaient observé que de simples signaux exponentiels. En 1972, S.R. BROWN (Berkeley) prévoyait théoriquement l'existence d'oscillations amorties à l'arrêt de la puissance de pompe. L'étude détaillée des phénomènes transitoires cohérents qui se produisent à l'établissement ou à l'arrêt de la puissance de pompe a été menée simultanément mais dans des directions légèrement différentes à Berkeley et dans notre équipe. Toutefois, en raison notamment de sa complexité expérimentale, cette méthode semble promise à un avenir moins prometteur que la méthode de "modulation par effet Stark".

En 1966, OKA observait des signaux de double résonance sur des transitions ne présentant pas de niveau commun. Ceux-ci sont dûs à l'existence de "transitions privilégiées" au cours des chocs intermoléculaires. L'application de la technique de modulation de la puissance de pompe et d'observation de signaux transitoires à ce type d'expériences semblait de nature à apporter des renseignements supplémentaires sur ces "transitions privilégiées".

Toutes ces considérations et circonstances nous ont donc amené à réaliser un certain nombre d'expériences de spectroscopie microonde en temps résolu. C'est la présentation des résultats obtenus et leur interprétation qui constituent l'objet essentiel de ce travail. Nous avons essayé de présenter l'ensemble des phénomènes de façon synthétique et de dégager les analogies entre certains types de signaux transitoires associés à des expériences différentes.

Ce travail serait incomplet si l'application des effets observés à la détermination de diverses grandeurs physiques n'avait pas été envisagée. Nous présentons donc également les résultats acquis dans ce domaine et l'état actuel de certaines études concernant notamment divers paramètres de dynamique moléculaire.

Le plan que nous nous proposons d'adopter pour présenter ce travail est le suivant. Le premier chapitre sera consacré à une présentation générale des effets transitoires cohérents. Le modèle vectoriel de FEYNMANN permettra une approche simple des effets transitoires en résonance dipolaire électrique et illustrera bien le parallèle entre les différents types d'effets transitoires rencontrés dans d'autres domaines expérimentaux que nous passerons en revue dans la deuxième partie de ce chapitre. Les signaux transitoires observés lors de la commutation de l'absorption par déplacement Stark seront présentés au chapitre II où l'on proposera aussi un formalisme capable d'interpréter les effets observés et d'en prévoir de nouveaux. Les résultats obtenus dans le cas où l'on module l'absorption à l'aide d'un second rayonnement microonde seront exposés au chapitre III, tandis que le chapitre IV sera consacré aux diverses applications et aux développements actuels des études de spectroscopie microonde en temps résolu.

## CHAPITRE I.

### PRESENTATION GENERALE DES PHENOMENES TRANSITOIRES

---

#### I.1. DESCRIPTION THEORIQUE ELEMENTAIRE DES SYSTEMES A DEUX NIVEAUX D'ENERGIE.

I.1.1. Présentation du formalisme.

I.1.2. Description géométrique des phénomènes.

A. Emission libre

B. Nutation pure

C. Cas général.

I.1.3. Phénomènes de relaxation.

I.1.4. Amortissement inhomogène et échos de photons.

#### I.2. COMPARAISON DES DIFFERENTS DOMAINES EXPERIMENTAUX.

1.2.1. Régimes transitoires cohérents en résonance magnétique.

1.2.2. Régimes transitoires dans les masers à jet.

1.2.3. Régimes transitoires en spectroscopie moléculaire cohérente.

Les phénomènes transitoires observés en spectroscopie microonde s'inscrivent dans un contexte beaucoup plus général associant les régimes transitoires cohérents observés tant en résonance magnétique qu'en résonance électrique.

Une très grande variété de ces phénomènes peut s'interpréter, au moins dans une première approche, à l'aide d'un modèle à deux niveaux d'énergie. Aussi commencerons nous ce chapitre par un rappel du formalisme de FEYNMANN-VERNON - HELLWARTH (1) (ou F.V.H.)\*. Celui-ci établit une correspondance entre tout système à deux niveaux d'énergie en interaction avec un champ électromagnétique et le système particulier d'un spin  $1/2$  placé dans un champ magnétique radio-fréquence (ou R.F.)\* (2) (3). La représentation géométrique de F.V.H. nous permettra également de rendre plus claire et plus imagée la description de certains phénomènes transitoires tels la nutation transitoire, l'émission libre, etc ...

Elle permettra aussi de faire apparaître la généralité de phénomènes observés dans une grande variété de domaines expérimentaux : Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)\*, Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.)\*, Résonance Quadripolaire Nucléaire (R.Q.N.)\*, Maser, Spectroscopie Moléculaire Résolue dans le temps dans les domaines infra-rouge et microonde. Sans chercher à être exhaustif, nous essaierons dans une seconde partie de ce chapitre d'introduction de dégager les phénomènes présentant des analogies avec ceux que nous avons observés, nous préciserons les ordres de grandeur caractéristiques de ces phénomènes et les paramètres physiques auxquels ils donnent accès. Il nous a paru essentiel de montrer aussi pourquoi les expériences de spectroscopie microonde en temps résolu, conceptuellement envisageables dès les débuts de la spectroscopie microonde, n'ont été développées que très récemment.

## I.1. DESCRIPTION THEORIQUE ELEMENTAIRE DES SYSTEMES A DEUX NIVEAUX D'ENERGIE.

L'analogie entre système à deux niveaux d'énergie isolés et spin  $1/2$  a d'abord été relevée par R.H. DICKE dans sa théorie de la superradiance (4). FEYNMANN *et al* (1) ont repris cette analogie et proposé un modèle géométrique qui reprend la méthode de la représentation géométrique introduite par BLOCH pour les transitions dipolaires magnétiques (3). Ceci nous permettra de donner une image simple des phénomènes de nutation et d'émission transitoire. Les différentes causes d'amortissement - homogène et inhomogène - des effets transitoires seront ensuite analysées d'un point de vue phénoménologique. Cette analyse introduira une description qualitative simple des expériences d'écho (échos de spin et de photon).

### I.1.1. Présentation du formalisme.

Considérons un ensemble de  $N$  molécules indépendantes à deux niveaux d'énergie. Nous supposons qu'elles interagissent avec une onde électromagnétique plane et monochromatique, la fréquence  $\frac{\omega}{2\pi}$  de cette onde étant voisine de  $\frac{\omega_0}{2\pi}$  fréquence de la transition entre les niveaux  $|\psi_a\rangle$  et  $|\psi_b\rangle$  du système isolé. Dans le cadre de l'approximation des systèmes indépendants, l'espace de HILBERT des  $N$  systèmes se factorise en produit direct des espaces de HILBERT élémentaires à deux dimensions sous tendus par les états propres  $|\psi_a\rangle$  et  $|\psi_b\rangle$  du système isolé.

---

\* Dans la suite du texte, nous utiliserons ces initiales pour alléger l'écriture.

Dans chacun des espaces élémentaires, un opérateur peut se représenter par une matrice  $2 \times 2$  que l'on peut décomposer en une combinaison linéaire des trois matrices de PAULI  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  et de la matrice identité.

En plaçant l'origine des énergies entre les deux niveaux, le hamiltonien  $H_0$  non perturbé s'écrit dans la représentation  $\{|\psi_a\rangle, |\psi_b\rangle\}$

$$H_0 = -\frac{\hbar \omega_0}{2} \sigma_3$$

Le hamiltonien d'interaction a la forme générale :

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)$$

où  $\vec{\mu}$  est l'opérateur moment dipolaire électrique et  $\vec{\mathcal{E}}$  le champ électrique de l'onde. En se limitant au cas d'une onde polarisée rectilignement, cet hamiltonien s'écrit :

$$V = -\mu \mathcal{E}(t) \cdot \sigma_1$$

où  $\mu$  est l'élément de matrice de la composante du moment dipolaire selon  $\vec{\mathcal{E}}(t)$  pour la transition considérée. La phase des états  $|\psi_a\rangle$  et  $|\psi_b\rangle$  est choisie de telle sorte que  $\mu$  soit réel.

A un instant  $t$  donné, l'état du système est décrit par le vecteur d'état :

$$|\psi(t)\rangle = a(t) |\psi_a\rangle + b(t) |\psi_b\rangle$$

ou par la matrice densité  $\rho(t)$

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} a^* a & b^* a \\ a^* b & b^* b \end{pmatrix} = \frac{1}{2} I + \frac{1}{2} \vec{R} \cdot \vec{\sigma}$$

où  $\vec{\sigma}$  est l'opérateur vectoriel de composantes  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  et  $\vec{R}$  un vecteur de composantes :

$$R_1(t) = 2 \operatorname{Re} \rho_{ab} = a^* b + b^* a$$

$$R_2(t) = -2 \operatorname{Im} \rho_{ab} = i(ab^* - ba^*)$$

$$R_3(t) = \rho_{aa} - \rho_{bb} = a^* a - b^* b$$

On remarque que les composantes (réelles) de  $\vec{R}$  sont les valeurs moyennes  $\langle \psi | \sigma_1 | \psi \rangle = \operatorname{Tr}(\rho \sigma_1)$  des matrices de PAULI et que la partie "transversale" ( $R_1$  et  $R_2$ ) de  $\vec{R}$  est reliée à la cohérence du système tandis que sa partie "longitudinale"  $R_3$  dépend de la différence de population des deux états.  $\vec{R}$  est un vecteur dans un espace  $\mathcal{E}$  à trois dimensions défini sur le corps des réels. Il faut bien noter que cet espace  $\mathcal{E}$  est distinct de l'espace réel "usuel" à trois dimensions. La base orthonormée de  $\mathcal{E}$  sera notée  $(\vec{1}, \vec{2}, \vec{3})$  tandis que l'espace "usuel" sera rapporté à la base orthonormée habituelle  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  où  $\vec{z}$  est la direction de propagation de l'onde électromagnétique.

L'évolution du système est régie par l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \left[ H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}}, \rho \right]$$

A partir des résultats précédents, on montre facilement que cette équation

tion est équivalente à la suivante régissant le mouvement du vecteur  $\vec{R}$

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{\Omega} \wedge \vec{R}$$

avec :

$$\vec{\Omega} = -\frac{2\mu \vec{e}}{\hbar} 1 - \omega_0 \vec{3}$$

Comme  $\vec{R}$ ,  $\vec{\Omega}$  est un vecteur de l'espace fictif ( $\epsilon$ ).

L'équation du mouvement de  $\vec{R}$  dans l'espace ( $\epsilon$ ) est formellement identique à celle du mouvement d'un spin  $\vec{S}$  ( $S = \frac{1}{2}$ ) soumis à une induction magnétique  $\vec{B}$

$$\vec{B} = -\frac{\hbar}{\gamma} \vec{\Omega}$$

$\gamma$  étant le rapport gyromagnétique. Le mouvement géométrique correspondant a été largement étudié. On en déduit immédiatement l'évolution de  $R_1(t)$ ,  $R_2(t)$  et  $R_3(t)$ . Nous avons déjà interprété  $R_3(t)$  comme la différence de probabilité d'occupation des niveaux  $|\psi_a\rangle$  et  $|\psi_b\rangle$ . La valeur moyenne du moment dipolaire induit est liée directement à  $R_1(t)$  par la relation :

$$\langle \mu(t) \rangle = \text{Tr } \rho \begin{pmatrix} 0 & \mu \\ \mu & 0 \end{pmatrix} = R_1 \mu$$

La connaissance du mouvement de  $\vec{R}$  dans l'espace fictif ( $\epsilon$ ) fournit donc une description complète de l'évolution du système quantique.

### I.1.2. Description géométrique des phénomènes.

Quelque soit  $\vec{\Omega}(t)$ , le vecteur  $\vec{R}$  conserve un module constant et son extrémité décrit donc une trajectoire inscrite sur une sphère. Cette trajectoire est simple en absence de champ appliqué et lorsque le champ est exactement résonnant, plus complexe dans le cas général.

#### A) Emission libre.

En absence de champ appliqué ( $\vec{e} = 0$ ),  $\vec{\Omega}$  se réduit à  $-\omega_0 \vec{3}$  indépendant du temps. Le mouvement de  $\vec{R}$  est un simple mouvement de précession autour de  $\vec{3}$  à la vitesse angulaire  $-\omega_0$ . (Fig. I.1).

$R_3$  est une constante du mouvement : il n'y a pas d'évolution des populations des niveaux  $\psi_a$  et  $\psi_b$ .

$R_1$  évolue harmoniquement à la fréquence  $\omega_0/2\pi$  et les molécules émettent un rayonnement à cette fréquence.

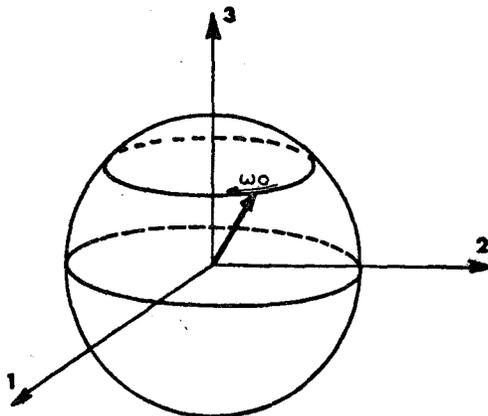


FIGURE I.1.

Mouvement de  $\vec{R}$  associé à l'émission.

Notons qu'à l'équilibre thermodynamique,  $\vec{R}$  est aligné sur la direction  $\vec{3}$  et le reste au cours du temps. Il ne peut y avoir d'émission libre que dans la mesure où, par une "préparation" convenable du système :

- il y a, à l'instant initial, une composante transversale du vecteur  $\vec{R}$ ,
- il y a cohérence des mouvements des vecteurs  $\vec{R}$  de chaque molécule.

La définition même du vecteur  $\vec{R}$  fait apparaître la connexion étroite entre ces deux conditions. Elles sont notamment obtenues en couplant les molécules à un champ résonant.

B) Nutation pure.

Si les molécules sont couplées à un champ électromagnétique, le vecteur  $\vec{R}$  dépend explicitement du temps

$$\vec{\Omega} = -4\pi \sin \omega t \vec{1} - \omega_0 \vec{3}$$

en prenant un champ électrique de la forme  $\mathcal{E} = E \sin \omega t$  et en introduisant le paramètre  $x = \frac{\mu E}{2\hbar}$  qui a la dimension d'une pulsation.

Il est avantageux dans ce cas d'étudier le mouvement dans un référentiel  $(\vec{1}', \vec{2}', \vec{3})$  tournant autour de la direction  $\vec{3}$  à la vitesse angulaire  $-\omega$ . On montre facilement que le mouvement de  $\vec{R}$  dans ce référentiel est régi par l'équation :

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{\Omega}_{\text{eff}} \wedge \vec{R}$$

où  $\vec{\Omega}_{\text{eff}}$  est de nouveau un vecteur indépendant du temps :

$$\vec{\Omega}_{\text{eff}} = -2x \vec{2}' + \alpha \vec{3}$$

$\alpha$  est l'écart à la résonance  $\omega - \omega_0$ . Le résultat précédent est obtenu en faisant l'approximation résonnante tout à fait justifiée dans notre domaine\*.

Le mouvement de  $\vec{R}$  dans  $(\vec{1}', \vec{2}', \vec{3})$  se réduit alors à une "précession" à une vitesse angulaire  $2\gamma$  autour de la direction de vecteur unitaire  $(0, -\frac{x}{\gamma}, \frac{\alpha}{2\gamma})$  avec

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

Dans le cas particulier de la résonance exacte ( $\alpha = 0$ ), le mouvement de  $\vec{R}$  se réduit à une rotation autour de la direction  $\vec{2}'$  à une vitesse angulaire  $-2x$ , c'est-à-dire à une nutation pure. Examinons dans ce cas l'évolution du système initialement à l'équilibre thermodynamique. (Fig. 1.2).

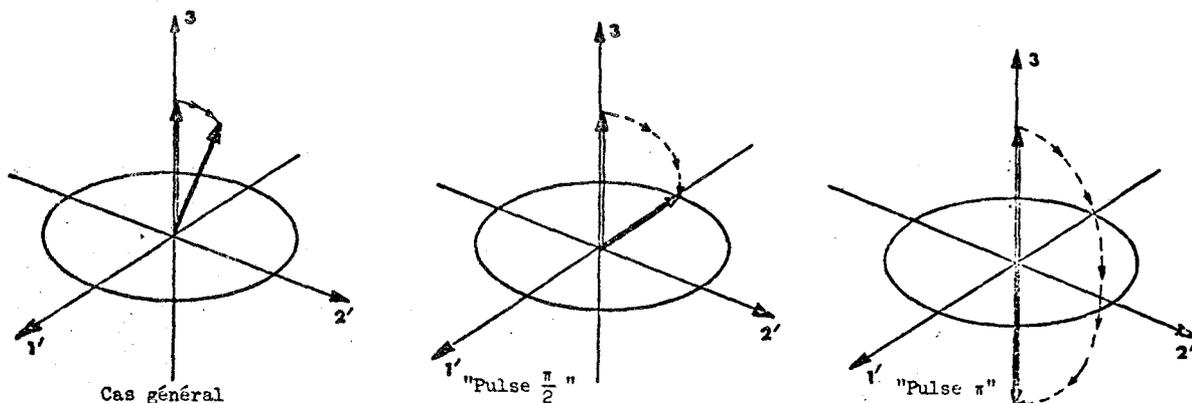


FIGURE 1.2.

Nutation pure de  $\vec{R}$ , le système étant initialement à l'équilibre thermodynamique

Les termes ainsi négligés sont responsables d'un déplacement de la pulsation de résonance égal à  $x^2/\omega$  (effet Bloch-Siegert) inférieure à 500 Rd/s pour les plus forts champs microondes utilisés dans nos expériences.

A l'instant initial,  $\vec{R}$  n'a qu'une composante  $R_3$

$$R_3 = p_a - p_b$$

où  $p_a$  et  $p_b$  sont les probabilités d'occupation des niveaux  $\psi_a$  et  $\psi_b$  à l'équilibre thermodynamique. Les composantes de  $\vec{R}$  dans le référentiel  $(\vec{1}', \vec{2}', \vec{3})$  puis dans  $(\vec{1}, \vec{2}, \vec{3})$  s'en déduisent immédiatement :

$$R_1(t) = \frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = (p_a - p_b) \sin 2xt \cos \omega t$$

$$R_3(t) = (p_a - p_b) \cos 2xt$$

A l'instant  $t = \pi/4x$ ,  $\vec{R}$  est purement transversal ; les populations des deux niveaux sont égales et la composante du moment dipolaire oscillant est maximum. C'est en appliquant une impulsion résonnante de cette durée qu'on obtiendra le signal d'émission transitoire le plus important ("pulse  $\frac{\pi}{2}$ ").

Pour  $t = \frac{\pi}{2x}$ ,  $\vec{R}$  est de nouveau axial mais retourné par rapport à sa position initiale. Les populations sont inversées et le moment dipolaire oscillant est nul ("pulse  $\pi$ ").

Supposons maintenant qu'en appliquant au préalable un "pulse  $\frac{\pi}{2}$ " suivi éventuellement d'une émission, le système se trouve "préparé" dans un état "transversal". (Fig. I.3).

Dans ce cas, l'application d'un "pulse  $\pi$ " transforme  $\vec{R}$  en son symétrique par rapport à  $\vec{2}'$ . Il en résulte un saut de la phase de l'émission libre postérieure au "pulse  $\pi$ ".

Le modèle géométrique de FEYNMANN est également adapté à la description de séquences plus complexes que nous analyserons ultérieurement (chap. IV et appendice C).

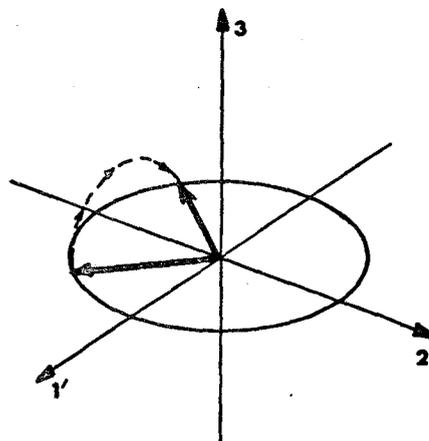


FIGURE I.3.

Application d'un "pulse  $\pi$ "  
( $\vec{R}$  purement transversal).

### C) Cas général.

La "précession" s'effectue alors autour du vecteur  $\vec{\Omega}_{eff}$  à la vitesse  $2\gamma$ . Quand on s'éloigne de la résonance, la vitesse de précession-nutation augmente donc et tend vers  $\alpha$  quand  $\alpha$  est très grand devant  $x$ . On passe donc progressivement du phénomène de nutation ( $\Omega_{eff} = 2x$ ) au phénomène d'émission libre ( $\Omega_{eff} = \alpha$ ). Toutefois, une remarque sur l'évolution de l'amplitude des signaux s'impose : si, à l'instant initial, le vecteur  $\vec{R}$  est aligné sur l'axe  $\vec{3}$  (position à l'équilibre thermodynamique), la composante transversale de ce vecteur tend vers zéro quand  $\alpha$  augmente et devient très supérieur à  $2x$ .

I.1.3. Phénomène de relaxation.

Dans la description précédente, nous avons négligé les phénomènes de relaxation si ce n'est en admettant l'existence d'un état initial correspondant à l'équilibre thermodynamique qui ne peut s'établir précisément que grâce à ces phénomènes.

Nous présenterons, au chapitre II, une démarche utilisant l'approximation des collisions fortes bien adaptée à notre étude particulière. De manière plus phénoménologique, il suffit de compléter l'équation de F.V.H. relative au mouvement  $\vec{R}$  d'un terme de relaxation :

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{\Omega} \wedge \vec{R} + \left( \frac{d\vec{R}}{dt} \right)_{\text{relaxation}}$$

En introduisant les temps  $T_2$  et  $T_1$  caractéristiques de l'évolution de la cohérence et de la différence de population des niveaux  $\psi_a$  et  $\psi_b$ , on écrira :

$$\left( \frac{d\vec{R}}{dt} \right)_{\text{relaxation}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{T_2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{T_1} \end{pmatrix} (\vec{R} - \vec{R}_0)$$

$\vec{R}_0$  correspondant à l'équilibre thermodynamique.

$$\vec{R}_0 = (p_a - p_b) \vec{3}$$

Les processus conduisant à l'équilibre thermodynamique contribuent également à la perte de cohérence. Il en résulte qu'en général  $T_2$  est inférieur à  $T_1$ .

Il faut noter que, si la distinction entre  $T_1$  et  $T_2$  est relativement claire en résonance magnétique, il n'est pas de même dans notre domaine expérimental. Dans ce cas, le temps  $(1/T_1 - 1/T_2)^{-1}$  serait caractéristique de collisions avec interruption de phase sans changement d'état\*. Ces processus sont très improbables et de nombreuses tentatives de mise en évidence d'une différence entre  $T_1$  et  $T_2$  ont échoué.

En admettant l'égalité de  $T_1$  et de  $T_2$  les équations précédentes présentent des solutions relativement simples décrivant les phénomènes d'émission libre et de nutation compte tenu de la relaxation. Essentiellement, on note un amortissement de l'émission libre avec un temps caractéristique  $T_2$ . En raison des échanges d'énergie associés à la relaxation, le gaz est absorbant dans la phase de nutation (absorption transitoire) ; pour des temps très longs par rapport à  $T_1$ , on obtient le mouvement de  $\vec{R}$  associé à l'absorption en régime stationnaire. A la résonance exacte :

$$R'_1 = - \frac{2x T_2}{1 + 4x^2 T_1 T_2} (p_a - p_b)$$

$$R_3 = \frac{1}{1 + 4x^2 T_1 T_2} (p_a - p_b)$$

---

\* Une discussion plus complète de la relaxation sera faite au chapitre IV.

Dans le cas fortement saturé ( $x T_1 \gg 1$ ), on retrouve la propriété classique d'égalisation des populations ( $R_3 \rightarrow 0$ ) et de disparition du moment dipolaire oscillant ( $R_1 \rightarrow 0$ ). Bien entendu, on observe dans ce cas de fortes absorptions transitoires (cf : chap. II).

I.1.4. Amortissement inhomogène et échos de photons.

Dans de nombreux cas pratiques, le système macroscopique peut être décomposé en sous-systèmes regroupant des molécules caractérisées par une même fréquence propre de transition  $\omega_0$ ,  $\omega_0$  étant différent d'un sous-système à l'autre. La distribution de largeur  $\Delta\omega_0$  autour de  $\bar{\omega}_0$  peut notamment être due à l'effet Doppler associé à la distribution de vitesses des molécules ou à une inhomogénéité d'un champ Stark ou Zeeman appliqué aux molécules. L'évolution de la polarisation macroscopique, seule accessible expérimentalement, sera très différente de celle de la polarisation microscopique étudiée précédemment. En particulier, dans la phase d'émission libre, il en résultera un amortissement supplémentaire dû au brouillage des émissions des différents sous-systèmes. C'est le phénomène d'amortissement inhomogène (caractérisé par un temps propre  $T_2^* \sim \frac{1}{\Delta\omega_0}$ ) qui peut être beaucoup plus rapide que l'amortissement homogène étudié précédemment.

Dans ce cas, on peut cependant accéder aux temps de relaxation homogène par la technique d'échos de photons dont on peut donner une description élémentaire sur le modèle de F.V.H.

La figure ci-dessous, dans le référentiel tournant à la vitesse angulaire  $\bar{\omega}_0$ , schématise la séquence réalisée (Fig. I.4).

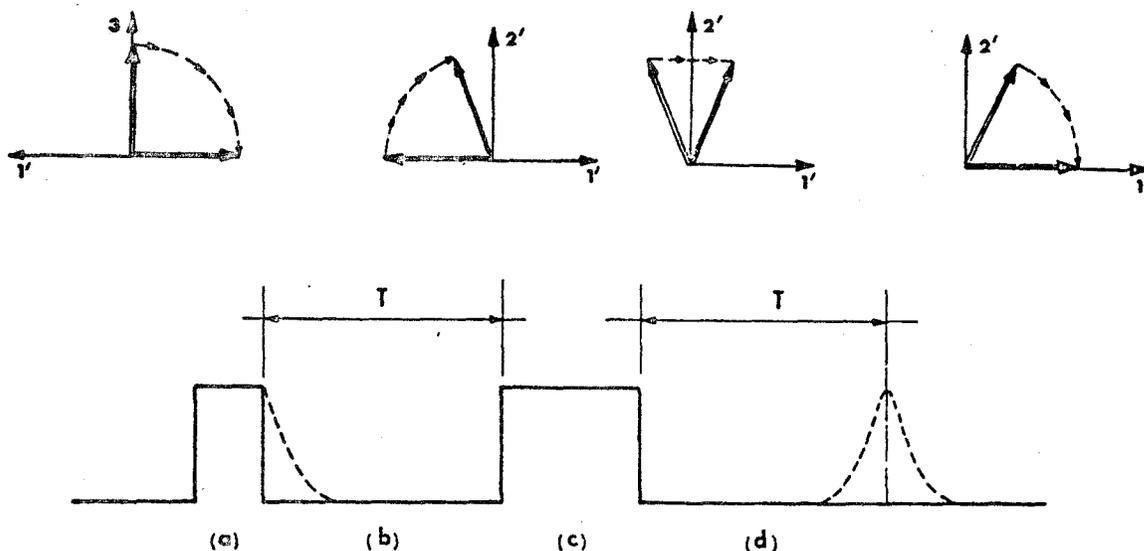


FIG. I.4. : Echos de Photons

a) Application d'un "pulse  $\frac{\pi}{2}$ " de pulsation  $\omega$  égale à  $\bar{\omega}_0$  et de forte intensité ( $x \gg \Delta\omega_0$ ) qui aligne

(Suite de la légende P. 11)

Suite de la légende FIG. I.4.

- $\vec{R}(\omega_0)$  sur la direction  $\vec{1}'$  quelque soit  $\omega_0$
- b) Emission libre pendant  $T$  très supérieur à  $T_2^*$ . A l'instant  $T$ , la polarisation macroscopique a disparu en raison de la dispersion des vecteurs  $\vec{R}(\omega_0)$  pour les différentes valeurs de  $\omega_0$ .
  - c) "Pulse  $\pi$ " qui change chacun des  $\vec{R}(\omega_0)$  en son symétrique par rapport à la direction  $2'$ . (cf. Fig. I.3).
  - d) Emission libre.

---

Si on néglige la durée propre des "pulses  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$ ", un calcul élémentaire montre que, à un instant  $T$  suivant le pulse  $\pi$ ,  $\vec{R}(\omega_0)$  se retrouve sur l'axe  $\vec{1}'$  quelque soit  $\omega_0$ . La polarisation macroscopique réapparaît, affectée éventuellement d'une réduction liée exclusivement à la relaxation homogène : c'est le phénomène d'écho de photons correspondant à celui d'écho de spin bien connu en résonance magnétique.

L'analyse précédente suppose bien entendu que la pulsation caractéristique  $\omega_0$  de la molécule ne change pas pendant la séquence (a) (b) (c) (d). Il n'en est pas ainsi lorsqu'il y a diffusion, notamment déplacement de la molécule dans un champ Stark ou Zeeman inhomogène (diffusion spatiale). Dans ce cas, l'écho est affecté d'un amortissement supplémentaire caractéristique de la diffusion. Des expériences d'échos multiples permettent de distinguer cet amortissement de l'amortissement homogène (7).

Très récemment, des effets analogues ont été observés lorsque l'effet Doppler est la cause principale d'amortissement inhomogène : c'est le phénomène de diffusion de vitesse dont nous reparlerons (34).

## I.2. COMPARAISON DES DIFFERENTS DOMAINES EXPERIMENTAUX.

Nous nous proposons, dans ce paragraphe, de décrire succinctement quelques études de régimes transitoires effectuées dans des domaines expérimentaux très variés de manière à montrer à la fois le caractère général et spécifique des expériences conduites en spectroscopie moléculaire microonde.

Plusieurs propriétés physiques peuvent servir de base à une classification des différents types d'expériences dans lesquelles des signaux transitoires cohérents ont été observés. Signalons notamment la nature électrique ou magnétique de l'interaction, la propagation ou la non propagation des phénomènes transitoires, la nature et l'importance des phénomènes de relaxation.

Ces critères se recoupant assez largement, nous classerons les phénomènes en fonction des techniques expérimentales mises en jeu en distinguant :

- Résonance magnétique
- Maser à jet atomique ou moléculaire.
- Spectroscopie moléculaire cohérente.

### I.2.1. Régimes transitoires cohérents en résonance magnétique.

Dans les expériences de résonance magnétique, on observe le moment magnétique macroscopique de l'échantillon étudié. Les dipôles magnétiques microscopiques restent constants en module au cours de l'expérience mais ils sont réorientés

par interaction résonnante avec un champ électromagnétique. La fréquence de résonance est déterminée par la précession de Larmor de ces moments dans un champ "extérieur". Ce champ peut être soit fourni par un électro aimant (R.P.E., R.M.N) soit être dû aux noyaux environnants (R.Q.N).

#### A) Résonance Magnétique Nucléaire.

Historiquement, les régimes transitoires cohérents ont d'abord été observés en résonance magnétique nucléaire. Après avoir introduit les équations phénoménologiques caractérisant, à l'aide des temps  $T_1$  et  $T_2$ , le comportement macroscopique de la polarisation magnétique nucléaire induite par un champ R.F. cohérent, BLOCH (3) a prédit les effets transitoires dus à la précession libre de la polarisation à la suite d'un pulse R.F., il a aussi décrit quantitativement les spins en précession par une superposition d'états. Une des premières observations (1949) de signaux transitoires cohérents est due à TORREY (5) qui a observé des oscillations de nutation. En 1950, HAHN découvrit les échos de spin et les interpréta à l'aide de la théorie de BLOCH (6). L'amortissement des échos, principalement dû aux effets de la diffusion, a permis à HAHN de mesurer à la fois les coefficients d'auto-diffusion et les temps de relaxation transversaux. L'amortissement dû à la diffusion est éliminé quand on utilise la séquence de CARR-PURCELL qui apporte donc une nette amélioration de la mesure de  $T_2$  (7).

D'un point de vue expérimental, ce domaine est caractérisé par :

- une fréquence de résonance assez basse : elle est le plus couramment voisine de 30 MHz mais elle peut être comprise entre 2 kHz et 1 GHz (8).
- des temps de relaxation relativement longs. La gamme de variation de ceux-ci s'étend de  $10^{-6}$ s pour certains solides à quelques secondes pour les liquides. Elle atteint même plusieurs minutes pour certains cristaux naturels.
- un amortissement inhomogène souvent important dû notamment à l'inhomogénéité du champ directeur statique et à l'existence d'une correction locale.

La résonance magnétique peut aussi être détectée par des méthodes optiques. Ainsi la résonance magnétique nucléaire pure de  $^{201}\text{Hg}$  a pu être détectée pour la première fois par cette méthode (9). Dans les expériences de pompage optique, l'examen des signaux transitoires a permis à B. CAGNAC (10) d'étudier la relaxation des isotopes impairs du mercure. En utilisant différentes séquences de commutation des champs R.F. et optique, il a pu observer des signaux transitoires cohérents (transitoires de résonance magnétique, nutation dans le noir) et des signaux incohérents (relaxation dans le noir et transitoires de pompage optique en absence de radio-fréquence). Les seconds donnent un accès direct au temps de relaxation longitudinal  $T_1$ . Connaissant celui-ci, on déduit des premiers signaux le temps de relaxation transversal  $T_2$ . Dans ces expériences, la fréquence R.F. est très basse (5 kHz à 100 kHz) par rapport aux fréquences habituellement employées en résonance magnétique, le temps de relaxation  $T_2$  est caractéristique ici des chocs atome-paroi. Ceux-ci dépendent fortement de l'atome étudié : ils varient dans un facteur 50 quand on passe de  $^{199}\text{Hg}$  à  $^{201}\text{Hg}$ .

#### B) Résonance Quadripolaire Nucléaire.

La résonance quadripolaire nucléaire a été découverte peu après : dès 1954, HAHN et HERZOG ont observé des signaux de précession libre et d'écho en R.Q.N. dans les solides (11). La R.Q.N. est liée à des transitions entre niveaux d'énergie induits par le couplage entre le moment quadripolaire électrique nucléaire et le gradient de champ électrique au voisinage du noyau. Ces expériences ne nécessitent

donc pas la présence d'un champ magnétique statique ce qui permet de s'affranchir de certaines imperfections du dispositif expérimental. La fréquence des résonances considérées est dans le même domaine spectral que les fréquences de R.M.N. Mais, de part leur nature même, ces signaux de R.Q.N. ne sont observés que dans les solides, les temps de relaxation  $T_1$  dépendant fortement de la température (par exemple, dans  $\text{NaClO}_3$ , de  $2.10^{-2}$  s à  $300^\circ\text{K}$  jusqu'à 150 s à  $10^\circ\text{K}$ ) peuvent donc être encore considérés comme longs.

En R.M.N. comme en R.Q.N., les signaux radio-fréquences sont produits et détectés par des bobines transmettant ou recevant le signal dans une petite région de l'espace de l'ordre du diamètre des bobines. Les régimes transitoires correspondants sont donc localisés, contrairement aux signaux liés à la propagation d'une onde (cf. 1.2.3).

#### C) Résonance Paramagnétique Electronique.

Le spin de l'électron, tout comme celui du noyau, donne naissance à un moment magnétique. Toutefois, compte tenu de l'importance relative de leurs rapports gyromagnétiques (celui de l'électron est à peu près 2000 fois supérieur à celui du noyau) les expériences de résonance de spin électronique sont réalisées dans le domaine microonde, ce qui complique quelque peu le dispositif expérimental. En 1958, DAVIS et STRANDBERG {12} observaient des signaux de précession libre en R.P.E. sur un solide à basse température tandis que BLUME {13} observait des signaux de précession libre et des échos dans une solution métal-ammoniac. La même année, GORDON et BOWERS {14} détectaient des échos dans un solide. Les temps de relaxation varient de plusieurs ordres de grandeur suivant le type d'expérience réalisée : dans celle de DAVIS et STRANDBERG  $T_1$  est de l'ordre de  $5.10^{-3}$  s tandis que dans l'expérience de BLUME  $T_1 = T_2 = 3.10^{-6}$  s. Les temps courts observés en R.P.E. expliquent pourquoi les nutations transitoires semblent n'avoir été observées que très récemment {15}; les périodes de nutation transitoire sont alors rapides ( $\sim 10^{-5}$  s).

#### D) Masers Paramagnétiques.

Dans les masers paramagnétiques à deux niveaux, on observe généralement les signaux d'émission transitoire en injectant dans la cavité un faible signal modulé en fréquence autour de la fréquence de la transition utilisée. On peut aussi observer des signaux transitoires à l'établissement de l'émission {16} {17}. Les temps caractéristiques des impulsions observées sont habituellement de l'ordre de la microseconde. Les temps de relaxation, par exemple, dépendent fortement du système à deux niveaux utilisé ( $T_1 = 60$  s,  $T_2 = 5.10^{-7}$  s pour le maser à silicium de FEHER {16} ;  $T_1 = 6.10^{-2}$  s,  $T_2 = 6.10^{-2}$  s pour le maser à rubis de THORP {17}). Les expériences correspondantes présentent l'intérêt de permettre la détermination des temps de relaxation et des puissances " *in situ* ".

Dans les masers paramagnétiques à trois niveaux, les signaux transitoires obtenus par modulation de la puissance de pompe présentent de grandes analogies avec les signaux observés en spectroscopie microonde sur un système à trois niveaux {18}. Toutefois, dans les masers, la période d'oscillation et les temps de relaxation sont plus longs, habituellement de l'ordre de  $10^{-4}$  s.

#### 1.2.2. Régimes transitoires dans les masers à jet.

Les masers à jet d'ammoniac ou d'hydrogène atomique relèvent tous deux du même formalisme théorique. Le comportement dynamique du niveau d'oscillation de ces

systemes a été étudié théoriquement par GRAZYUK et ORAYEWSKI (19). Si l'on est bien au delà du seuil d'auto-oscillation, le niveau de sortie du maser s'établit de façon sinusoidale amortie et la fréquence de la pseudo-oscillation correspondante est la même que celle de la nutation transitoire induite par un pulse R.F. (5). Ce régime transitoire d'auto-oscillation a d'abord été observé par AUDOUIN sur le maser à hydrogène (20). La technique utilisée par celui-ci consistait à faire varier le facteur de surtension de la cavité résonnante au moyen d'une boucle de réaction. La mesure de la pseudo-pulsation permet d'atteindre directement l'amplitude du champ électromagnétique dans la cavité, la constante de temps fournissant une mesure du temps de relaxation  $T_1$ . Un autre phénomène transitoire, l'émission libre, a aussi été observé sur le maser (21) mais quand celui-ci est en deçà du seuil d'auto-oscillation : on procède alors, comme dans les autres domaines expérimentaux, en observant le signal émis par les atomes quand ils ont été préalablement excités par une impulsion résonnante : on déduit de l'amortissement de cette émission le temps de relaxation  $T_2$  des atomes dans des conditions très voisines de celles de l'oscillateur auto-entretenu.

Ces deux effets (nutation transitoire, émission libre) ont été observés par BARDO et LAINE sur un maser à ammoniac, en utilisant les deux techniques suivantes. Dans la première, la modulation du facteur de qualité est obtenue en élargissant, de façon transitoire, la raie par saturation (25). Ceci est réalisé, comme sur les masers paramagnétiques, en injectant dans la cavité maser un signal modulé en fréquence autour de la fréquence de résonance. Toutefois, cette méthode n'a permis qu'une vérification qualitative de la théorie de GRAZYUK et al. Par contre, la modulation du facteur de qualité par application d'un champ Stark inhomogène (23) a permis une étude quantitative plus complète.

Les temps de relaxation observés sont beaucoup plus courts pour l'ammoniac ( $\sim 200 \mu\text{s}$ ) que pour l'hydrogène atomique ( $T_1 = 0,1$  à  $0,3$  s ;  $T_2 = 0,3$  à  $0,5$  s). Pour être observable, la période de nutation doit être plus faible que le temps de relaxation, ce qui conduit à des périodes observées de l'ordre de  $125 \mu\text{s}$  pour  $\text{NH}_3$  et de l'ordre de  $0,2$  s pour l'hydrogène.

Signalons enfin que des signaux transitoires ont aussi été observés dans les masers en modulant le faisceau moléculaire ou atomique (29).

### 1.2.3. Régimes transitoires cohérents en spectroscopie moléculaire.

Nous décrirons principalement ces phénomènes dans les gaz soumis à des irradiations infrarouge ou microonde (couplage dipolaire électrique). L'existence d'une interaction forte entre molécules se traduit par un élargissement collisionnel important, à titre d'exemple, le temps de relaxation  $T_1$  associé à la transition  $J=1 \rightarrow J=2$  de  $\text{CH}_3\text{F}$  est voisin de  $8.10^{-7}$  s à une pression de 10 millitorrs. De façon générale, les signaux transitoires décrits ici ont donc une durée de vie courte ( $\sim 10^{-6}$  s).

Les expériences de régimes transitoires cohérents en résonance électrique peuvent être classées en deux catégories suivant la manière dont ils sont produits. On distinguera ainsi régimes transitoires induits par des impulsions de rayonnement électromagnétique et régimes transitoires observés par modulation d'absorption. La première méthode est l'analogie directe des techniques de la R.M.N. Dans la deuxième, les systèmes étudiés sont soumis continuellement à un champ électromagnétique de fréquence fixe et c'est l'interaction système-champ qui est modulée au moyen d'un

champ électrique statique qui déplace la fréquence de résonance par effet Stark. La discussion des problèmes techniques liés à ces deux méthodes ne sera pas abordée en détail ici. Signalons toutefois que la seconde permet d'observer les signaux de façon permanente au cours de la ou des séquences de commutation alors que pour la première des impératifs de sensibilité imposent de protéger le système de détection au moment où les impulsions de rayonnement sont envoyées sur le système étudié. La méthode des impulsions de champ électromagnétique est donc peu favorable à l'observation des signaux cohérents au voisinage de la commutation. Historiquement, ce fut cependant la première méthode utilisée. Elle a permis d'observer des signaux transitoires dans les domaines infrarouge et microonde et a aussi été utilisée dans les masers.

#### Expériences utilisant des impulsions de rayonnement.

R.H. DICKE fut le premier à observer des signaux transitoires cohérents en résonance électrique {24}. En irradiant des molécules d'ammoniac à une pression de l'ordre du millitorr par des impulsions microondes, il réussit à exciter l'émission libre entre niveaux d'inversion de ce gaz. Cette émission est l'analogie électrique de la précession libre observée en résonance magnétique. L'amortissement des signaux donne un accès direct au temps de relaxation  $T_2$  caractéristique ici de la relaxation rotationnelle. Ce n'est que 12 ans plus tard que, reprenant les travaux de DICKE et généralisant les résultats obtenus en résonance magnétique, HILL, KAPLAN, ICHIKI et HERRMANN {25} ont mis en évidence des échos sur une transition de rotation de OCS à 24 GHz. Par suite de la difficulté d'observer les signaux au voisinage de la commutation, il n'y a pas eu, à notre connaissance, d'observation de la nutation transitoire par cette technique.

Dans le domaine optique, les premiers signaux transitoires cohérents observés sont les échos de photons réémis par un cristal de rubis soumis à deux impulsions laser. Les temps de relaxation relevés par ABELLA *et al* varient de 70 ns à 14°K à 250 ns à 4,2°K. En 1969, un phénomène analogue a été observé en infrarouge par J.P. GORDON *et al* sur un gaz de SF<sub>6</sub>. Ils ont surtout étudié les propriétés de polarisation de l'écho de photons en fonction des polarisations relatives des impulsions incidentes. L'évolution de la polarisation de l'écho dépend du moment cinétique des états connectés par la transition. La nutation transitoire a été observée par HOCKER et TANG en 1969 sur la même transition de SF<sub>6</sub> {28} : ils ont enregistré à l'établissement d'une impulsion infrarouge une modulation amortie de l'intensité transmise, la fréquence de modulation  $(\alpha^2 + 4x^2)^{1/2}$  témoigne de l'analogie avec la nutation transitoire en résonance magnétique.

Dans l'expérience de TANG, la puissance relative absorbée est d'environ 10%. Quand la puissance absorbée n'est plus petite par rapport à la puissance incidente, on peut observer des nouveaux effets de propagation non linéaire. Mc CALL et HAHN ont montré qu'au delà d'un certain seuil d'énergie, une impulsion de lumière cohérente peut passer à travers un milieu résonnant "absorbant" comme s'il était "transparent" {29a}. Par contre, au dessous de l'énergie critique, l'impulsion est absorbée. En effet, si la puissance de l'impulsion incidente est suffisante pour "inverser" le milieu avant la fin du pulse, une partie de l'énergie absorbée se rajoutera de façon cohérente à l'impulsion. A cause de ce transfert de l'énergie absorbée à la montée du pulse et l'énergie d'émission induite pendant la descente, la vitesse de propagation de l'impulsion est plus faible que celle d'une lumière cohérente. Initialement observé dans les solides, il a aussi été observé dans les gaz {29b} et a conduit à de multiples autres expériences (rétrécissement de pulses, transformation d'un pulse en une série de pulses ...).

Dans les expériences de "battements quantiques" développées récemment par HAROCHE *et al* {138} {139} {140}, on irradie le gaz à l'aide d'une impulsion laser résonnante simultanément pour deux transitions atomiques. La lumière de fluorescence est alors modulée à une fréquence égale à celle de l'écart entre les deux niveaux irradiés, permettant ainsi de faire de la spectroscopie à haute résolution à l'intérieur du profil Doppler.

### Expériences utilisant la modulation de l'absorption.

En 1971, R.G. BREWER rapporta les premières observations de signaux transitoires observés en utilisant la méthode de commutation de l'absorption par un champ électrique. Utilisant comme source un laser IR, il mit en évidence des phénomènes dont la plupart ont des analogies directes en résonance magnétique nucléaire (nutation, écho {30}, émission optique libre {31}). Cette méthode lui a de plus permis d'observer des battements Raman cohérents {32} {33}, phénomène n'ayant pas d'analogue en R.M.N. Dans ces expériences, la dégénérescence entre deux niveaux couplés à un même troisième est soudainement levée par l'application du champ Stark\* ; on observe alors un signal exempt de déphasage inhomogène à la différence de fréquence des deux transitions couplées, donnant ainsi un accès direct au temps de relaxation  $T_2$  caractéristique de l'élargissement homogène. La transposition de la méthode des échos multiples de Carr-Purcell a aussi permis d'étudier les sauts moyens de vitesse dans les collisions faibles {34}. Par ailleurs, M.M. LOY observa en 1974 des signaux de passage adiabatique rapide par cette technique {35}.

Les paramètres moléculaires sont évidemment les mêmes que pour les expériences de pulses infrarouge, il faut toutefois noter que cette méthode nécessite l'emploi de lasers à fonctionnement continu, réduisant ainsi fortement la puissance envoyée sur le gaz par rapport aux expériences correspondantes en impulsion infrarouge. Dans les conditions de BREWER {30}, l'élargissement Doppler ( $\Delta\nu_{\text{Doppler}} = 80$  MHz) est toujours très supérieur à l'élargissement par saturation ( $\Delta\nu_{\text{Sat}} = 5$  MHz) lui-même grand par rapport à l'élargissement par collision et temps de passage dans le faisceau laser ( $\frac{1}{\pi T_2} = 250$  kHz + (31 kHz/m Torr) p). De plus, l'importance de l'effet Doppler et les vitesses de commutations requises sont telles que la modulation Stark ne permet généralement pas de sortir du profil Doppler de la raie d'absorption étudiée ( $\Delta\nu_{\text{Stark}} \sim 5$  à 10 MHz). On obtient dans ce cas un signal qui résulte de la superposition d'une absorption transitoire (nutation optique) due aux molécules appartenant à une certaine bande de vitesse et d'un signal d'émission amortie dû à des molécules d'une autre bande de vitesse.

En spectroscopie microonde, les phénomènes sont plus simples dans la mesure où, par modulation Stark, il est facile de sortir du profil de la raie. Les signaux de nutation et d'émission libre peuvent alors être complètement séparés. De plus, dans ce domaine spectral, on peut déterminer les conditions expérimentales de telle sorte que l'effet Doppler soit négligeable ou prépondérant par rapport aux autres causes d'amortissement. Ceci permet de mettre clairement en évidence la contribution de celui-ci aux différents effets transitoires. Habituellement,  $\Delta\nu_{\text{Doppler}}$  est de l'ordre de 10 à 100 kHz,  $\Delta\nu_{\text{coll}}$  de 5 à 500 kHz et  $\Delta\nu_{\text{Sat}}$  de 5 à 1000 kHz. En plus des signaux possédant des analogues magnétiques simples (nutation, émission libre {36}, échos {37}, passage rapide {38} {39}), des effets transitoires originaux ont été mis en évidence. C'est le cas notamment quand on irradie un système à trois niveaux par deux rayonnements résonnants ou quasi résonnants : émission d'une molécule habillée observée à l'aide de la commutation Stark {40}, émission forcée observée par commutation du deuxième rayonnement. Signalons enfin que dans le domaine microonde, les absorptions relatives ( $\sim 10^{-3}$ ) sont nettement plus faibles qu'en infrarouge. La faiblesse des signaux et leur rapidité rendent difficile l'observation de ces signaux et peuvent expliquer que ce n'est que récemment que ceux-ci ont été observés en spectroscopie microonde alors que les spectromètres à effet Stark y sont couramment utilisés depuis près de trente ans {42}.

---

\* Cet effet présente de grandes analogies avec les "battements quantiques" en spectroscopie atomique {138} {139} {140}.

CHAPITRE II.

PHENOMENES TRANSITOIRES INDUITS PAR COMMUTATION STARK

---

- II.1. DELIMITATION DU DOMAINE D'ETUDE.
- II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL
- II.3. ETUDE EXPERIMENTALE SUR UN SYSTEME INITIALEMENT A L'EQUILIBRE
- II.4. CALCUL THEORIQUE DE LA FORME DES SIGNAUX.
- II.5. CONFRONTATION DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX.
- II.6. EMISSION D'UNE MOLECULE HABILLEE.
- II.7. REGIMES TRANSITOIRES EN PRESENCE D'EFFET DOPPLER.
- II.8. ANALYSE DES RESULTATS PUBLIES PENDANT OU APRES CETTE ETUDE.

## II.1. DELIMITATION DU DOMAINE D'ETUDE.

Les expériences décrites ici sont relatives à l'interaction d'un gaz moléculaire à basse pression avec un seul rayonnement électromagnétique cohérent.

Au cours du processus d'absorption, on excite une composante oscillante de la polarisation du gaz. L'interférence des rayonnements émis par les différents dipôles élémentaires avec le champ incident conduit au phénomène d'absorption. Toutes les molécules interagissent avec la même onde, il existe alors une cohérence entre les divers dipôles élémentaires. Les phénomènes d'"absorption" et d'"émission" décrits ici seront toujours caractérisés par cette cohérence entre les réponses des différentes parties du système. Par contre, la contribution des processus d'émission spontanée sera négligée, il s'agit d'un effet généralement incohérent et la puissance que l'on peut espérer en obtenir dans le domaine microonde est bien inférieure à la puissance absorbée dans un processus cohérent d'absorption.

L'étude présentée ici se place dans le cadre d'autres approximations qui permettent de délimiter de façon plus précise le domaine exploré.

### 1) Approximation du milieu optiquement fin.

Dans cette approximation, on considère que le champ auquel les molécules sont soumises est pratiquement égal au champ qui existerait dans la cellule en absence de gaz. Cette condition est remplie si l'absorption est faible, c'est-à-dire si  $\alpha l$  est très inférieur à un, (où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du gaz et  $l$  la longueur de la cellule) ce qui est toujours le cas dans les expériences réalisées (cf : Tableau IIa) pour la plus forte absorption obtenue ( $\alpha l = 0.05$ ).

| Molécule            | Transition        | Fréquence   | Élément de matrice moyen du moment dipolaire | Coefficient d'absorption | Largeur par collisions | Largeur Doppler |
|---------------------|-------------------|-------------|----------------------------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------|
|                     | J,K → J',K'       | MHz         | 10 <sup>-31</sup> Cb.m                       | cm <sup>-1</sup>         | kHz/m Torr             | kHz             |
| OCS                 | 0 → 1             | 12 162,950  | 1,28                                         | 1,65 . 10 <sup>-5</sup>  | 6,44                   | 10              |
|                     | 1 → 2             | 24 325,928  | 1,04                                         | 5,5 . 10 <sup>-5</sup>   | 6,28                   | 20              |
| NH <sub>3</sub>     | 1,1 → 1,1<br>ΔF=0 | 23 694,48   |                                              | 1,9 . 10 <sup>-4</sup>   | 16,3                   | 35              |
|                     | 3,3 → 3,3<br>ΔF=0 | 23 870,11   | 0,47                                         | 7,9 . 10 <sup>-4</sup>   | 27                     | 36              |
| CH <sub>3</sub> F   | 0 → 1             | 51 071,98   | 3,3                                          | 1,4 . 10 <sup>-4</sup>   | 20                     | 55              |
|                     | 1,1 → 2,1         | 102 140,911 | 2,6                                          | 10 <sup>-3</sup>         | 19                     | 110             |
| CH <sub>3</sub> CCH | 3,2 → 4,2         | 68 361,032  | 0,86                                         | 2,3 . 10 <sup>-4</sup>   | 8                      | 65              |

TABLEAU II.a. Données expérimentales. Toutes les largeurs indiquées sont les demi-largeurs à mi-hauteur (H.W.H.M.). La largeur par saturation, qui ne figure pas dans ce tableau est comprise entre 10 kHz et 500 kHz.

Remarquons que bien que la condition de milieu optiquement fin soit toujours remplie, la longueur de la cellule d'absorption sera toujours très grande devant la longueur d'onde du rayonnement. Néanmoins, on montre facilement que les contributions des diverses parties de la cellule sont cumulatives (cf : II.4).

La condition de milieu optiquement fin entraîne deux conséquences importantes :

- on n'observera évidemment pas de phénomène de transparence auto-induite (29), ceux-ci étant liés à l'absorption totale et à la réémission de l'impulsion électromagnétique incidente.

- il n'y aura pas d'effets de superradiance vraie. Celle-ci est en effet un phénomène coopératif lié à l'influence sur chaque dipole du champ électromagnétique produit par les dipôles voisins (4) (43). Dans la mesure où ce champ est faible par rapport au champ incident, ses effets seront négligeables par rapport aux effets dus au couplage des molécules avec le champ envoyé dans la cellule. HERMAN et al (44) ont montré qu'en champ incident nul, l'émission superradiante ne peut aussi apparaître que si l'absorption est importante ( $\alpha \gg 1$ ). Les effets superradiants peuvent donc toujours être négligés dans le cas des milieux optiquement fins. Par une extension de langage, certains auteurs ont qualifié de superradiant tout phénomène radiatif où l'intensité émise est proportionnelle à  $N^2$ , carré du nombre de molécules. En ce sens, les effets considérés dans ce chapitre peuvent être appelés superradiants. Nous adopterons la terminologie proposée par M.S. FELD réservant le terme "superradiance vraie" aux effets coopératifs ( $\alpha \gg 1$ ) et attribuant le terme "superradiance limitée" aux autres effets où l'intensité émise est proportionnelle à  $N^2$ , par exemple l'émission libre (44,45).

#### ii) Approximation des collisions fortes.

Nous utiliserons le modèle simple introduit par VAN VLECK et WEISSKOPF (46) (47). La durée des collisions moléculaires inélastiques est supposé négligeable devant le temps  $\tau$  de libre parcours moyen des molécules ; à l'issue d'une collision, la molécule se trouve dans un état complètement incohérent avec des probabilités d'occupation des différents états qui sont celles de l'équilibre thermodynamique. On retiendra également l'hypothèse d'une distribution de Poisson des chocs inélastiques : à un instant  $t$  donné, la molécule a une probabilité d'avoir subi sa dernière collision entre  $t_0$  et  $t_0 + dt_0$  égale à  $e^{-(t-t_0)/\tau} dt_0/\tau$ . Notre calcul (cf : II.4) suivra pas à pas l'"histoire" de la molécule selon ce modèle. Nous verrons que les résultats ainsi obtenus ne diffèrent pas sensiblement de ceux qui seraient obtenus à partir des équations de FEYNMAN-BLOCH (cf : I.1.3) en adoptant  $T_1 = T_2 = \tau$ . Des modèles plus élaborés faisant intervenir des temps de relaxation longitudinaux  $T_1$  et transversaux  $T_2$  différents seront utilisés par la suite (IV.4). En fait, l'introduction d'un temps de relaxation unique suffit à une première description des effets observés car les temps phénoménologiques  $T_1$  et  $T_2$  diffèrent en général de moins de quelques pour cent dans notre domaine. Un traitement plus rigoureux nécessite une description plus détaillée des phénomènes de relaxation, à l'aide, par exemple de la méthode de la supermatrice de REDFIELD (48).

#### iii) Système à deux niveaux.

Les phénomènes décrits dans ce chapitre peuvent s'interpréter en considérant que le champ électromagnétique incident n'est couplé qu'aux deux états de la molécule avec lesquels il est en quasi résonance. Le couplage avec d'autres états introduit éventuellement un déplacement de la fréquence de résonance par effet Stark rapide (49). Dans nos conditions expérimentales, celui-ci est en général inférieur à 100 Hz et peut donc être négligé.

Ce chapitre est consacré à l'étude des signaux transitoires induits par commutation Stark dans un système à deux niveaux d'énergie. Nous nous proposons d'y décrire les résultats expérimentaux obtenus et d'en fournir une explication simple. L'application de ceux-ci à la mesure de paramètres physiques est repoussée au chapitre IV.

Pour observer les signaux en question, les spectromètres Stark doivent subir quelques modifications que nous présenterons avec le dispositif expérimental utilisé (II.2). Ces signaux ont d'abord été observés en modulant l'absorption suivant la technique classique en spectroscopie microonde utilisant un champ Stark en créneaux de rapport cyclique un. Dans ce cas, la période du créneau Stark est en général longue par rapport au temps de relaxation. Avant chaque nouvelle commutation, le système est alors dans un état stationnaire. En langage de collisions fortes, on peut dire qu'il a perdu toute mémoire de la commutation précédente. Chaque commutation peut donc être traitée comme si elle était isolée dans le temps (II.3).

Le calcul théorique de la forme des signaux (II.4) aura pour but non seulement d'interpréter les résultats obtenus dans ce cas, mais aussi de prévoir la forme des signaux observés quand les commutations se suivent plus rapidement. Dans ce dernier cas, on ne peut pas négliger les commutations antérieures et le signal observé dépend fortement de la séquence utilisée (II.5).

L'émission libre de la molécule peut être modifiée par l'application d'un champ résonnant sur une transition présentant un niveau commun avec la transition observée. C'est cette modification de l'absorption que nous étudierons dans le paragraphe suivant (II.6).

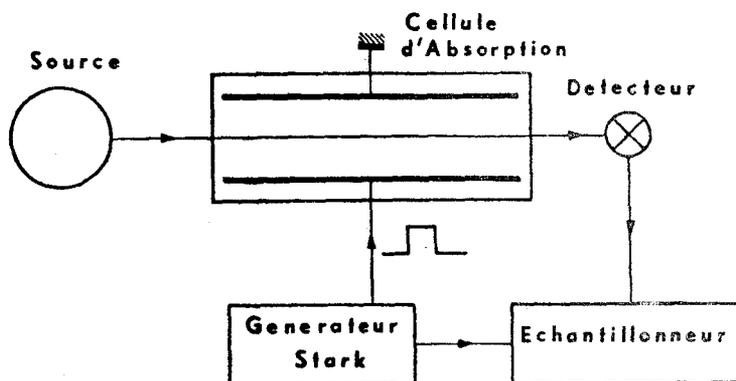
Les transitions utilisées dans les paragraphes II.1 à II.6 présentent, dans les conditions de travail, un élargissement Doppler négligeable par rapport à l'élargissement par collisions et le calcul présenté au paragraphe II.4. ne tient pas compte de l'effet Doppler. Cependant, dans le domaine millimétrique, celui-ci peut devenir la cause principale d'élargissement. Nous étudierons expérimentalement les signaux sur des transitions présentant un fort élargissement Doppler, un calcul théorique montrera un accord satisfaisant entre les observations et les résultats calculés (II.7).

Enfin, dans une dernière partie, nous ferons l'inventaire des travaux publiés sur les signaux transitoires cohérents induits par commutation Stark en spectroscopie microonde (II.8). Nous en discuterons les résultats, au vu de l'interprétation proposée dans ce chapitre.

## II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Dans les expériences décrites dans ce chapitre, le gaz est irradié continuellement par le rayonnement cohérent issu de la source et c'est la résonance entre le gaz et le rayonnement qui est commutée en utilisant le déplacement sous l'effet d'un champ électrique de la fréquence de résonance de la transition observée. De cette façon, on peut donc mettre le rayonnement successivement en et hors résonance avec les molécules du gaz irradié. On observe alors sur le détecteur de bout de cellule les signaux transitoires d'absorption à l'établissement et à l'arrêt de celle-ci.

Le schéma fonctionnel d'un ensemble destiné à l'observation de signaux transitoires cohérents induits par commutation Stark est présenté ci-dessous.



2.1. Schéma simplifié de l'appareillage utilisé.

Il s'agit en fait d'un spectromètre classique à modulation par effet Stark dans lequel la principale modification est le remplacement de l'amplificateur à détection synchrone par un échantillonneur destiné à permettre l'analyse en temps résolu des signaux d'absorption.

En plus de cette modification, il est souvent utile d'adapter certains éléments, notamment les générateurs de tension Stark, aux expériences à réaliser. Avant de décrire ces derniers, nous rappellerons les caractéristiques des éléments communs à l'appareillage utilisé et au spectromètre Stark (sources, cellules d'absorption, détecteurs, générateurs Stark). Dans une dernière partie, nous évoquerons les différents problèmes expérimentaux rencontrés dans la réalisation d'expériences de spectroscopie microonde résolue dans le temps.

### II.2.1. Sources.

L'analyse en temps résolu des signaux transitoires d'absorption ou d'émission nécessite l'emploi de sources de grande pureté spectrale. Il faut en effet éviter que le signal transitoire ne soit complètement brouillé par des fluctuations rapides de la fréquence de la source.

Pratiquement, on s'est servi de klystrons reflex stabilisés en phase et dont on utilise le rayonnement soit directement, soit pour exciter un multiplicateur de fréquence. La monochromaticité et la stabilité de telles sources a déjà été étudiée (50). Dans l'appendice B où l'on expose l'influence de la qualité spectrale de la source sur l'amortissement des signaux transitoires, les dispositifs de contrôle et de mesure de la largeur spectrale de la source sont décrits. Dans nos expériences, cette largeur reste inférieure à 1 kHz.

Pour atteindre les fréquences supérieures à 80 GHz, nous avons utilisé des multiplicateurs de fréquence à "cat-whisker" (Custom Microwave MU 98-38, Philips PP 4320 B) convenablement polarisés par une source de tension continue. Le rendement de ces multiplicateurs n'est toutefois pas suffisant pour atteindre des paramètres de saturation importants (cf : II-4).

II.2.2. Cellules d'absorption.

Nous avons principalement utilisé deux types de cellules d'absorption : une cellule de type HUGHES et WILSON (42) et une cellule de type LIDE (51)(52). La cellule de type "plateaux parallèles" a été écartée au début de ce travail en dépit de la très bonne homogénéité de champ statique qu'elle permet d'atteindre. Le couplage à l'entrée et à la sortie d'une telle cellule est assez délicat (53). Pour résoudre ce problème, nous avons entrepris une réalisation par les méthodes quasi optiques : utilisation d'un cornet d'émission et de réception et guidage diélectrique de l'onde à l'intérieur d'un cylindre de verre ( $\phi = 12$  cm) contenant le gaz (54). L'atténuation globale est faible ( $< 1,5$  dB) et n'est pas perturbée par l'apport de plateaux Stark placés à l'extérieur du cylindre de verre. Ce système, en apparence très séduisant, a été abandonné car il ne permet pas un blindage efficace contre les parasites liés à la commutation électrique de tensions assez importantes (à cause de l'éloignement des plateaux) et surtout en raison de l'apparition de charges statiques sur le verre créant un champ Stark parasite masquant entièrement certains phénomènes. La réalisation en cours d'une cellule à plateaux parallèles placés à l'intérieur d'un cylindre en inox devrait résoudre ces difficultés.

La cellule de type "Hughes et Wilson" est la cellule Stark traditionnelle de dimensions intérieures  $10,16$  mm  $\times$   $22,86$  mm et de  $3$  m de longueur. L'électrode Stark est tenue au milieu du guide par des rubans de Teflon rainurés. Suivant la polarisation de l'onde envoyée dans la cellule, les transitions en présence de champ suivent les règles de sélection  $\Delta M = 0$  ou  $\Delta M = \pm 1$  (champ électrostatique respectivement parallèle et perpendiculaire au champ microonde). Toutefois, la propagation en "polarisations croisées" s'effectue avec une atténuation importante du champ microonde ( $> 15$  dB à  $50$  GHz). Ce type de cellule sera donc utilisé exclusivement pour des expériences en "polarisations parallèles" (règles de sélection  $\Delta M = 0$ )

La cellule de type LIDE que nous avons utilisée diffère de la réalisation originale de LIDE (51) : le côté du guide parallèle au champ microonde a été allongé de façon à minimiser les effets de bord. L'inhomogénéité du champ Stark a ainsi été ramenée à  $2\%$ . L'absence d'électrode centrale diminue fortement la perte d'insertion et rend possible l'utilisation de ce type de cellule dans le domaine millimétrique. Signalons aussi que pour réduire les problèmes de couplage, les transitions pyramidales ont été intégrées à la cellule. Une description détaillée de la cellule et de ses performances est donnée en (52).

Une cellule du type proposé par BAIRD (55) a aussi été réalisée. Elle a permis de réaliser des premières études sur les effets transitoires dans des champs statiques très inhomogènes.

L'étude comparative des différents types de cellule est résumée dans le tableau ci-dessous (Tableau II.b).

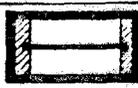
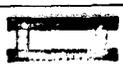
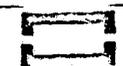
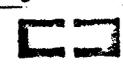
| Type de Cellule         | Polarisation du champ microonde par rapport au champ statique. | Homogénéité du champ statique | Comportement aux hautes fréquences | Blindage et signaux parasites | Couplage  | Géométrie                                                                             |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| HUGHES ET WILSON (42)   | /                                                              | moyenne                       | mauvais                            | facile                        | moyen     |  |
|                         | 1                                                              | moyenne                       | très mauvais                       | -                             | mauvais   |                                                                                       |
| "Plans parallèles" (53) | / ou 1                                                         | très bonne                    | bon                                | mauvais                       | difficile |  |
| LIDE (51)               | 1                                                              | moyenne                       | bon                                | moyen                         | très bon  |  |
| BAIRD (55)              | 1                                                              | mauvaise                      | bon                                | moyen                         | très bon  |  |

TABLEAU II.b. Comparaison des performances des divers types de cellule utilisés dans ce travail. Géométrie de la cellule : dans les coupes en section droite représentées, les parties conductrices sont indiquées en traits pleins, les isolants sont hachurés.

### II.2.3. Détecteurs.

Les signaux que nous observons se traduisent par une faible modification ( $10^{-3}$  à  $10^{-4}$ ) d'un signal relativement important (puissance incidente pouvant atteindre 10 milliwatts). Nous avons donc utilisé comme détecteurs des éléments qui sont en fait des mélangeurs. Ils sont de trois types :

- les cristaux semi-conducteurs montés en cartouche (1 N 23 dans la gamme 8-12 GHz, 1 N 26 de 12 à 50 GHz et 1 N 53 de 50 à 80 GHz). Leur bas prix permet d'effectuer un tri et de choisir les cristaux détecteurs aux caractéristiques les mieux adaptées à nos expériences. Cependant, l'ensemble cristal + monture présente une capacité importante ce qui impose, si l'on veut observer des signaux rapides, de fermer le détecteur sur une résistance de faible valeur (de l'ordre de 50 à 300  $\Omega$ ) diminuant par là même la tension détectée par ces cristaux.
- les détecteurs à pointes "cat-whisker" sont encore utilisés dans le domaine millimétrique. Ils présentent malheureusement une instabilité importante incompatible avec de longues durées d'intégration et un bruit basse fréquence spécialement gênant avec le dispositif de traitement de signal utilisé (cf : II.2.5).
- les diodes Schottky ne présentent pas ces deux inconvénients. Elles ont une faible résistance interne et une faible capacité, ce qui leur permet d'ailleurs de fonctionner en mélangeurs avec des fréquences intermédiaires atteignant plusieurs gigahertz. Ceci se traduit dans notre domaine par un temps de réponse extrêmement court. Par ailleurs, ces diodes peuvent être utilisées sans perte d'efficacité avec des préamplificateurs à faible impédance d'entrée.

Malheureusement, ces détecteurs sont peu répandus et ce n'est que très récemment que des détecteurs fonctionnant au delà de 40 GHz ont été commercialisés. Leur emploi dans ce domaine devrait permettre une amélioration importante de sensibilité et une réduction du temps de réponse.

### II.2.4. Générateurs Stark.

Suivant le type d'expérience envisagé et l'état d'avancement de notre étude, quatre générateurs Stark ont été utilisés :

a) Les premières expériences ont été réalisées à l'aide d'un générateur Stark classique (56) semblable à celui qui équipe les spectromètres du laboratoire. Le signal en créneau de rapport cyclique un a un temps de montée voisin de 1  $\mu$ s, c'est-à-dire de l'ordre des temps de relaxation rotationnelle aux pressions utilisées.

De manière à pouvoir négliger les phénomènes intervenant au cours de la commutation de l'absorption, il s'est avéré utile de réaliser un générateur de créneaux Stark à temps de montée plus rapide. De plus, comme il est démontré plus loin (II.4.3), il est utile de pouvoir faire varier le rapport cyclique de manière à observer le signal maximum d'émission.

Suite à ces considérations, deux générateurs ont été réalisés :

b) un générateur d'impulsions d'amplitude réglable entre 30 et 800 volts avec un temps de montée et de descente voisin de 300 ns. La durée du créneau peut être réglée de 0,6 à 17  $\mu$ s, la période de récurrence est toujours supérieure à 1,2  $\mu$ s. Le système fournit

aussi toutes les impulsions nécessaires au déclenchement du dispositif de traitement des signaux.

c) un amplificateur à déclenchement donnant des impulsions d'amplitude réglable de 0 à 50 volts avec un temps de commutation de 100 ns. Cet appareil restitue à sa sortie un train d'impulsions dont la durée et l'espacement suivent les caractéristiques correspondantes des impulsions fournies à l'entrée.

d) Depuis peu, nous disposons d'un générateur d'impulsions pouvant atteindre 1500 volts en 150 ns. Il peut délivrer deux impulsions de même amplitude mais de durée et d'espacement réglables indépendamment. Celui-ci devrait nous permettre de réaliser, par exemple, des expériences de double nutation et d'écho sur des transitions à effet Stark quadratique.

#### II.2.5. Traitement du signal.

Les signaux issus du détecteur sont traités par un amplificateur large bande (Electro Data V.20 5 Hz-20 MHz gain 0-86 dB), dont le bruit ramené à l'entrée est de l'ordre de 8  $\mu$ V, c'est-à-dire voisin du bruit propre du cristal dans nos expériences. Compte-tenu de la capacité de l'ensemble détecteur + câble de raccordement, il faut shunter le détecteur par une résistance de 330  $\Omega$  pour obtenir une bande passante globale supérieure à 5 MHz sans perdre trop de sensibilité.

Les signaux amplifiés sont envoyés sur un échantillonneur moyenneur (Boxcar Integrator P.A.R. mod. 160). Le fonctionnement de celui-ci et son adaptation aux expériences entreprises ont été décrits par ailleurs (57). Parmi les difficultés rencontrées, citons principalement l'existence de signaux parasites importants dus à une action directe du générateur de créneau Stark sur la source et sur le circuit de détection et d'autre part les signaux basse fréquence et très basse fréquence dus à la microphonie.

##### 1) Signaux parasitesphasés.

La source utilisée est un klystron dont l'électrode de commande de fréquence (réflecteur) est alimentée par un circuit à haute impédance fortement sensible au champ Stark. La commutation de ce dernier provoque un tirage en fréquence du klystron imparfaitement corrigé par son circuit d'asservissement en phase. Ce tirage en fréquence se traduit par une variation plus ou moins importante de la tension au niveau de la détection.

Une étude systématique des parasitesphasés a permis, par élimination de circuits de masse et par application de blindages, de réduire les effets du tirage en fréquence et d'atténuer fortement le passage direct dans la détection.

Pour minimiser l'effet du tirage en fréquence, nous avons choisi un fonctionnement du klystron tel que la tension continue détectée par le cristal de bout de cellule soit stationnaire par rapport à la fréquence. Les différents réglages ont réduit également la réception des émetteurs locaux de radiodiffusion par le circuit de détection.

##### ii) Signaux parasites dus à la microphonie.

Ce sont des signaux basse fréquence et très basse fréquence qui, du fait des constantes de temps relativement faibles des circuits intégrateurs de l'échan-

tillonneur ne sont pas intégrés par ce dernier. Un bon assemblage mécanique des composants de la cellule permet de réduire les effets de la microphonie.

Après traitement par échantillonneur, le signal peut être, soit

- a) lu directement sur un enregistreur X-Y ou un oscilloscope,
- b) accumulé dans un moyennneur numérique,
- c) codé par un voltmètre numérique si l'échantillonneur fonctionne en point par point.

Ces deux derniers modes de fonctionnement permettent le traitement direct des données expérimentales sur ordinateur et sont actuellement en développement. L'utilisation d'un moyennneur numérique devrait réduire l'effet des fluctuations basse et très basse fréquence en effectuant une accumulation des signaux issus du Boxcar à un rythme de l'ordre de 0,1 à 10 Hz.

### II.3. ETUDE EXPERIMENTALE SUR UN SYSTEME INITIALEMENT A L'EQUILIBRE.

Dans les expériences décrites ici, le gaz étudié est soumis continuellement à un champ microonde de fréquence  $\nu$  et d'amplitude constante. A l'aide d'un champ électrique en créneau de rapport cyclique 1, on rend successivement le gaz absorbant puis "transparent" à la fréquence  $\nu$  du champ microonde (36) (cf. Fig. II.2). La période de commutation est choisie suffisamment longue ( $\sim 50\mu s$ ) devant le temps de libre parcours moyen  $\tau$  des molécules pour qu'à la fin de la phase d'absorption le régime stationnaire soit obtenu et qu'à la fin de la phase de "transparence" le gaz soit retourné à l'équilibre thermodynamique. Notons également que la commutation est "adiabatique rapide", c'est-à-dire lente devant  $1/\nu$  mais brève devant  $\tau$ .

Les phénomènes observés à l'établissement et à la disparition de l'absorption sont de nature très différente (Fig. II.2). Dans le cas simple où une seule composante Stark est concernée, nous présenterons d'abord les phénomènes de nutation transitoire obtenus à l'établissement de l'absorption lorsque celle-ci est exactement résonnante (II.3.1) puis les signaux d'émission libre (II.3.2.) observés à l'arrêt de l'absorption et analogues à ceux de précession libre en résonance magnétique.

Nous examinerons ensuite les modifications observées lorsque plusieurs composantes Stark sont concernées (II.3.3) ou

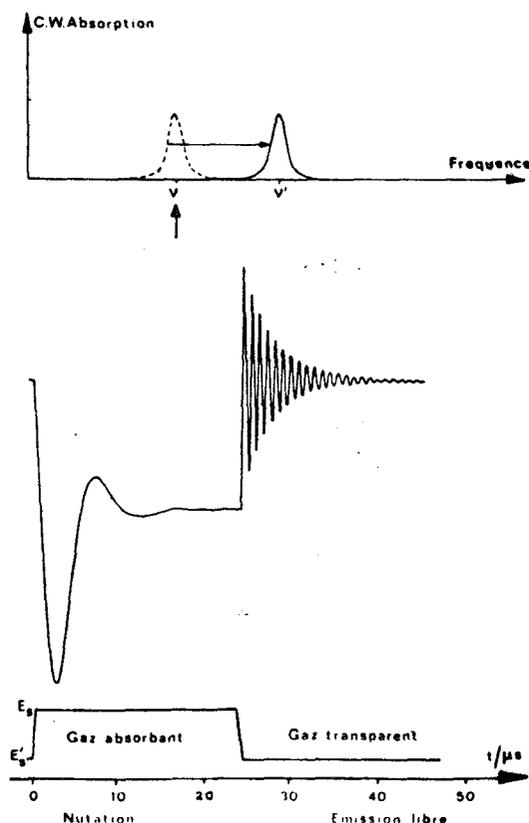


FIG. II.2. Signal transitoire en spectroscopie Stark résolue dans le temps. La figure du haut représente les absorptions en régime stationnaire en présence des champs Stark  $E_S$  (pointillés) et  $E'_S$  (trait plein).  $E_S$  et  $E'_S$  sont suffisamment différents pour que les deux raies correspondantes ne se recouvrent plus. Le cycle de commutation du champ Stark est indiqué sur la trace du bas. Cette courbe est extraite de la Fig. II.3 où sont précisées les conditions expérimentales.

lorsque la raie présente une structure (II.3.4.). Nous étudierons enfin l'influence d'un d'un écart à la résonance tant sur la nutation que sur l'émission libre (II.3.5.). Ceci permettra de montrer expérimentalement que précession libre et nutation transitoire peuvent être considérées comme deux cas limite d'un phénomène général comme cela a été suggéré (cf. I.1.2.c)

### II.3.1. Effets transitoires à l'établissement de l'absorption (une seule composante Stark).

#### A. Description des signaux observés

La figure II.3. présente un ensemble de résultats obtenus sur la composante  $M=1$  de la transition de rotation  $J=1 \rightarrow J=2$  de la molécule de sulfure de carbone (OCS) soumise à un champ Stark de 1200 V/cm pour lequel la fréquence de cette composante diffère de 1,9 MHz de celle de la raie en champ nul ( $\nu_0 = 24\ 325,92$  MHz). Sur le schéma général de la figure II.2., ceci correspondrait à :

$$E_S = 1200 \text{ V/cm} \quad ; \quad E_S' = 0 \quad ;$$

$$\nu = \nu_0 + 1,9 \text{ MHz} \quad ; \quad \nu' = \nu_0$$

On peut distinguer trois types de comportement suivant la valeur du paramètre de saturation  $m$  ( $m = 2\pi t$ ):

a) pour des transitions faiblement saturées ( $m \ll 1$ ), on observe une simple croissance exponentielle de l'absorption. C'est le cas de l'enregistrement la de la figure II.3. La constante de temps de telles exponentielles diminue quand la pression augmente.

b) aux saturations intermédiaires ( $m \sim 1$ ), le signal se présente sous forme d'une oscillation amortie dont la fréquence augmente avec la puissance microonde. L'amortissement de ces signaux est sensiblement le même que dans le cas de transitions faiblement saturées. Il faut noter que l'amplitude relative de l'oscillation transitoire par rapport à celle du signal d'absorption stationnaire augmente avec la saturation. (cf. série b de la figure II.3).

c) quand la saturation devient très importante ( $m \gg 1$ ), la fréquence des oscillations continue à augmenter avec la puissance mais leur amortissement ne dépend que peu de la pression. Celui-ci est d'autant plus rapide que la saturation est importante. L'amplitude des oscillations l'emporte alors largement sur celle du régime d'absorption stationnaire (cf. Fig. II.3. enregistrements 3 et 4 des séries b et c).

Il faut aussi remarquer qu'en modifiant l'amplitude du champ Stark, on n'observe pas de modification sensible des phénomènes dans la mesure où le champ électrique reste suffisant pour sortir de la raie d'absorption et si l'on continue évidemment à respecter la condition de résonance exacte.

#### B. Interprétation qualitative.

On peut attribuer l'oscillation amortie observée au phénomène de nutation transitoire :

- la fréquence de l'oscillation de nutation est proportionnelle à l'amplitude du champ microonde.

- l'amortissement du signal correspondant est lié d'une part à la relaxation rotationnelle (cf. I.13) et d'autre part à un effet de brouillage macroscopique.

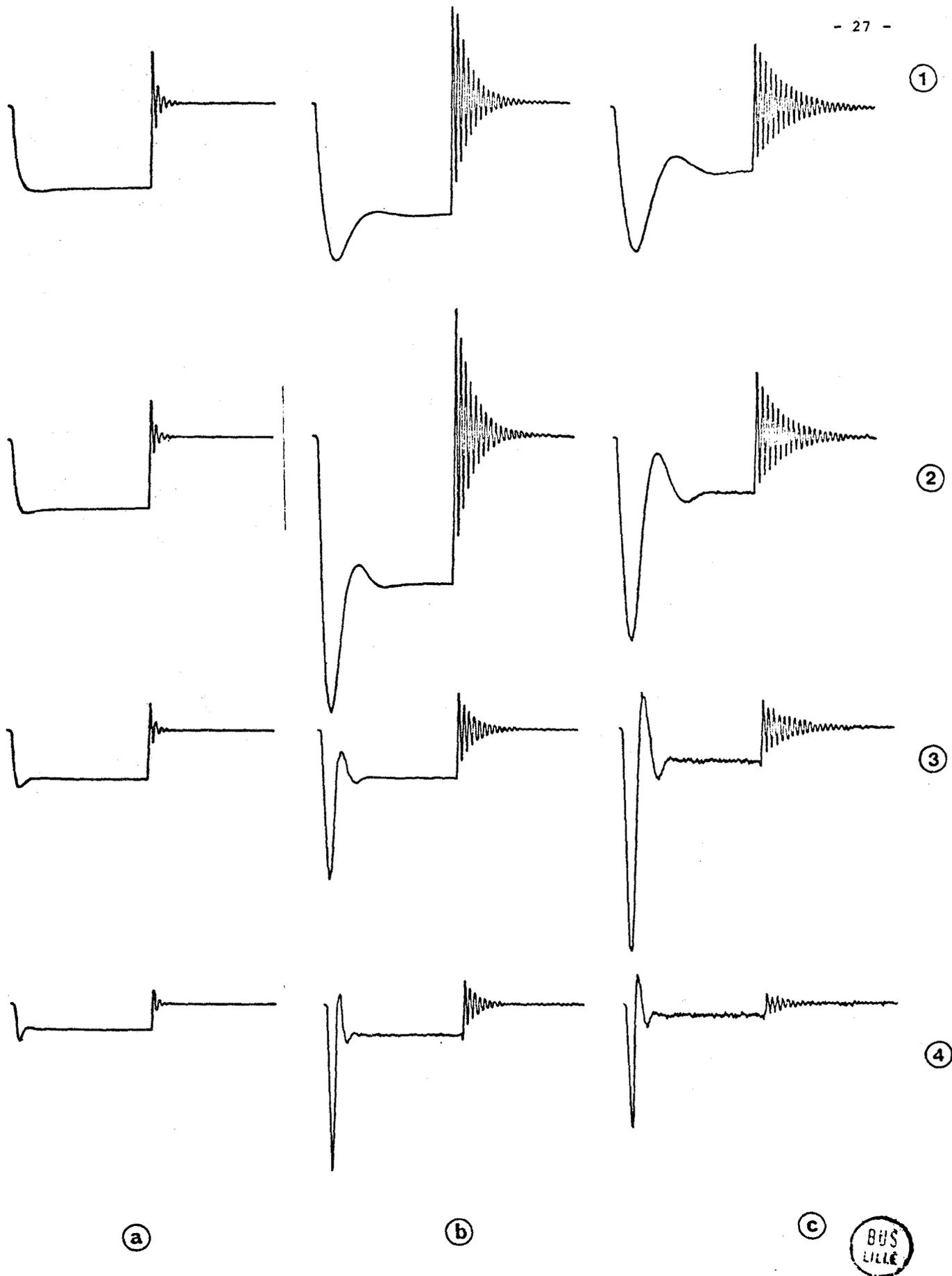


Fig. II.3. Signaux transitoires en spectroscopie Stark résolue dans le temps. La pression est égale à a) 90 m Torr b) 21 m Torr c) 4,5 m Torr.

Les puissances microondes sont respectivement 1) -25 dB 2) -20 dB 3) -10 dB 4) 0dB rapportés à une puissance de l'ordre de 5 mV. L'amplitude du champ Stark utilisé est de 1200 V/cm. La fréquence du champ microonde coïncide avec celle de la composante  $M=1$  de la transition  $J=1 \rightarrow J=2$  de OCS.

Période du cycle de commutation 50  $\mu$ s.

Ce dernier est dû à l'existence au sein de la cellule d'inhomogénéités du champ micro-onde relatives notamment aux modes de propagation dans un guide d'onde (cf. Fig. II.4).

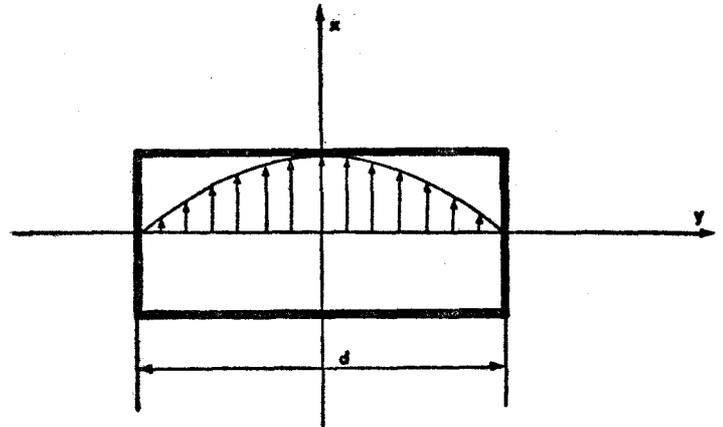


Fig. II.4. Coupe en section droite d'une guide d'onde. Les flèches représentent l'amplitude du champ microonde dans le mode  $TE_{01}$ .

II.3.2. Effets transitoires à l'arrêt de l'absorption (une seule composante Stark).

Examinons maintenant la deuxième partie des enregistrements de la Figure II.3. Dans la disposition utilisée (cf. II.3.1), ils sont observés quand on supprime le champ statique, rendant ainsi le gaz transparent à l'irradiation micro-onde. On observe dans ce cas des signaux transitoires dont les caractéristiques sont les suivantes :

- ni la fréquence, ni l'amortissement des oscillations observées ne dépendent de la puissance incidente.
- l'amplitude initiale des oscillations est toujours égale à celle du signal d'absorption en régime stationnaire.
- en faisant varier l'amplitude du champ Stark, on vérifie facilement que la fréquence de l'oscillation est égale au déplacement Stark de la composante Stark étudiée.

Ces résultats peuvent s'interpréter en considérant que, durant la phase de résonance, on crée une composante oscillante de la polarisation macroscopique et que le gaz émet alors un rayonnement à sa fréquence propre. Celui-ci interfère destructivement avec le rayonnement incident. Dans la phase hors résonance suivant la commutation, le gaz continue à émettre à sa fréquence propre. Par suite de la commutation Stark, celle-ci n'est plus, comme dans la phase résonnante, celle du rayonnement qui continue à irradier le gaz. On observe alors sur le détecteur de bout de cellule une oscillation résultant du battement entre l'onde émise par le gaz et l'onde incidente.

II.3.3. Phénomènes transitoires sur plusieurs composantes Stark.

Dans ce type d'expérience, l'absorption est en général observée en champ Stark nul et on observe le signal d'émission libre à l'application du champ statique. Dans le schéma général de la figure II.2, ceci correspondrait à

$$\begin{array}{ll}
 E_S = 0 & \nu = \nu_0 \\
 E_S \neq 0 & \nu' = \nu_0 + \Delta\nu_0
 \end{array}$$

On étudie ici la modification des signaux de nutation et d'émission libre quand il existe simultanément plusieurs valeurs possibles du déplacement Stark  $\Delta\nu_S$ .

A. Nutation transitoire.

Par suite de l'existence de plusieurs composantes Stark, le signal de nutation observé résulte de la superposition de signaux de nutation de fréquences différentes : à chaque composante correspond en effet une valeur différente de l'élément de matrice du moment dipolaire. Le signal de nutation transitoire est donc affecté d'un amortissement supplémentaire de type "inhomogène".

B. Emission libre.

La figure II.5. montre les signaux obtenus sur la transition  $J = 1 \rightarrow J = 2$  de OCS. Ceux-ci apparaissent comme le battement entre deux oscillations

amorties de fréquences voisines et d'autant plus élevées que le champ Stark est plus important. Une étude plus précise de la fréquence de ces oscillations confirme le fait que le gaz émet alors indépendamment\* sur les deux fréquences  $\nu_{00}$  et  $\nu_{11}$  correspondant aux composantes  $M = 0$  et  $M = \pm 1$ . La constante de temps d'amortissement est voisine de celle relevée dans les expériences réalisées sur une composante Stark. Dans le cas présenté ici, l'amortissement augmente avec l'amplitude du champ Stark par suite de l'inhomogénéité de celle-ci. Cette inhomogénéité a pour effet de disperser les fréquences d'émission et de créer ainsi un amortissement de type "inhomogène".

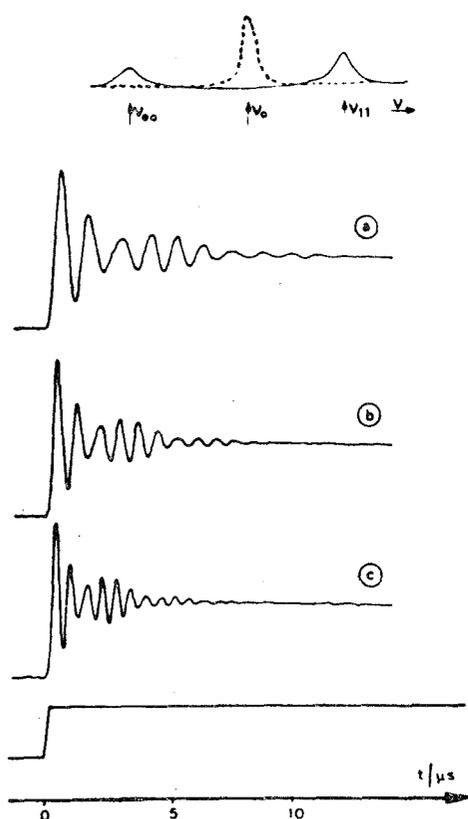


Fig. II.5. : Signaux d'émission libre sur les deux composantes  $M = 0$  et  $M = 1$  de la transition  $1 \rightarrow 2$  d'OCS. La fréquence du champ microonde est celle de la transition en champ nul. Les valeurs du champ Stark  $E_0^z$  sont :

- a) 1000 V/cm ;  $\nu_{11} - \nu_0 = 1,34$  MHz ;  $\nu_0 - \nu_{00} = 1,64$  MHz
- b) 1200 V/cm ;  $\nu_{11} - \nu_0 = 1,92$  MHz ;  $\nu_0 - \nu_{00} = 2,34$  MHz
- c) 1400 V/cm ;  $\nu_{11} - \nu_0 = 2,58$  MHz ;  $\nu_0 - \nu_{00} = 3,14$  MHz

Pression du gaz : 6 m Torr.

II.3.4. Effets transitoires sur une raie présentant une structure.

Les signaux transitoires peuvent aussi être modifiés par l'existence d'une structure hyperfine de la transition utilisée. Examinons par exemple le cas de la transition d'inversion ( $J = 3, K = 3$ ) de l'ammoniac. Avec la résolution habituelle des

\* Ceci est lié au fait que dans le cas étudié, les sous-espaces  $M = 0$  et  $M = 1$  sont complètement découplés. La situation est différente en "polarisations croisées" (règle de sélection  $|\Delta M| = 1$ ) où l'on peut observer une sorte de battement quantique ("Coherent Raman Beat") dont la fréquence n'est pas affectée par l'effet Doppler. Ce phénomène est important en infra-rouge {32}{33} mais n'a pu être mis en évidence dans le domaine microonde.

spectromètres microondes, celle-ci se présente en champ nul sous la forme d'une raie principale et de quatre satellites dûs à un couplage quadripolaire (Fig. II.6).

Si on travaille à la fréquence de la composante Stark la plus éloignée\* ( $M_J = 3, M_S = 0 \rightarrow M_J = 3, M_I = 0$  et

$M_J = 3, M_S = \pm 1 \rightarrow M_J = 3, M_I = \pm 1$ )

on observe, à l'arrêt de l'absorption, le signal représenté à la figure II.7. Les oscillations amorties présentent une structure complexe attestant l'existence de plusieurs fréquences d'émission. Pour interpréter quantitativement ce phénomène, il faut connaître l'évolution des niveaux d'énergie en fonction du champ Stark. Avec les champs utilisés, le problème correspondant ne peut se résoudre que par une diagonalisation directe du hamiltonien dans un espace contenant tous les sous-niveaux relatifs à une transition d'inversion donnée (59).

La figure II.8 donne une représentation schématique des niveaux d'énergie en fonction du champ Stark. On voit qu'avec la composante Stark excitée, on obtient une émission en champ nul pour les transitions

$F_S = 2 \rightarrow F_I = 3, F_S = 2 \rightarrow F_I = 2,$

$F_S = 4 \rightarrow F_I = 3$  et  $F_S = 4 \rightarrow F_I = 4$

où les indices S et I désignent respectivement les niveaux d'énergie supérieur et inférieur. Compte-tenu des intensités relatives de ces

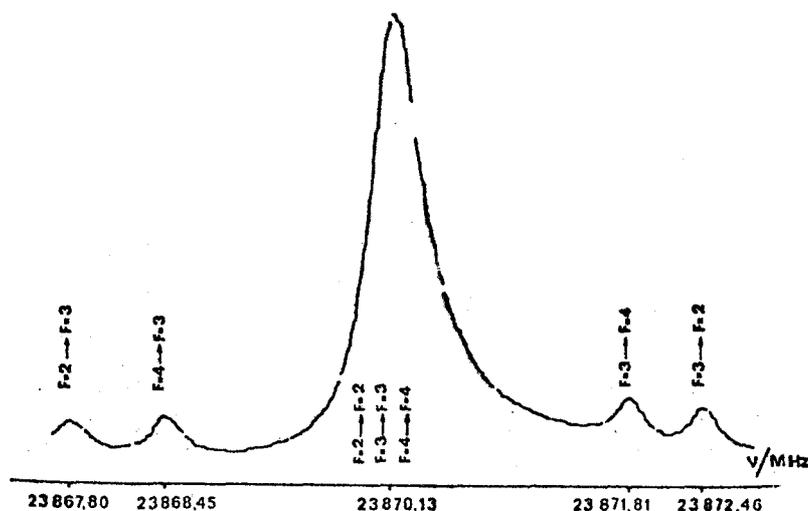


Fig. II.6. Spectre d'absorption de  $NH_3$ . Transition d'inversion ( $J = 3, K = 3$ )

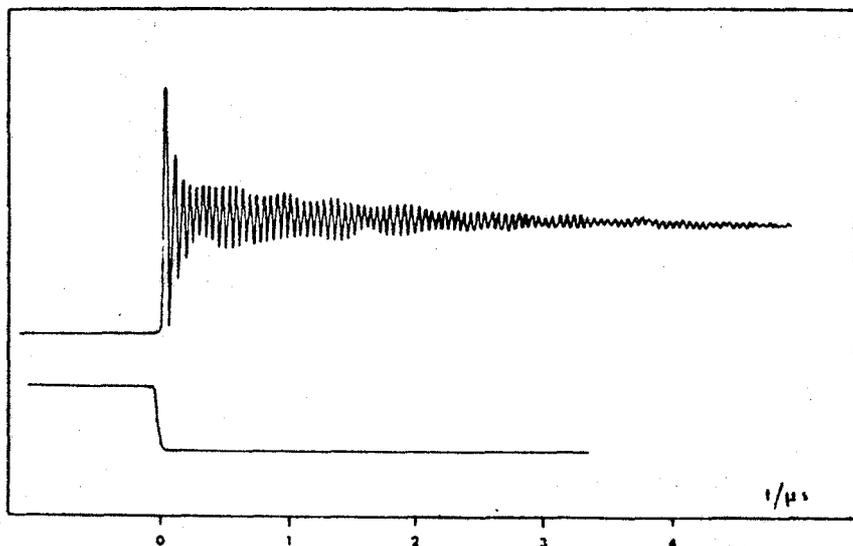


Fig. II.7. Signaux transitoires d'émission libre sur la transition d'inversion  $3_3$  de  $NH_3$ , Pression 2,6 m Torr. La fréquence du rayonnement microonde est décalée de 20 MHz par rapport à la fréquence de la raie  $\Delta F = 0$  en champ nul.

\* Le fait de travailler sur une composante Stark dont la fréquence est comprise entre celle de la raie en champ nul et celle de la transition la plus éloignée par effet Stark, entraîne l'excitation en cours de la commutation d'un signal de passage rapide (cf. II.3.5) dû à la composante la plus éloignée et qui vient se superposer à l'émission libre. L'interprétation des signaux en est rendue plus difficile.

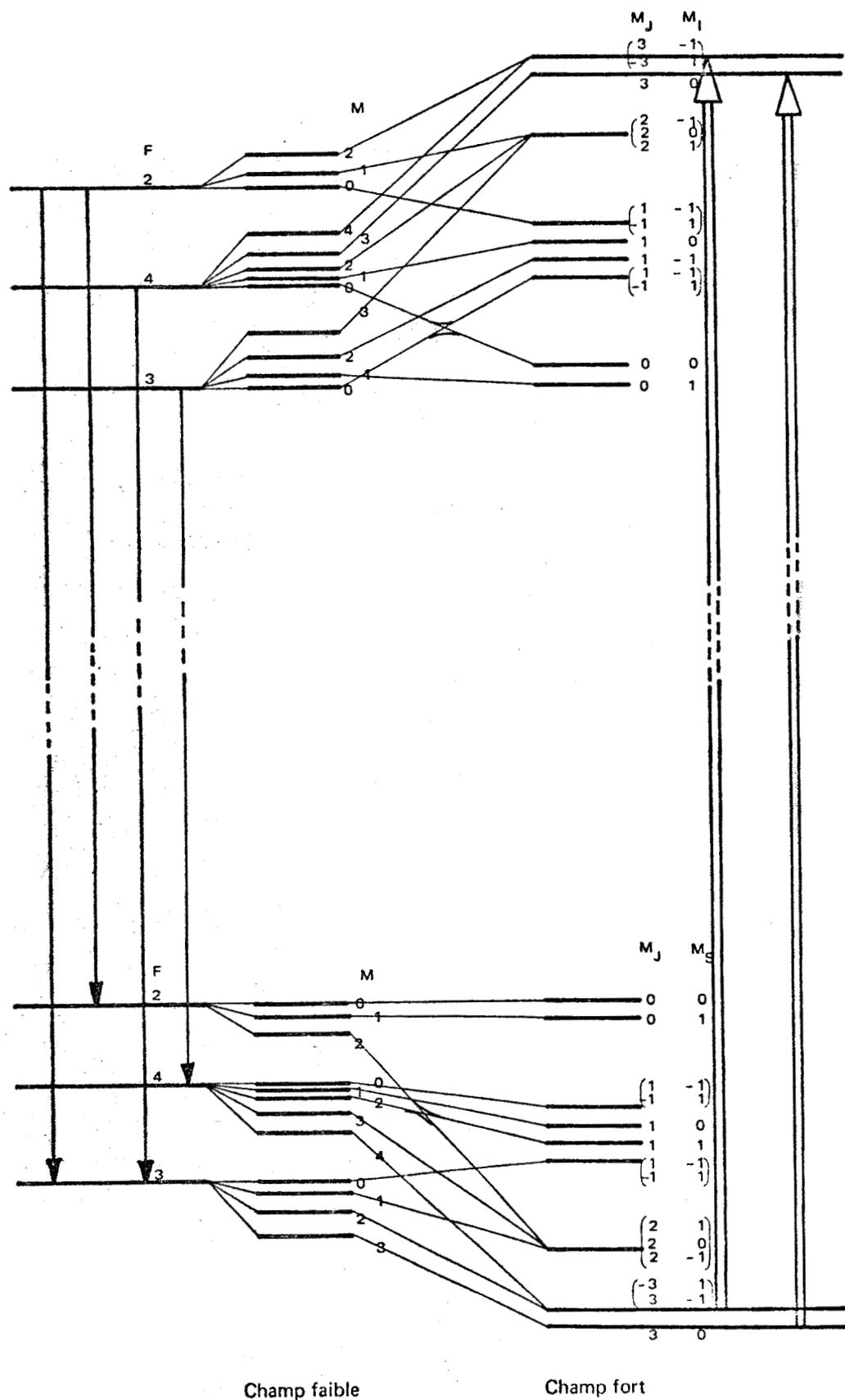


Fig. II.8. Diagramme des niveaux d'énergie de  $\text{NH}_3$  (Transition  $J = 3, K = 3$ ) en présence et en absence de champ Stark d'après JAUCH {59}. Les transitions excitées en présence de champ sont représentées par des doubles flèches. L'émission est observée aux fréquences représentées par des flèches simples.

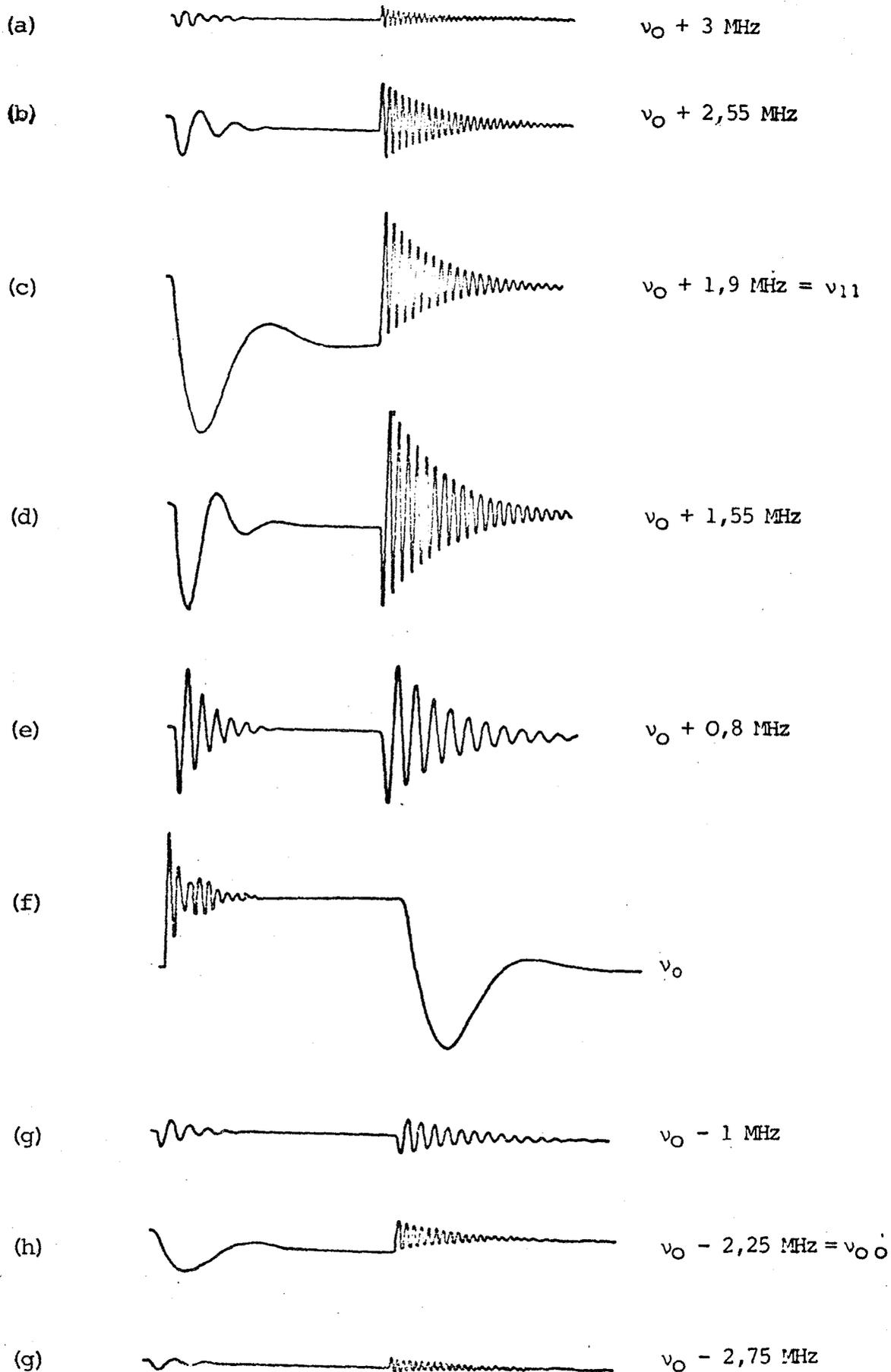


Fig. II.9. Influence de l'écart à la résonance dans la phase d'absorption sur les signaux de nutation et d'émission libre. Transition  $J = 1 \rightarrow J = 2$  de OCS. Pression 6 mTorr.

transitions, on s'attendrait à une "modulation du battement" plus faible. Ceci provient du fait que les satellites  $F_S = 2 + F_I = 3$  et  $F_S = 4 + F_I = 3$  sont moins affectés que la résonance centrale par la saturation en régime stationnaire. Nous reprendrons cette discussion au chapitre IV.

II.3.5. Influence de l'écart à la résonance.

Tous les résultats précédents ont été obtenus quand, à l'aide du champ Stark, on amène la fréquence du gaz soit en coïncidence exacte avec celle du rayonnement microonde, soit au contraire quand on l'éloigne de plusieurs largeurs de raie de celle-ci.

La figure II.9. présente les signaux détectés sur la transition  $1 \rightarrow 2$  de OCS pour différentes fréquences présentant toutes les positions relatives possibles de la fréquence microonde par rapport aux fréquences d'absorption en présence et en absence de champ Stark. Si la fréquence  $\nu$  du champ microonde incident est égale à  $\nu_0$  fréquence de la transition en champ nul ou à l'une des fréquences  $\nu_{00}$  et  $\nu_{11}$  des composantes Stark  $M=0$  et  $|M|=1$ , on retrouve un cas étudié précédemment : nutation transitoire à l'application de l'absorption, émission libre sur une ou deux fréquences à l'arrêt de celle-ci (cf. II.3.1. et II.3.2.).

Examinons plus particulièrement l'évolution des signaux au voisinage de  $\nu_{11}$  (courbes b à d). A l'établissement du champ, on observe une nutation plus rapide et d'amplitude maximale plus faible (courbes b et d) que celle observée pour  $\nu$  strictement égal à  $\nu_{11}$  (courbe c). Cette amplitude maximale diminue avec l'écart à la résonance mais moins rapidement que celle du signal d'absorption en régime stationnaire : loin de la résonance, (courbe b, par exemple) la nutation transitoire est encore très visible alors que l'absorption stationnaire est devenue négligeable. A l'arrêt du champ Stark, on observe un signal d'émission libre dont la fréquence n'est pas affectée par l'écart de la résonance dans la phase d'absorption. L'évolution de l'amplitude de ce signal est reportée à la figure II.10. L'amplitude du signal d'émission n'est pas maximale à la résonance exacte (courbe c de Fig. II.9) mais pour des fréquences voisines de celle-ci, approximativement à mi-hauteur de la courbe de résonance en régime stationnaire (cf. : courbe d de Fig. II.9). L'interprétation de ce résultat peut être facilitée si on remarque que la phase de départ du battement d'émission libre s'inverse à la résonance, ce qui est typique de l'influence d'un terme de dispersion. La forme particulière de la courbe sera expliquée plus complètement dans II.5.

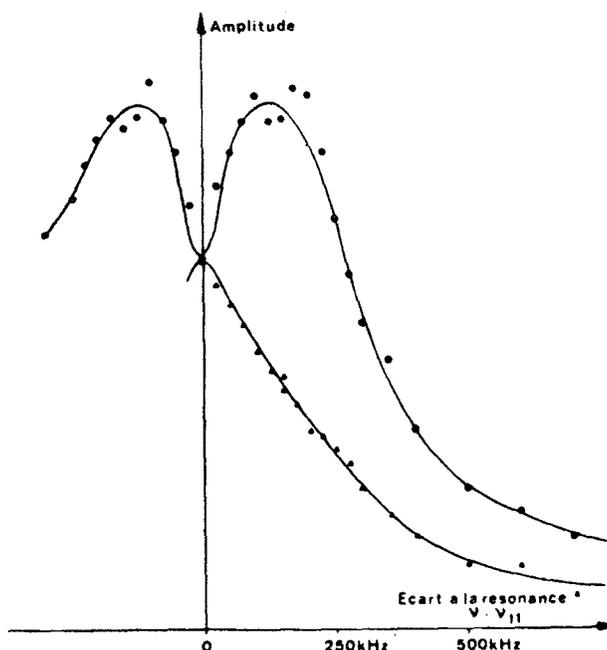


Fig. II.10. Amplitude maximale des signaux d'émission libre (●) et de nutation (▲) en fonction de l'écart à la résonance dans la phase d'absorption. Transition  $J = 1 \ M = 1 \rightarrow J = 2 \ M = 1$  de OCS. Pression 8 m Torr.

Remarquons enfin que si la fréquence  $\nu$  du rayonnement incident est très différente des fréquences de résonance  $\nu_0$ ,  $\nu_{11}$  et  $\nu_{00}$ , le moment dipolaire n'est excité dans aucune des deux phases stationnaires. Toutefois, si  $\nu$  est compris entre  $\nu_0$  et l'une des fréquences des composantes, on observe un signal transitoire important qui ne peut être attribué qu'à une excitation au cours de la commutation. L'effet observé est un analogue du passage adiabatique rapide en résonance magnétique (8). Toutes les conditions ne sont cependant pas remplies pour qu'au cours de ce passage les populations soient totalement inversées. Ces conditions, établies en R.M.N., se transcrivent en résonance électrique  $(\frac{\mu E \gamma^2}{\hbar}) > \frac{d}{dt} (\Delta \nu \text{Stark}) > \frac{1}{T^2}$ . Pour les remplir, il faudrait des puissances 100 fois supérieures aux puissances utilisées dans les expériences décrites ici.

Quand on fait varier la fréquence d'excitation microonde dans les expériences de commutation Stark, on passe donc continûment des signaux d'émission libre ( $\alpha > x$ ,  $\gamma = \frac{\alpha}{2}$ ) à ceux de nutation transitoire ( $\alpha < x$ ,  $\gamma = x$ ).

La nutation transitoire et l'émission libre peuvent donc être considérés comme deux cas limites de l'interaction transitoire d'un gaz et d'un rayonnement microonde. Le signal correspondant est une oscillation amortie de fréquence  $2\gamma = (\alpha^2 + 4x^2)^{1/2}$  dont l'amortissement dépend de la pression et de l'inhomogénéité du paramètre  $\gamma$ .

Tous ces résultats ont été établis dans le cas où la commutation s'effectue à un rythme lent par rapport au temps de relaxation ; le système est alors dans un état stationnaire à l'instant où le champ est commuté. Avant d'étudier expérimentalement le cas où le système n'a pas atteint cet état stationnaire à l'instant de la commutation, nous établirons un formalisme théorique capable de décrire les résultats obtenus dans le premier cas et de prévoir ceux à venir dans l'autre.

#### II.4. CALCUL THEORIQUE DE LA FORME DES SIGNAUX.

Les calculs récents destinés à étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel ou le fonctionnement d'un oscillateur quantique laser ou maser utilisent un système d'équations de Maxwell-Schödinger couplées (2b) (60)(61); on commence en général par calculer les moments dipolaires induits dans ce milieu par un champ électromagnétique. La polarisation correspondante agit comme un terme source dans les équations de Maxwell et contribue à créer un champ électromagnétique : on écrit alors l'égalité entre le champ électromagnétique, solution des équations de Maxwell ainsi modifiées et celui dont on est parti, c'est-à-dire celui qui agit sur les atomes ou molécules étudiées.

Dans l'approximation du milieu optiquement fin (cf. II.1.), le champ réémis par le terme source est très petit par rapport au champ incident et on peut considérer que l'amplitude du champ agissant sur les molécules n'est pas affectée par le champ réémis par celles-ci. Si, de plus, on décrit les chocs dans le cadre de l'approximation des collisions fortes (cf. II.2.) l'interaction champ-molécule peut être calculée de façon formellement plus simple (58). On détermine d'abord la valeur moyenne quantique à l'instant  $t$  du moment dipolaire d'un système situé en  $\vec{r}$  et qui a subi sa dernière collision à l'instant  $t_0$  (II.4.1.). On effectue ensuite la moyenne sur l'instant  $t_0$  (II.4.2.). Le champ réémis est calculé en considérant ce moment comme source et en intégrant sur toutes les sources élémentaires contenues dans la cellule (II.4.3.).

II.4.1. Calcul de la moyenne quantique du moment dipolaire.

A. Expression de la moyenne quantique en fonction des éléments de matrice de l'opérateur d'évolution.

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

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle = \text{Tr } \rho(t, t_0) \hat{\mu} \quad (2.1).$$

où  $\rho(t, t_0)$  est l'opérateur densité à l'instant  $t$  pour un système ayant subi sa dernière collision à l'instant  $t_0$  et où  $\hat{\mu}$  désigne l'opérateur composante du moment dipolaire électrique selon la direction du champ appliqué. La valeur moyenne  $\langle \mu(t, t_0) \rangle$  peut encore s'écrire (50) :

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle = \text{Tr } \rho(t_0) \mu_H(t, t_0) \quad (2.2).$$

$\mu_H$  étant l'opérateur moment dipolaire dans le point de vue de HEISENBERG et  $\rho(t_0)$  l'opérateur densité à l'instant  $t_0$  de la dernière collision. Dans l'approximation des collisions fortes (cf. II.1.), celui-ci est égal à  $\rho_0$ , opérateur densité à l'équilibre thermodynamique.

En reprenant les notations présentées au chapitre I, l'expression (2.1) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \langle \mu(t, t_0) \rangle &= (p_a - p_b) \langle \psi_a | \mu_H(t, t_0) | \psi_a \rangle \\ &= (p_a - p_b) \mu \, 2\text{Re} \{ u_{aa}^*(t, t_0) u_{ba}(t, t_0) \} \end{aligned} \quad (2.3).$$

où  $u_{ij}(t, t_0)$  désigne les éléments de matrice de l'opérateur d'évolution  $U(t, t_0)$ ,

$p_a$  et  $p_b$  les probabilités d'occupation des niveaux  $|\psi_a\rangle$  et  $|\psi_b\rangle$  à l'équilibre thermodynamique.

B. Calcul de l'opérateur d'évolution.

L'opérateur d'évolution que l'on cherche à établir est destiné à décrire l'évolution du système à deux niveaux présenté en I.1. Son hamiltonien  $H$  en présence de champ s'écrit dans notre cas :

$$H = H_0 - \hat{\mu} \cdot E \sin \omega t$$

que l'on peut développer en fonction des matrices de Pauli

$$H = -\frac{\hbar\omega_0}{2} \sigma_3 - \mu E \sin \omega t \sigma_1$$

Pour établir l'opérateur d'évolution, on effectue une transformation analogue au passage dans le référentiel tournant en R.M.N. On écrit donc  $U(t, t_0)$  sous la forme :

$$U(t, t_0) = R(t) U_A(t, t_0) R^\dagger(t_0) \quad (2.4).$$

avec  $R(t) = \exp \left[ \frac{i\omega t}{2} \sigma_3 \right]$ , opérateur de rotation synchrone du champ appliqué (vitesse angulaire  $-\omega$ ). La forme particulière (2.4) a été choisie car, d'une part elle permet d'obtenir une condition initiale simple pour  $U_A$

$$U_A(t_0, t_0) = \mathbb{I}$$

d'autre part, la relation de transitivité de l'opérateur d'évolution se traduit simplement par la même propriété de l'opérateur  $U_A$

$$U_A(t_2, t_0) = U_A(t_2, t_1) U_A(t_1, t_0)$$

De l'équation d'évolution de  $U$ , on déduit celle de l'opérateur d'évolution dans le référentiel tournant  $U_A(t, t_0)$

$$i\hbar \frac{dU_A}{dt} = V_A U_A$$

$$\text{avec } V_A = \frac{\hbar\alpha}{2} \sigma_3 + R^+(t) V(t) R(t)$$

$$\text{et } \alpha = \omega - \omega_0$$

En éliminant les termes évoluant à la fréquence  $2\omega$  (approximation résonnante), cette équation s'écrit :

$$i \frac{dU_A}{dt} = \gamma \sigma_u U_A$$

$$\text{avec } \gamma \sigma_u = -x \sigma_2 + \frac{\alpha}{2} \sigma_3$$

dont la solution est immédiate:

$$U_A(t, t_0) = \exp(-i\gamma \sigma_u \theta)$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \gamma \theta - \frac{1\alpha}{2\gamma} \sin \gamma \theta & \frac{x}{\gamma} \sin \gamma \theta \\ -\frac{x}{\gamma} \sin \gamma \theta & \cos \gamma \theta + \frac{1\alpha}{2\gamma} \sin \gamma \theta \end{pmatrix} \quad (2.5).$$

$$\text{avec } \theta = t - t_0$$

d'où l'on peut déduire l'opérateur d'évolution.

Remarquons que, dans le référentiel tournant, l'opérateur d'évolution est un opérateur de rotation d'angle  $\gamma \theta$  autour de la direction  $\vec{u}$  de cosinus directeurs  $(0, -\frac{x}{\gamma}, \frac{\alpha}{2\gamma})$ . Avant d'appliquer ce résultat au calcul général de la réponse du moment dipolaire, on peut expliciter dans quelques cas particuliers la forme de l'opérateur  $U_A$ .

i) Si le champ est exactement résonnant,  $U_A$  prend une forme simplifiée

$$U_A(t, t_0) = \begin{pmatrix} \cos x \theta & \sin x \theta \\ -\sin x \theta & \cos x \theta \end{pmatrix} = \exp(-i x \theta \sigma_2)$$

- si  $2x \theta = \pi/2$  (condition de l'impulsion  $\pi/2$  cf. I.1) et si le système est dans un état propre à l'instant initial  $t_0$ , il se trouvera à l'instant  $t$  dans une superposition cohérente des deux états propres.

- si  $2x \theta = \pi$  et si le système était dans un état propre, il se retrouve au bout du temps  $\theta = \frac{\pi}{2x}$  dans l'autre état : on retrouve le résultat bien connu de l'inversion des populations par une impulsion  $\pi$ .

ii) Si la fréquence du champ microonde incidente est très éloignée de la résonance ( $\alpha \gg x$ ), on a alors :

$$U_A(t, t_0) = \exp\left(\frac{\alpha}{2} \sigma_3 \theta\right)$$

l'opérateur d'évolution est alors un opérateur de rotation autour de l'axe  $\vec{3}$  à la fréquence propre du système. On retrouve là un analogue du mouvement de précession libre en R.M.N.

C. Expression développée de  $\langle \mu(t, t_0) \rangle$  dans le cas d'une impulsion Stark.

On se propose de calculer la réponse d'un système soumis à la séquence schématisée sur la figure II.11.

Dans la phase I ( $t < 0$ ), le gaz se trouve hors résonance grâce à un champ Stark  $E'_s$ . L'écart correspondant à la résonance est noté  $\alpha'$  supposé très supérieur à  $2x$  et à  $1/\tau$ .

Dans la phase II ( $0 < t < t_1$ ), le gaz est amené de façon adiabatique rapide à la résonance par un champ Stark  $E_s$  appliqué pendant une durée  $t_1$ . L'écart correspondant à la résonance est noté  $\alpha$  inférieur ou de l'ordre de  $2x$  ou  $1/\tau$ .

Dans la phase III, on rétablit les conditions de la phase I et on observe l'émission libre. Cette phase III est supposée longue devant  $\tau$  de telle sorte qu'à l'issue de celle-ci, le gaz soit retourné à l'équilibre thermodynamique.

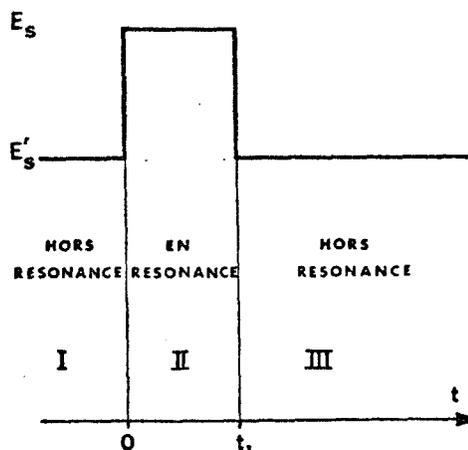


Fig. II.11. Séquence de commutation du champ Stark.

En revanche, la durée  $t_1$  de la phase de résonance exacte ( $\alpha = 0$ ) ou approchée ( $\alpha \neq 0$ ), est supposée quelconque devant  $\tau$ . Le cas où  $t_1$  est grand devant  $\tau$  nous permettra d'interpréter les résultats précédents ; celui où  $t_1$  est de l'ordre ou inférieur à  $\tau$  nous permettra de prévoir la réponse du gaz à des impulsions Stark. La méthode que nous présentons s'applique évidemment à des séquences plus complexes de commutation Stark (cf. IV.4).

En introduisant l'opérateur d'évolution dans la représentation des axes tournants, l'expression générale 2.3. du moment dipolaire moyen s'écrit :

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle = (P_a - P_b) \mu 2R\bar{z} \left\{ e^{-i\omega t} u_A^{aa*} u_A^{ba} \right\} \quad (2.6).$$

La valeur explicite des éléments de matrice de  $U_A(t, t_0)$  dépend de l'instant  $t_0$  du dernier choc. En utilisant la forme générale de  $U_A(t, t_0)$  obtenue précédemment et ses propriétés de transitivité, on montre que, suivant les cas,  $\langle \mu(t, t_0) \rangle$  prend l'une ou l'autre des formes suivantes :

Cas I. Système ayant subi son dernier choc avant l'application de l'impulsion Stark  
( $t_0 < 0$ )

$$\langle \mu_I(t, t_0) \rangle = (p_a - p_b) \frac{2x\mu}{\gamma} \sin \gamma t_1 \left\{ \cos \gamma t_1 \cos(\omega t - \alpha' \theta) + \frac{\alpha}{2\gamma} \sin \gamma t_1 \sin(\omega t - \alpha' \theta) \right\}$$

$$\text{avec } \theta = t - t_1 \quad \text{et } \gamma = \left( \frac{\alpha^2}{4} + x^2 \right)^{1/2}$$

Cas II. Système ayant subi son dernier choc pendant l'application de l'impulsion Stark  
( $0 < t_0 < t_1$ )

$$\langle \mu_{II}(t, t_0) \rangle = (p_a - p_b) \frac{2x\mu}{\gamma} \sin \gamma (t_1 - t_0) \left\{ \cos \gamma (t_1 - t_0) \cos(\omega t - \alpha' \theta) + \frac{\alpha}{2\gamma} \sin \gamma (t_1 - t_0) \sin(\omega t - \alpha' \theta) \right\}$$

Cas III. Système ayant subi son dernier choc après l'application de l'impulsion Stark  
( $t_1 < t_0$ )

$$\langle \mu_{III}(t, t_0) \rangle = 0$$

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- le temps  $t_0$  de la dernière collision n'apparaît pas dans l'expression de  $\langle \mu_I(t, t_0) \rangle$ . Physiquement, ceci exprime que les émissions des diverses molécules correspondantes sont exactement cohérentes.

- les molécules subissant leur dernier choc après l'application de l'impulsion Stark ne contribuent pas à l'émission. Ceci est une conséquence directe de l'hypothèse des collisions fortes.

#### II.4.2. Moyenne sur les chocs.

Naturellement, pour obtenir une information sur le comportement macroscopique du gaz, il est nécessaire d'effectuer une moyenne sur l'instant  $t_0$  de la dernière collision. Soit  $\tau$  le temps de libre parcours moyen. Si on admet qu'une molécule considérée à l'instant  $t$  a une probabilité  $\exp\left[-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)\right] \frac{dt_0}{\tau}$  d'avoir subi son dernier choc entre les instants  $t_0$  et  $t_0 + dt_0$ , cette moyenne s'écrit :

$$\langle \overline{\mu(t)} \rangle = \int_{-\infty}^t \langle \mu(t, t_0) \rangle \exp\left[-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)\right] \frac{dt_0}{\tau}$$

Dans la suite de l'exposé et par souci de simplifier les notations, la valeur doublement moyennée du moment dipolaire  $\langle \overline{\mu(t)} \rangle$  sera notée  $\mu(t)$ . En utilisant les notations définies au paragraphe précédent,  $\mu(t)$  s'écrit :

$$\mu(t) = \int_{-\infty}^0 \langle \mu_I(t, t_0) \rangle e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)} \frac{dt_0}{\tau} + \int_0^{t_1} \langle \mu_{II}(t, t_0) \rangle e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)} \frac{dt_0}{\tau}$$

On obtient alors :

$$\mu(t) = (p_a - p_b) \mu \frac{2x\tau}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} \left\{ A \cos(\omega t - \alpha' \theta) + \frac{\alpha}{2\gamma} B \sin(\omega t - \alpha' \theta) \right\}$$

avec

$$\begin{cases} A = e^{-\theta/\tau} + e^{-t/\tau} (2\gamma\tau \sin 2\gamma t_1 - \cos 2\gamma t_1) \\ B = 2\gamma\tau e^{-\theta/\tau} - e^{-t/\tau} (2\gamma\tau \cos 2\gamma t_1 + \sin 2\gamma t_1) \\ \theta = t - t_1 \end{cases} \quad (2.7).$$

L'expression 2-7 donne la réponse locale du milieu dans la phase d'émission libre ( $t > t_1$ ). Elle contient également l'information sur l'absorption transitoire dans la phase de nutation (il suffit de faire  $\theta = 0$  dans ce résultat). Dans ce dernier cas,  $\mu(t)$  peut s'écrire :

$$\mu(t) = (p_a - p_b) \mu \frac{2x\tau}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} \left\{ A \cos \omega t + \frac{\alpha}{2\gamma} B \sin \omega t \right\}$$

Le moment dipolaire oscille évidemment à la fréquence  $\frac{\omega}{2\pi}$  du champ microonde. Le terme en phase avec ce champ ( $E \sin \omega t$ ) correspond aux phénomènes transitoires de dispersion qui, de même qu'en régime stationnaire, disparaissent à la résonance. L'absorption transitoire est liée au terme en quadrature (cf. II.4.3). Ce terme peut s'écrire sous la forme  $(p_a - p_b) \mu C(t) \cos \omega t$  où  $C(t)$  est une grandeur sans dimension :

$$C(t) = \frac{2x\tau}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} \left\{ 1 + e^{-t/\tau} (2\gamma\tau \sin 2\gamma t - \cos 2\gamma t) \right\} \quad (2.8).$$

Examinons le cas particulièrement important de la résonance exacte ( $\gamma = x$ ). La figure II.12 donne l'évolution correspondante de  $C(t)$  pour diverses valeurs du paramètre  $m$  de saturation ( $m = 2x\tau$ ).

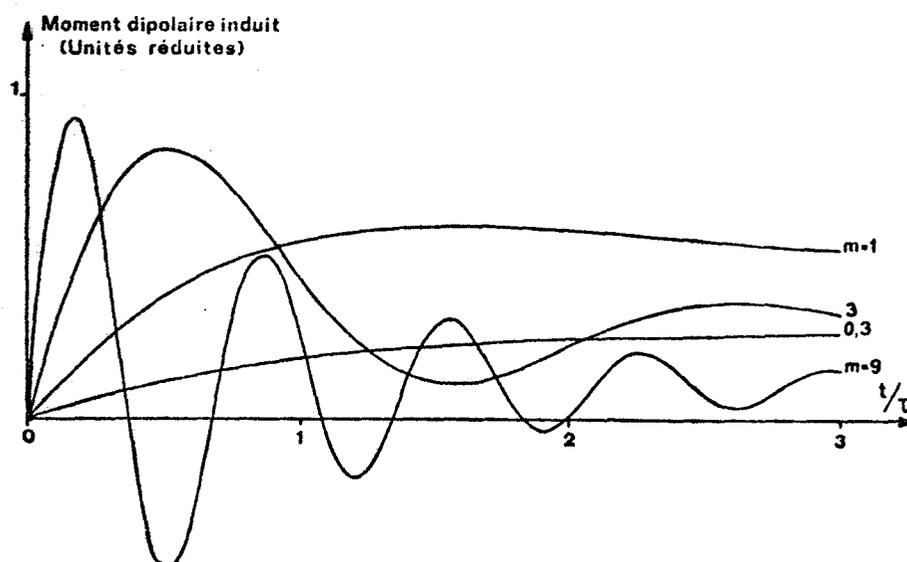


FIG. II.12. Evolution de l'amplitude  $C(t)$  du moment dipolaire induit pour plusieurs valeurs du paramètre de saturation ( $m$ ).

- Pour de faibles valeurs de  $m$ , c'est-à-dire de faibles puissances microondes ou à forte pression, on observe une simple montée exponentielle de l'absorption.

- Dans le cas de fortes saturations ( $m=3$  et  $9$ ), l'évolution du moment dipolaire induit est de type oscillatoire amorti. L'amplitude et la fréquence de ces oscillations croissent rapidement avec la puissance incidente.

- Dans le cas intermédiaire ( $m=1$ ), l'évolution du moment dipolaire induit ne présente qu'un seul maximum.

- Dans tous les cas, le moment dipolaire tend bien sûr asymptotiquement vers sa valeur en régime permanent et le maximum d'absorption est observé à l'instant  $\pi/4x$  quel que soit la pression. En particulier, ce résultat est identique à celui obtenu en négligeant les collisions. L'amplitude de ce maximum s'écrit :

$$C_{\max} = \frac{m}{m^2 + 1} \left\{ 1 + m e^{-\pi/2m} \right\}$$

Naturellement, le maximum absolu de cette amplitude est obtenu quand la durée de l'impulsion correspondante est faible devant le temps de libre parcours moyen des molécules ( $m \gg 1$ ). Pratiquement, lorsque le maximum est atteint en un temps égal à  $\tau$  ( $m = \pi/2$ ), l'amplitude atteinte n'est que de 28 % inférieure au maximum absolu.

### II.4.3. Composition des réponses des différents dipôles.

Dans le paragraphe précédent, nous avons calculé  $\mu(\vec{r}, t)$ , moyenne quantique du moment dipolaire d'une molécule placée en  $\vec{r}$  et soumise au champ correspondant en  $\vec{r}$  noté  $E \sin \omega t$ . Il y a lieu maintenant de combiner les champs réémis par les différents dipôles de la cellule pour obtenir le signal reçu par le détecteur. Nous ferons ce calcul d'abord sur un modèle d'onde plane progressive en effectuant successivement la composition des émissions des dipôles d'un même plan d'onde (A) puis celles des différents plans d'onde (B). La cellule d'absorption a une longueur  $l$  et le détecteur est supposé placé à très grande distance (Fig. II.13). Nous perfectionnerons ensuite ce modèle en tenant compte de la distribution du champ microonde dans le guide d'onde utilisé pratiquement comme cellule (C).

#### A. Composition des émissions des dipôles d'un même plan d'onde.

En écrivant le dipole induit  $\mu(t)$  en notation complexe  $M e^{i\omega t}$ , le champ électrique réémis à grande distance en un point P par un tel dipôle situé en A s'écrit :

$$\vec{E} = -\vec{R}_0 \wedge (\vec{R}_0 \wedge \vec{i}) \times \frac{M}{4\pi\epsilon_0} \frac{k^2}{r} e^{i(\omega t - kr)}$$

où  $k$  désigne le module du vecteur d'onde ( $k = \frac{\omega}{c}$ ),  $r$  et  $\vec{R}_0$  le module et le vecteur unitaire de  $\vec{AP}$  (Fig. II.13),  $M$  et  $\vec{i}$  le module et le vecteur unitaire du dipôle.

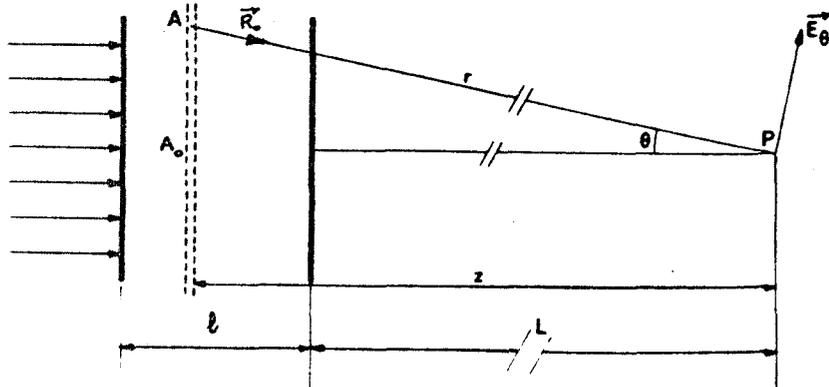


Fig. II.13. Composition des émissions des différents dipôles sur un modèle d'ondes planes.

On démontre (appendice A) que le champ réémis par les dipôles d'un plan d'onde ayant  $n$  dipôles par unité de surface tous orientés selon  $\vec{i}$ , s'écrit :

$$\vec{E} = \frac{nM}{24 \epsilon_0} k^3 z^2 e^{i(\omega t - kz - \frac{\pi}{2})} \vec{i} \quad (2.9).$$

où  $z$  est la distance du plan source au détecteur, très supérieure à la dimension  $l$  de la cellule ( $z \gg l$ ).

Nous ne retiendrons que l'information de phase contenue dans ce résultat : le champ réémis à grande distance par les dipôles oscillants induits d'un même plan d'onde est en quadrature retard sur celui réémis par le dipôle de l'axe

$$(\vec{E}_0 = \frac{M}{4\pi\epsilon_0} \frac{k^2}{z} e^{i(\omega t - kz)} \vec{i}).$$

#### B. Contribution des différents plans d'onde.

Durant la "phase d'excitation" ( $0 < t_1 = t$ ), le spectre du champ réémis par les dipôles d'un même plan d'onde est étroitement distribué autour de la fréquence  $\frac{\omega}{2\pi}$  du rayonnement incident. Ces deux rayonnements se propagent donc avec des vecteurs d'onde pratiquement égaux : les contributions des différents plans d'onde arrivent toutes en phase sur le détecteur de bout de cellule.

En revanche, dans la "phase d'émission libre" ( $0 < t_1 < t$ ), le spectre du rayonnement réémis par ces dipôles est centré autour de la nouvelle fréquence propre  $\frac{\omega_0}{2\pi}$  des molécules. Le rayonnement réémis se propagera alors avec un vecteur d'onde  $k_0$  différent du vecteur d'onde  $k$  du rayonnement incident. Les émissions ne se composent plus alors exactement en phase. On démontre (appendice A et (62)) que l'amplitude  $|E|$  du champ détecté est liée à  $|E_0|$ , amplitude quand toutes les émissions sont en phase par la relation :

$$\left| \frac{E}{E_0} \right| = \left| \frac{\sin\left(\frac{k - k_0}{2}\right) l}{\left(\frac{k - k_0}{2}\right) l} \right|$$

où  $l$  est la longueur de la cellule.

Il s'en suit donc un affaiblissement du signal détecté quand on s'écarte de la fréquence d'excitation. L'interférence entre les différentes ondes réémises est complètement destructive quand :

$$(k - k_0) l = 2n\pi \quad (n \text{ entier})$$

Dans une cellule de 3 mètres de longueur, la première extinction complète est obtenue pour un décalage  $\alpha/2\pi$  de 100 MHz. Ce phénomène n'est guère observable dans nos expériences en raison : (1) des limitations de bande passante de notre dispositif de détection, (2) de l'élargissement des raies d'absorption dû à une inhomogénéité du champ Stark ( $\sim 2$  MHz pour un déplacement Stark de 50 MHz) et qui réduit sensiblement l'efficacité de l'excitation de l'émission, (3) de la structure de l'onde dans la cellule qui n'est pas parfaitement progressive (faible taux d'ondes stationnaires). Dans le cas des déplacements Stark effectivement utilisés ( $\lesssim 10$  MHz), la diminution d'amplitude attendue est négligeable ( $\lesssim 1,6\%$ ).

C. Prise en compte de la distribution du champ microonde.

En fait, l'approximation de l'onde plane fournit une description grossière du champ électrique à l'intérieur d'une cellule d'absorption souvent réalisée dans un tronçon de guide d'onde rectangulaire.

Si on peut considérer que dans ce guide d'onde seul se propage le mode  $TE_{01}$  du champ excitateur, la répartition du champ électrique dans un plan de section droite du guide suit la loi (cf. Fig II.2)

$$E = E_0 \sin \frac{\pi y}{d}$$

où  $d$  est la longueur du grand côté du guide d'onde.

Pratiquement, la réponse du système est fortement non linéaire et il faut intégrer sur la distribution du champ microonde ; la situation est de plus compliquée par le fait que les sources infinitésimales sont situées à l'intérieur d'un guide d'onde. On peut toutefois tirer argument de cette situation pour proposer un modèle de calcul de cette moyenne.

Soit  $\mu(\vec{r}, t)$  le dipole induit de la molécule placée en  $\vec{r}(x, y, z)$  à l'instant  $t$ . Avec le modèle adopté  $\mu(\vec{r}, t)$  se réduit à :

$$\mu(\vec{r}, t) = \mu(y, t) e^{-ik_g z}$$

avec

$$\begin{cases} \mu(0, t) = \mu(d, t) = 0 \\ \mu(\frac{d}{2} + y) = \mu(\frac{d}{2} - y) \end{cases}$$

Compte tenu de ces propriétés, on peut décomposer  $\mu(y, t)$  dans une base formée de fonctions du type  $\sin(2n+1) \frac{\pi y}{d}$

$$\mu(y, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \mu_n(t) \sin \frac{(2n+1) \pi y}{d}$$

En admettant que la composante  $\mu_n(t)$  contribue dans le guide à l'excitation du mode  $TE_{0, 2n+1}$ \*, seule la composante  $\mu_0(t)$  est à prendre en compte pour l'excitation du mode  $TE_{01}$  :

$$\mu_0(t) = \frac{2}{d} \int_0^d \mu(y, t) \sin \frac{\pi y}{d} dy \quad (2.11).$$

Dans cette relation,  $\mu(y, t)$  représente le dipole induit par un champ microonde d'amplitude  $E_0 \sin \frac{\pi y}{d}$ . De même, on notera  $C_0(t)$  la valeur de  $C(t)$  moyennée sur la distribution du champ microonde.

Même dans les cas où le guide est surdimensionné, le raisonnement précédent peut être appliqué. En effet, les longueurs d'onde guidées variant d'un mode à l'autre, on peut considérer que le détecteur, accordé pour un champ incident dans le mode  $TE_{01}$ , agit comme un sélecteur de mode et convertit principalement la composante du champ dans ce mode. On effectuera donc aussi dans ce cas le calcul du champ réémis en utilisant le dipole induit moyen défini en 2.11.

\* On trouvera une justification de la méthode utilisée ici dans le livre de R.E. COLLIN "Field theory of guided waves", p.198-208. Mc Graw-Hill. New-York.1960

Aux champs faibles ( $m < 1$ ), l'absorption est un phénomène linéaire et l'amplitude des dipôles induits est proportionnelle à celle du champ incident : on a donc

$$\mu(y,t) = \mu_0(t) \sin \frac{\pi y}{d}$$

et l'évolution du signal est correctement décrite à l'aide de la relation 2.7. Par contre, aux champs forts ( $m > 1$ ) l'inhomogénéité du champ microonde est le processus dominant d'amortissement des signaux de nutation. L'amplitude  $C(t)$  du moment dipolaire induit en quadrature sur le champ est alors de la forme :

$$C(t) = \sin 2xt \tag{2.12}$$

Sa valeur moyenne prend dans ce cas une forme analytique :

$$C_0(t) = J_1(2x_0t)$$

où  $x_0$  est le paramètre de couplage correspondant au champ maximum dans le guide ( $x_0 = \frac{\mu E_0}{2h}$ ) et où  $J_1$  est la fonction de Bessel d'ordre 1. L'amortissement du signal est uniquement fixé par la fonction de Bessel et ne dépend plus de  $\tau$  et par conséquent du modèle adopté pour les collisions. La figure II.14 illustre la nécessité de la prise en compte de la distribution du champ microonde dans le guide d'onde. On y a comparé un signal d'absorption transitoire obtenu dans un cas de forte saturation à la fonction  $J_1(2x_0t)$ . L'accord entre les deux résultats est très bon pour les premières oscillations (amplitude et position des maxima, position des zéros). Au delà, on enregistre expérimentalement un amortissement nettement plus rapide que celui donné par la fonction de Bessel. L'amortissement par collisions intermoléculaires négligé dans l'expression 2.12 ne permet pas d'expliquer seul ce phénomène. En effet, à la pression utilisée ( $5,8 \cdot 10^{-4}$  Torr), la diminution d'amplitude correspondante n'est que de 20 % à la fin de la période enregistrée.

Les phénomènes d'ondes stationnaires et l'atténuation le long de la cellule engendrent des variations d'amplitude du champ microonde atteignant parfois 50 %. L'inhomogénéité correspondante peut expliquer l'amortissement complet du signal de nutation transitoire au bout de quelques oscillations.

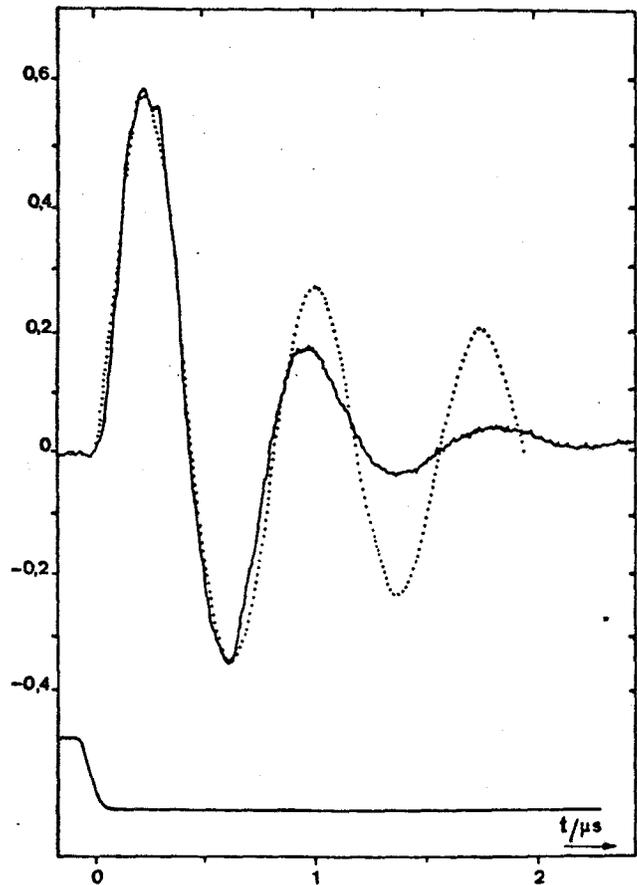


Fig. II.14. Test du modèle retenu pour tenir compte de la répartition du champ microonde dans la cellule. Courbe expérimentale (trait plein) obtenue sur la transition  $J=0 \rightarrow 1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$  à une pression de  $5,8 \cdot 10^{-4}$  Torr pour laquelle le temps de libre parcours moyen  $\tau$  est de 14  $\mu\text{s}$ . Courbe théorique (pointillés)  $J_1(2x_0t)$  avec  $x_0 = 3,8 \cdot 10^6$  Rd/s, soit  $m_0 = 2x_0t = 110$

En conclusion, on peut donc considérer que le modèle adopté pour la prise en compte des inhomogénéités du champ fournit une description satisfaisante des phénomènes de nutation surtout pour les premières oscillations de nutation en champ fortement saturant.

Dans le prochain paragraphe, les résultats du calcul exposé ici seront appliqués à la description des effets transitoires observés dans le cas général.

Remarque 1. En fait, le résultat 2.11 est identique à celui que l'on obtiendrait en divisant la section droite du guide en tranches de largeur  $dy$  et en sommant les contributions des différentes tranches affectées d'un facteur de poids  $\frac{2}{d} \sin \frac{\pi y}{d}$  caractérisant "l'efficacité" de l'émission des différentes tranches élémentaires du guide d'onde.

Remarque 2. Dans ce calcul, on a négligé l'influence du mouvement des molécules : par suite de ce mouvement, les molécules peuvent passer d'une zone de champ microonde fort à une zone de champ microonde faible. En résonance magnétique, les processus de diffusion dans un champ radiofréquence inhomogène ont été récemment étudiés en détail par BARBE, LEDUC et LALOE (63). Avec nos conditions expérimentales, de tels processus sont négligeables car le déplacement de la molécule (de l'ordre de 3 mm pour 10  $\mu$ s) pendant la durée d'examen reste faible devant la dimension  $d$  (2,5 cm à 4 cm) de la cellule d'absorption. Ces conditions sont toujours réalisées dans l'hypothèse où les chocs intermoléculaires sont dominants par rapport aux chocs molécule-paroi. Dans ce cas, on peut également considérer le temps de transit des molécules dans la cellule comme très long devant le temps de libre parcours moyen. En revanche, si le taux d'ondes stationnaires était important, le temps de transit entre deux zéros d'un champ de fréquence voisine de 50 GHz serait de l'ordre de 10  $\mu$ s et l'effet correspondant devrait être pris en considération.

Remarque 3. Dans les expériences réalisées, l'excitation microonde est continue de fréquence  $\omega/2\pi$  et c'est l'absorption qui est modulée. Le signal détecté peut donc toujours s'interpréter comme lié à une absorption dépendant du temps à la fréquence  $\omega/2\pi$  du champ microonde. Dans ce point de vue, il est toujours possible d'écrire le moment dipolaire induit exprimé en unités réduites sous la forme :

$$S(t) = \frac{\nu(t)}{(p_a - p_b) \mu} = C(t) \cos \omega t + D(t) \sin \omega t$$

la puissance absorbée étant directement proportionnelle à  $C(t)$ . L'examen de la relation (2.7) et de la figure II.12 montre que, dans la "phase de nutation",  $C(t)$  est une fonction variant lentement avec le temps avec des temps caractéristiques de l'ordre de  $1/\tau$  ou  $\pi/x$  selon les conditions de saturation (cf. : tableau II.a). Au contraire, dans la phase d'"émission libre",  $C(t)$  évolue assez rapidement selon une loi :

$$C(t) = K(t) \cos (\alpha't + \varphi)$$

c'est-à-dire -  $K(t)$  évoluant lentement - avec des temps caractéristiques d'évolution  $2\pi/\alpha'$  qui peuvent être beaucoup plus courts que ceux de la phase de nutation.

Un autre point de vue que nous avons largement utilisé jusqu'ici consiste à considérer les dipôles comme des sources élémentaires. Le signal détecté s'interprète alors comme étant dû au battement entre le champ réémis par ces dipôles et celui qui irradie continûment le gaz.

Evidemment, ces deux points de vue sont équivalents et chacun d'eux peut servir à décrire les phénomènes de nutation et d'émission libre. Cependant, la recherche de la réponse du système à la fréquence  $\frac{\omega}{2\pi}$  résulte plus directement du calcul effectué dans la représentation des axes tournants. C'est le point de vue que nous utiliserons dans les paragraphes suivants.

## II.5. CONFRONTATION DES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX.

Dans ce paragraphe, les résultats du calcul théorique précédent seront d'abord appliqués à l'interprétation des signaux observés à l'établissement (II.5.1) et à l'arrêt de l'absorption (II.5.2). Ils serviront ensuite de base à l'étude de l'excitation de l'émission par des impulsions Stark (II.5.3).

### II.5.1. Signaux transitoires à l'établissement de l'absorption (Cas de l'excitation en régime stationnaire).

La figure II.15 permet de comparer aux formes théoriques correspondantes un ensemble de résultats expérimentaux obtenus à puissance incidente constante sur la transition  $J=0 \rightarrow 1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$  pour des pressions variant de 0,5 à 14,5 m Torr. Les courbes théoriques ont été calculées numériquement\* en tenant compte de l'inhomogénéité du champ microonde (cf. expression 2.11). Les différents paramètres ont été fixés de la façon suivante : les temps de libre parcours moyen  $\tau$  ont été déterminés d'après l'élargissement collisionnel des raies d'absorption (cf. Tableau II.a) et le paramètre de couplage  $x_0$  a été déduit de l'abscisse du premier maximum ( $2x_0t = 1,84$ ) du signal obtenu à très basse pression (0,25 m Torr). On note un bon accord entre résultats théoriques et expérimentaux dans le cas des fortes pressions tandis qu'aux basses pressions (0,25 et 0,5 m Torr) la description théorique n'est satisfaisante que pour la première oscillation. Il faut notamment remarquer que, conformément à l'observation expérimentale, le calcul montre que l'instant du premier maximum est pratiquement indépendant de la pression du gaz. Un résultat semblable est fourni par le calcul sans moyenne sur la distribution du champ microonde (cf. : II.4.2).

Le calcul proposé ne fournit donc en général qu'une interprétation qualitative des signaux observés: il rend compte de l'évolution des fréquences de nutation mais pour obtenir une description quantitative satisfaisante, il faudrait introduire un modèle plus élaboré des inhomogénéités du champ électrique dans la cellule.

### II.5.2. Signaux transitoires à l'arrêt de l'absorption (Cas de l'excitation en régime stationnaire).

Le moment dipolaire caractérisant l'émission du gaz après une excitation en régime stationnaire est obtenu à l'aide de l'expression 2.7 où l'on suppose la durée  $t_1$  de l'excitation très longue devant  $\tau$ . En unités réduites, il s'écrit :

$$S(t) = \frac{\nu(t)}{(P_a - P_b) \nu} = \frac{2x_1}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} e^{-\theta/\tau} \left\{ \cos(\omega t - \alpha'\theta) + \alpha\tau \sin(\omega t - \alpha'\theta) \right\}$$

En adoptant l'instant  $t_1$  comme origine, l'amplitude  $C(t)$  de la composante de  $S(t)$  en quadrature avec ce champ s'écrit :

$$C(\theta) = \frac{2x_1}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} e^{-\theta/\tau} (\cos \alpha'\theta - \alpha\tau \sin \alpha'\theta)$$

où  $\theta = t - t_1$

---

\* Dans le cas général, il n'est en effet pas possible de donner une forme analytique au résultat. Les calculs ont été réalisés à l'aide d'un programme FORTRAN sur l'ordinateur C.I.I. 10070 du Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information de Lille.

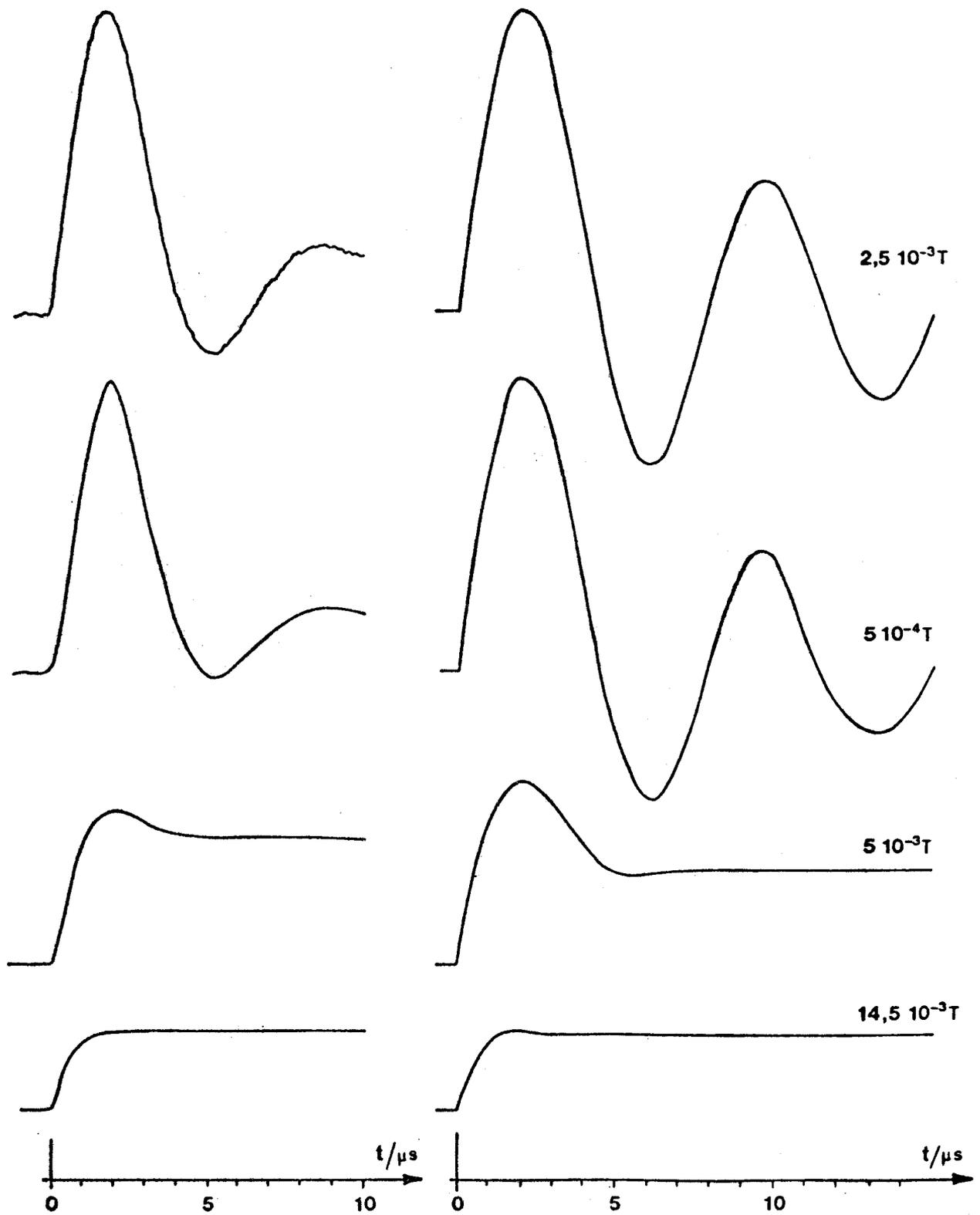


Fig. II. 15. Nutation transitoire. Comparaison des formes théoriques (colonne de droite) et des signaux expérimentaux (colonne de gauche). Transition  $J = 0 \rightarrow J = 1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$ .



Dans tous les cas, on détecte en bout de cellule un battement de fréquence  $\alpha'/2\pi$ . Etant donné la proportionnalité entre le signal détecté et  $C(0)$  (cf. Remarque 3 de II.4.3), on note qu'en excitation exactement résonnante ( $\alpha = 0$ ), l'amplitude crête du battement est égale à celle du signal d'absorption en régime stationnaire. Il n'en est plus de même lorsque, durant la phase de nutation, le champ microonde incident n'est pas exactement résonnant ( $\alpha \neq 0$ ). L'amplitude de crête extrapolée à l'instant  $t = t_1$  du battement est alors égale à :

$$K(0) = \frac{2\alpha\tau}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} (1 + \alpha^2 \tau^2)^{1/2}$$

Compte tenu de la distribution du champ microonde dans le mode  $TE_{01}$ , cette valeur devient :

$$K_0(0) = \frac{\sqrt{1+z^2}}{\pi} \text{Log} \frac{m_0^2 + m_0 + 1 + z^2}{m_0^2 - m_0 + 1 + z^2} \quad \text{avec } z = \alpha\tau$$

Les variations de cette quantité avec l'écart à la résonance durant la phase d'absorption sont représentées à la figure II.16 pour différents paramètres de saturation. Elles décrivent correctement les valeurs correspondantes enregistrées expérimentalement (voir par exemple Fig.II.10 et courbe théorique  $m_0 = 2$ ).

L'existence de maxima pour des valeurs de  $\alpha$  non nulles est due à la contribution des phénomènes de dispersion. Ceux-ci peuvent s'interpréter en tenant compte du fait que, pendant l'application de l'impulsion, le signal est proportionnel à la seule composante du moment induit en quadrature avec le champ appliqué tandis que, à l'arrêt de l'absorption, c'est l'amplitude du moment dipolaire qui intervient dans le calcul du champ microonde réémis. La contribution du terme en phase avec ce champ peut alors modifier de façon importante l'amplitude du signal réémis.

Nulle à la résonance, la réponse en phase est maximale à mi-hauteur de la courbe d'absorption en régime stationnaire. L'influence du terme correspondant est nettement visible dans les cas de saturation importante (cas  $m_0 = 5$  et  $10$  de la figure II.16) où l'on peut observer hors résonance des signaux d'émission libre plus importants qu'en résonance exacte (cf. II.3.5). Cet effet peut être particulièrement important dans le cas d'excitation par impulsions Stark.

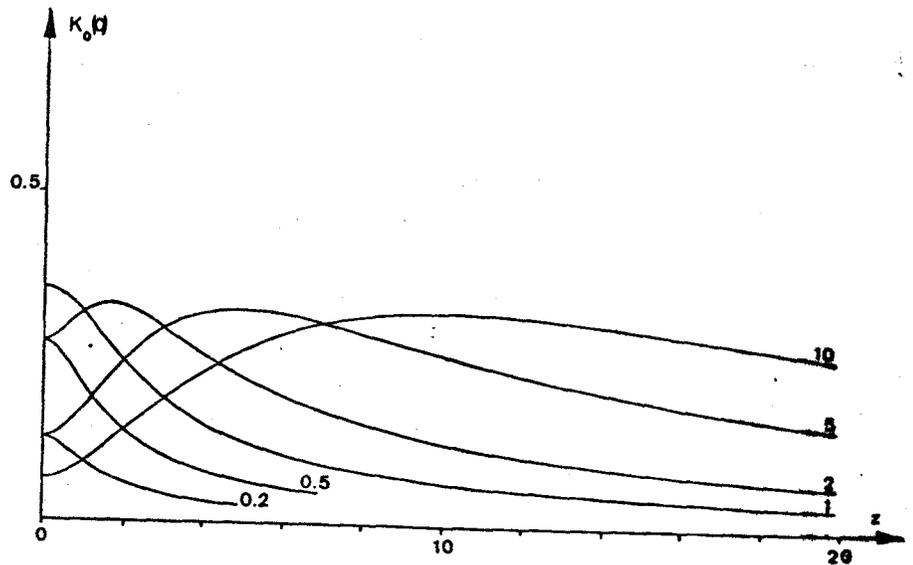


Fig. II.16. Amplitude du signal d'émission libre en fonction de l'écart à la résonance en unités réduites  $z = \alpha\tau$ , pour plusieurs valeurs du paramètre de saturation.

II.5.3. Excitation de l'émission par des impulsions Stark.

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié l'amplitude du signal d'émission consécutif à une phase d'absorption en régime stationnaire. Nous nous proposons de déterminer ici l'évolution de ce signal avec la durée d'excitation  $t_1$ . Nous envisagerons d'abord le cas de l'excitation exactement résonnante (A) pour aborder ensuite celui de l'excitation quasi résonnante (B).

A. Excitation exactement résonnante ( $\alpha = 0$ )

Dans ce cas le dipole induit peut se mettre sous la forme :

$$S(t) = S(t_1) e^{-t/\tau} \cos(\omega t - \alpha' \theta)$$

d'où il ressort que, l'amplitude initiale du signal d'émission est égale à celle du signal d'absorption à l'instant  $t_1$ .

L'émission maximale est simplement observée lorsque le pulse microonde résonnant est arrêté à l'instant  $t_1$  correspondant au premier maximum d'absorption étudié précédemment. La figure II.17 illustre les résultats obtenus expérimentalement (a) quand la durée du pulse résonnant est inférieure à  $\frac{\pi}{4x}$ , (b) égale à  $\frac{\pi}{4x}$ , (c) égale à  $\frac{\pi}{2x}$ . Le cas (b) correspond à un analogue du "pulse  $\frac{\pi}{2}$ " en R.M.N. l'amplitude du signal d'émission est maximale, le cas (c) est un analogue du "pulse  $\pi$ ", l'émission associée est pratiquement nulle.

B. Excitation quasi résonnante

Comme nous l'avons déjà remarqué en II.5.2., l'influence du terme de dispersion modifie sensiblement le signal émis à l'arrêt de l'absorption. Les effets les plus significatifs dus à ce terme sont observés lorsque le terme de dispersion est à la fois maximum en grandeur absolue et grand par rapport au terme d'absorption ( $\frac{\alpha}{2\gamma} B \gg A$ ).

On réalise la première condition en utilisant une fréquence microonde  $\frac{\omega}{2\pi}$  correspondant à un point à mi-hauteur du profil de la raie, c'est-à-dire :

$$\alpha \tau = \pm (m^2 + 1)^{1/2}$$

La durée du pulse est ajustée à la valeur  $t_1'$  correspondant au maximum de  $B(t)$

$$\gamma t_1' = \frac{\pi}{2}$$

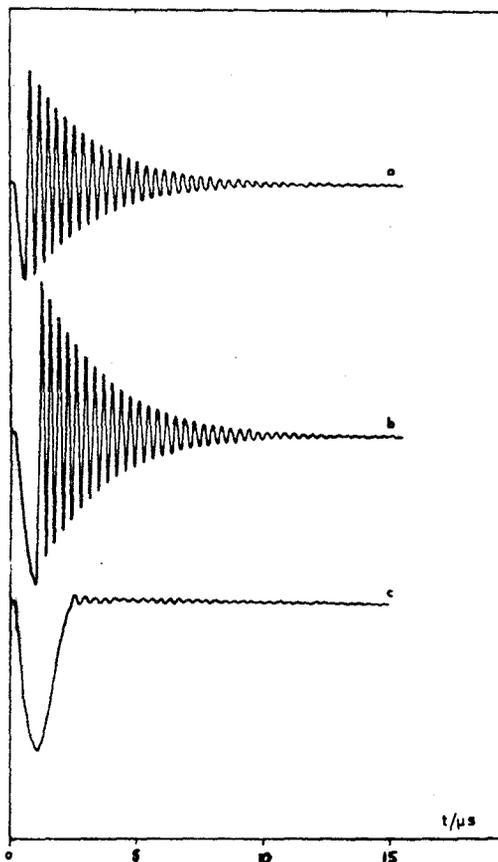


Fig. II.17. Excitation de l'émission par des impulsions Stark de la transition  $J=1 M=1 \rightarrow J=2 M=1$  de DCS.

(a) impulsion  $\frac{\pi}{4}$       b) impulsion  $\frac{\pi}{2}$

(c) impulsion  $\pi$

Pression 7 mTorr.

Dans ces conditions, le moment dipolaire obtenu à un instant  $t$  postérieur à  $t_1'$  est de la forme :

$$S(t) = \frac{m}{1+m^2} \times \frac{1+e^{-t_1'/\tau}}{2} \left\{ \cos(\omega t - \alpha'\theta) \pm (m^2+1)^{1/2} \sin(\omega t - \alpha'\theta) \right\} e^{-\theta/\tau}$$

On voit que, dans ce cas, le terme en phase devient nettement prépondérant lorsque la transition est largement saturée ( $m \gg 1$ , ce qui entraîne  $t_1'/\tau \ll 1$ ). Le moment dipolaire peut alors s'écrire :

$$S(t) \approx \pm e^{-\theta/\tau} \sin(\omega t - \alpha'\theta)$$

Cette grandeur a la même amplitude que celle qui serait obtenue avec une impulsion  $\frac{\pi}{2}$  exactement résonnante. Sa phase est inversée lorsque l'on passe de part et d'autre de la résonance. Le signal expérimental est lié à la réponse en quadrature avec l'excitation à la fréquence  $\frac{\omega}{2\pi}$ , il est de la forme :

$$C(t) = \mp e^{-\theta/\tau} \sin \alpha'\theta$$

Il présente aussi le même renversement de phase lorsque l'on passe de part et d'autre de la résonance.

L'expérience correspondante a été tentée sur la composante  $|M|=1$  de la transition  $J=1 \rightarrow J=2$  de OCS de fréquence  $\nu_{11}$ . Celle-ci est déplacée de 3,36 MHz par rapport à la fréquence  $\nu_0$  de la transition en champ nul ( $\nu_{11} - \nu_0 = 3,36$  MHz).

La procédure utilisée est la suivante :

- à l'aide d'une impulsion exactement résonnante ( $\frac{\alpha}{2\pi} = \nu - \nu_{11} = 0$ ), on mesure le temps  $t_1$  correspondant au maximum d'absorption (ici  $t_1 = 1 \mu s$ ). On adopte dans la suite une largeur d'impulsion double de celle correspondant au maximum, soit ici  $2 \mu s$ .

- on amène la fréquence  $\nu$  de la source microonde à la nouvelle valeur  $\nu_a = \nu_{11} - \frac{\alpha}{2\pi}$  correspondant au point à mi-hauteur de la raie fortement élargie par saturation.

( $\frac{\alpha_a}{2\pi} = \nu_a - \nu_{11} = -250$  kHz). On obtient alors l'enregistrement (a) de la figure II.19.

- on effectue ensuite la même expérience à la fréquence  $\nu_b$  symétrique à  $\nu_a$  par rapport à  $\nu_{11}$  ( $\frac{\alpha_b}{2\pi} = \nu_b - \nu_{11} = 250$  kHz). La courbe enregistrée dans ces conditions est reproduite à la figure II.19b.

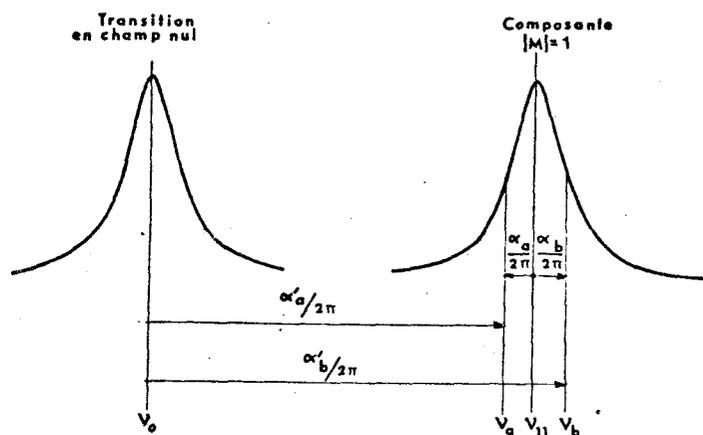


Fig. II.18. Représentation schématique des absorptions en absence et en présence de champ. Le klystron (fréquence  $\nu$ ) est successivement accordé aux fréquences  $\nu_{11}$ ,  $\nu_a$  et  $\nu_b$ .

La procédure utilisée permet de réduire au maximum l'influence des inhomogénéités des champs Stark et microonde qui masquent partiellement les phénomènes. Malgré ces inhomogénéités, les résultats de la figure II.19 sont en bon accord avec nos prévisions théoriques :

- l'émission est importante alors que l'impulsion est arrêtée en un point où l'absorption est faible.

- les émissions correspondant aux deux points à mi-hauteur de la raie saturée sont en opposition de phase.

Ces éléments sont caractéristiques d'une émission essentiellement due à l'excitation de la composante du moment dipolaire en phase avec le champ microonde.

#### CONCLUSION DU PARAGRAPHE

Le calcul de  $\mu(t)$  à l'aide de l'opérateur d'évolution dans le référentiel des axes tournants permet de décrire correctement les effets observés tant à l'établissement de l'absorption qu'à l'arrêt de celle-ci. Pour interpréter les signaux observés en cas de forte saturation, il s'est avéré nécessaire d'y ajouter une moyenne de  $\mu(t)$  sur la distribution du champ microonde.

Le calcul proposé rend alors compte non seulement des signaux observés quand la commutation s'effectue à un rythme lent (II.3) mais il permet aussi d'interpréter les expériences en impulsions courtes, d'introduire les concepts d'impulsion  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$  et de préciser les conditions optimales d'excitation de l'émission.

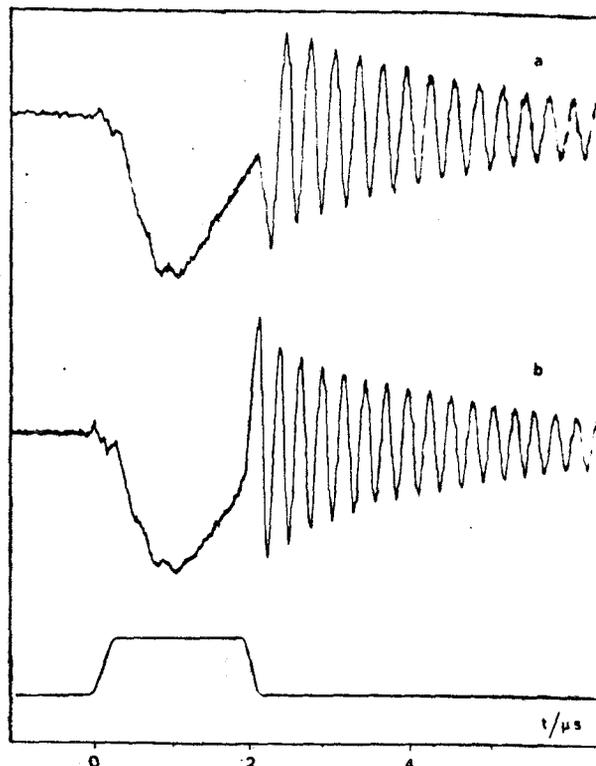


Fig. II.19. Mise en évidence de la contribution du terme de dispersion à l'émission libre.  
Transition  $J = 1 \ M = 1 \rightarrow J = 2 \ M = 1$  de OCS.  
Pression 7 m Torr. (a)  $\nu = \nu_0 = \nu_1 - 250 \text{ kHz}$   
(b)  $\nu = \nu_0 = \nu_1 + 250 \text{ kHz}$   
L'amplitude du champ Stark appliqué est voisine de 1600 V/cm.

#### II.6. EMISSION D'UNE MOLECULE HABILLEE.

Nous nous proposons ici de décrire les modifications affectant le signal d'émission libre quand, pendant la phase d'émission, les molécules sont soumises à un deuxième champ résonnant sur une transition ayant un niveau commun avec la transition d'émission libre (40).

Nous exposerons d'abord la technique expérimentale utilisée et présenterons les observations réalisées (II.6.1). Un calcul théorique du signal d'émission permettra ensuite d'interpréter et de justifier les résultats obtenus dans le type d'expérience réalisé ici (II.6.2). On montrera enfin comment, à l'aide de l'effet observé, on peut brouiller une émission à l'aide d'un fort pompage.

II.6.1. Expérience réalisée.

L'expérience a été réalisée sur un gaz de sulfure de carbonyle (OCS) irradié par deux champs microondes:

1°) Le champ "excitateur" dont la fréquence  $\nu$  est égale à celle de la composante  $|J=1, M=0\rangle \rightarrow |J=2, M=0\rangle$  de OCS en présence d'un champ Stark voisin de 1500 V/cm.

$$\nu = \nu_{00} = \nu_0 - 4,15 \text{ MHz}$$

En absence de champ Stark, ce champ n'est plus couplé à la molécule qui, en absence de tout autre champ, émettrait alors à la fréquence  $\nu_0$  ( $\nu_0 = 24325,93 \text{ MHz}$ ).

2°) Le champ habillant\* dont la fréquence  $\nu'$  est en résonance avec la transition  $|J=0, M=0\rangle \rightarrow |J=1, M=0\rangle$  en champ nul ( $\nu'_0 = 12162,95 \text{ MHz}$ ). En présence de champ Stark (phase d'excitation), ce champ n'est pas couplé à la molécule car sa fréquence est éloignée de 12 MHz de celle de la composante Stark. Par contre, il est fortement couplé au gaz en absence de champ Stark (phase d'émission pour la transition  $J=1 \rightarrow J=2$ ).

La figure II.20 représente les niveaux d'énergie en présence et en absence de champ statique ainsi que les fréquences des différents rayonnements.

Pratiquement, le gaz est soumis périodiquement à des impulsions de champ électrique qui le rendent absorbant à la fréquence  $\nu$ . A l'arrêt du champ Stark, les molécules, hors résonance, pour le champ de sonde, émettent à la fréquence  $\nu_0$  tandis que le champ

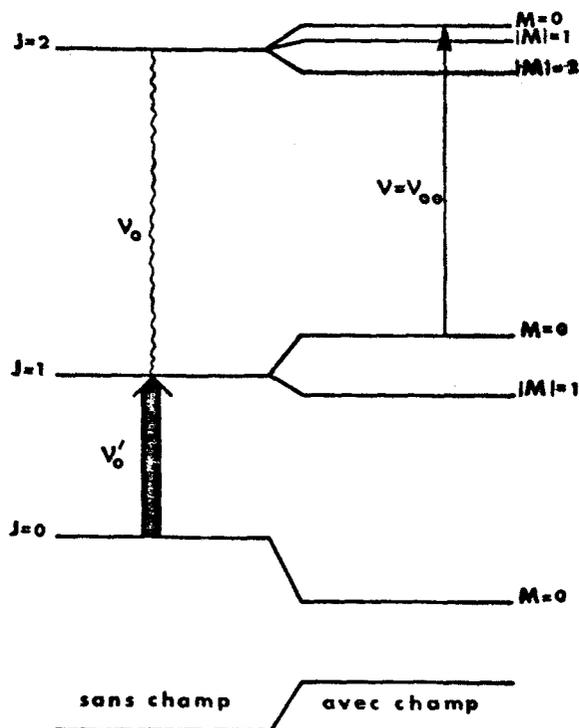


Fig. II.20. Emission d'une molécule habillée. Niveaux d'énergie en présence et en absence de champ statique. La double flèche indique la fréquence du champ habillant, la flèche simple celle de l'excitation microonde continue et le trait ondulé la fréquence de l'émission.

\*Ce champ est appelé "champ habillant" car on peut admettre qu'avec le champ d'émission on explore le diagramme d'énergie de la molécule "habillée" par le champ de pompe, c'est-à-dire de l'ensemble "molécule + champ de pompe". La description théorique de l'effet ne sera toutefois pas entreprise dans le "formalisme de la molécule habillée" (65)

de pompe devient résonnant. Le dispositif expérimental est schématisé ci-dessous (Fig. II.21). Sa partie hyperfréquence sera décrite en détail dans le chapitre III, quant au dispositif de modulation Stark et au traitement du signal, ils sont identiques à ceux utilisés précédemment.

Signalons cependant que les phénomènes étudiés ici ne peuvent être observés que si l'amortissement dû aux collisions moléculaires est lent, c'est-à-dire à basse pression. Pratiquement, les expériences ont été réalisées à une pression de 4 millitorrs, à laquelle le temps de libre parcours moyen est supérieur à 4  $\mu$ s. Un filtre sous coupure pour la fréquence  $\nu_0'$  permet de n'observer que les phénomènes relatifs à la transition 1+2.

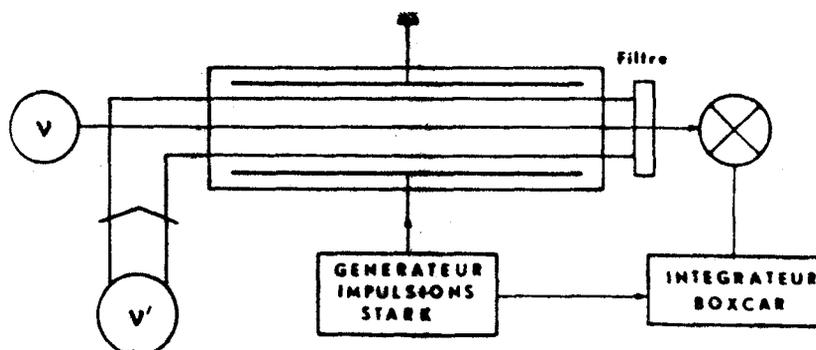


Fig. II.21. Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'émission d'une molécule habillée. Par rapport au dispositif décrit à la figure II.1., la principale différence est l'injection et le filtrage d'un deuxième rayonnement ( $\nu'$ )

La figure II.22 montre trois enregistrements obtenus pour des amplitudes de champ habillant respectivement négligeable (II.22a), de l'ordre de 1,5 V/cm (II.22b) et de l'ordre de 3 V/cm (II.22c).

L'amplitude du champ excitateur et la durée du pulse Stark sont choisies de façon à obtenir les meilleures conditions d'excitation et de détection de l'émission du gaz. Pour une amplitude de champ excitateur donnée, le temps optimum  $t_1$  est le même dans les trois cas (a), (b) et (c). Remarquons qu'on peut déduire de cette valeur une estimation du champ électrique excitateur  $E$  correspondant

$$t_1 = 0,85 \mu\text{s} \quad E \sim 6 \text{ V/cm}$$

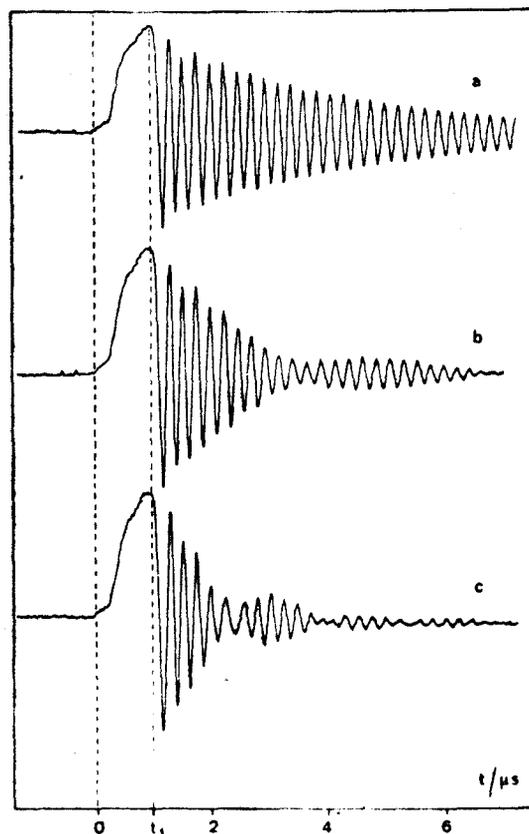


Fig. II.22. Emission d'une molécule habillée. Le champ habillant est :  
 (a) négligeable  
 (b) voisin de 1,5 V/cm  
 (c) voisin de 3 V/cm.  
 Transition observée  $J=1 \rightarrow J=2 M=0$  de OCS. La fréquence du champ habillant est celle de la transition  $J=0 \rightarrow J=1$  en champ nul. Pression 4 mTorr.

Le résultat le plus remarquable des enregistrements de la figure II.22 est la modulation affectant l'émission de la molécule habillée en (b) et (c). La période de cette modulation est voisine respectivement de 6,8  $\mu$ s en (b) et 3,4  $\mu$ s en (c). Dans tous les enregistrements effectués, on vérifie qu'elle est inversement proportionnelle à l'amplitude du champ microonde.

En double résonance électronique nucléaire magnétique sur un jet d'hydrogène atomique, on a aussi observé récemment une modulation de la précession libre du spin électronique par application d'un champ résonnant sur une transition présentant un niveau commun (66). L'observation de cet effet dans les deux domaines expérimentaux souligne une nouvelle fois l'analogie entre les différents phénomènes observés.

### II.6.2. Calcul de la forme des signaux. Comparaison avec les résultats expérimentaux.

La correspondance établie précédemment entre les expériences en impulsions Stark et celles en impulsions de rayonnement microonde peut être aussi appliquée au cas étudié ici. Elle a l'avantage de permettre une mise en équation simple du problème. Dans les limites de validité de cette approximation ( $2x, r^{-1} \ll |v - v_0| \ll \frac{c}{\lambda}$ ) l'expérience réalisée est l'analogue de l'expérience en impulsions microonde schématisée ci-dessous (Fig. II.23).

Dans une première étape du calcul, nous négligerons l'interaction de la molécule avec le champ habillant aux instants  $t$  négatifs. La séquence de commutation du champ habillant correspond alors à la partie en pointillés de la figure II.23. Ce résultat sera ensuite modifié pour prendre en compte cette interaction. Le calcul proposé utilise la même démarche que celle définie dans II.4. Toutefois, on ne tiendra pas compte tout au long du calcul des processus de collisions. Ceux-ci seront introduites de façon purement phénoménologique à la fin du calcul : on supposera qu'elles se traduisent par un amortissement exponentiel du signal d'émission semblable à celui observé sur la Figure II.21a.

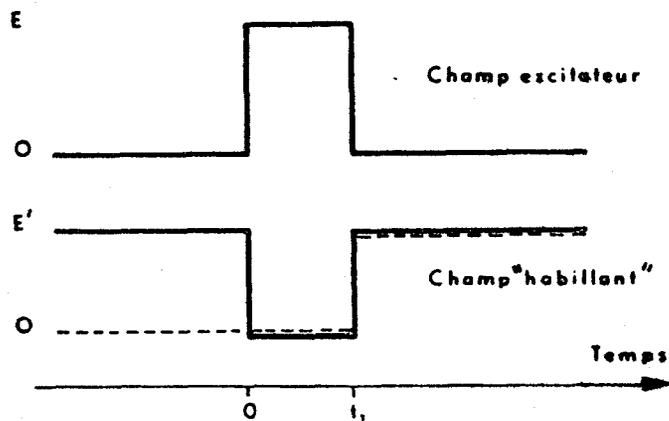


Fig. II.23. Emission d'une molécule habillée. La séquence de commutation utilisée dans l'expérience est représentée en traits pleins. La séquence représentée en pointillés est celle utilisée dans une première étape du calcul.

Soient 1, 2 et 3 les niveaux d'énergie  $|J=0 M=0\rangle$ ,  $|J=1 M=0\rangle$  et  $|J=2 M=0\rangle$  de la molécule d'OCS. Dans le cas où la molécule a subi sa dernière collision à l'instant  $t_0 < 0$ , la moyenne quantique du moment dipolaire aux instants  $t > t_1$  peut se mettre sous la forme (50) :

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle = (p_1^0 - p_3^0) \langle 1 | \mu_H(t, t_0) | 1 \rangle + (p_2^0 - p_3^0) \langle 2 | \mu_H(t, t_0) | 2 \rangle$$

où  $p_i^0$  est la probabilité d'occupation du niveau  $i$ , à l'équilibre thermodynamique en absence de champs appliqués, et  $\mu_H(t, t_0)$  l'opérateur moment dipolaire électrique dans le point de vue de Heisenberg.

Les éléments diagonaux de  $\mu_H(t, t_0)$  s'écrivent :

$$\langle 1 | \mu_H(t, t_0) | 1 \rangle = 2 \operatorname{Re} \{ \mu' u_{11}^* u_{21} + \mu u_{21}^* u_{31} \}$$

$$\langle 2 | \mu_H(t, t_0) | 2 \rangle = 2 \operatorname{Re} \{ \mu' u_{22} u_{12}^* + \mu u_{32} u_{22}^* \}$$

où  $u_{ij}$  désigne les éléments de matrice de l'opérateur d'évolution  $U(t, t_0)$  et  $\mu$  et  $\mu'$  sont respectivement les éléments de matrice  $\langle 2 | \mu | 3 \rangle$  et  $\langle 1 | \mu | 2 \rangle$  de l'opérateur moment dipolaire électrique correspondant aux deux transitions étudiées. Pour déterminer les éléments de matrice de l'opérateur d'évolution, on utilise les propriétés de transitivité de cet opérateur,

$$U(t, t_0) = U(t, t_1) U(t_1, 0) U(0, t_0)$$

Au cours de chacune des trois phases, la molécule n'est couplée qu'avec un champ, on peut donc utiliser les résultats du paragraphe précédent.  $U(t, t_1)$  et  $U(t_1, 0)$  sont les opérateurs d'évolution décrivant le comportement de la molécule soumise respectivement aux seuls champs de pompe et de sonde. La contribution à l'absorption et à l'émission à la fréquence  $\nu_0$  provient du produit  $u_{32} u_{22}^*$

$$u_{32} u_{22}^* = \frac{1}{2} \exp(-i(\omega t - \alpha' \theta)) \sin 2xt_1 \cos x' \theta \quad (2.13).$$

avec :

$$\alpha' = \nu_0 - \nu = \nu_0 - \nu_{00} \quad ; \quad x = \frac{\mu E}{2\hbar} \quad ; \quad x' = \frac{\mu' E'}{2\hbar}$$

où  $E'$  et  $E$  désignent les amplitudes des champs habillant et excitateur, ce dernier étant supposé de la forme  $E \sin \omega t$ .

La valeur moyenne du moment dipolaire est facilement déduite de

(2.13) :

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle = \mu (p_2^0 - p_3^0) \cos(\omega t - \alpha' \theta) \sin 2xt_1 \cos x' \theta \quad (2.14)$$

Ce résultat appelle les commentaires suivants :

i) l'instant  $t_0$  de la dernière collision n'apparaît évidemment pas dans ce résultat : les émissions des différentes molécules sont alors tout à fait cohérentes et la moyenne  $\mu(t)$  sur l'instant  $t_0$  de la dernière collision est égale à la moyenne quantique.

ii) l'excitation optimale de l'émission est atteinte pour une durée  $t_1$  de pulse égale à celle du pulse  $\pi/2$  habituel (II.5).

$$2xt_1 = \frac{\pi}{2}$$

iii) l'émission à la fréquence  $\nu_0$  est modulée à 100 % avec une période  $\frac{2\hbar}{\mu' E'}$  inversement proportionnelle à l'amplitude du champ habillant\*. Dans l'expérience réalisée ici, l'amplitude  $C(t)$  de la composante de  $\mu(t)$  en quadrature avec le champ suit la même loi :

$$C(t) = \cos \alpha' \theta \sin 2xt_1 \cos x' \theta \quad (2.15).$$

\* On retrouve ici une loi habituelle dans les expériences d'absorption en régime transitoire (cf. IV.2) : le signal transitoire est la transformée de Fourier du signal d'absorption en régime stationnaire. Dans l'expérience correspondante en régime stationnaire (effet Autler-Townes), on observe deux maxima d'absorption situés de façon symétrique par rapport à la fréquence centrale et séparés par un intervalle de fréquence  $\frac{2x}{2\pi}$ . (cf. III.2).

L'expression (2.15) ne suffit pas à décrire correctement la modulation de l'absorption : une modulation en  $\cos x'(t - t_1)$  impose en effet des maxima équidistants ; sur la figure II.22c, il est clair qu'entre le premier maximum  $(t - t_1)$  et le premier zéro, il y a approximativement la même durée qu'entre deux zéros successifs. D'autre part, l'amortissement augmente avec la puissance microonde.

Pour pouvoir décrire ces résultats expérimentaux, il importe de tenir compte de l'inhomogénéité du paramètre de pompage  $x' = \frac{\mu' E'}{2\hbar}$ . Dans l'expérience réalisée ici ( $\nu_0' \approx 12,16$  GHz, cellule en guide de la bande X) seul le mode  $TE_{01}$  du champ microonde peut se propager. Les variations de  $x'$  dans un plan de section droite suivent donc la loi :

$$x' = x'_0 \sin \frac{\pi y}{d}$$

où  $d$  est le grand côté du guide d'onde.

La moyenne  $C_0(t)$  de  $C(t)$  sur cette distribution (cf. II.4.3c) donne :

$$C_0(t) = \cos \alpha' \theta \sin 2\pi x t_1 J_0(x'_0 \theta) \quad (2.16)$$

où  $J_0$  désigne la fonction de Bessel d'ordre zéro.

On peut encore améliorer le résultat fourni par l'équation 2.16 en tenant compte de l'interaction de la molécule avec le champ habillant aux instants antérieurs à l'excitation ( $t < 0$ ). Dans la mesure où le champ habillant est fortement saturant, il ne crée aucune composante du moment dipolaire à la fréquence  $\omega'/2\pi$  et son seul effet est d'égaliser les populations des niveaux 1 et 2. Compte tenu de cette remarque,  $C_0(t)$  s'écrit :

$$C_0(t) = \left\{ 1 + \frac{p_1^0 - p_2^0}{2(p_2^0 - p_3^0)} \right\} \cos \alpha' \theta \sin 2\pi x t_1 J_0(x'_0 \theta) \quad (2.17)$$

L'effet de modification des populations est visible sur les enregistrements de la figure II.22 : l'amplitude des signaux augmente avec la puissance de pompe, la variation observée atteint 20 % dans le cas c. Les populations relatives des niveaux rotationnels suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann, l'explication proposée permet de déterminer l'augmentation relative  $\frac{\Delta A}{A}$  du signal d'absorption si la condition de saturation par le champ habillant est satisfaite ( $x'_0 \tau > 1$ ).

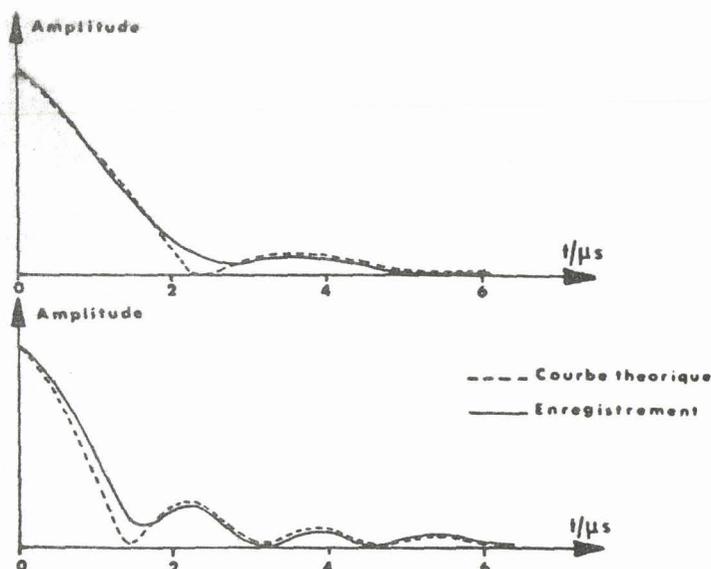
$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{p_1^0 - p_2^0}{2(p_2^0 - p_3^0)} = \frac{\exp(-h \nu_0' / kT)}{2 \exp(-h \nu_0 / kT)}$$

Dans l'expérience réalisée, l'augmentation relative  $\frac{\Delta A}{A}$  correspondante est de 25 %

La figure II.24 permet de comparer les résultats expérimentaux obtenus en II.22b et c à ceux prévus par la formule 2.17, dans laquelle on a introduit un terme d'amortissement semblable à celui observé en II.22a. On obtient dans ce cas un très bon accord entre résultats théoriques et données expérimentales. Le modèle pourrait être amélioré en tenant compte de façon plus détaillée des collisions.

Fig. II.24. Emission d'une molécule habillée.

Comparaison des résultats expérimentaux (Fig. II.22b et c) et des résultats théoriques calculés en choisissant des paramètres de couplage avec le champ de pompe respectivement égaux à  $9.10^8$  Rad  $\text{sec}^{-1}$  et  $18.10^8$  Rad  $\text{sec}^{-1}$ . Dans les conditions expérimentales, les paramètres de saturation de pompe  $x_0^2$  sont respectivement 5,2 et 10,5.



### II.6.3. Brouillage d'une émission par un fort pompage.

L'examen du résultat (2.17) montre qu'en augmentant la puissance de de pompe, on obtient un amortissement de l'émission de la molécule lié principalement à celui de la fonction de Bessel  $J_0(2x^2\theta)$  qui peut être beaucoup plus rapide que celui dû aux collisions. On peut tirer parti de cette propriété pour brouiller rapidement une émission en appliquant un champ habillant de forte intensité.

Dans le cas où la molécule émet sur plusieurs composantes, il est ainsi possible d'amortir rapidement certaines émissions de façon sélective et de faciliter ainsi l'observation d'autres émissions non affectées par le pompage. Nous décrivons dans ce paragraphe une expérience de ce type.

Le gaz est excité à la fréquence  $\nu_0$  de la transition  $J=1 \rightarrow J=2$  en champ nul ( $\nu = \nu_0$ ). En présence d'un champ Stark, ce gaz émet aux fréquences  $\nu_{00}$  et  $\nu_{11}$ . Le signal d'émission est alors formé de la superposition de battements aux fréquences  $|\nu_0 - \nu_{00}|$  et  $|\nu_0 - \nu_{11}|$ . La composante à la fréquence  $|\nu - \nu_{00}|$  peut être éliminée par un brouillage de l'émission  $\nu_{00}$  obtenu grâce à un très fort pompage à la fréquence  $\nu'_{00}$  de la transition  $|J=0, M=0 \rangle \rightarrow |J=1, M=0 \rangle$  en présence de champ Stark.

La figure II.25 représente les niveaux d'énergie ainsi que les fréquences des divers rayonnements.

Le résultat expérimental est bien conforme à cette prévi-

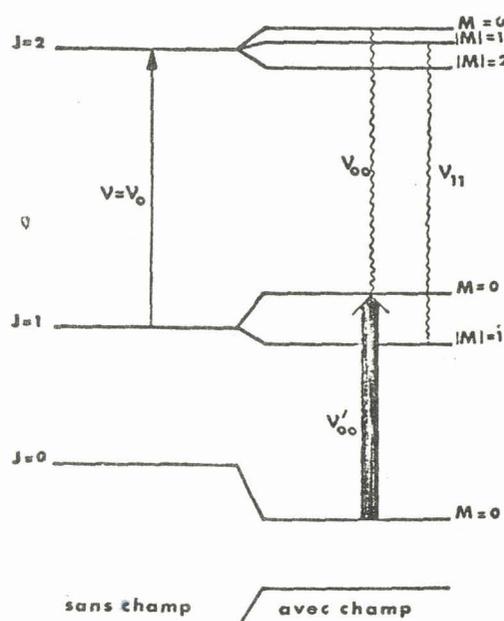


Fig. II.25. Brouillage d'une émission par un fort pompage. Diagramme des fréquences et des niveaux d'énergie. La double flèche ( $\updownarrow$ ) indique la fréquence de pompe. La flèche simple ( $\uparrow$ ) celle de l'excitation continue, et les traits ondulés ( $\{ \}$ ), les fréquences d'émission.

cision (Fig. II.26). En champ de pompe nul, le gaz émet à deux fréquences voisines. Quand le champ de pompe augmente, l'une des émissions ( $\nu_{00}$ ) disparaît, seule l'émission  $\nu_{11}$  subsiste. L'effet décrit ici peut donc éventuellement servir à mettre en évidence une émission faible masquée par une autre émission plus intense. Dans les études de relaxation ceci permet également de bloquer une voie de relaxation et de simplifier ainsi l'interprétation de ces expériences.

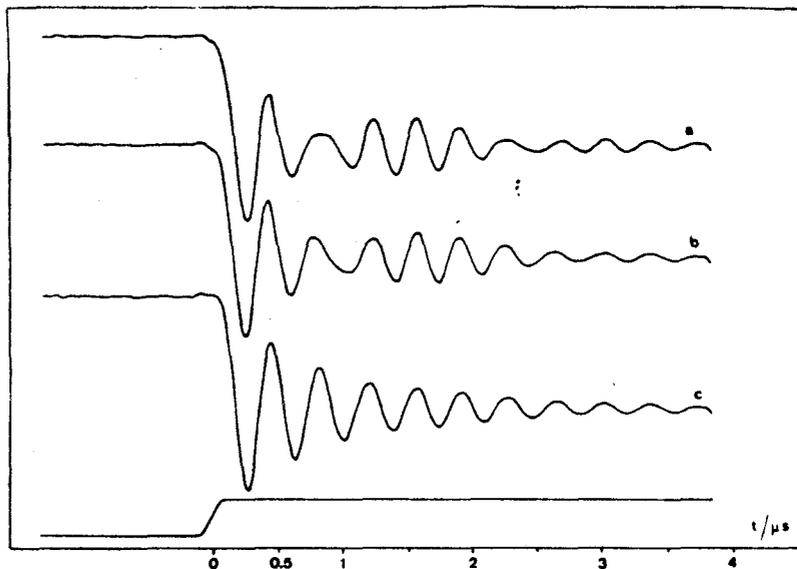


Fig. II.26. "Brouillage" d'une émission par un fort pompage. Enregistrements obtenus à la fréquence de la transition  $J=1 \rightarrow J=2$  de OCS en champ nul. Pression 2,6 m Torr. La fréquence du champ de pompe est celle de la transition  $J=0 \rightarrow J=1$ . La puissance de pompe est maximale en (c), atténuée de 10 dB en (b), nulle en (a).

#### REMARQUE

Bien que le système étudié ici soit un système à trois niveaux d'énergie, les effets observés font partie de la même catégorie de phénomènes que ceux étudiés dans les paragraphes précédents et peuvent être décrits à l'aide du même formalisme. En effet, dans chacune des phases successives, la molécule n'est couplée qu'avec un seul rayonnement à la fois. La modification de son état quantique peut alors être décrite en utilisant les résultats établis en II.4, en admettant que la molécule n'est pas couplée à un champ non résonnant.

#### II.7. REGIMES TRANSITOIRES EN PRESENCE D'EFFET DOPPLER.

Les effets rapportés dans les paragraphes précédents supposent toujours négligeable la contribution de l'effet Doppler à l'élargissement de la raie d'absorption. Cette approximation est justifiée dans la plupart des expériences réalisées en spectroscopie microonde : à 15 millitorrs, l'élargissement par collisions intermoléculaires de la transition  $J=1 \rightarrow 2$  de OCS est 5 fois supérieur à l'élargissement Doppler  $\delta\omega_D$ , tandis que l'élargissement par saturation peut atteindre 25  $\delta\omega_D$ . (cf. Tableau II.a)

Toutefois, pour diminuer l'amortissement des signaux, on est amené à utiliser des pressions inférieures au millitorr. L'effet Doppler peut alors devenir la cause dominante d'élargissement de la transition. C'est notamment le cas aux fréquences supérieures à 100 GHz car la largeur Doppler augmente proportionnellement à la fré-

quence de la transition. Il est donc important de connaître la façon dont cet effet affecte les signaux transitoires. Une description correcte des signaux en présence d'effet Doppler sera de plus indispensable à l'interprétation des expériences d'échos de photon en champ Stark homogène (IV.3).

En raison de l'importance de l'effet Doppler en infrarouge, c'est d'abord pour décrire des expériences réalisées dans ce domaine spectral que les différentes méthodes de calcul ont été mises au point (67) (69). Aussi, avant de présenter les résultats acquis en microonde et pour bien distinguer les domaines d'application des résultats, nous présenterons brièvement la situation des expériences réalisées en infrarouge (II.7.1). Nous aborderons ensuite le calcul des signaux de nutation transitoire en présence d'effet Doppler dans le domaine microonde, puis nous étudierons l'émission libre en présence d'effet Doppler dans ce domaine spectral (II.7.3).

### II.7.1. Amortissement Doppler inhomogène en infrarouge.

#### A. Conditions expérimentales

En infrarouge, l'importance de l'effet Doppler et les vitesses de commutation requises sont telles que la modulation Stark ne permet généralement pas de sortir du profil Doppler. Pour une valeur  $E_1$  du champ Stark, le sommet du profil Doppler de la transition excitée se trouve à la fréquence  $\nu_1$ . Seules sont couplées au champ laser de fréquence  $\frac{\omega}{2\pi}$  les molécules dont la vitesse axiale est voisine de  $\nu_1$  donnée par :

$$\nu_1 \left(1 + \frac{v_1}{c}\right) = \frac{\omega}{2\pi}$$

En commutant le champ Stark entre  $E_1$  et  $E_2$  ( $i=1,2$ ) tels que le déplacement  $|\nu_1 - \nu_2|$  soit très supérieur à la largeur homogène de la raie, les deux bandes de vitesse concernées ne se recouvrent pas (cf. Fig. II.27). On observe alors dans la phase  $E_1$  un signal d'absorption transitoire associé aux molécules de vitesse voisine de  $\nu_1$  superposé à un signal d'émission libre dû aux molécules de vitesse voisine de  $\nu_2$  (31). Les phénomènes complémentaires sont observés dans la phase  $E_2$  (1  $\neq$  2)\*.

#### B. Principaux résultats acquis en infrarouge

Pour déterminer la réponse du gaz, on additionne les contributions des différentes bandes de vitesse. En fait, cette méthode n'est valable que parce qu'en spectroscopie Stark résolue dans le temps on peut négliger l'effet des collisions avec changement de vitesse mais sans changement d'état quantique (68).

De plus, tous les résultats présentés dans ce paragraphe ont été établis en

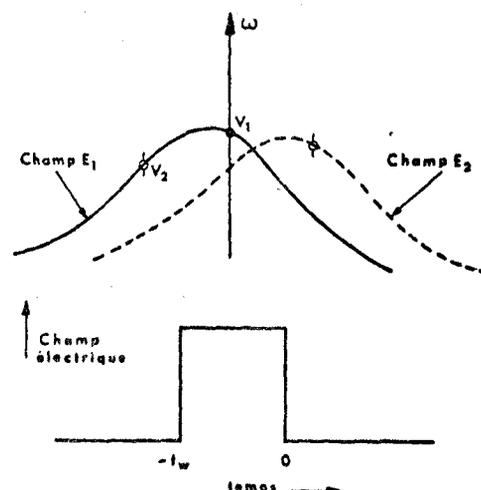


Fig. II.27. Comportement d'une transition élargie par effet Doppler et soumise à une impulsion Stark de durée  $t_w$ . La figure a été extraite de (31) et les notations rendues compatibles avec les nôtres.

\* Il faut noter que la situation est différente dans le domaine microonde dans la mesure où l'on peut facilement réaliser des déplacements Stark nettement supérieurs à la largeur Doppler. On peut alors considérer que, pour un champ Stark donné, toutes les molécules quelque soit leur vitesse absorbent ou émettent.

supposant le profil Doppler très important par rapport à la largeur homogène ( $\Delta\omega_D \gg 2x, \tau^{-1}$ ), ce qui est largement justifié en infrarouge.

- Si le déplacement Stark  $\Delta\nu_S$  reste faible devant l'inverse du temps de transit de l'onde dans la cellule ( $2\pi \frac{\Delta\nu_S l}{c} \ll 1$ ), il est possible de calculer analytiquement le signal d'émission libre consécutif à une excitation en régime stationnaire (67). On montre que le moment dipolaire moyen peut se mettre sous la forme :

$$S(\theta) = S(0) \cos \omega_0 \theta e^{-\left(\frac{1}{\tau} + \left(\frac{1}{\tau^2} + 4x^2\right)^{\frac{1}{2}}\right) \theta}$$

Dans le terme d'amortissement, on note qu'à la contribution habituelle en  $1/\tau$  liée à la relaxation s'ajoute un terme  $\left(\frac{1}{\tau^2} + 4x^2\right)^{\frac{1}{2}}$  égal à la largeur de la transition saturée. Cet amortissement est relatif à la dispersion des fréquences des molécules excitées aux instants  $\theta$  négatifs.

- Si les phénomènes de relaxation sont négligeables ( $\Delta\omega_D \gg 2x \gg \tau^{-1}$ ) le signal de nutation peut aussi se mettre sous forme analytique. En utilisant le résultat établi pour décrire la propagation d'une impulsion laser de forte puissance dans un gaz (69), on montre que dans le cas de la résonance exacte, le signal de nutation est proportionnel à la quantité

$$\Theta(2\Delta\omega_D t) J_0(2xt)$$

où  $J_0$  est la fonction de Bessel d'ordre zéro et  $\Theta$  la fonction d'erreur. Aux instants  $t > 2\Delta\omega_D^{-1}$ , la fonction d'erreur est très voisine de l'unité et la fonction de Bessel décrit correctement le signal de nutation (67).

Les résultats disponibles décrivaient les signaux dans l'approximation d'un profil Doppler très large. Or, dans le domaine microonde, on rencontre toutes les valeurs relatives possibles des différentes causes d'élargissement (cf. Tableau II.a). Il est donc apparu nécessaire d'effectuer les calculs correspondants dans le cas d'élargissements quelconques. De plus, dans le domaine microonde et contrairement à la situation rencontrée en infrarouge, il est possible d'obtenir des largeurs par saturation nettement supérieures aux autres causes d'élargissement. Dans le cas où les effets de saturation sont négligeables ( $2x \gg \Delta\omega_D \gg \tau^{-1}$ ), cette situation est particulièrement favorable aux études de dynamique moléculaire (cf. IV.4). Elle est à rapprocher de celle de la R.M.N. où l'on peut facilement réaliser des impulsions qui soient  $\frac{\pi}{2}$  pour toutes les molécules, la largeur par saturation est alors nettement supérieure à la largeur inhomogène.

### II.7.2. Nutation transitoire en présence d'effet Doppler.

Par suite de la difficulté d'effectuer des expériences à largeur Doppler variable, seule une étude théorique de la nutation en présence d'effet Doppler a été entreprise.

Quand la fréquence du rayonnement incident coïncide avec la fréquence de résonance des molécules ayant une composante de vitesse nulle suivant la direction de propagation, le moment dipolaire moyenné sur la distribution de vitesses est donné en unités réduites par

$$S(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta\omega_D} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{\alpha}{\Delta\omega_D}\right)^2} S(\alpha, x, t) d\alpha$$

où  $S(\alpha, x, t)$  est le moment dipolaire induit pour des molécules soumises à un rayonnement

présentant un écart à la résonance  $\alpha$  et pour lesquelles le paramètre de couplage est égal à  $x$ .  $\Delta\omega_D$  est la demi-largeur à  $\frac{1}{e}$  du profil Doppler, reliée à la demi-largeur Doppler à mi-hauteur  $\delta\omega_D$  donnée au tableau IIa, par la relation :

$$\delta\omega_D = \sqrt{\text{Log } 2} \Delta\omega_D$$

Le calcul a été effectué en tenant compte de la distribution du champ microonde dans le plan de section droite (cf. II.4.3). L'intégrale double correspondant à la moyenne sur  $x$  et sur la distribution de vitesse a été calculée numériquement pour différentes valeurs de  $x_0$ , du temps de relaxation  $\tau$  et de la largeur Doppler  $\Delta\omega_D$ .

La figure II.28 représente les résultats obtenus dans le cas où la largeur homogène de la raie non saturée est égale à la moitié de l'élargissement par saturation au centre de la cellule ( $x_0\tau=1$ ), pour différentes valeurs de l'élargissement Doppler. Quand celui-ci augmente, on observe simultanément :

- une diminution de l'amplitude du signal,
- une montée plus rapide du signal,
- un brouillage plus rapide des oscillations de nutation.

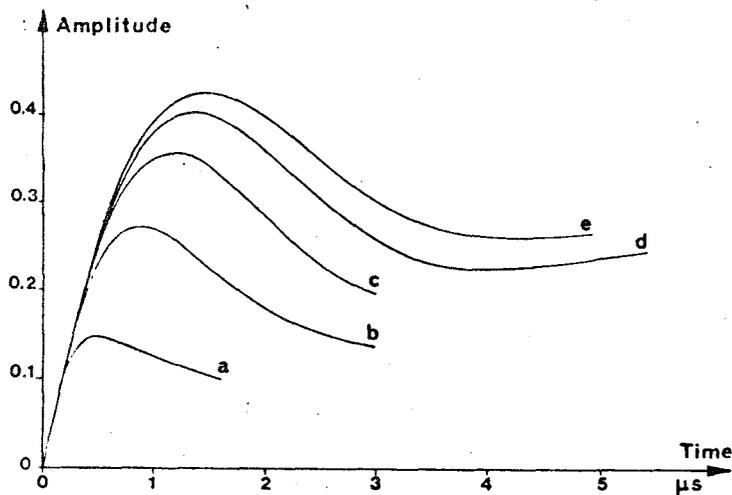


Fig. II.28. Influence de l'effet Doppler sur la nutation transitoire. L'élargissement par collision est égal à l'élargissement par saturation au centre du guide. La largeur Doppler est respectivement égale à (a)  $10 x_0$ ; (b)  $5 x_0$ ; (c)  $2 x_0$ ; (d)  $x_0$ ; (e) 0

### II.7.3. Emission libre en présence d'effet Doppler.

Le signal d'émission libre est aussi modifié par l'effet Doppler. Pour caractériser cette influence, nous présenterons d'abord quelques résultats expérimentaux (A) ainsi qu'une première interprétation qualitative de ceux-ci (B). Nous calculerons ensuite le signal d'émission libre consécutif à une impulsion Stark (C). On pourra donner une expression analytique de ce signal dans le cas particulièrement intéressant où l'élargissement par saturation l'emporte sur les autres contributions à la largeur de la raie (D).

#### A. Résultats expérimentaux.

Pour déterminer l'influence de l'effet Doppler, on enregistre une série de signaux en faisant varier la pression dans une gamme de valeurs où l'élargissement par collision est plus faible ou du même ordre de grandeur que la largeur Doppler. Dans le cas de la transition  $J=1 K=1 \rightarrow J=2 K=1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$ , on enregistre les

signaux présentés à la figure II.29. Quand la pression diminue, l'amortissement ne suit plus la loi liée au temps de libre parcours moyen, mais le temps caractéristique de l'amortissement tend vers une valeur limite indépendante de la pression. Ce temps limite ( $\sim 1,3 \mu\text{s}$ ) est très inférieur au temps de libre parcours moyen lié aux chocs contre les parois ( $40 \mu\text{s}$ ).

### B. Interprétation qualitative.

Pour pouvoir interpréter l'amortissement observé comme un amortissement inhomogène lié à l'effet Doppler, il faut préciser la façon dont cet effet affecte l'émission. Par souci de simplicité, on supposera toujours que, durant la phase d'excitation, les molécules sont soumises à un champ microonde correspondant au centre du profil Doppler. Le calcul dans le cas d'une excitation non résonnante peut être effectué en adoptant une démarche identique. De façon générale, l'influence de l'effet Doppler est liée à deux facteurs :

- i) d'une part, pendant la phase d'excitation, les molécules ne sont pas toutes excitées avec la même intensité. Dans le cas étudié ici, les molécules ayant une composante de vitesse nulle suivant la direction de propagation sont excitées par un champ exactement résonnant (cf. II.5.3a). Par suite de la largeur homogène de la transition d'absorption, les molécules ayant une vitesse correspondant à un déplacement de l'ordre de cette largeur homogène seront elles aussi excitées, mais avec une efficacité différente car, pour ces molécules, le rayonnement microonde est légèrement hors résonance (cf. II.5.2. et II.5.3). En conséquence, l'excitation des molécules et donc l'amplitude de l'émission dépend de leur vitesse.
- ii) d'autre part, ces molécules émettent des rayonnements de fréquences différentes. Dans ce cas, on a donc une dispersion des fréquences qui sera à l'origine d'un "brouillage" des émissions. Le calcul du signal d'émission (C) devra donc prendre en compte ces deux contributions à l'amortissement inhomogène.

### C. Calcul du signal d'émission.

Le gaz est excité par un rayonnement de fréquence  $\frac{\omega}{2\pi}$ . Soit  $\alpha(v)$  l'écart à la résonance - pendant la phase d'excitation ( $0 < t < t_1$ ) - des molécules

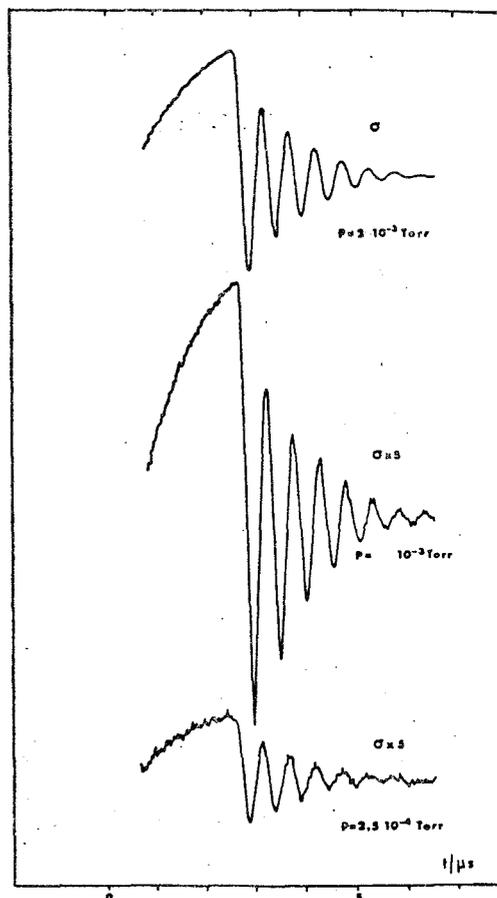


Fig. II.29. Signaux d'émission libre sur la transition  $J=1 K=1 \rightarrow J=2 K=1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$   $\nu_0 = 102140,9 \text{ MHz}$ . La fréquence du klystron ( $\nu = \nu_0 - 2,10 \text{ MHz}$ ) est égale à la fréquence commune des composantes  $|J=1 K=1 M=0 \rangle \rightarrow |2,1, -1 \rangle$  et  $|1,1, \pm 1 \rangle \rightarrow |2,1, \pm 2 \rangle$  en présence d'un champ Stark d'environ  $13,5 \text{ V/cm}$ .

ayant une composante  $v$  de vitesse le long de la direction de propagation du champ. Pendant la phase d'émission ( $t > t_1$ ) la fréquence de résonance des molécules est déplacée d'une quantité  $\Delta\omega_S$  indépendante de la vitesse\*. L'écart à la résonance  $\alpha'$  pendant la phase d'émission est alors  $\alpha' = \alpha + \Delta\omega_S$  (cf. Fig. II.30)

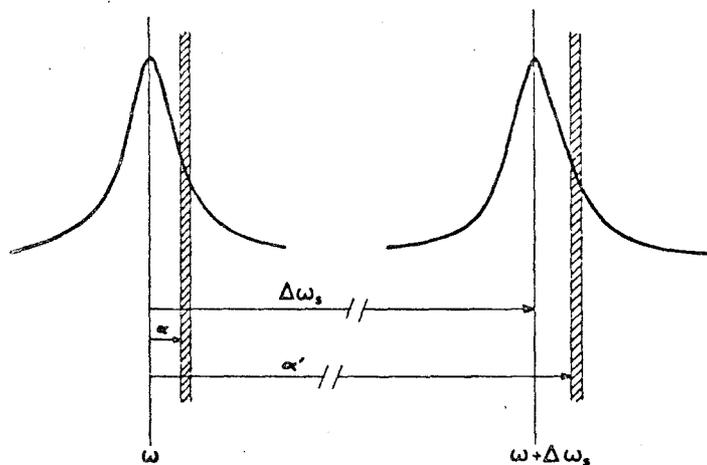


Fig. II.30. Excitation de l'émission en présence d'effet Doppler. Diagramme des fréquences. La fréquence  $\omega$  de résonance de la molécule est décalée de  $\Delta\omega_S$  par effet Stark.

L'amplitude  $C(\alpha, t)$  de la composante du moment dipolaire en quadrature avec le champ s'écrit pour ces molécules :

$$C(\alpha, t) = \frac{2x\tau}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} \left\{ A \cos(\alpha + \Delta\omega_S) \theta - \frac{\alpha}{2\gamma} B \sin(\alpha + \Delta\omega_S) \theta \right\}$$

où  $A$  et  $B$  ont été définis précédemment (Eq. 2.7)

$$A = e^{-\theta/\tau} + e^{-t/\tau} (2\gamma\tau \sin 2\gamma t_1 - \cos 2\gamma t_1)$$

$$B = 2\gamma\tau e^{-\theta/\tau} - e^{-t/\tau} (2\gamma\tau \cos 2\gamma t_1 + \sin 2\gamma t_1)$$

Le signal détecté est dû à la somme sur toutes les bandes de vitesse des composantes en quadrature avec le champ incident.

$$C(t) = \int_{\alpha=-\infty}^{+\infty} f(\alpha) C(\alpha, t) d\alpha$$

où  $f(\alpha)$  est la loi de distribution des valeurs de  $\alpha$  (Profil Doppler).

Dans le cas étudié ici,  $\frac{\omega}{2\pi}$  coïncide durant la phase d'excitation avec la fréquence de résonance des molécules de composante de vitesse  $v$  nulle,  $f(\alpha)$  s'écrit alors :

$$f(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta\omega_D} e^{-\frac{\alpha^2}{\Delta\omega_D^2}}$$

#### D. Etude d'un cas particulier $2x \gg \Delta\omega_D$

Le cas où la largeur par saturation est nettement supérieure à la

\*Avec les déplacements réalisés ( $\Delta\omega_S \sim 1$  à  $5$  MHz), on peut négliger l'effet Doppler sur le déplacement Stark ( $\sim 1$  à  $5$  Hz).

largeur Doppler ( $2x \gg \Delta\omega_D$ ) est particulièrement fertile en applications. C'est notamment la situation rencontrée dans les expériences d'échos de photon (IV-3). On montre alors que le signal s'écrit au premier ordre en  $\frac{\Delta\omega_D}{2x}$  :

$$C(t) = \frac{2x\tau}{1+4x^2\tau^2} \cos \Delta\omega_S \theta e^{-\frac{\Delta\omega_D^2 \theta^2}{4}} e^{-\theta/\tau} \left\{ A_0 - B_0 \frac{\Delta\omega_S^2 \theta}{4x} \right\}$$

où  $A_0$  et  $B_0$  sont les valeurs de A et B à l'issue de la phase d'excitation. Dans le cadre de l'approximation faite, l'effet Doppler ne se manifeste que par une correction du second ordre négligé dans ce calcul.

$$A_0 = 1 + e^{-t_1/\tau} \left\{ 2x\tau \sin 2xt_1 - \cos 2xt_1 \right\}$$

$$B_0 = 2x\tau - e^{-t_1/\tau} \left\{ 2x\tau \cos 2xt_1 + \sin 2xt_1 \right\}$$

Remarquons que ce résultat a été établi en ne faisant aucune approximation sur la durée  $t_1$  de l'impulsion ; il pourra donc servir à décrire l'amortissement de l'émission après une excitation en impulsion, résultat que l'on ne peut obtenir en infrarouge.

De plus, la forme de l'amortissement est indépendante de la valeur du paramètre de couplage et restera inchangée après moyenne sur la distribution du champ microonde.

Dans le cas d'un fort couplage ( $2x \gg \Delta\omega_D$ ) on peut donc considérer qu'à l'amortissement collisionnel en  $e^{-\theta/\tau}$  s'ajoute un terme en  $e^{-\frac{\Delta\omega_D^2 \theta^2}{4}}$  dû au brouillage des émissions des différents groupes de vitesse. C'est ce terme qui devient prédominant à basse pression où le temps de libre parcours moyen  $\tau$  peut devenir nettement supérieur à l'inverse de la largeur Doppler, par exemple à 0,25 m Torr pour la transition  $|J=1, K=1\rangle \rightarrow |J=2, K=1\rangle$  de  $\text{CH}_3\text{F}$  ( $\tau = 25\mu\text{s}$  et  $\delta\omega_D^{-1} = 1,7 \mu\text{s}$ ). L'amortissement est alors indépendant de la pression expliquant ainsi le résultat expérimental présenté à la figure II.29.

## II.8. ANALYSE DES RESULTATS PUBLIES AU COURS DE CETTE ETUDE.

Dans ce paragraphe, le travail présenté ici sera situé par rapport aux autres travaux parus simultanément ou après la publication de nos principaux résultats (mai 1972 - janvier 1973).

Cette étude sera limitée aux seuls travaux de régimes transitoires induits par commutation Stark en spectroscopie microonde. Signalons toutefois qu'en spectroscopie infrarouge, BREWER et SHOEMAKER avaient mis en évidence, en 1971, la nutation transitoire et l'écho de photons (30). Suite à ces premiers résultats, ils ont aussi observé d'autres effets comme les battements Raman cohérents (32) (33), l'émission libre (31). Ils ont aussi appliqué les résultats obtenus à la dynamique moléculaire en étudiant les changements de vitesse dans les collisions intermoléculaires (68). Récemment, SHOEMAKER a observé des battements quantiques sur la nutation transitoire et les échos de photons (70).

Alors que, dans le domaine infrarouge, les effets étaient interprétés sans ambiguïté, une grande confusion a régné dans le domaine microonde où un vocabulaire commun n'a semble-t-il pas pu être dégagé.

Peu après la première publication de nos résultats, SCHWENDEMANN et PICKETT ont publié un calcul de la "dépendance temporelle de la saturation en spectroscopie microonde" (71). A l'aide du formalisme de KARPLUS et SCHWINGER (47), ils ont établi un résultat identique à (2.8). Toutefois, dans leur étude, ainsi que dans celles qui suivent, les auteurs ont toujours étudié des signaux transitoires induits par commutation à un rythme lent par rapport à celui des phénomènes de relaxation (cf. II.3). De plus, SCHWENDEMANN et PICKETT se sont exclusivement intéressés à la nutation transitoire, sans introduire le terme ni relever l'analogie entre les effets étudiés et ceux connus en R.M.N.

Dans un article postérieur (juin 1973) (72), BRITAIN, MANOR et SCHWENDEMANN rapportent des résultats expérimentaux sur la nutation et l'émission libre sans distinguer clairement les deux effets toujours appelés "dépendance temporelle de la relaxation". Ceci peut s'expliquer par le fait qu'ils ont effectué toutes leurs expériences à la résonance ou au voisinage immédiat de celle-ci ( $\alpha' \approx 2\pi$ ). Ils ont surtout déterminé le temps de relaxation en comparant les signaux de nutation théoriques aux observations expérimentales. Une optimisation de différents paramètres (atténuation, puissance microonde, instant initial ...) permet d'une part d'obtenir un accord théorie expérience à  $10^{-3}$  près. On peut en déduire une valeur du temps de relaxation qui sera discutée au chapitre IV.

J.H.S. WANG, J.M. LEVY *et al* (73) ont d'abord établi une théorie de l'absorption transitoire utilisant le modèle géométrique de F.V.H. avec des temps de relaxation longitudinaux et transversaux différents, comme dans les équations de BLOCH. Ils ont utilisé leurs résultats pour interpréter des expériences de type "passage rapide" sur la transition 1 → 2 de OCS. Dans celles-ci, la fréquence microonde est comprise entre celle de la transition en champ nul et celle d'une composante Stark. Ceci explique pourquoi ils n'ont observé qu'une seule émission au lieu des deux émissions que nous avons obtenues lorsque la fréquence de la source est égale à celle de la transition en champ nul. En effet, au cours de leur cycle de commutation, seule sera excitée la composante dont la fréquence passe par la fréquence de la source au cours de la commutation Stark. Ce phénomène apparaît bien comme lié à un effet de passage adiabatique rapide ; il est analogue à celui observé par WEATHERLY, WILLIAMS et TSAI (38) et s'interprète mieux comme la succession d'une première absorption suivie d'une émission libre.

Récemment (Avril à Novembre 1974), Mc GURK et FLYGARE ont publié plusieurs articles sur les effets transitoires induits par commutation Stark. Dans ceux-ci, ils utilisent la méthode des équations couplées (60) pour calculer la polarisation du gaz. Ceci leur a permis de décrire les phénomènes transitoires d'absorption et d'émission induits par des impulsions de durée variable, de redéfinir les concepts d'impulsions  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$  (74). Ils ont aussi étudié théoriquement et expérimentalement le passage rapide en spectroscopie microonde (75) et la possibilité d'utiliser la spectroscopie par transformée de Fourier dans le domaine microonde (76).

Signalons aussi le travail théorique de HOPF, SHEA et SCULLY (67) antérieur à celui de Mc GURK et FLYGARE. Utilisant la même méthode, ils ont décrit en tenant compte de l'effet Doppler les phénomènes de nutation transitoire, d'émission libre et de battements Raman cohérents observés par BREWER et SHOEMAKER. En général leurs résultats ne s'appliquent pas au domaine microonde où l'approximation du profil Doppler infiniment large n'est pas justifiée (cf. notre calcul II.7.3D).

En 1973, AMANO et SHIMIZU ont réalisé une expérience d'un type légèrement différent des expériences de commutation Stark (77). En modulant en créneau la

fréquence du rayonnement microonde irradiant le gaz entre la fréquence de résonance et une fréquence légèrement différente de celle-ci ( $\Delta f = 1$  MHz), ils ont observé des signaux amortis qu'ils appellent signaux transitoires de nutation. Leur expérience appelle deux critiques :

- puisqu'ils observent les signaux à l'"arrêt" de l'absorption, ce n'est pas le phénomène de nutation transitoire qui a été observé mais celui déjà connu (24) d'émission libre ;

- d'autre part, la modulation de fréquence réalisée ne permet pas de sortir de la largeur homogène (77) de la raie aux pressions moyennes. Le phénomène observé est alors en fait une combinaison de phénomènes transitoires d'absorption (nutation) et d'émission.

La méthode proposée peut toutefois être améliorée par l'utilisation de modulations de fréquence plus importantes qui permettraient de distinguer clairement phénomènes de nutation et d'émission libre.

Signalons enfin que, au cours de l'année 1975, de nombreux travaux ont été publiés sur l'utilisation des méthodes que nous avons décrites à l'étude de la dynamique moléculaire au sein d'un gaz. Nous y reviendrons dans le chapitre IV. Il faut aussi remarquer que les interprétations des phénomènes transitoires que nous avons proposées sont actuellement généralement admises et ont ainsi contribué à la clarification du sujet.

## CHAPITRE III.

### PHENOMENES TRANSITOIRES INDUITS PAR DOUBLE RESONANCE

---

#### III.1. INTRODUCTION

#### III.2. SYSTEME A TROIS NIVEAUX

#### III.3. SYSTEME A QUATRE NIVEAUX.

III.3.1. Disposition expérimentale

III.3.2. Résultats expérimentaux

III.3.3. Interprétation théorique.

III.1. INTRODUCTION.

Les expériences de double résonance microonde ont fait l'objet de nombreuses études sur une grande variété de molécules (50) (78) (79) (80). Rappelons en brièvement le principe. Un rayonnement microonde de forte puissance ("pompe") est envoyé sur un gaz de molécules polaires, à une fréquence  $\nu'$  voisine de  $\nu_0'$  fréquence de la transition entre deux niveaux d'énergie 1 et 2 du gaz. On étudie habituellement les modifications d'absorption d'un deuxième rayonnement ("sonde") dont la fréquence  $\nu$  est voisine de  $\nu_0$  fréquence d'une autre transition du gaz.

Si celle-ci présente un niveau commun avec la transition pompée, (par exemple la transition 2 → 3) on observe alors des phénomènes dits de "double résonance à niveau commun" (système à 3 niveaux d'énergie). La plupart des études relatives à ces phénomènes ont été réalisées en régime stationnaire. Elles se sont attachées à la compréhension des phénomènes de double résonance (50) (78) (80) et à l'utilisation de cette technique pour identifier des transitions présentant un niveau commun (79) ou pour observer des transitions de très faible intensité (80b), (141).

Dans le cas où les niveaux de pompe et de sonde sont tous distincts (systèmes à 4 niveaux d'énergie), les variations d'absorption observées sont dues à des transferts de populations se produisant au cours des collisions intermoléculaires. La double résonance peut alors servir à déterminer les voies préférentielles ("règles de sélection"), pour les transferts d'énergie rotationnelle au cours de ces chocs intermoléculaires (80) (81).

Les expérimentateurs ont assez vite essayé d'observer les signaux de double résonance sur un système à 3 niveaux en régime transitoire. Ceux-ci présentent en effet l'avantage de donner directement accès au temps de relaxation rotationnelle. Dès 1966, UNLAND et FLYGARE observent des signaux exponentiels à la commutation de l'absorption. Pour mesurer  $\tau$ , ils assimilent le signal physique à celui de la figure III.1B et comparent les déphasages respectifs de ces deux signaux dans un circuit RC (82). Nous verrons que ces formes sont en désaccord avec nos observations (III.2).

Alors que la mesure sur un système à trois niveaux donne accès à un temps de relaxation moyen relatif aux transferts collisionnels vers les autres niveaux, l'étude en temps résolu des variations d'absorption dans un système à quatre niveaux donne accès à certains paramètres particuliers de relaxation (cf. III.3). En 1967, R.G. GORDON proposa une théorie de tels effets (83) conduisant aux formes de signaux représentés ci-dessous (Fig. III.1.A).

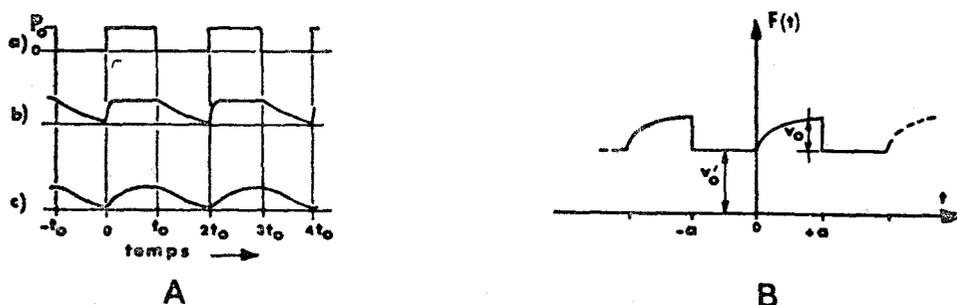


Fig. III.1. Forme des signaux de double résonance résolus dans le temps d'après  
 A) R.G. GORDON (83) a) puissance de pompe  
 b) évolution des populations des niveaux de pompe  
 c) signal de sonde.  
 B) W.H. FLYGARE (82)

Les travaux expérimentaux de FLYGARE, comme la théorie de GORDON, ne tiennent pas compte des effets transitoires cohérents liés à la commutation de la puissance de pompe. Ils supposent tous deux qu'à l'application de la puissance de pompe les populations des niveaux pompés atteignent immédiatement leur valeur stationnaire (voir aussi fig. 1 de {84})

En 1972, S. BROWN critiqua l'hypothèse selon laquelle l'absorption était toujours proportionnelle à la différence de population des niveaux concernés. Il démontra que pour un système à trois niveaux, on devait observer des oscillations amorties à l'arrêt de la puissance de pompe {85}.

Les résultats des expériences de commutation Stark et ceux de S. BROWN ont permis à COHEN et WILSON d'attribuer à des phénomènes de cohérence transitoire certaines anomalies observées en régime stationnaire lors d'expériences de double résonance, notamment l'impossibilité de caractériser le signal par une simple phase relative par rapport à une référence externe {86}.

Il importait donc d'étudier la forme des signaux et de préciser à quels phénomènes pouvaient être rattachés les effets transitoires éventuellement observés. Le but de ce chapitre est donc d'étudier et d'interpréter les effets transitoires induits à la fréquence de sonde par la commutation du rayonnement de pompe. Le principe du dispositif expérimental utilisé pour cette étude est exposé à la figure III.2. Comme pour les expériences en régime stationnaire, nous distinguerons les systèmes à trois niveaux (III.2) de ceux à quatre niveaux (III.3). Auparavant, nous situons notre travail par rapport à ceux qui ont été publiés sur le sujet et nous discuterons des avantages relatifs de la méthode utilisée ici et de la technique de commutation Stark décrite au chapitre II.

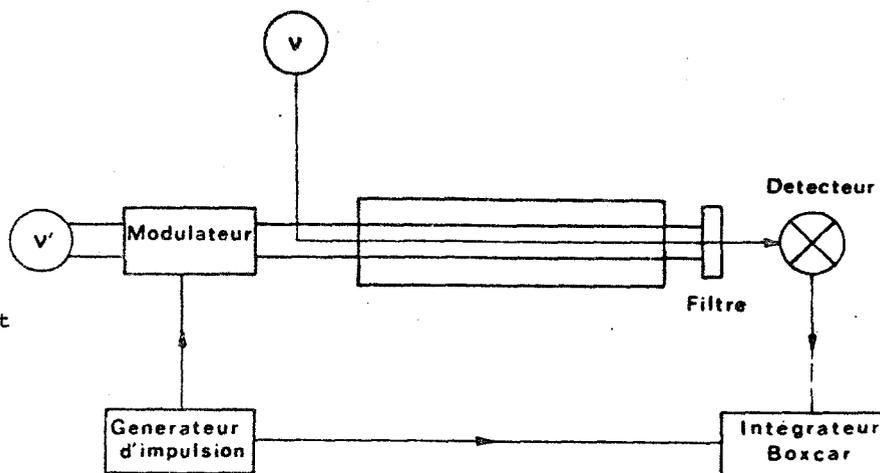


Fig. III.2. Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de double résonance en temps résolu. Le rayonnement de pompe ( $v'$ ) est modulé par tout ou rien. Un filtre permet de n'observer sur le détecteur que les modifications d'absorption à la fréquence . A l'aide de l'intégrateur Boxcar, on observe les signaux transitoires au voisinage de la commutation.

Du point de vue expérimental, une seule étude de signaux transitoires a été réalisée en double résonance microonde-microonde. Il s'agit de celle déjà citée plus haut de UNLAND et FLYGARE {82}. Encore convient-il de préciser que ces auteurs ne semblent pas avoir étudié la forme des signaux, mais qu'ils ont plutôt comparé les propriétés de phase de ceux-ci avec celles d'un signal standard. (Fig. III.1). D'autre part, dans leurs expériences, ils ont aussi partiellement satu-

ré la transition de sonde, créant ainsi un "pompage" partiel de cette transition (87). Simultanément à notre travail sur les signaux transitoires dans les systèmes à trois niveaux en double résonance microonde (44), S. BROWN publia une étude analogue (89). Alors que toutes nos études ont été menées à la résonance de sonde, S. BROWN a étudié l'influence d'un léger écart à la résonance. Par contre, il n'a pas étudié l'influence du paramètre de pompage et a réalisé toutes ses expériences avec un cycle de commutation lent par rapport au temps de relaxation. Enfin, à notre connaissance, aucune étude expérimentale concernant les régimes transitoires dans les systèmes à quatre niveaux en double résonance microonde-microonde n'a été publiée.

La situation est très différente en ce qui concerne les expériences où un des rayonnements est dans le domaine infrarouge. L'étude en temps résolu s'est alors immédiatement avérée nécessaire pour interpréter certains effets observés, par exemple pour distinguer effets de transfert sélectif d'excitation et effets de thermalisation du gaz (90) dans un système à quatre niveaux. Citons aussi les études de FRENKEL menées à pression relativement élevée (1 à 5 Torr) où les effets sont plus difficiles à interpréter (91) (92). LEVY *et al* ont observé les effets transitoires liés à des transferts de population entre niveaux de l'ammoniac en présence de gaz rares (93). Ils ont aussi été les premiers à observer par double résonance infrarouge les effets transitoires cohérents induits par impulsion laser ou par commutation Stark (94). Récemment, JETTER *et al* ont repris une étude analogue sur  $\text{CH}_3\text{F}$  (95) mais les puissances microondes utilisées dans leurs expériences étaient trop faibles pour créer des phénomènes de nutation transitoire : ils ont alors observé une simple décroissance exponentielle du signal.

En observant les variations d'intensité de transitions infrarouge à la suite de l'irradiation par une impulsion laser résonnante, STEINFELD *et al* n'ont pas observé d'effets cohérents mais des transferts vibration-vibration par collision et une augmentation de l'énergie de translation (96) (97).

Dans toutes les expériences décrites ici, les phénomènes transitoires sont observés à la fréquence de "sonde". Sont donc exclus les signaux aux fréquences somme et différence des fréquences des rayonnements incidents.

Les expériences d'émission d'une molécule habillée (cf. II.6) et celles de double résonance envisagées ici présentent certaines similitudes : dans ces deux types d'expériences, on commute l'interaction molécules-champ de pompe. Considérons maintenant d'un point de vue expérimental les avantages relatifs de ces deux méthodes.

Pour observer l'émission d'une molécule habillée, on déplace à l'aide d'un champ Stark la fréquence de transition en et hors résonance avec le champ de pompe appliqué continûment. Cette technique présente l'inconvénient de commuter simultanément l'interaction de la molécule avec les deux champs car l'application du champ Stark modifie aussi la fréquence de résonance de sonde.

La modulation par tout ou rien de la puissance de pompe présente par contre l'avantage de commuter le couplage molécule-champ de pompe sans modifier l'écart  $\nu - \nu_0$  entre la fréquence de sonde  $\nu$  et la fréquence de résonance  $\nu_0$  de la transition 2 + 3. Cette méthode présente aussi un avantage de nature expérimentale par

rapport à la modulation par effet Stark. La modulation de la puissance de pompe peut en effet être commandée par des tensions de l'ordre de quelques volts alors que la modulation Stark nécessite l'application d'impulsions de quelques centaines de volts qui créent des signaux parasites difficiles à éliminer. Ceux-ci sont en effet synchrones de la modulation et, tout comme le signal étudié, sont améliorés par une méthode de moyennage. Ces signaux parasites peuvent être facilement distingués des phénomènes physiques car ils existent même en absence de gaz. Toutefois, pour des raies de faible intensité ou à très basse pression, ces signaux parasites peuvent devenir supérieures, de plusieurs ordres de grandeur, aux signaux physiques. Il semble donc que la limite réelle de la méthode de modulation Stark provienne parfois des signaux parasites plutôt que du bruit. La méthode de modulation de pompe, au contraire, n'est pas entachée de cette restriction et le moyennage sur un grand nombre de cycles de commutation permet d'augmenter considérablement le rapport signal sur bruit.

### III.2. SYSTEME A TROIS NIVEAUX D'ENERGIE. *Chemical Physics* 4, 120 (1974). Référence [36].

Transient phenomena occurring in time resolved microwave-microwave double resonance experiments when the pump power is switched on and off have been investigated both theoretically and experimentally. Special attention has been paid to the case when both fields are saturating and exactly resonant. A calculation using the evolution operator formalism has been carried out to explain the experimental results. Transient nutations similar to those observed by the Stark modulation method have been observed and theoretically explained. A new phenomenon, the driven induction decay, has also been observed when the pump power is switched on. Moreover, double resonance photon echoes have also been exhibited. The application of these methods to relaxation studies is discussed.

#### 1. Introduction

Microwave-microwave double resonance (MMDR) experiments on a three-level system have been carried out on a large number of molecules. In a typical experiment, a high power coherent radiation (pump power) is sent onto a gas of dipolar molecules, the frequency  $\nu'$  of which is near  $\nu'_0$ , the frequency of the transition  $1 \rightarrow 2$  between the two energy levels 1 and 2 of the gas. A weak radiation (probe radiation) is usually used to monitor the absorption changes at a frequency  $\nu$  near  $\nu_0$ , the frequency of a transition sharing a common level with the pumped transition (for example  $2 \rightarrow 3$ ).

Most of the studies concerned steady state experiments. They were mainly devoted to the explanation of double resonance phenomena [1] and to their use to identify transitions sharing a common level [2]. MMDR is also a useful tool to determine "selection rules" for rotational energy transfer in intermolecular collision [3].

Only a few time-resolved MMDR experiments on a three-level system were carried out [4] and especially to obtain rotational relaxation times. On the other

hand, several time-resolved infrared-microwave [5] and infrared-infrared [6] double resonance experiments have been published.

In this paper, we report experimental and theoretical results about time-resolved MMDR experiments on gaseous OCS. Special attention has been paid to the case when the two radiations are exactly resonant ( $\nu = \nu_0$ ;  $\nu' = \nu'_0$ ). Several coherence phenomena have been observed and theoretically explained:

- "Transient nutation" as the pump radiation is switched off. This phenomenon is analogous to the one observed in the study of transient Stark effect on a microwave line.
- "Driven induction decay" as the pump radiation is switched on. It is observed when the absorption decays but the molecule remains coupled with the radiation field.
- "Two pulses echoes" analogs on a three-level system to the photon echoes observed by Brewer and Shoemaker [7].

#### 2. Experimental method

The method used to observe those various coherence effects is based on the fact that transient *probe* signals

\* Equipe de Recherche associée au CNRS.

may be observed by pulsing the *pump*–molecule interaction. It can be realized, on a gas at low pressure, either by a Stark (or Zeeman) modulation, or by switching off and on the pump radiation. Using the Stark switching method, the transition frequency is switched in and out of resonance with the pump field applied continuously. The effects observed in this case have been published previously [8] and form the subject of a more complete study [9]. However, this method is inconvenient for it switches simultaneously the interaction between the molecule and both fields (the Stark field changes both the probe and the pump resonance frequencies). On the other hand, the on-off switching of the pump power makes it possible to switch the pump–molecule interaction without modifying the difference  $\nu - \nu_0$  between the probe radiation frequency  $\nu$  and  $\nu_0$  the resonance frequency of the  $2 \rightarrow 3$  transition.

The pump power modulation method also offers an advantage of an experimental kind over the Stark modulation method. The pump power modulation may be driven by voltages of a few volts while the Stark modulation usually requires the use of several hundred of volts squarewave pulses which create spurious signals very difficult to be suppressed for they are synchronous with the modulation and, just like the physical signals, they are enhanced by an averaging method. Those spurious signals may be easily distinguished from the physical features, for the former exist even when there is no gas. However, for very weak lines or at very low pressures, these spurious signals may become several orders of magnitude larger than the physical signals. So, it seems that the actual limit of the Stark modulation method would sometimes come from the spurious signals rather than from the noise. On the other hand, such a restriction is not applicable to the pump modulation method and the averaging over a large number of switching cycles would considerably enhance the signal-to-noise ratio.

The damping of transient signals may be of two kinds. In the first way of damping (a), the sample macroscopically loses its polarization but the polarization of the isolated molecules (microscopic polarization) remains. In the other way (b), the damping is due to the loss of the microscopic polarization. This remains as long as the coherence brought by the pump power switching is preserved. In the pressure range usually used in microwave spectroscopy,

this coherence loss is mainly due to the inelastic intermolecular collisions. In the case (b), coherent transient phenomena will be observed for a time of the order of several times the mean inelastic collision time  $\tau$  (typically  $\tau \approx 1 \mu\text{sec}$ ). In the case (a), while the microscopic polarization remains, the polarizations of the various molecules lose their coherence for they evolve at slightly different frequencies, as a consequence of phenomena such as the Doppler effect, the pump power inhomogeneity... In both cases, for times much longer than  $\tau$ , the absorbed power tends to its steady state value and then the time-resolved experiments give the same results as the steady state ones.

Let us recall some results obtained in steady-state experiments, in the case where 1, 2 and 3 are corresponding to three energy levels in the disposition indicated in fig. 1. When the frequency shifts  $\alpha = \nu - \nu_0$  and  $\alpha' = \nu' - \nu'_0$  satisfy the relation  $\alpha + \alpha' = 0$ ,  $P_a$  the absorbed power, when the pump is on, may be written [10]:

$$P_a = 2h\nu\tau \left\{ (p_2^0 - p_3^0) \frac{x^2}{1 + 4(x^2 + x'^2)\tau^2 + \alpha^2\tau^2} + (p_1^0 - p_3^0) \frac{x^2 x'^2}{x^2 + x'^2} \left[ \frac{1 + (x^2 + x'^2)\tau^2}{\alpha^2\tau^2 + [1 + (x^2 + x'^2)\tau^2]^2} - \frac{1}{1 + \alpha^2\tau^2 + 4(x^2 + x'^2)\tau^2} \right] \right\}, \quad (1)$$

where  $p_1^0$ ,  $p_2^0$  and  $p_3^0$  are respectively corresponding to the populations of the energy levels 1, 2 and 3 at thermal equilibrium;  $x = \mu E / 2\hbar$ ,  $x' = \mu' E' / 2\hbar$ ,  $\mu$  and  $\mu'$  are the matrix elements of the dipole moment corresponding to the probe and to the pump transitions:  $\mu' = \langle 1 | \hat{\mu} | 2 \rangle$  and  $\mu = \langle 2 | \hat{\mu} | 3 \rangle$ .  $E$  and  $E'$  are the probe and pump electric field amplitudes.

$P_a$  will be related to  $P_0$ , the power absorbed by the gas on resonance ( $\alpha = 0$ ) when the pump is off ( $x' = 0$ ):

$$P_0 = 2(p_2^0 - p_3^0)h\nu \frac{x^2\tau}{1 + 4x^2\tau^2}. \quad (2)$$

In the experiments described in this paper, the transition ( $J = 0 \rightarrow J = 1$ ) of OCS ( $\nu' = \nu'_0 = 12\,162.950$  MHz) is pumped and the modifications of absorption are monitored on the transition ( $J = 1 \rightarrow J = 2$ ) ( $\nu = \nu_0 = 24\,325.928$  MHz). In the case of sections 4 and 5

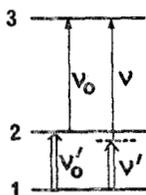


Fig. 1. Disposition of energy levels.

( $\alpha = \alpha' = 0$ ), the following result is obtained:

$$\frac{P_a}{P_0} = \frac{1 + 4x^2\tau^2}{1 + 4(x^2 + x'^2)\tau^2} \left[ 1 + \frac{9x'^2\tau^2}{1 + (x^2 + x'^2)\tau^2} \right], \quad (3)$$

if  $x' \gg x, \tau^{-1}$  then  $P_a/P_0 \rightarrow 0$ ,  
 $x \gg x', \tau^{-1}$  then  $P_a/P_0 \rightarrow 1$ .

According to the values of  $x$  and  $x'$ ,  $P_a/P_0$  may also be larger than 1; for example, it tends to  $\frac{13}{8}$  when  $x\tau = x'\tau \rightarrow \infty$ . That provides an explanation to the anomaly observed by Unland and Flygare [4], about the relative intensities of the phenomena observed with and without pumping.

### 3. Experimental setup

Fig. 2 shows a diagram of the spectrometer used for the present work. All the experiments have been carried out at room temperature, in a 13 m long X-band waveguide cell, except the observation of the echoes which has been realized in a usual Stark cell, 3 m long in X-band waveguide.

The pump radiation is provided by a X 13 Varian tube operating at maximum power levels (200–300 mW). A 10 dB directional coupler takes off a part of this power to phase lock the pump oscillator by means of a phase synchroninator Microwave System MOS-1. The pump power is switched on and off by a PIN-diode waveguide modulator (Hewlett-Packard 8735 A) driven by a pulse generator which periodically gives one or two pulses, the duration and the interval of which are separately adjustable. A low-pass filter (Hewlett-Packard X 362 A) prevents harmonics emitted by the klystron from entering the cell; it also minimizes coupling of the probe klystron with the pump input arm. The pump power is fed into the cell through the shunt arm of a 3 dB-directional coupler.

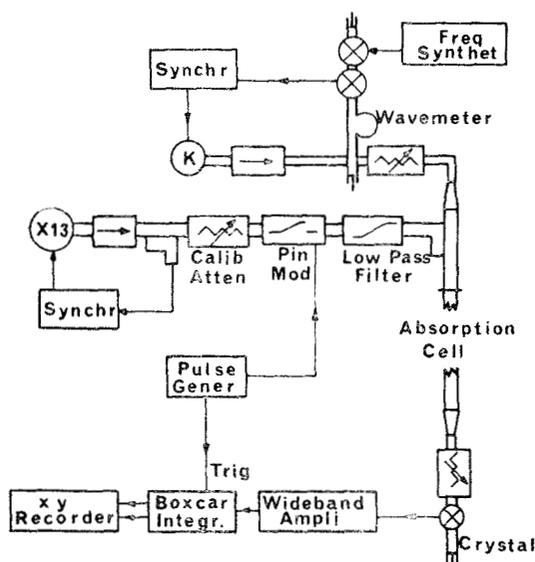


Fig. 2. Block-diagram of the apparatus for the study of time-resolved MMDR.

The probe radiation is provided by an EMI R.9675 klystron operating at medium power levels ( $\sim 10$  mW). The probe power is controlled by means of a calibrated attenuator. The klystron is phase-locked to a harmonic of the signal given by a XUC-frequency synthesizer (Rhode and Schwartz) by means of a phase-synchroninator Schomandl FDS 30. The probe signal is fed into the cell through the straight arm of the 3 dB-directional coupler. The two fields have the same polarization. Both input arms are fitted with ferrite isolators to minimize reflections.

At the output arm of the cell, a tapered transition and a small length of waveguide below cut-off prevents the pump power from reaching the detector. Whatever the probe power is, the crystal detector dc current is set at a constant value by means of an attenuator. The detected signal is amplified either by a wide band amplifier Electro Data V.20 or by a 1 kHz – 150 MHz bandwidth amplifier, and then fed into a Boxcar Integrator P.A.R. mod 160 and displayed on an X-Y recorder.

The sensitivity of the apparatus is enough to observe MMDR transient signals on OCS at pressures much below one millitorr, with recording times of the order of 1 min.

#### 4. Transient signals at the switching off of the pump power

In the experiments described in this section, the pump and probe powers are supposed to be applied for a time much longer than the relaxation time. The two radiations are exactly resonant ( $\alpha = \alpha' = 0$ ) the probe power absorbed by the gas is then given by (1). At time  $t = 0$ , the pump power is switched off for a time very short with regard to the relaxation time (switching time: 50 nsec). Then the absorbed probe power tends to  $P_0$ . The purpose of this section is to study the transient phenomena associated with the transition from one steady state to the other one.

In section 4.1, the experimental results obtained with various values of  $x$  and  $x'$  are exposed. In section 4.2 a theoretical calculation using the evolution operator is used to explain most of the experimental results.

##### 4.1. Experimental results

The transient phenomena mentioned above have been investigated in the 1–50 mtorr pressure range, with various probe and pump powers. The latter has been varied over a 40 dB range, while the former was only varied over a 20 dB range.

The most noticeable results are the following ones: one always observes a damped signal, with a time constant depending only on the pressure. If the probe power is strong enough, damped oscillations are observed, the frequency of which is independent of the pump power irradiating the gas before the switching, this frequency linearly increases with  $E$ , the probe electric field amplitude.

Recordings obtained respectively at 2 mtorr and 50 mtorr are shown in figs. 3 and 4. The dc current in the detector crystal is always brought to a constant level, so the recorded signal is proportional to the relative absorption of the gas. At high pressures, damped oscillations are observed only at high probe powers, it may be remarked that, in that case, the steady-state signal is smaller than at low probe powers. The appearance of that oscillation is then connected to the probe saturation. The observed signal presents approximately the same characteristics as the transient nutation signal observed at the setting on of the absorption by Stark switching [11–13].

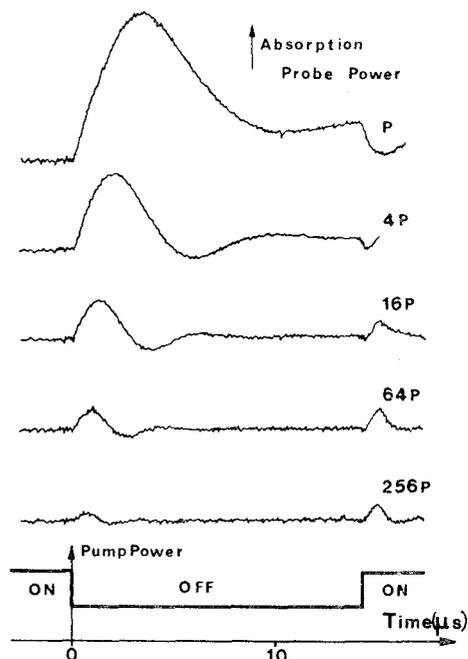


Fig. 3. Plot of the spectrometer signal versus time near the pump power off-switching, for various values of the probe power ( $P$  is about  $30 \mu\text{W}$ ). The OCS pressure is 2 mtorr. The pump attenuation is 0 dB.

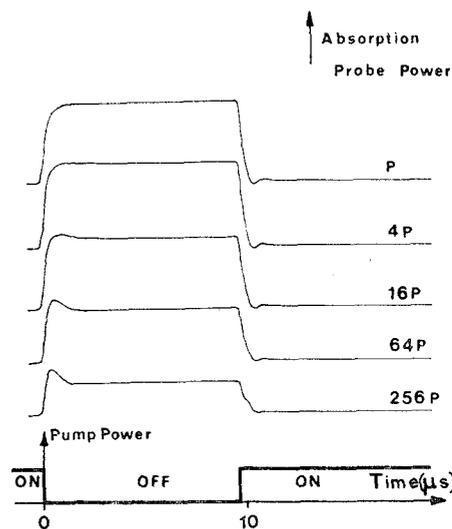


Fig. 4. Same as fig. 3 but the OCS pressure is 50 mtorr.

#### 4.2. Theoretical interpretation

The formalism established to describe transient Stark effects [11] has been used to explain the experimental results (section 4.1). Using that formalism, the quantum average of the dipole moment is calculated by means of the evolution operator and then the average over  $t_0$ , the time of the last collision, is made.

As usual in microwave spectroscopy, we assume that hard collisions are the dominant relaxation mechanism, i.e., that  $T_1$  equals  $T_2$ . Such a treatment in a first phenomenological approach is justified by some recent results. By infrared–microwave double resonance, Jetter et al. [5] showed that  $T_2$  for the vibrational transitions is dominated by relaxations which involve changes in  $j$  and therefore  $T_1$  equals  $T_2$  for the vibrational as well as the rotational transitions. More recently, Schmidt et al. [22] pointed out that phase-interrupting collisions are unimportant; of course, the velocity changing collisions are of negligible effect in the microwave range.

In this section, the sequence schematically presented in fig. 5 will be considered. The pump power is switched off at time  $t = 0$ . Considering only probe transient phenomena, the quantum average of the dipole moment may be written [14]:

$$\langle \mu(t, t_0) \rangle = (p_1^0 - p_2^0) 2\text{Re}(\mu u_{21}^* u_{31}) - (p_2^0 - p_3^0) 2\text{Re}(\mu u_{33} u_{23}^*), \quad (4)$$

where the  $u_{ij}$  describe the matrix elements of the time development operator  $U(t, t_0)$  in the basis given by  $|1\rangle, |2\rangle$  and  $|3\rangle$ , the eigenstates of the isolated molecule hamiltonian.

In our problem, two time development operators have to be considered:

– the operator  $u^1(t, t')$  characteristic of the evolution under the influence of the probe field only.

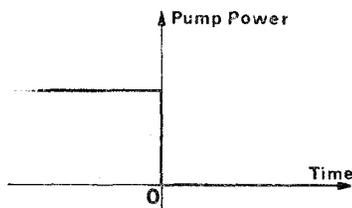


Fig. 5. Schematic representation of the pump power off-switching.

– the operator  $u^2(t, t')$  characteristic of the evolution under the influence of the probe and pump fields.

The matrix elements of  $u^2(t, t')$  were previously calculated in the resonant approximation [14] and are given in the appendix. Of course,  $u^1(t, t')$  is deduced from  $u^2(t, t')$  by putting  $x' = 0$ .

It is then demonstrated that  $\langle \mu(t, t_0) \rangle$  may be written in one of the following forms as the last collision occurred before the pump power switching (case I:  $t_0 < 0$ ) or after that switching (case II:  $t_0 > 0$ ); the probe and pump electric fields are supposed to be respectively:

$$\mathcal{E} = E \sin(\omega_0 t + \phi), \quad \mathcal{E}' = E' \sin(\omega_0' t + \phi').$$

*Case I:* Molecule which underwent its last collision before the pump switching ( $t_0 < 0$ ).

Using the previous notations, the time development operator to be considered can be written:

$$u(t, t_0) = u^1(t, 0) u^2(0, t_0).$$

From eq. (4), the average dipole moment can be easily deduced:

$$\langle \mu_I(t, t_0) \rangle = 2\mu \cos(\omega_0 t + \phi) [(p_1^0 - p_2^0)A + (p_2^0 - p_3^0)B], \quad (5)$$

$$A = -\frac{x'^2}{\gamma^2} \left\{ \frac{x}{\gamma} \sin \gamma t_0 (1 - \cos \gamma t_0) \cos 2xt + \frac{1}{2} \left[ \frac{x^2}{\gamma^2} (1 - \cos \gamma t_0)^2 - \sin^2 \gamma t_0 \right] \sin 2xt \right\}, \quad (5a)$$

$$B = (x/\gamma^3) \{ \sin \gamma t_0 (x'^2 + x^2 \cos \gamma t_0) \cos 2xt + \frac{1}{2} [x^2 \sin \gamma t_0 - (x'^2 + x^2 \cos \gamma t_0)^2] \sin 2xt \}, \quad (5b)$$

where  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  and  $\gamma = (x^2 + x'^2)^{1/2}$ .

*Case II:* Molecule which underwent its last collision after the pump power switching ( $t_0 > 0$ ).

The time development operator to be considered is simply  $u^1(t, t_0)$  and  $\langle \mu(t, t_0) \rangle$  is immediately obtained:

$$\langle \mu_{II}(t, t_0) \rangle = -(p_2^0 - p_3^0) \cos(\omega_0 t + \phi) \sin 2x(t - t_0). \quad (6)$$

This term is corresponding to the absorption setting up on a two-level system [11].

The average over the last collision time is made in the same way as in [11]:

$$\langle \bar{\mu}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \langle \mu(t, t_0) \rangle \exp[-(t-t_0)/\tau] \tau^{-1} dt_0,$$

$$\langle \bar{\mu}(t) \rangle = 2\mu \cos(\omega_0 t + \phi) \{ (p_2^0 - p_3^0)(a+b) + (p_1^0 - p_2^0)c \}, \quad (7)$$

$$a = -\frac{x\tau}{1 + 4x^2\tau^2} \left[ 1 + e^{-t/\tau} \times [2x\tau \sin 2xt - \cos 2xt] \right], \quad (7a)$$

$$b = \left[ \frac{x^2\tau^2(5\gamma^2\tau^2 - 3x^2\tau^2 + 2)}{(1+\gamma^2\tau^2)(1+4\gamma^2\tau^2)} \sin 2xt - \frac{x\tau(1+4\gamma^2\tau^2 - 3x^2\tau^2)}{(1+\gamma^2\tau^2)(1+4\gamma^2\tau^2)} \cos 2xt \right] e^{-t/\tau}, \quad (7b)$$

$$c = -\frac{x^2\tau^2}{1+4\gamma^2\tau^2} \left[ \left( \frac{3x^2\tau^2}{1+\gamma^2\tau^2} - 1 \right) \sin 2xt + \frac{3x\tau}{1+\gamma^2\tau^2} \cos 2xt \right] e^{-t/\tau}. \quad (7c)$$

At once it may be pointed out that the (7a) term describes the absorption setting up in a two level system [11] and that, whatever the pump and probe powers, the pseudo-oscillations have a frequency  $2x = \mu E/\hbar$ . Of course, such a modulation is only observed if its period is smaller than the relaxation time  $\tau$ . That is in agreement with the experimental observations: oscillations are only observed when the probe field is saturating ( $x\tau \gtrsim 1$ ) [15].

Eq. (7) may be studied in some border-line cases according to the relative values of  $x$ ,  $x'$  and  $\tau^{-1}$ :

(1) When the pump power is negligible ( $x' \ll x$ ), the average dipole moment of a two-level system in the steady-state condition is found again:

$$\langle \bar{\mu}(t) \rangle = (p_2^0 - p_3^0) \mu \frac{2x\tau}{1+4x^2\tau^2} \cos(\omega_0 t + \phi). \quad (7d)$$

In this case, the probe absorption is practically time-independent. That result, physically evident, appears clearly on the recording 256P, fig. 3.

(2) When the probe is widely saturating ( $x\tau \gg 1$ ), the dipole moment induced by the probe field contains the (7d) term corresponding to steady-state conditions and a transient term with the shape of

$\exp(-t/\tau) \sin 2xt$ . In the corresponding experimental conditions (fig. 3), the oscillation frequency is proportional to the square root of the probe power, within the accuracy of the calibrated attenuator. Moreover, the phase of the oscillation is properly described by the proposed formula.

(3) When the probe power is weak and when the pump field is saturating ( $x\tau \ll 1$ ;  $x'\tau \gg 1$ ), a calculation at the first order in  $x\tau$  and  $(x'\tau)^{-1}$  gives:

$$\langle \bar{\mu}(t) \rangle \approx 2\mu(p_2^0 - p_3^0)a \cos(\omega_0 t + \phi) + 2\mu(p_1^0 - p_2^0) \frac{x'^2\tau^2}{1+4x'^2\tau^2} \sin 2xt \cos(\omega_0 t + \phi) e^{-t/\tau}.$$

The observed transient signal may be seen as resulting from the superposition of two effects: the former characterizes the exponential absorption setting up on the two-level system, the latter corresponds to the absorption lowering on the pump transition alone, modulated at  $2x$ -frequency.

In the usual experimental conditions in MMDR, the probe power is kept much below the saturation level. In this case

$$\langle \bar{\mu}(t) \rangle \approx 2\mu(p_2^0 - p_3^0)x\tau(1 - e^{-t/\tau}) \cos(\omega_0 t + \phi),$$

a single exponential absorption growing is then observed. The corresponding experimental conditions are obtained for the recordings P and 4P, fig. 4.

The proposed theoretical formalism therefore allows us to interpret experimental results, obtained in very different conditions for probe and pump powers saturating or not.

### 5. Transient effects at the onset of the pump power

In this section, the sequence to be studied is the following one: for a time much longer than the relaxation time, the probe power alone is applied. The probe radiation is exactly resonant ( $\alpha = 0$ ), the power absorbed by the gas is then equal to  $P_0$ .

At time  $t = 0$ , the pump is switched on in a time much shorter than the relaxation time. Fig. 6, lower diagram, provides a schematic representation of that sequence. The power absorbed by the gas tends to  $P_2$ . Using the same formalism as previously, the average value of the component of the dipole moment at the

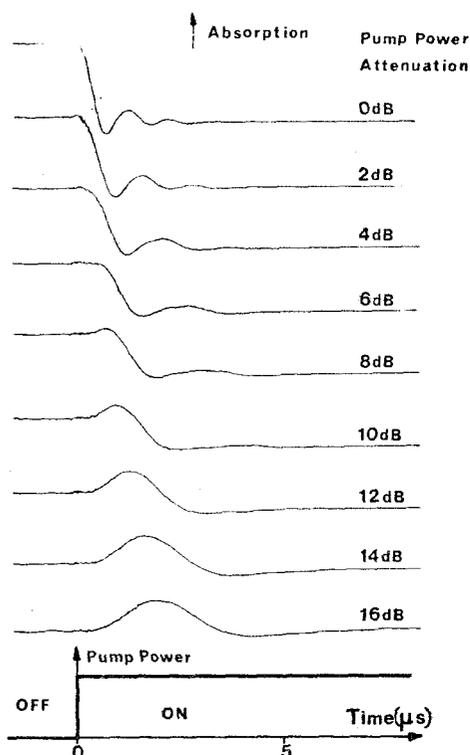


Fig. 6. Plot of the spectrometer signal versus time, near the pump power on-switching, for various values of the pump power. The OCS pressure is 8 mtorr. The probe power is 9 P ( $P \approx 30 \mu\text{W}$ ).

frequency  $\omega_0$  may be written:

$$\langle \bar{\mu}(t) \rangle = 2\mu e^{-t/\tau} \{ (p_1^0 - p_2^0) J_1 + (p_2^0 - p_3^0) J_1 \} \cos(\omega_0 t + \phi) + 2\mu \{ (p_1^0 - p_2^0) J_2 + (p_2^0 - p_3^0) J_2 \} \cos(\omega_0 t + \phi). \quad (8)$$

The last two terms describe the steady-state conditions of eq. (1). Only  $I_1$  and  $J_1$  describe transient phenomena:

$$I_1 = \frac{xx'^2}{\gamma^3} \left[ \sin \gamma t (1 - \cos \gamma t) - \frac{1}{1 + \gamma^2 \tau^2} (\sin t + \gamma \tau \cos \gamma t) + \frac{1}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} \left( \frac{1}{2} \sin 2\gamma t + \gamma \tau \cos 2\gamma t \right) \right], \quad (8a)$$

$$J_1 = \frac{1}{1 + 4x^2 \tau^2} \frac{x}{\gamma} \left[ x^2 \tau^2 \sin 2\gamma t \right]$$

$$\begin{aligned} & - \left( \frac{x'^2}{\gamma^2} + \frac{x^2}{\gamma^2} \cos \gamma t \right) (1 + 2x^2 \tau^2) \sin \gamma t \\ & - \gamma \tau \left( \frac{x'^2}{\gamma^2} \cos \gamma t + \frac{x^2}{\gamma^2} \cos 2\gamma t \right) \Big] \\ & + \frac{1}{1 + \gamma^2 \tau^2} \frac{xx'^2}{\gamma^3} (\sin \gamma t + \gamma \tau \cos \gamma t) \\ & + \frac{1}{1 + 4\gamma^2 \tau^2} \frac{x^3}{2\gamma^3} (\sin 2\gamma t + 2\gamma \tau \cos 2\gamma t). \quad (8b) \end{aligned}$$

When the pump power is much smaller than the probe power and is not strong enough to saturate, no transient signal is observed.

In the general case, the transient signal is the sum of damped oscillations with frequencies  $\gamma$  and  $2\gamma$ . If the pump power is larger than the probe one ( $\gamma^2 \approx x'^2$ ), the main contribution to the transient signal is due to the term  $(p_1^0 - p_2^0)$  and the oscillation frequencies obviously become  $x'$  and  $2x'$ . On the other hand, if the probe power is larger than the pump one ( $\gamma^2 \approx x^2$ ), the oscillation frequency is  $2x$ , the frequency of the damped oscillation observed at the pump power off-switching.

Then, the molecule remains always strongly coupled with the pump field. The absorption observed at the  $\nu_0$  frequency can decay as the pump field is applied. So the phenomenon of modulation at the  $\gamma$  and  $2\gamma$  frequencies will be called "driven induction decay" (DID).

In order to check experimentally the results which have been established in the preceding paragraph, we shall first investigate transient phenomena at the onset of the pump power when that power is much larger than the probe one. Fig. 6 shows transient phenomena observed with different values of  $E'$ , while  $E$ , the probe field amplitude, remains constant. At high fields a damped oscillation is observed, the frequency of which increases linearly with  $E'$ , in the high pump range. In the experimental conditions of fig. 7, the probe power is 10 dB higher than in fig. 6. In these conditions, the transient signals are observed first at the off-switching of the pump power, then at the on-switching. The first transient signals provide a reference and give a time scale for the value of the parameter  $x$ . With high powers, a sum of several oscillations

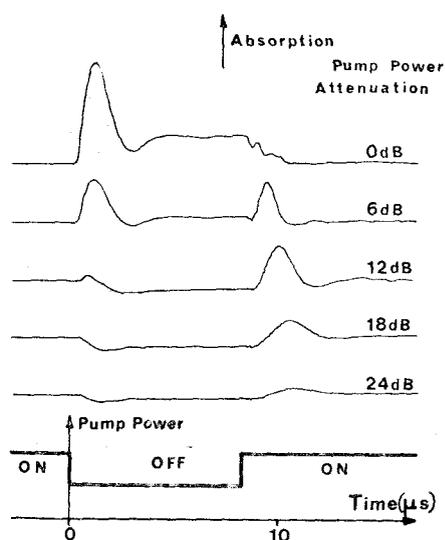


Fig. 7. Same as fig. 6 but the probe power is  $90P$  ( $P \approx 30 \mu\text{W}$ ).

is observed while with low powers, the frequency of the DID is verified to tend to that of the transient nutation observed at the pump power off switching.

The recordings shown in fig. 8 were obtained when the pump power attenuation is 6 dB. The probe power has been varied but the dc level on the crystal detector has been set to a constant value. The DID frequency is shown again to tend to  $2x$  when the probe parameter  $x$  becomes much larger than  $x'$ . It can also be noted that the transient phenomena amplitude may be much larger than the steady-state one. This is clearly seen in fig. 8 (probe powers  $P$  and  $4P$ ), for which the transient signals are one order of magnitude larger than the steady-state difference of absorption.

### 6. Discussion: Extension to $\alpha \neq 0$

The theoretical calculations of the preceding sections provide an interpretation of the form of the transient signals observed when the condition  $\alpha = \alpha' = 0$  is fulfilled. Such calculations may easily be extended to the case where the frequency shifts  $\alpha$  and  $\alpha'$  are different from zero but follow the relation  $\alpha + \alpha' = 0$ . Then, calculations may be carried out without setting any limit to the parameters  $x$  and  $x'$ .

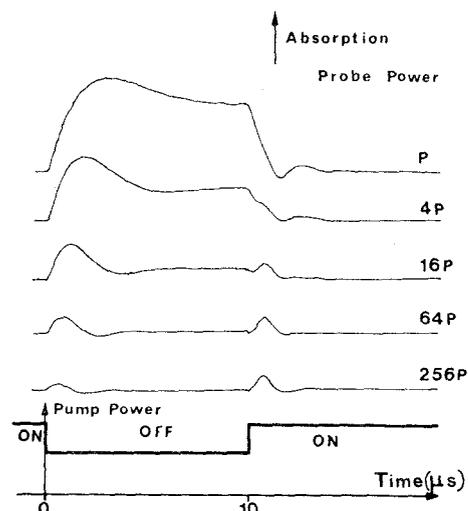


Fig. 8. Plot of the spectrometer signal near the pump power on-switching, for various values of the probe power  $nP$  ( $P \approx 30 \mu\text{W}$ ).

It is easily shown that damped oscillations, with a frequency  $2\Gamma$  with  $\Gamma = (x^2 + \frac{1}{4}\alpha^2)^{1/2}$  may be observed when the pump power is turned off. Besides, this result is obviously evident for, in such a disposition, the molecule is coupled to the only probe field. One observes results similar to that obtained on the two-level system, the resonance frequency of which is modulated by the Stark effect [11-13]. However, the amplitude and the phase of the oscillations depend on the relative values of parameters  $\alpha$ ,  $x$  and  $x'$ .

The results are much more complicated at the onset of the pump radiation. The values of the evolution operator matrix elements can easily be calculated but the products appearing in the calculation of  $\langle \mu(t, t_0) \rangle$  are very complicated. However, it can be deduced from these results that the transient signal to be observed is made of the sum of damped oscillations the frequencies of which are  $\Gamma' \pm \alpha$  and  $2\Gamma'$  [with  $\Gamma' = (x^2 + x'^2 + \frac{1}{4}\alpha^2)^{1/2}$ ]. A spectrum analyzer is needed to experimentally check this result. However, the damping constant of the oscillations is verified to be stronger than the rotational relaxation time, that is due to the superposition of oscillations with various frequencies.

The evolution operator can also be calculated for any value of  $\alpha$  and  $\alpha'$  but then, the restriction  $x \ll x', \tau^{-1}$  has to be made. This condition is usually fulfilled in

the double resonance experiments. In those experiments, the pump power is indeed much stronger than the probe one, and this probe power is set well under the saturation (i.e.,  $x\tau \ll 1$ ). When the pump power is turned off, exponential signals with a time constant  $\tau$  only are observed. The signals observed at the onset are characterized by a time constant much shorter than  $\tau$ , the rotational relaxation time. It is probably made up of oscillations with different frequencies, the mixing due to those various frequencies leading to a large damping of the observed signal. This would explain a posteriori the shape of the comparison signal used by Unland and Flygare for their study of rotational relaxation [4].

Finally, the calculation of the response of a three level system to a pulse may be analytically done, but gives rise to very long calculations. Moreover, using the method exposed here, the three level system response to any pulse sequence would be carried out. However, the analytical results would be too complicated to be easily used. For instance, in the single pulse case, three kinds of evolution operators have to be calculated, depending on the time of the last collision [11]. For a two-pulse sequence, five kinds of evolution operator have been calculated; only two among them are related to the echo phenomena which are studied in the next section.

## 7. Molecular echoes

Since the observation of spin echoes in NMR by Hahn in 1950 [16], echo phenomena were observed in a wide range of systems [17]. The mechanism responsible for spin echoes is only one of many echo-generating processes. In fact, echo processes are a class of phenomena, similar by some aspects, but their physical origin may be very diverse. In this section, we report the observation of photon echoes in MMDR.

Using an analogy with spin echo phenomena, the term "photon echo" will be used to denote the pulse of radiation reemitted by a set of molecules previously irradiated by two coherent pulses, this pulse being observed at a time after the second pulse nearly equal to the time between the first two pulses [18]. The first pulse creates a super radiant state [19] and excites the coherent emission from all the molecules by the creation of an oscillating macroscopic electric

dipole moment. Because of the various inhomogeneities, the emission frequencies of the diverse parts of the sample are different, so the waves reemitted by these various parts of sample dephase and the macroscopic dipole moment tends to zero. The second pulse reverses the dephasing process, so the system rephases at the same rate at which it dephased. When all the waves are momentarily rephased, they give a coherent signal called photon echo.

It has been shown previously [11] that it is equivalent to apply a resonant pulse to the molecule or to switch it in and out of resonance with a continuous wave field. Photon echoes have been observed using the absorption frequency modulation by submitting the gas to Stark pulses [7]. Photon echoes may also be observed in MMDR on a three-level system by switching the absorption with a high power microwave resonant field.

In the preceding sections, the pump power modulation has been shown to be able to modulate the probe absorption. The following sequence is considered (fig. 9c), in which the pump power is periodically switched off and on.

Both fields are exactly resonant ( $\nu = \nu_0; \nu' = \nu'_0$ ). An analogy between this experiment and the double Stark pulse one may be developed by considering that the pump field action is to split the absorption peak into two peaks with frequencies  $\omega_0 \pm \Gamma$ . Considering the form of the evolution operator, it is easily shown that choosing times  $\theta_1$  and  $\theta_2$  such as

$$\theta_2 = 2\theta_1 = h/2\mu E, \quad (9)$$

enables one to realize  $\frac{1}{2}\pi$  and  $\pi$  pulses respectively.

In the time domain I ( $t < 0$ ), the pump field has been applied to the gas for a time much longer than the relaxation time and the power absorbed by the gas reached its steady-state value.

In the time domain II ( $0 < t < \theta_1$ ) the pump power is off and the molecule is only irradiated by the probe field. The transient absorption described in section 4 is then observed (nutation with a pulsation  $x$ ).

In the time domain III ( $\theta_1 < t < T + \theta_1$ ) the molecule is irradiated again by both fields. A new absorption signal is set up: oscillations with a pulsation  $\gamma = (x^2 + x'^2)^{1/2}$  would have been observed. However, in the cell used for this experiment, the  $x'$ -inhomogeneity is large and gives rise to a dephasing between the oscillations coming from the various parts of the cell.

So, a damping much faster than the damping related to the only relaxation phenomena is observed [damping of the (b)-type of section 2]. The amplitude of the oscillations is maximum when  $\theta_1$  follows the relation (9).

In the time domain IV, transient phenomena similar to those observed in domain II are observed, but some of the molecules which were excited in domain II did not relax, so they do not contribute to the absorption phenomena which are then much smaller than those of time domain II. If the time  $\theta_2$  follows the relation (9), the populations of levels 2 and 3 are exchanged and the dephasing processes are reversed.

In the time domain V, transient phenomena similar to the domain III ones are observed. The damping constant is related to the  $x'$  inhomogeneity. As the oscillations rephase at the same rate they dephased in domain III if  $\theta_2$  follows relation (9), at a time after the last switching nearly equal to  $T$ , a coherent transient signal, the photon echo has to be observed.

The experimental study has been carried out on the three-level system described in section 2. The gaseous carbonyl sulfide is sent at a few millitorr pressure into a usual 3 m long X-band waveguide Stark cell.

Fig. 9 shows a typical photon echo signal obtained by the MMDR method. The second pulse amplitude

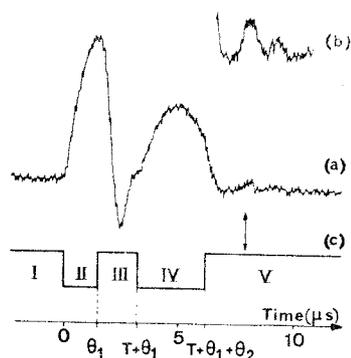


Fig. 9. Double resonance photon echo on OCS (the pressure is 3 mtorr): (a) Spectrometer response to the  $\frac{1}{2}\pi$  and  $\pi$  pulses. (b) Same signal with a S/N ratio enhanced to allow the observation of the photon echo. The sensitivity is multiplied by a factor of 3. (c) Corresponding pump power off-pulses. The interval  $T = 1.45 \mu\text{sec}$ , the respective pulse widths  $\theta_1$  and  $\theta_2$  are  $1.6 \mu\text{sec}$  and  $3.2 \mu\text{sec}$ . The arrow indicates the theoretical position of the echo.

is shown to be smaller than the first one and tends to it when  $T$ , the interval between the two pulses, becomes very large. The echo is observed at the position theoretically predicted [20]. Its position depends on the interval  $T$  and its intensity tends to zero when  $T$  becomes infinitely large. It completely disappears when the first pulse is suppressed. However, because the signal-to-noise ratio is small, no reliable measurement of the damping as a function of  $T$  or of the pressure could be made.

## 8. Conclusion

Transient effects observed by MMDR are rather different from those observed by the Stark modulation method [11–13]. Especially no free induction decay is observed, since, when the pump field is switched on, one observed a phenomena intermediate between the transient nutation and the free induction decay, that is called “driven induction decay” since the molecule always remains strongly coupled with the pump electromagnetic field. Besides, at the pump power switching off, the molecule is coupled to only one radiation and transient effects similar to those observed by the Stark modulation method are observed, whatever the probe and pump powers may be.

The most prominent transient effects have been observed when  $x\tau \gtrsim 1$ , which condition is avoided in the usual steady-state MMDR experiments. When  $x\tau \ll 1$ , one only observed exponential increases or decreases of the absorption signal. This provides a proof of the usually admitted condition to choose a switching period much larger than the relaxation time. On the other hand, it may be remarked that, if the condition  $x\tau \gg 1$  is fulfilled in these experiments, most of the information received on the detector crystal is out of phase with the modulation signal.

It also occurs when the switching period is of the same order of magnitude or smaller than the relaxation time [21].

Besides, time resolved MMDR appears as an interesting tool to measure relaxation rates, not only by the point by point study of the absorption setting up and down exponentials, but also by the measurement of the echo amplitude variation with the time interval between the two pulses and by studying the amplitude of an absorption pulse following a  $\frac{1}{2}\pi$  pulse. It can be

noticed that similar methods can also be used when the absorption is Stark modulated. The comparison of the relaxation times obtained by those methods, using the Stark modulation or the double resonance modulation, will certainly provide much information about relaxation phenomena.

### Acknowledgements

The authors wish to thank J. Legrand and B. Segard for their kind cooperation in solving experimental problems.

### Appendix: Calculation of the time development matrix $u^2(t, t')$

The hamiltonian of the molecule is written:

$$H = H_0 + V^2(t), \quad (\text{A. 1})$$

where  $H_0$  is the hamiltonian of the isolated molecule (eigenvectors:  $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ ) and  $V^2(t)$  the perturbation owing to the two applied fields:

$$V^2(t) = -2\hbar [x \sin(\omega t + \phi) + x' \sin(\omega' t + \phi')]. \quad (\text{A. 2})$$

It is suitable to introduce the time development operator in the interaction picture,  $u_1^2(t, t')$  defined by

$$u^2(t, t') = u_0(t, t') u_1^2(t, t'), \quad (\text{A. 3})$$

where  $u_0$  is the time development operator of the isolated molecule:

$$u_0(t, t') = \exp[-(t-t')iH_0/\hbar], \quad (\text{A. 4})$$

and  $u_1^2(t, t')$  fulfils the differential equation:

$$i\hbar \frac{d}{dt} u_1^2(t, t') = [u_0^+ V^2(t) u_0] u_1^2(t, t'). \quad (\text{A. 5})$$

In the basis ( $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ ), that equation can be written in the resonant approximation:

$$\frac{d}{dt} u_1^2(t, t') + \begin{pmatrix} 0 & -x' e^{i(\alpha't + \omega_0't' + \phi')} & 0 \\ x'^* e^{-i(\alpha't + \omega_0't' + \phi')} & 0 & -x e^{i(\alpha t + \omega_0 t' + \phi)} \\ 0 & x^* e^{-i(\alpha t + \omega_0 t' + \phi)} & 0 \end{pmatrix} u_1^2(t, t') = 0, \quad (\text{A. 6})$$

where  $u_1^2(t, t')$  indicates now the time development matrix. Eq. (A.6) can be exactly solved when

$$\alpha + \alpha' = 0. \quad (\text{A. 7})$$

In this case, by taking into account the initial condition

$$u_1^2(t, t') = \mathcal{G} \quad (\text{A. 8})$$

where  $\mathcal{G}$  is the identity operator and by rather tedious manipulations, the time development matrix elements are obtained:

$$\{u_1^2(t, t')\}_{11} = \frac{e^{-i\alpha\theta/2}}{2\gamma(|x|^2 + |x'|^2)} (2\gamma|x|^2 e^{i\alpha\theta/2} + 2\gamma|x'|^2 \cos \gamma\theta + i\alpha|x'|^2 \sin \gamma\theta), \quad (\text{A. 9})$$

$$\{u_1^2(t, t')\}_{12} = x' e^{i(\omega t' + \phi')} \frac{\sin \gamma \theta}{\gamma} e^{-i\alpha \theta / 2} = -\{u_1^2(t, t')\}_{21}^* \quad (\text{A. 10})$$

$$\{u_1^2(t, t')\}_{13} = \frac{x x' e^{i(\omega t' + \omega' t' + \phi + \phi')}}{2\gamma(|x|^2 + |x'|^2)} (2\gamma e^{i\alpha \theta / 2} - 2\gamma \cos \gamma \theta - i\alpha \sin \gamma \theta), \quad (\text{A. 11})$$

$$\{u_1^2(t, t')\}_{22} = \frac{e^{i\alpha \theta / 2}}{2\gamma} (2\gamma \cos \gamma \theta - i\alpha \sin \gamma \theta), \quad (\text{A. 12})$$

$$\{u_1^2(t, t')\}_{23} = x e^{i(\omega t' + \phi)} \frac{\sin \gamma \theta}{\gamma} e^{i\alpha \theta / 2} = -\{u_1^2(t, t')\}_{32}^* \quad (\text{A. 13})$$

$$\{u_1^2(t, t')\}_{31} = \frac{x^* x'^* e^{-i(\omega t' + \omega' t' + \phi + \phi')}}{2\gamma(|x|^2 + |x'|^2)} (2\gamma e^{i\alpha \theta / 2} - 2\gamma \cos \gamma \theta - i\alpha \sin \gamma \theta), \quad (\text{A. 14})$$

$$\{u_1^2(t, t')\}_{33} = \frac{e^{-i\alpha \theta / 2}}{2\gamma(|x|^2 + |x'|^2)} (2\gamma |x'|^2 e^{i\alpha \theta / 2} + 2\gamma |x|^2 \cos \gamma \theta + i\alpha |x|^2 \sin \gamma \theta), \quad (\text{A. 15})$$

where  $\theta = t - t'$  and  $\gamma = (|x|^2 + |x'|^2 + \frac{1}{4}\alpha^2)^{1/2}$

The matrix elements of  $u^2(t, t')$  can be easily deduced from those of  $u_1^2(t, t')$  by the relations:

$$\{u^2(t, t')\}_{1j} = e^{i\omega_0 \theta} \{u_1^2(t, t')\}_{1j}, \quad (\text{A. 16})$$

$$\{u^2(t, t')\}_{2j} = \{u_1^2(t, t')\}_{2j}, \quad (\text{A. 17})$$

$$\{u^2(t, t')\}_{3j} = e^{-i\omega_0 \theta} \{u_1^2(t, t')\}_{3j}, \quad (\text{A. 18})$$

where the level 2 was taken as energy zero.

## References

- [1] K. Shimoda and T. Shimizu, *Progress in quantum electronics* (Pergamon Press, Oxford, 1972) Vol. 2, Part 2; G.W. Flynn, *J. Mol. Spectry.* 28 (1968) 1.
- [2] M.L. Unland, V. Weiss and W.H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2138; O.L. Stiefvater and E.B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.* 88 (1969) 5385.
- [3] P.W. Daly and T. Oka, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 3272, and references therein.
- [4] M.L. Unland and W.H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 2421; S.R. Brown, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 1000.
- [5] J. Lemaire, J. Houriez, J. Thibault and B. Maillard, *J. Phys.* 32 (1971) 35; J. Frenkel, H. Marantz and T. Sullivan, *Phys. Rev. A* 3 (1971) 1640; J.M. Levy, J.H.S. Wang, S.G. Kukolich and J.I. Steinfeld, *Phys. Rev. Letters* 29 (1972) 395; H. Jetter, E.F. Pearson, C.L. Norris, J.C. Mc Gurk and W.H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 1796.
- [6] J.I. Steinfeld, I. Burak, D.G. Sutton and A.V. Nowak, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 5421.
- [7] R.G. Brewer and R.L. Shoemaker, *Phys. Rev. Letters* 27 (1971) 631.
- [8] P. Glorieux, J. Legrand, B. Macke and B. Segard, *Mol. Phys.* 25 (1973) 739.
- [9] P. Glorieux, unpublished.
- [10] B. Macke, J. Messelyn and R. Wertheimer, *J. Phys.* 27 (1966) 579.
- [11] B. Macke and P. Glorieux, *Chem. Phys. Letters* 18 (1973) 91.
- [12] R.H. Schwendemann and H.M. Pickett, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 3511.
- [13] B. Macke and P. Glorieux, *Chem. Phys. Letters* 14 (1972) 85.
- [14] B. Macke, Thèse, Univ. Lille I, France (1970) CNRS no. A.0.5221.

[15] P. Glorieux, J. Legrand, B. Macke and J. Messelyn, *Rev. Phys. Appl.* 6 (1971) 389.  
 [16] E.L. Hahn, *Phys. Rev.* 80 (1950) 580.  
 [17] P. Bachmann, K. Sauer and G. Wallis, *Fortschr. Phys.* 20 (1972) 147.  
 [18] I.D. Abella, N.A. Kurnit and S.R. Hartmann, *Phys. Rev.* 141 (1966) 147;  
 J.P. Gordon, C.H. Wang, C.K.N. Patel, R.E. Slusher and W.J. Tomlinson, *Phys. Rev.* 179 (1969) 294.  
 [19] R.H. Dicke, *Phys. Rev.* 93 (1955) 99.  
 [20] A.L. Bloom, *Phys. Rev.* 98 (1955) 1105;  
 S.R. Fernbach and W.G. Proctor, *J. Appl. Phys.* 26 (1955) 170.  
 [21] R.G. Gordon, P.E. Larson, C.H. Thomas and E.B. Wilson, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 1388.  
 [22] J. Schmidt, P.R. Berman and R.G. Brewer, *Phys. Rev. Letters* 31 (1973) 1103.

CORRESPONDANCE ENTRE CES REFERENCES ET LA BIBLIOGRAPHIE GENERALE  
 DE LA THESE



|      |   |                     |      |   |             |
|------|---|---------------------|------|---|-------------|
| [1]  | → | {78}                | [12] | → | {71}        |
| [2]  | → | {79}                | [13] | → | {36}        |
| [3]  | → | {80 c}              | [14] | → | {50}        |
| [4]  | → | {82}                | [15] | → | {109}       |
| [5]  | → | {90} {91} {94} {95} | [16] | → | {6}         |
| [6]  | → | {97}                | [17] | → | {110}       |
| [7]  | → | {30}                | [18] | → | {26} {27}   |
| [8]  | → | {40}                | [19] | → | {4}         |
| [9]  |   |                     | [20] | → | {111} {112} |
| [10] | → | {98}                | [21] | → | {99}        |
| [11] | → | {58}                | [22] | → | {34}        |

ERRATUM

La formule (3) s'écrit :

$$\frac{P_a}{P_o} = \frac{1 + 4x^2 \tau^2}{1 + 4(x^2 + x'^2) \tau^2} \left[ 1 + \frac{9}{2} \frac{x'^2 \tau^2}{1 + (x^2 + x'^2) \tau^2} \right]$$

### III.3. SYSTEMES A QUATRE NIVEAUX.

Les premières études de relaxation en spectroscopie microonde étaient basées sur des mesures de dispersion et d'absorption en régime stationnaire. Il s'agissait principalement d'études de formes de raies, de leur largeur et de leur déplacement en fonction de la pression.

Ces méthodes ne donnent cependant accès qu'aux processus de relaxation moyens : les temps de relaxation observés sont relatifs à la durée moyenne d'interaction de la molécule et du gaz.

Les études de double résonance sur un système à quatre niveaux (80) ont mis en évidence les transferts privilégiés de population au cours des collisions. Elles permettent aussi de mieux connaître les taux de transitions induites par collisions.

Quelques expériences de spectroscopie en temps résolu sur un système à quatre niveaux ont été réalisées en infrarouge (90) (91). Il semblait intéressant d'entreprendre de telles expériences dans le domaine microonde.

En effet, de même que l'amortissement des signaux transitoires cohérents induits par déplacement Stark ou par modulation d'un rayonnement de pompe peut donner accès au temps de relaxation rotationnelle (cf. IV.2), on peut espérer mesurer directement les taux de transitions induites par collision à l'aide d'expériences de double résonance en temps résolu sur un système à quatre niveaux. On se propose aussi d'étudier sur ce système la compétition des phénomènes de relaxation et de saturation.

#### III.3.1. Disposition expérimentales.

La molécule de formaldéhyde ( $H_2CO$ ) a été choisie pour entreprendre cette étude en raison de l'importance des effets des transitions induites par collision et de la bonne connaissance que l'on en a grâce aux travaux de T. OKA (101). De plus, cette molécule présente un intérêt astrophysique. PALMER *et al* (102) ont en effet observé la transition de rotation  $l_{11} \rightarrow l_{10}$  du formaldéhyde en absorption sur le rayonnement galactique, mettant ainsi en évidence un excès de population dans le niveau le plus bas ( $l_{11}$ ). Pour interpréter cet effet, il est intéressant d'augmenter nos connaissances sur les processus de collision dans le formaldéhyde.

Rappelons d'abord brièvement l'allure du spectre de  $H_2CO$  et les résultats obtenus en régime stationnaire.

Les niveaux d'énergie rotationnelle du formaldéhyde forment un ensemble de doublets de type K. Les transitions entre les composantes de chaque doublet sont dans le domaine centimétrique tandis que les transitions entre doublets différents sont dans le domaine millimétrique ou submillimétrique. La procédure expérimentale utilisée ici est la suivante : une forte irradiation correspondant à la transition entre les composantes d'un doublet J est appliquée au gaz. Cette transition sera appelé transition de pompe. Le rayonnement de pompe introduit un écart à la répartition de Boltzmann entre les populations des niveaux du doublet concerné. Cet écart par rapport à l'équilibre de Boltzmann est transféré aux populations des autres niveaux ; par exemple, au doublet J+1, par suite des collisions intermoléculaires. L'amplitude de l'effet correspondant dépend des taux de transitions induites par collision.

Les changements induits par collision dans les populations du doublet  $J+1$  peuvent facilement être détectés en observant l'intensité de l'absorption sur la transition microonde entre les composantes du doublet car, en régime stationnaire, cette absorption est proportionnelle à la différence entre le nombre de molécules dans ces deux niveaux. Dans la grande majorité des expériences, le rayonnement utilisé à cet effet (sonde) est choisi suffisamment faible pour ne pas changer les populations : il permet bien de mesurer le changement de population induit par le rayonnement de pompe.

OKA a montré que si la transition  $10_{2,8} \rightarrow 10_{2,9}$  du formaldéhyde est fortement saturée, les intensités des transitions  $9_{2,7} \rightarrow 9_{2,8}$  et  $8_{2,6} \rightarrow 8_{2,7}$  diminuent respectivement de 30,7 % et 14,5 % (Fig. III.3). Il a aussi montré que ces résultats s'interprètent en supposant que la plupart des transitions induites par collision suivent les règles de sélection de type dipolaire électrique (101)

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K_{+1} = 1$$

Pour des raisons de commodité expérimentale et bien que les effets soient plus faibles dans ce cas, nous avons préféré effectuer le pompage sur la transition  $7_{2,6} \rightarrow 7_{2,5}$  et observer les variations en fonction du temps de l'absorption sur la transition  $8_{2,7} \rightarrow 8_{2,6}$  (fig. III.3).

En modulant par tout ou rien la puissance de pompe et en observant les variations d'absorption à la fréquence de sonde, on peut espérer avoir accès à des grandeurs nouvelles. Il est en effet clair que, dans le cas où il existe des phénomènes à constantes de temps très différentes, l'observation en temps résolu peut donner beaucoup plus d'informations que la simple observation en régime stationnaire (voir par exemple {90})

De plus, dans notre étude, on n'a pas imposé à la puissance de sonde de rester bien en deçà du seuil de saturation, ce qui notamment a permis d'étudier la compétition entre saturation et phénomènes de relaxation collisionnelle.

Le dispositif expérimental (figure III.4) est voisin de celui utilisé dans les expériences de double résonance en temps résolu sur un système à trois niveaux (cf. III.2.3). Parmi les différences entre les deux spectromètres, il faut remarquer :

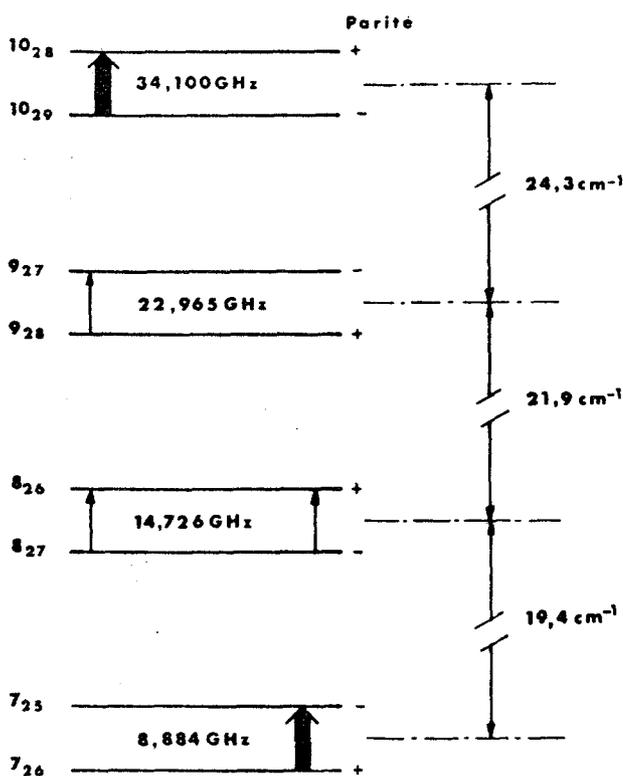


Fig. III.3. Diagramme des niveaux d'énergie du formaldéhyde ( $1 \text{ cm}^{-1} = 30 \text{ GHz}$ )

- une propagation en sens contraires des deux ondes.
- une protection de la sonde et de la détection par guides sous coupures.
- la protection de la voie de pompe par un iris résonnant.
- l'utilisation d'un unidirecteur à la fréquence de pompe qui permet de réduire l'importance des phénomènes d'ondes stationnaires.

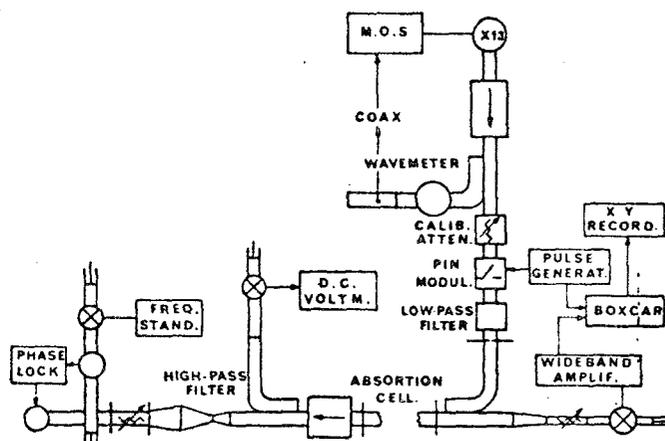


Fig. III.4. Dispositif expérimental utilisé pour les expériences de double résonance en temps résolu sur le formaldéhyde.

REMARQUE

L'étude de ces phénomènes à l'aide de la technique de modulation Stark n'est pas commode. En effet, par cette technique on ne peut espérer observer que la modification avec la puissance de pompe des signaux transitoires induits par commutation Stark. Ces variations maximales d'amplitude atteignent 30 % de l'absorption dans les meilleurs cas et sont limitées à 10 % dans nos expériences ; elles seront donc masquées par les effets transitoires Stark sur le système constitué par les deux niveaux de sonde. Au contraire, par la méthode de modulation de la pompe, on observe un signal lié uniquement aux variations d'absorption dues au pompage

III.3.2. Résultats expérimentaux.

Les résultats acquis en régime stationnaire montrent que seule l'amplitude des signaux de sonde est affectée par l'écart à la résonance de pompe, la forme des signaux n'est pas affectée par cet écart [137]. Ceci incite donc à restreindre l'étude envisagée au cas où les fréquences de pompe et de sonde sont exactement résonnantes. C'est en effet dans ce cas que l'on observe en régime stationnaire les signaux les plus importants. Les paramètres physiques pris en considération dans cette étude seront donc les puissances de pompe et de sonde et la pression du gaz. Avant de mener l'étude générale (C), nous déterminerons dans quel sens jouent l'augmentation de la pression (A) et celle de la puissance de sonde (B) prises indépendamment.

A) Influence de la pression du gaz

La première étude entreprise a été celle de l'influence de la pression (Fig. III.5). Cette étude était intéressante car on sait qu'à haute pression les signaux en régime permanent sont affectés par une réduction de

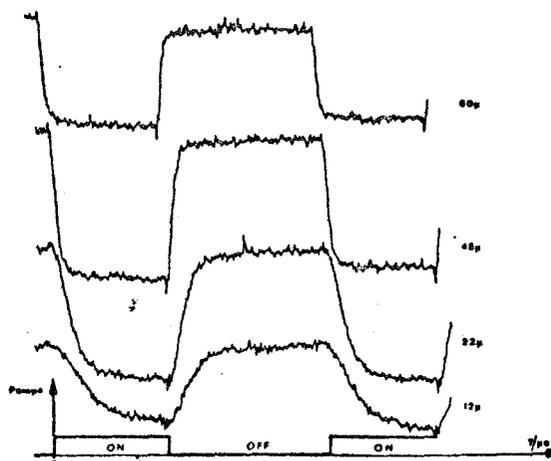


Fig. III.5. Evolution en fonction du temps du signal de double résonance sur un système à quatre niveaux au voisinage de la commutation de la puissance de pompe et pour diverses pressions H<sub>2</sub>CO

l'efficacité de pompage [101]. On constate effectivement une réduction de l'amplitude des phénomènes au delà de 45 millitorrs mais le temps de montée et de descente du signal varient en sens contraire de la pression.

L'étude quantitative de la dépendance des temps de montée et de descente avec la pression ne sera pas entreprise ici car nous verrons plus loin que les différentes puissances influencent aussi la rapidité d'établissement des signaux. On peut toutefois remarquer que les temps de montée observés sont plus longs que les temps de relaxation rotationnelle calculés d'après les largeurs de raie non saturées.

B) Influence de la puissance de sonde (Fig. III.6).

Les enregistrements obtenus à une pression de 15 millitorrs pour la puissance de pompe maximale montrent clairement que lorsque la puissance de sonde augmente, les phénomènes s'établissent plus rapidement, tant à l'application qu'à arrêt de la pompe.

Ces études préliminaires qualitatives permettent d'ores et déjà d'aboutir aux lois tendancielles suivantes :

- quand la puissance de sonde ou la pression augmentent, les signaux atteignent plus rapidement le régime stationnaire.
- pour établir l'influence des différents paramètres de façon quantitative, une étude systématique de l'influence simultanée de la pression et des puissances de pompe et de sonde s'avère nécessaire.

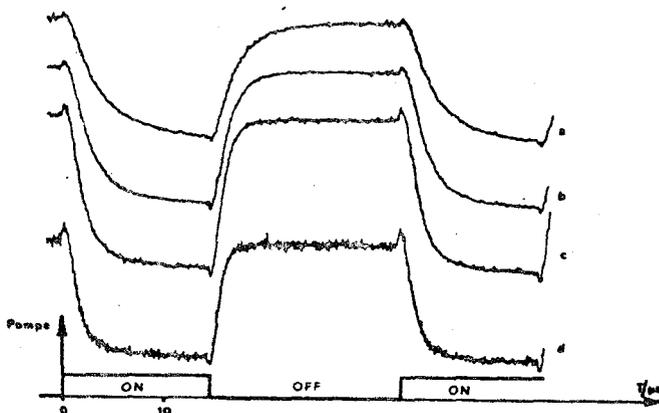


Fig. III.6. Evolution en fonction du temps des signaux de double résonance sur un système à quatre niveaux. La puissance de sonde augmente de a vers d. Pression d'H<sub>2</sub>CO : 15 m Torr. Ces signaux ont été obtenus en maintenant le niveau continu détecté constant et en modifiant la sensibilité de l'intégrateur.

C) Etude simultanée.

Une telle étude nécessite des séries multiples d'enregistrements (Fig. III.7)

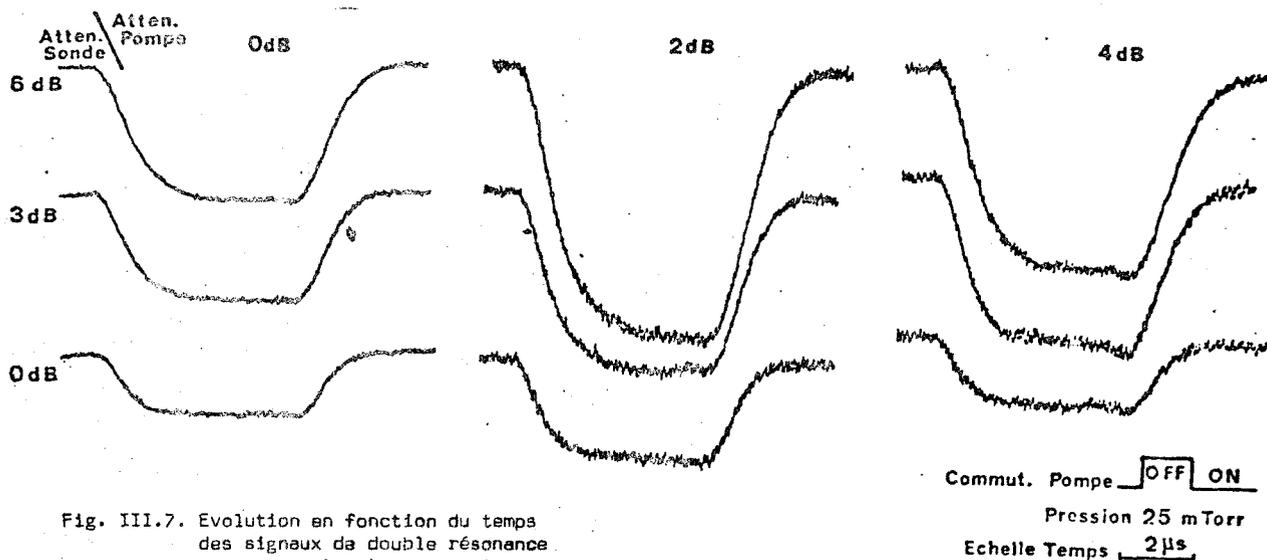


Fig. III.7. Evolution en fonction du temps des signaux de double résonance sur un système à quatre niveaux. Influence conjuguée des puissances de pompe et de sonde. La sensibilité a été réduite dans un facteur 2 pour l'atténuation de pompe 0 dB

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus, les variations relatives d'amplitude des signaux transitoires ont été reportées en échelle logarithmique. Le dépouillement de ces enregistrements (Fig.III.8) appelle les constatations suivantes :

- à propos de la rapidité d'établissement des phénomènes, on peut noter que :
  - i) les effets transitoires sont plus rapides à l'établissement de la puissance qu'à l'arrêt de celle-ci.
  - ii) le temps d'établissement des signaux à l'arrêt de la puissance de pompe ne dépend pas de celle-ci ; on peut donc en conclure que l'émission de pompe (signal transitoire à la fréquence de pompe observé à l'arrêt de celle-ci) n'affecte pas l'absorption de sonde.
  - iii) à l'application de la pompe, ce temps augmente quand la puissance de pompe diminue ; à la limite, des champs de pompe faibles, il tend vers la valeur observée à la coupure de la pompe.

- la décroissance des signaux ne peut pas être assimilée à une exponentielle simple. Elle se rapproche plutôt d'une loi de type  $(1 + Kt) \exp(-t/\tau)$  proposée par OKA pour les signaux transitoires sur l'ammoniac. Elle pourrait aussi être décrite comme la superposition d'exponentielles de constantes de temps différentes.

- remarquons enfin qu'à l'application de la pompe, les phénomènes de nutation de pompe (oscillation des populations à l'établissement de la puissance de pompe) ne semblent pas affecter l'absorption de sonde. On peut en déduire que le couplage entre niveaux de pompe et de sonde est faible par rapport aux couplages entre niveaux de chaque transition.

### III.3.3. Interprétation théorique.

En utilisant le formalisme de GORDON basé sur un calcul de population (83) OKA avait montré que, dans les expériences sur  $NH_3$ , cette dépendance suivait une loi du type  $e^{-t/\tau} (1 + \frac{t}{\tau})$  lorsqu'on pouvait négliger la probabilité de transition par unité de temps associée au signal de sonde et moyennant quelques symétries des taux de transitions induites par collision (80) (101). Cette loi semble également satisfaite à forte puissance de sonde avec bien entendu des temps caractéristiques  $\tau$  qui dépendent de la puissance de sonde.

En fait, le formalisme introduit par GORDON doit être amélioré pour fournir une description correcte des variations d'absorption. En effet, il suppose que l'effet du rayonnement de pompe est d'introduire un déséquilibre immédiat sur les populations des niveaux de pompe alors que les expériences de régimes transitoires induits par déplacement Stark (71) ou par impulsion hyperfréquence (77) montrent que dans le cas de l'établissement brutal d'une impulsion hyperfréquence résonnante, on observe un phéno-

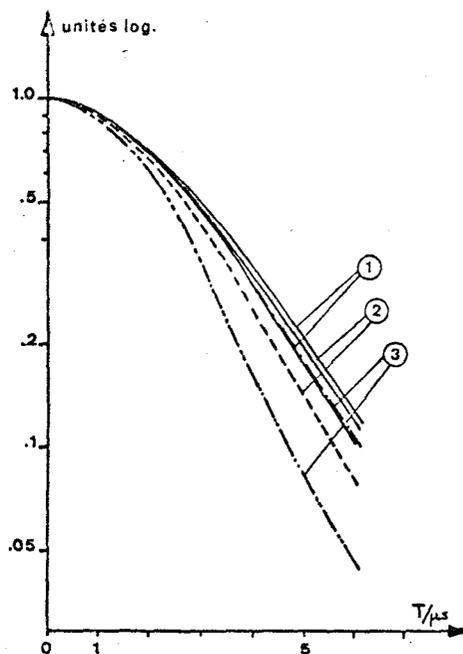


Fig. III.8. Dépouillement des enregistrements III.7. L'amplitude des différents enregistrements a été ramenée à 10. En traits pleins, le signal à l'arrêt de la puissance de pompe ; en pointillés, le signal à l'établissement de la puissance de pompe. L'atténuation de sonde est respectivement 1) 6 dB 2) 3 dB 3) 0 dB

mène de nutation transitoire (cf. II.4). En termes de matrice densité, cette méthode ne tient compte que des éléments diagonaux de la matrice densité et néglige tout phénomène de cohérence. Il faut aussi remarquer qu'elle ne permet pas de décrire les effets liés à la saturation de la transition de sonde.

Les résultats acquis dans les paragraphes précédents montrent, d'une part, l'intérêt d'élaborer un formalisme plus rigoureux tenant compte du couplage de la molécule avec les champs de pompe et de sonde. Ils fournissent, d'autre part, des hypothèses de départ nécessaires à la mise au point de ce calcul.

A) Equation pilote de la matrice densité.

Pour établir la forme des signaux d'absorption transitoire, nous décrirons le système à quatre niveaux à l'aide de la matrice densité. L'équation d'évolution de celle-ci peut se mettre sous la forme proposée par REDFIELD en résonance magnétique (48).

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{ab}}{\partial t} = [H, \rho]_{ab} + i\hbar \sum_{c,d} R_{abcd} \rho_{cd}$$

où H est le hamiltonien du système, R une supermatrice indépendante du temps et  $\rho_{ab}$  l'élément de matrice de l'opérateur densité  $\rho$  entre les états a et b.

Pour établir ce résultat, on utilise deux approximations (103) :

i) on néglige les interactions multiples avec le réservoir constitué ici par tous les niveaux autres que ceux connectés par les transitions de pompe et de sonde.

ii) on suppose que le temps de corrélation du réservoir  $\tau_c$  est nettement inférieur aux temps de relaxation et aux temps propres d'évolution de l'opérateur densité :

$$\tau_c \ll \tau, \tau^{-1}, \tau^{-1}$$

On peut montrer que si la deuxième approximation est justifiée, alors la première l'est aussi (103).

Or, comme dans notre domaine l'approximation d'impact (113) (114) (115) donne des bons résultats, on peut considérer que, compte tenu de la gamme de pression utilisée, la condition ii) est remplie.

Un formalisme semblable à celui de REDFIELD avait été introduit par OMONT pour décrire l'influence des collisions sur l'évolution de la matrice densité. Le développement de celle-ci en opérateurs tensoriels irréductibles permet à la fois de simplifier les calculs et de clarifier l'interprétation des différentes expériences faisant intervenir l'état angulaire des niveaux considérés (104). La méthode proposée par OMONT a aussi été utilisée dans d'autres domaines (théorie du laser (105) (106), largeur des raies de RPE en phase gazeuse (107), spectroscopie moléculaire (108) ....)

En fait, dans les expériences de double résonance sur des transitions sans niveau commun décrites dans ce paragraphe, les niveaux d'énergie sont dégénérés par rapport au nombre quantique magnétique et un tel développement n'est pas directement utilisable. L'utilisation de la supermatrice R peut alors paraître extrême-

mement compliquée. Mais d'une part, de nombreux éléments de R sont nuls, d'autre part, la relation entre R et la matrice de diffusion S permet de réduire le nombre d'éléments différents de R, compte tenu des propriétés d'unitarité et de symétrie de cette matrice.

En vertu des propriétés de S, les éléments de R vérifient en effet les relations (108) :

$$\sum_a R_{aacd} = 0 \quad (3.2).$$

$$R_{abcd}^* = R_{badc}$$

En introduisant la matrice densité à l'équilibre thermodynamique, il découle de l'équation (3.1) que :

$$\sum_c R_{abcc} \exp(-E_c/kT) = 0 \quad (3.3).$$

L'asymétrie de la matrice S est liée à la microréversibilité de la relaxation (108).

$$R_{aabb} = R_{bbaa} \exp\left(-\left(\frac{E_a - E_b}{kT}\right)\right) \quad (3.4).$$

Compte-tenu des énergies mises en jeu dans le domaine microonde ( $E_a - E_b \ll kT$ ), on a pratiquement :

$$R_{aabb} = R_{bbaa} \quad (3.5).$$

Dans la suite, les variations relatives d'intensité seront calculées à l'ordre zéro en  $h\nu/kT$ .

En combinant les équations (3.1) et (3.3) l'équation d'évolution de la matrice densité s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_{ab}}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar} [H, \rho]_{a,b} + \sum_{c,d} R_{a,b,c,d} (\rho_{cd} - \rho_{cd}^{(0)}) \quad (3.6).$$

En écrivant l'équation (3.6) dans le point de vue d'interaction, on établit facilement que seuls sont couplés les éléments  $\rho_{ab}$  et  $\rho_{cd}$  évoluant à des fréquences voisines. Les seuls éléments  $R_{abcd}$  non nuls de R sont donc tels que les énergies des niveaux concernés suivent la relation :

$$E_a - E_b = E_c - E_d$$

C'est l'approximation séculaire. Elle introduit une erreur sur la valeur de  $\rho_{ab}$  de l'ordre de  $\left[\frac{1}{(\omega_{ab} - \omega_{cd})\tau}\right] \ll 1$

L'équation pilote de la matrice densité s'écrit alors :

$$\frac{d}{dt} \rho_{ab} = -\frac{1}{\hbar} [H, \rho]_{a,b} + \sum_{c,d} R_{abcd} \rho_{cd} \quad (3.7).$$

$$|\omega_{ab} - \omega_{cd}| \ll \tau^{-1}$$

Dans la somme, les seuls termes pris en considération sont tels que  $|\omega_{ab} - \omega_{cd}| \ll \tau^{-1}$

Avant d'appliquer l'équation (3.7) à la résolution du problème posé, précisons la signification physique de quelques éléments particuliers de la supermatrice R.

- Les éléments de type  $R_{aabb}$  sont liés à la probabilité par unité de temps de passage de b vers a par collisions. Caractérisant l'évolution des populations, ils sont analogues aux temps de relaxation  $T_1$  de la R.M.N. (cf. I et IV.3).

- Les éléments de R couplant des éléments non diagonaux de  $\rho$  à eux-mêmes sont analogues aux temps  $T_2$  associés aux différentes transitions.

- Les éléments de R couplant des éléments non diagonaux de  $\rho$  à des éléments non diagonaux différents ou à des éléments diagonaux sont nuls sauf dans des cas particuliers de dégénérescence de fréquence de résonance (raies de même J et de K différents des touples symétriques par exemple).

B. Application de l'équation pilote à notre disposition expérimentale.

Pour résoudre le problème posé ici, on considèrera la matrice densité réduite au sous-espace sous tendu par les seuls niveaux connectés par les transitions de pompe et de sonde (respectivement 1', 2' et 1, 2 (cf. Fig. III.9)), les autres niveaux étant considérés comme faisant partie du réservoir thermodynamique. Etant donné qu'il n'y a pas de cohérence entre niveaux de pompe et de sonde, les éléments non diagonaux correspondants seront nuls ; on aura toujours :

$$\rho_{i',j} = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{matrix} i' = 1' \text{ ou } 2' \\ j = 1 \text{ ou } 2 \end{matrix} \quad (\text{cf. Fig. III.9}).$$

En utilisant les relations (3.2 à 5), les paramètres de relaxation de valeur différente peuvent être ramenés au nombre de quatre.

Pour simplifier, on a posé :  $R_{1111} = R_{1222} = R_{1'1'1'1'} = R_{2'2'2'2'} = -\frac{1}{\tau}$

$$R_{111'1'} = R_{1'1'11} = R_{222'2'} = R_{2'2'22} = \frac{k_\alpha}{\tau}$$

Les transitions  $1 \rightarrow 1'$  et  $2 \rightarrow 2'$  ont en effet les mêmes caractéristiques : elles changent toutes deux la parité, ont à peu près la même fréquence et sont toutes deux du type  $\Delta J = 1, \Delta K_{+1} = 0$ .

De même, on a posé :  $R_{112'2'} = R_{2'2'11} = R_{221'1'} = R_{1'1'22} = \frac{k_\alpha}{\tau}$  en vertu d'arguments similaires.

Pour les transitions à l'intérieur d'un doublet :

$$R_{1122} = R_{2211} = R_{1'1'2'2'} = R_{2'2'1'1'} = \frac{k_\beta}{\tau}$$

Les paramètres  $k_\alpha, k_\beta$  et  $k_\gamma$  sont alors exprimés en unités réduites et les transferts correspondants représentés à la figure III.9.

Les approximations ci-dessus sont analogues à celles utilisées par OKA pour établir les coefficients de transfert de population (81). Moyennant ces approximations, les équations différentielles liant les éléments de la matrice densité restreinte aux quatre niveaux utilisés peuvent se développer.

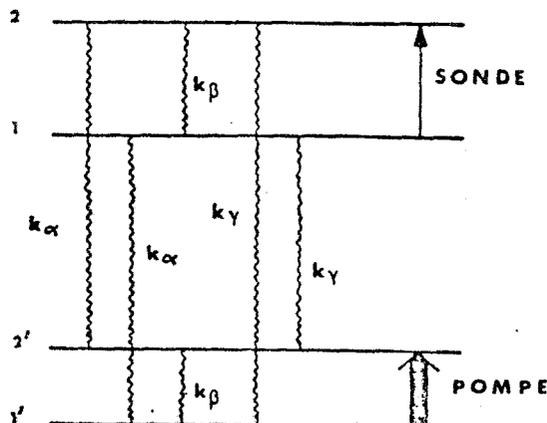


Fig. III.9. Disposition des transitions de pompe et de sonde. Définition des paramètres de transferts de population.

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} (H'_{12} \rho_{21} - \rho_{12} H'_{21}) - \left( \frac{\rho_{11} - \rho_{11}^{(0)}}{\tau} \right) + \frac{k_{\alpha}}{\tau} (\rho_{1'1'} - \rho_{1'1'}^{(0)}) + \frac{k_{\beta}}{\tau} (\rho_{22} - \rho_{22}^{(0)}) + \frac{k_{\gamma}}{\tau} (\rho_{2'2'} - \rho_{2'2'}^{(0)})$$

$$\frac{d\rho_{12}}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau} + i\omega_{12}\right) \rho_{12} - \frac{i}{\hbar} (H'_{12} \rho_{22} - \rho_{11} H'_{12})$$

$$\frac{d\rho_{22}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} (H'_{21} \rho_{12} - \rho_{21} H'_{12}) - \left( \frac{\rho_{22} - \rho_{22}^{(0)}}{\tau} \right) + \frac{k_{\alpha}}{\tau} (\rho_{2'2'} - \rho_{2'2'}^{(0)}) + \frac{k_{\beta}}{\tau} (\rho_{11} - \rho_{11}^{(0)}) + \frac{k_{\gamma}}{\tau} (\rho_{1'1'} - \rho_{1'1'}^{(0)})$$

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = \left( \frac{d\rho_{12}}{dt} \right)^*$$

$$\frac{d\rho_{1'1'}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} (H'_{1'2'} \rho_{2'1'} - \rho_{1'2'} H'_{2'1'}) - \left( \frac{\rho_{1'1'} - \rho_{1'1'}^{(0)}}{\tau} \right) + \frac{k_{\alpha}}{\tau} (\rho_{11} - \rho_{11}^{(0)}) + \frac{k_{\beta}}{\tau} (\rho_{2'2'} - \rho_{2'2'}^{(0)}) + \frac{k_{\gamma}}{\tau} (\rho_{22} - \rho_{22}^{(0)})$$

$$\frac{d\rho_{1'2'}}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau} + i\omega_{1'2'}\right) \rho_{1'2'} - \frac{i}{\hbar} (H'_{1'2'} \rho_{2'2'} - \rho_{1'1'} H'_{1'2'})$$

$$\frac{d\rho_{2'2'}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} (H'_{2'1'} \rho_{1'2'} - \rho_{2'1'} H'_{1'2'}) - \left( \frac{\rho_{2'2'} - \rho_{2'2'}^{(0)}}{\tau} \right) + \frac{k_{\alpha}}{\tau} (\rho_{22} - \rho_{22}^{(0)}) + \frac{k_{\beta}}{\tau} (\rho_{1'1'} - \rho_{1'1'}^{(0)}) + \frac{k_{\gamma}}{\tau} (\rho_{11} - \rho_{11}^{(0)})$$

$$\frac{d\rho_{2'1'}}{dt} = \left( \frac{d\rho_{1'2'}}{dt} \right)^*$$

(3.8).

où  $H' = \mu E \sin \omega t + \mu' E' \sin \omega' t$  et  $\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$

Le cas expérimentalement intéressant est celui où les deux rayonnements sont exactement résonnants ( $\omega = \omega_0$ ,  $\omega' = \omega'_0$ ). Moyennant les changements de variable suivants

$$\begin{aligned} a &= \rho_{21} \exp(i\omega_0 t) & D &= \rho_{11} - \rho_{22} & D_0 &= \rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)} \\ a' &= \rho_{2'1'} \exp(i\omega'_0 t) & D' &= \rho_{1'1'} - \rho_{2'2'} & D'_0 &= \rho_{1'1'}^{(0)} - \rho_{2'2'}^{(0)} \end{aligned}$$

et en éliminant les termes rapidement variables\* les équations peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial t} &= -\frac{\mu E}{\hbar} (a + a^+) - \left( \frac{D - D_0}{T_1} \right) + \frac{1}{T_1'} (D' - D'_0) \\ \frac{\partial D'}{\partial t} &= -\frac{\mu' E'}{\hbar} (a' + a'^+) - \left( \frac{D' - D'_0}{T_1'} \right) + \frac{1}{T_1} (D - D_0) \\ \frac{\partial a}{\partial t} &= -\frac{1}{T_2} a + \frac{\mu E}{2\hbar} D \\ \frac{\partial a'}{\partial t} &= -\frac{1}{T_2'} a' + \frac{\mu' E'}{2\hbar} D' \end{aligned} \tag{3.9}$$

\* Cette approximation est l'analogie, pour le système à quatre niveaux, de l'approximation du champ tournant pour un système à deux niveaux.

où l'on a posé :  $T_2 = \tau$

$$T_1 = \frac{\tau}{1 + k_\beta}$$

$$T_1' = \frac{\tau}{k_\alpha - k_\gamma}$$

On peut en effet considérer  $\tau$  comme un analogue du temps de relaxation transversal  $T_2$  de la résonance magnétique et  $\frac{\tau}{1 + k_\beta}$ , temps caractéristique de la relaxation des populations comme l'analogue du temps de relaxation longitudinal  $T_1$  (cf. III.3.3.A).

Avant de résoudre ces équations en régime transitoire, il importe de connaître leur solution en régime stationnaire. C'est en effet celle-ci qui fixe les conditions initiales pour les solutions en régime transitoire.

### C. Solution en régime stationnaire.

En ne conservant que les termes harmoniques pour les éléments non diagonaux de  $\rho$ , on obtient :

$$D = \frac{D_0 (1 - X^2) - X^2 \times 4x'^2 T_1' T_2 D_0'}{1 + 4x'^2 T_1 T_2 - X^2}$$

$$\text{où } X^2 = \frac{T_1^2}{T_1'^2} \times \frac{1}{1 + 4x'^2 T_1 T_2}$$

On en déduit immédiatement la valeur de la composante oscillante du moment dipolaire :

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle &= T_2 \rho \mu = 2\mu R\tilde{\epsilon} \rho_{2,1}' \\ &= 2\mu \cos \omega t \times T_2 \times D \end{aligned}$$

Dans le cas d'un fort pompage ( $x'^2 T_1 T_2 \gg 1$ ), l'expression de  $D$  se simplifie pour donner :

$$D = \frac{1}{1 + 4x'^2 T_1 T_2} \left( D_0 - \frac{T_1}{T_1'} \times D_0' \right)$$

le premier terme  $D_0$  est la différence de population en présence de saturation de sonde et le second, relatif au couplage induit par collisions, est égal à la différence des populations des niveaux de pompe affecté du coefficient de couplage  $\frac{T_1}{T_1'} = \frac{k_\alpha - k_\beta}{1 + k_\beta}$

### Régime transitoire à l'arrêt de la puissance de pompe.

L'ensemble d'équations (3.9) se simplifie : la quatrième équation a en effet une solution évidente :

$$a' = a_0' \exp(-t/T_2) = x' T_2 D'(t=0) \exp(-t/T_2)$$

Le terme correspondant de la matrice densité est relatif au phénomène d'émission libre à la fréquence de pompe. Celui-ci n'étant couplé à aucun autre terme, on en déduit évidemment que l'émission libre à la fréquence de pompe ne modifie nullement les effets transitoires observés à la fréquence de sonde.

La solution générale de ce système d'équations différentielles est très compliquée : elle nécessite en effet de diagonaliser une matrice 3 x 3. On peut toutefois en trouver des solutions simples dans quelques cas particuliers.

a) Cas où  $T_1 = T_2 = \tau$

On démontre alors que  $\langle \mu(t) \rangle$  peut se mettre sous la forme :

$$\langle \mu(t) \rangle = \mu \cos \omega t (A_{\text{stat}} + A_{\text{mod}})$$

avec 
$$A_{\text{stat}} = \frac{2x \tau D_0}{1 + 4x^2 \tau^2}$$

et 
$$A_{\text{mod}} = \left[ A_1 \sin\left(4x^2 - \frac{1}{T_1^2}\right)t + B_1 \cos\left(4x^2 - \frac{1}{T_1^2}\right)t + C \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Dans l'expression de  $\mu(t)$  le premier terme représente le régime stationnaire d'absorption en champ de pompe nul tandis que le second décrit les modifications d'absorption dues à celui-ci.

b) Cas où la puissance de sonde est très faible.

La valeur moyenne du moment dipolaire peut alors s'écrire :

$$\langle \mu(t) \rangle = \mu \cos \omega t \left[ A_{\text{stat}} + \left[ A_+ \exp\left(\frac{t}{T_1}\right) + A_- \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]$$

où  $A_+$  et  $A_-$  sont des fonctions de  $x'$ ,  $T_1$ ,  $T_1'$  et  $T_2$ .

Dans ce cas, on peut considérer que le retour à l'équilibre se fait avec une constante de temps voisine de  $T_1$ . En effet, dans la majorité des cas,  $T_1'$  est nettement supérieur à  $T_1$  et par définition il est toujours supérieur à  $T_1$ . Il n'y a donc pas de divergence à l'infini. Dans le cas où les transferts de population sont très faibles ( $T_1' \gg T_1$ ), on peut développer les exponentielles de  $T_1'$  en série et on retrouve dans ce cas le résultat établi par OKA (81) en négligeant les phénomènes de saturation de sonde.

Le formalisme introduit ici permet donc de retrouver les résultats antérieurs dans certains cas limités. Toutefois, pour aboutir à un résultat exprimé sous une forme analytique simple, de nombreuses approximations ont été nécessaires. Il n'est donc pas possible de déduire les valeurs des éléments de R par une confrontation des courbes théoriques avec les résultats expérimentaux.

Pour utiliser la méthode exposée ici à une détermination plus sûre des paramètres de relaxation, il importe donc de développer une méthode de calcul plus puissante ne nécessitant pas les simplifications introduites. Le calcul analogique, déjà utilisé pour résoudre des problèmes semblables en résonance magnétique, semble être l'instrument adapté au problème posé.

CONCLUSION DU CHAPITRE III.

La méthode de modulation d'un rayonnement de pompe microonde a donc permis d'observer divers types de signaux transitoires. Ceux-ci sont de nature très différente suivant que le rayonnement de pompe irradie une transition partageant ou non un niveau commun avec la transition observée.

Dans le premier cas (système à trois niveaux), on observe des signaux de nutation transitoire analogues à ceux obtenus par déplacement Stark ainsi que des signaux d'un type nouveau (émission forcée). L'amortissement de ces signaux peut donner un accès direct au temps de relaxation rotationnelle (cf. IV.3)

Dans les systèmes à quatre niveaux, on n'observe pas d'effets transitoires cohérents, ce qui permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle les transferts de cohérence au cours des collisions intermoléculaires sont très peu probables dans  $H_2CO$ . Contrairement à notre attente, l'accès à des paramètres particuliers de relaxation (coefficients de transfert entre niveaux donnés ...) semble difficile pour des raisons tant théoriques qu'expérimentales.

## CHAPITRE IV.

### APPLICATIONS

~~~~~

IV.1. DETERMINATION DU CHAMP MICROONDE "IN SITU"

IV.2. SPECTROSCOPIE IMPULSIONNELLE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER.

IV.3. DETERMINATION DES TEMPS DE RELAXATION PAR L'AMORTISSEMENT DES SIGNAUX TRANSITOIRES.

IV.3.1. Validité de la description des phénomènes de relaxation à l'aide de  $T_1$  et  $T_2$ .

IV.3.2. Relation entre l'amortissement et les temps de relaxation.

IV.3.3. Détermination du temps de relaxation transversal.

IV.3.4. Comparaison avec les autres résultats expérimentaux.

IV.4. DOUBLE NUTATION ET ECHOS DE PHOTONS.

IV.4.1. Expériences en champ statique homogène.

IV.4.2. Expériences en champ statique fortement inhomogène.

Les deux chapitres précédents ont été consacrés à l'étude expérimentale et à l'explication théorique de phénomènes induits par commutation Stark ou par commutation d'un rayonnement de pompe.

L'observation des effets transitoires a permis d'approfondir notre connaissance du comportement des systèmes moléculaires à l'établissement et à l'arrêt d'une absorption. Ces effets transitoires présentent un intérêt non seulement en eux-mêmes, mais ils permettent aussi d'accéder à la mesure de certains paramètres physiques par des méthodes nouvelles. A l'aide des signaux transitoires, on peut en effet estimer le champ microonde dans la cellule (IV.1), mesurer des fréquences de raies d'absorption (IV.2) et déduire des informations sur les phénomènes de relaxation (IV.3 et IV.4).

IV.1. DETERMINATION DU CHAMP MICROONDE "IN SITU"

La mesure du temps  $t_1$  correspondant au maximum du signal transitoire d'absorption donne un accès direct au paramètre de couplage  $x = \frac{\mu E}{2h}$

En absence d'effet Doppler et d'inhomogénéité du champ microonde, le temps  $t_1$  est donné par la relation suivante valable quelque soit la pression :

$$t_1 = \frac{\pi}{4x}$$

La mesure de  $t_1$  ne sera pratiquement possible que si la suroscillation de nutation est au moins égale à 10% de l'absorption en régime stationnaire. Or l'amplitude relative de la suroscillation est égale à  $2x\tau e^{-\pi/4x\tau}$  (cf. II.4.2.) ; pour que la mesure de  $x$  soit possible par cette méthode, il faut donc que  $x\tau \gtrsim 0.4$ .

Le calcul tenant compte de l'inhomogénéité de  $x$  donne une bonne description de la première oscillation (cf. II.4.3.c). On note que la position du premier maximum est indépendante de la pression. Celle-ci est donc bien caractéristique de l'amplitude du champ microonde. Dans le cas de champs fortement saturants, le signal de nutation est décrit par la fonction de Bessel  $J_1(2x_0t)$  et le temps  $t_1$  du premier maximum est tel que

$$t_1 = \frac{1,84}{2x_0}$$

Dans le cas général où la largeur Doppler n'est pas négligeable, la valeur de  $x_0$  se déduit de la comparaison des signaux expérimentaux et des courbes calculées. La figure IV.1 donne la relation entre  $x_0$  et l'instant  $t_1$  du premier maximum pour différentes largeurs Doppler déduite de ces calculs.

La limitation de la précision de cette méthode provient surtout de la mauvaise définition de la quantité à mesurer : dans le modèle adopté, on a par exemple négligé l'atténuation du champ microonde le long de la cellule. Pour les expériences mettant en jeu des transitions de nombre quantique  $M$  différents, il faudrait y

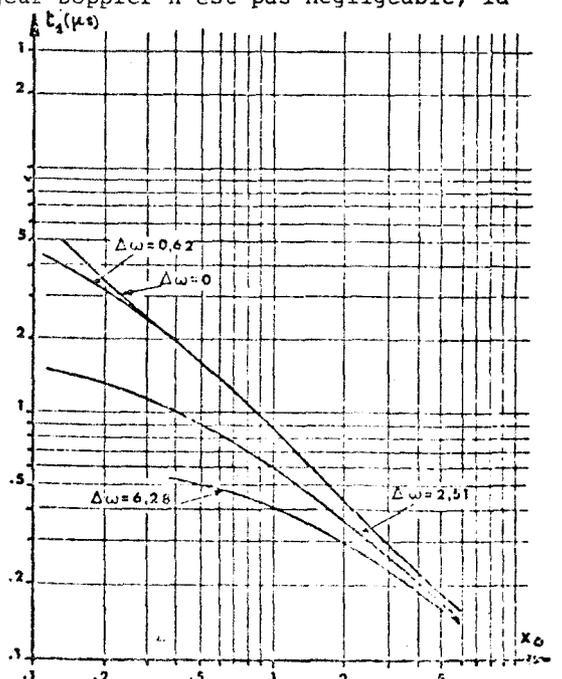


Fig. IV.1. Relation entre l'instant  $t_1$  du premier maximum du signal de nutation et le paramètre de couplage  $x_0$  (en  $10^6$  rad/s) pour différentes valeurs de l'élargissement Doppler  $\Delta\omega_D$ .

ajouter le brouillage dû à l'existence de valeurs différentes des éléments de matrice du moment dipolaire.

Toutefois, malgré sa rusticité, cette méthode s'avère utile car elle permet un accès rapide au paramètre de couplage  $x$  dans la cellule d'absorption. En effet, la détermination de  $x$  par les méthodes classiques de mesure de largeur de raie est d'une part très longue, et d'autre part entachée de nombreuses incertitudes surtout dans le cas où la largeur Doppler est du même ordre de grandeur que les autres élargissements.

Remarquons enfin qu'une méthode semblable est utilisée pour mesurer les champs "in situ" dans les cavités "maser" (20).

#### IV.2. SPECTROSCOPIE IMPULSIONNELLE PAR TRANSFORMÉE DE FOURIER.

L'absorption en régime stationnaire sur une transition non saturée et le signal d'émission libre observé à l'arrêt de cette absorption se correspondent l'un l'autre par transformation de Fourier. Dans ce paragraphe, on se propose de montrer comment, à l'aide des signaux transitoires, on peut déduire les spectres d'absorption en régime stationnaire, de préciser les conditions dans lesquelles cette méthode sera utile et d'en déduire quelques applications en spectroscopie microonde.

La spectroscopie impulsionnelle par transformée de Fourier a été introduite par ERNST en Résonance Magnétique (116) où elle est susceptible d'apporter d'importantes améliorations tant qualitatives que quantitatives (117) (118). Cette technique peut être transposée dans le domaine microonde. Le principe en est simple : à l'aide d'impulsions microondes ou Stark, on excite l'émission du gaz à intervalles réguliers et on additionne les signaux d'émission libre dans une mémoire numérique ou analogique, on calcule ensuite la transformée de Fourier du signal accumulé à l'aide d'un ordinateur.

L'expérience correspondante a été réalisée à l'aide d'un ensemble comprenant un "oscilloscope digital" de la série 8000 (Tektronix) couplé à un ordinateur PDP 11/05 (Digital Equipment) en démonstration dans notre laboratoire.

L'émission à 102 GHz de la raie  $J=1 \rightarrow J=2$  de  $\text{CH}_3\text{F}$  a été excitée par des impulsions Stark de 33 V/cm qui déplaçaient la composante Stark la plus intense de 5 MHz. L'émission est observée à la fréquence  $\nu_0$  de la transition en champ nul. Elle est détectée par le cristal de bout de cellule sous forme de battement avec le signal microonde excitateur qui continue à irradier le gaz (Fig. IV.2.A). La transfor-

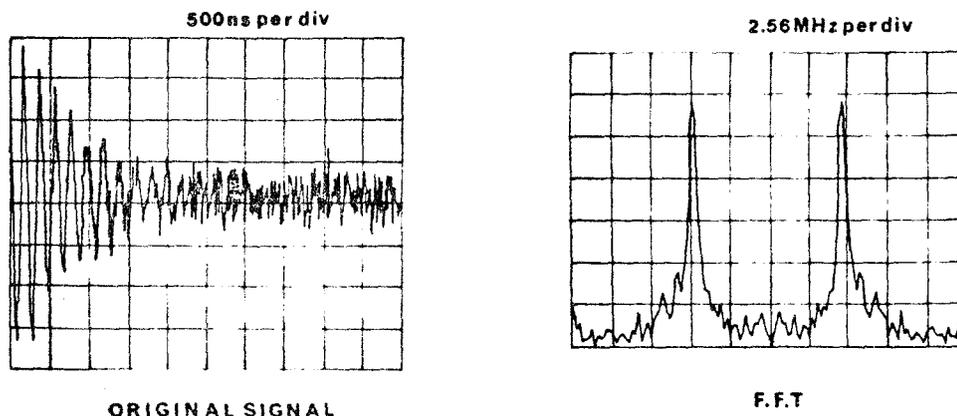


Fig. IV.2. Signal d'émission libre (original signal) sur la transition  $J=1 \ K=1 \rightarrow J=2 \ K=1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$  excitée dans un champ statique de 33 V/cm. La transformée de Fourier de ce signal (F.F.T) montre l'existence d'une seule composante de l'émission. La fréquence zéro est au centre de l'oscillogramme.

mée de Fourier de ce signal a été calculée à l'aide de l'algorithme F.F.T. de COOLEY et TUKEY (119). Elle se présente bien sous forme d'une raie de largeur égale à celle de la transition non saturée (Fig. IV.2.B.).

Par suite du manque de crédits affectés à cette opération, les expériences n'ont pas pu être poursuivies dans cette voie. Divers travaux sur la spectroscopie par transformation de Fourier en microonde ont été publiés après que cette première étude ait été réalisée. Il s'agit d'une part de transformation de Fourier de signaux induits par commutation Stark (76), d'autre part de transformation de Fourier de signaux d'émission libre consécutifs à l'excitation par impulsion microonde (120) (121).

La faisabilité de la méthode ayant été démontrée, il faut envisager quel peut être son intérêt par rapport aux méthodes de spectroscopie en régime stationnaire.

Le premier intérêt de la méthode de spectroscopie impulsionnelle provient de l'inexistence du phénomène de saturation pour le signal d'émission libre. En spectroscopie microonde conventionnelle, pour améliorer le rapport signal sur bruit, on est souvent amené à utiliser des puissances microondes supérieures au seuil de saturation, au détriment donc de la résolution. En spectroscopie impulsionnelle, un tel inconvénient n'existe pas. Au contraire, en augmentant la puissance incidente, d'une part on améliore l'efficacité de l'excitation de l'émission libre (cf. II.4.3), d'autre part, on augmente l'amplitude du battement, celle-ci étant proportionnelle au produit des amplitudes des champs incidents et réémis. Ceci peut être utile en spectroscopie impulsionnelle sur des transitions de faible intensité mais pour lesquelles les éléments de matrice du moment dipolaire sont importants, par exemple pour des transitions entre niveaux de rotation dans des états vibrationnels excités.

ERNST et ANDERSON ont démontré en R.M.N. que, pour un rapport signal sur bruit équivalent, la méthode de transformation de Fourier permet un gain de temps théorique  $\frac{\Delta'v}{\Delta v}$  où  $\Delta'v$  est la largeur du spectre excité et  $\Delta v$  la largeur d'une raie. On peut expliquer ceci grossièrement en disant qu'au cours de chaque expérience, on observe la totalité de l'intervalle  $\Delta'v$  alors que dans une expérience de balayage lent on ne passe sur chaque transition qu'une fraction, de l'ordre de  $\frac{\Delta'v}{\Delta v}$ , du temps de balayage complet de l'intervalle spectral  $\Delta'v$  étudié. Pour bénéficier au mieux de cet avantage, il faut augmenter  $\Delta'v$  ce qui peut être réalisé.

- soit en augmentant la puissance microonde : en effet, si l'amplitude du champ microonde est telle que :

$$2x > 2\pi \Delta'v$$

où  $\Delta'v$  est l'intervalle spectral que l'on veut explorer, pour toutes les transitions de cet intervalle, la pulsation de nutation  $\gamma = (a^2 + 4x^2)^{1/2}$  est pratiquement égale à  $2x$ . En choisissant un temps  $t_1$  tel que :

$$2xt_1 = \pi/2$$

on excite l'émission du gaz dans tout le domaine désiré. Ceci nécessite des impulsions courtes  $\left( t_1 < \frac{1}{4\Delta v'} \right)$  et donc très intenses.

- soit en utilisant certaines propriétés liées à la nature même de la technique de commutation par déplacement Stark. Les transitions de molécules contenant des noyaux de spin nucléaire non nul présentent une structure hyperfine. Par suite du couplage entre le moment cinétique de rotation  $\vec{J}$  et le spin nucléaire  $\vec{I}$ , les états propres de l'énergie sont vecteurs propres de  $J^2$ ,  $I^2$ , du module du moment cinétique total  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$  et de sa projection  $F_z$  sur un axe donné de l'espace. Ils seront représentés par les vecteurs  $|F, J, I, M_F\rangle$ .

En présence d'un champ Stark fort, le déplacement des niveaux est grand par rapport à l'énergie de séparation hyperfine (cf. II.3.4). En négligeant le couplage quadripolaire, les niveaux d'énergie sont vecteurs propres de  $I^2$  et  $J^2$  et de leurs projections  $I_z$  et  $J_z$  notés  $|I, J, M_I, M_J\rangle$  on peut dans cette base, traiter le couplage quadripolaire comme une perturbation.

Si on excite une composante Stark, on excite donc une combinaison d'états  $|F, J, I, M_F\rangle$  qui, à l'arrêt du champ Stark, vont émettre à leurs fréquences propres, différentes par suite du couplage quadripolaire (cf. II.3.4).

On peut alors, à l'aide d'impulsions de durée  $t_1$  exciter des émissions dans un domaine spectral  $\Delta\nu$  égal à l'écart de fréquence entre les diverses composantes. Celui-ci peut éventuellement être supérieur à  $t_1^{-1}$ . Par exemple, dans le cas de la figure IV.3, la durée  $t_1$  de l'impulsion d'excitation est de 1 à 4  $\mu s$  et l'émission est excitée sur un domaine de 5 MHz.

- un autre avantage provient du fait qu'en présence de champ Stark, les niveaux d'énergie peuvent être dégénérés par rapport à certains couples de valeurs de  $M_I$  et  $M_J$  (59). Par exemple, si la fréquence microonde est celle de la composante la plus éloignée de la transition  $1_1$ , les composantes  $M_I = 1, M_J = -1$ , et  $M_I = 1, M_J = 1$  sont toutes deux excitées. La composition spectrale du signal d'émission libre observé dans ce cas (Fig. IV.3) varie avec la durée de l'impulsion d'excitation. On observe notamment une modulation complète de l'émission dans le cas d'une durée d'excitation de 4  $\mu s$  alors que, quand cette durée est ramenée à 1  $\mu s$  l'émission est modulée de façon plus complexe. En adaptant les durées d'excitation, on peut donc espérer exciter préférentiellement des composantes hyperfines moins intenses.

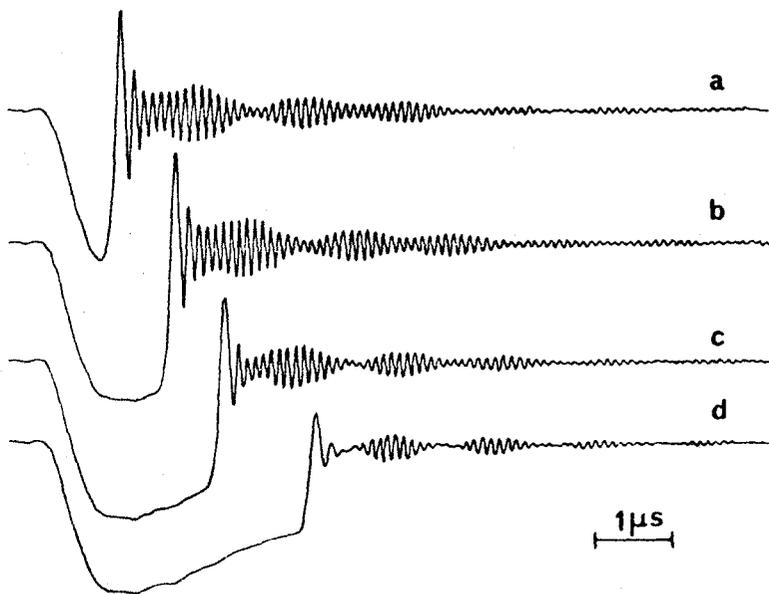


Fig. IV.3. Mise en évidence de la variation de la composition spectrale de l'émission libre avec la durée d'excitation. Transition d'inversion  $1_1$  de  $NH_3$ . Pression 1,3 m Torr.

De même qu'en R.M.N., on peut tirer parti du gain de temps apporté par la spectroscopie par transformée de Fourier dans trois directions (117) :

BUS  
LILLE

- amélioration du rapport signal sur bruit par accumulation de données,
- étude de l'évolution des spectres d'espèces à faible durée de vie,
- amélioration de la définition de certains paramètres. La méthode permet en effet de s'affranchir des effets de dérive lente de paramètres comme la fluctuation de la pression.

Par exemple, la spectroscopie par transformée de Fourier peut s'avérer utile en spectroscopie microonde à l'aide de dispositifs multijets (122). En effet, à l'aide de ceux-ci, on cherche à résoudre des structures hyperfines de l'ordre de quelques dizaines de kilohertz pour lesquelles il est facile d'effectuer une excitation "large bande". La méthode proposée s'avère d'autant plus utile pour cette expérience que d'une part les phénomènes de saturation sont très critiques par suite des longs termes de transit dans la cellule et que d'autre part il est difficile de maintenir un jet stable pendant les temps longs nécessaires à un balayage complet du spectre étudié.

#### IV.3. DETERMINATION DES TEMPS DE RELAXATION PAR L'AMORTISSEMENT DES SIGNAUX TRANSITOIRES.

On distingue deux types de phénomènes responsables de l'amortissement des signaux transitoires : les phénomènes de relaxation que l'on qualifiera d'amortissement homogène et les effets de brouillage (inhomogénéités diverses, effet Doppler ...) qui sont responsables de l'amortissement inhomogène (cf. I.1, 3 et 4).

Etudions comment on peut utiliser les signaux transitoires pour déterminer certaines caractéristiques des phénomènes de relaxation. Pour éviter que les résultats ne soient trop affectés par les effets parasites d'amortissement inhomogène, deux démarches peuvent être utilisées :

- soit on essaie de minimiser les différentes inhomogénéités en se plaçant dans des conditions expérimentales où elles ont un effet négligeable. La confrontation des courbes théoriques et des signaux enregistrés permet alors de déterminer certaines propriétés des collisions intermoléculaires comme les temps de relaxation (§ IV.3).

- soit on recherche des conditions de fort brouillage dont on tire parti par des méthodes appropriées. C'est la démarche utilisée dans le paragraphe IV.4.

Nous nous limiterons, dans ce paragraphe, à la première méthode. Avant d'exposer les résultats acquis à l'aide de celle-ci (IV.3.3.), nous discuterons la validité de la description des phénomènes de relaxation à l'aide des temps  $T_1$  et  $T_2$  (IV.3.1.) et nous rappellerons la façon dont l'amortissement des signaux transitoires est lié aux différents temps de relaxation (IV.3.2.). Nous comparerons enfin nos résultats aux autres résultats expérimentaux (IV.3.4.).

##### IV.3.1. Validité de la description des phénomènes de relaxation à l'aide de $T_1$ et $T_2$ .

Tous les calculs effectués dans les chapitres précédents - à l'exception de ceux du paragraphe III.3. - ont été effectués dans l'approximation des collisions fortes : on suppose alors que tous les éléments de la matrice densité relaxent vers l'équilibre thermodynamique avec un temps de relaxation unique (cf. II.1).

Pour situer l'approximation ainsi faite, il faut revenir à une description plus générale de la relaxation, comme celle dont les bases ont été exposées en III.3.

Dans le cadre de l'approximation d'impact (113) (114), on montre que l'évolution de l'opérateur densité  $\rho$  peut être décrite par une équation du type

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] + \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{relax}}$$

avec

$$\left(\frac{d\rho_{ab}}{dt}\right)_{\text{relax}} = \sum_{cd} R_{abcd} \rho_{cd}$$

où les éléments  $R_{abcd}$  peuvent être déduits des éléments de la matrice de diffusion caractérisant le processus de collision intermoléculaire (108). Dans ce formalisme, l'approximation des collisions fortes revient à considérer que les éléments de  $R$  sont du type :

$$R_{abcd} = -\frac{1}{\tau} \delta_{ac} \delta_{bd}$$

L'équation d'évolution de  $\rho$  prend alors la forme proposée par KARPLUS et SCHWINGER (47)

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] - \frac{1}{\tau} \rho$$

Bien que le formalisme de KARPLUS et SCHWINGER ait permis de résoudre de façon satisfaisante un grand nombre de problèmes (49) (71) (85) (100) (109), l'application de l'approximation des collisions fortes au calcul des phénomènes transitoires a été critiquée par plusieurs auteurs (74) (93) (95) (127). Pour déterminer l'évolution d'un système à deux niveaux  $a$  et  $b$ , ils proposent de calquer les équations de BLOCH et introduisent deux temps de relaxation :  $T_1$  - temps de relaxation longitudinal, associé à la différence de population ( $\rho_{aa} - \rho_{bb}$ ) des états  $a$  et  $b$  et  $T_2$  - temps de relaxation transversal, associé aux éléments non diagonaux  $\rho_{aa}$  et  $\rho_{ba}$ . Ce qui revient à poser :

$$T_2^{-1} = -R_{abab} = -R_{baba}$$

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2} \left( R_{aabb} + R_{bbaa} - R_{aaaa} - R_{bbbb} \right)$$

si l'on suppose que la population totale des niveaux  $a$  et  $b$  reste inchangée.

La validité de la description des phénomènes de relaxation dans un système à deux niveaux par les temps  $T_1$  et  $T_2$  a été discutée récemment par LIU et MARCUS (133). Ils ont montré que cette description est correcte si la dynamique de collision des niveaux  $a$  et  $b$  est identique et si les niveaux voisins sont peu affectés par les modifications de population des niveaux  $a$  et  $b$ . En cas de dégénérescence, il faut évidemment que les phénomènes de collision dépendent peu du nombre quantique  $M$ .

Pratiquement, nous verrons qu'en spectroscopie microonde, les éventuelles différences entre  $T_1$  et  $T_2$  sont en général inférieures à  $10^{-2}$ . Cependant lors de la présentation des méthodes de mesure, nous préciserons à quel type de temps de relaxation elles permettent d'accéder.

#### IV.3.2. Relation entre l'amortissement et les temps de relaxation.

De même que la largeur d'une raie non saturée ne dépend, en absence d'effet Doppler, que du temps de relaxation transversale  $T_2$ , les mesures sur l'amortissement de l'émission libre ne donnent accès qu'à ce paramètre (67). Par contre, l'amortissement de la nutation permet de déterminer à la fois les temps  $T_1$  et  $T_2$  : en cas d'irradiation non saturante ( $xr \ll 1$ ), seul  $T_2$  fixe l'amortissement de la nutation tandis qu'aux champs fortement saturants ( $xr \gg 1$ ) le temps d'amortissement  $T$  de la nutation est tel que (131) :

$$T = \frac{2}{T_1^{-1} + T_2^{-1}}$$

En fait, il semble pratiquement très difficile d'obtenir une détermination correcte de  $T$  par la mesure de l'amortissement de la nutation transitoire car il faut dans ce cas moyenner les formes théoriques sur tous les paramètres inhomogènes (atténuation dans la cellule, distribution du champ dans les modes, effet Doppler, inhomogénéité du champ Stark ...) et la précision de la valeur obtenue dépend de la qualité du modèle adopté pour prendre en compte ces inhomogénéités. Aussi, nous nous sommes attachés dans ce paragraphe uniquement à la mesure directe du temps de relaxation transversale  $T_2$ .

#### II.3.3. Détermination du temps de relaxation transversal.

Si le champ microonde est bien en deçà de la saturation ( $2xr \ll 1$ ), la mesure de la croissance du signal d'absorption permet d'accéder au temps  $T_2$  de façon indépendante des inhomogénéités de  $x$  tant spatiales que liées à l'existence de plusieurs composantes  $M$ . En effet, si le paramètre de saturation  $m$  ( $m = 2xr$ ) est nettement inférieur à l'unité, le signal de nutation se réduit à une expression du type :

$$C(t) = \frac{m}{m^2 + 1} \left( 1 - e^{-t/T_2} \right)$$

dont l'évolution temporelle ne dépend pas de  $m$ . Cette méthode ne peut pas être appliquée de façon générale car la condition de non saturation ( $2xr \ll 1$ ) impose de travailler à faible puissance microonde incidente donc au détriment de la sensibilité : notamment elle n'est pas applicable aux basses pressions ( $< 1$  mTorr). Elle a toutefois permis de mesurer le temps de relaxation rotationnelle du radical hydroxyl dans un mélange de gaz ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) (125).

C'est donc la mesure de l'amortissement du signal d'émission libre qui est la méthode la mieux adaptée à la mesure du temps de relaxation  $T$ . En effet ce signal est exempt des brouillages liés à l'inhomogénéité du champ microonde. De plus, si le gaz est excité à la fréquence d'une composante Stark, on peut observer l'émission libre en champ nul : celle-ci n'est donc plus affectée par l'inhomogénéité du champ Stark.

L'amplitude des signaux et le temps écoulé depuis la commutation sont mesurés à l'aide d'un dispositif décrit dans (57). La durée des impulsions Stark est ajustée de façon à obtenir les conditions les plus favorables à l'excitation de l'émission. Cette émission se manifeste sous forme d'oscillations amorties dues au battement de celle-ci avec le rayonnement incident. Si l'excitation est exactement résonnante, le signal détecté est donné par l'expression  $C(t)$  (cf. II.4. Rem. 3)

$$C(t) = K(t) \cos \alpha t$$

L'origine du signal  $y$  effectivement observé étant arbitraire, ce signal peut s'écrire sous la forme :

$$y = A \cos(\alpha't + \varphi) e^{-t/T_2} + y_0$$

où  $\alpha' = \omega - \omega_0$  caractérise la fréquence des oscillations et  $T_2$  leur amortissement.  $A$ ,  $y_0$  et  $\varphi$  sont des constantes dépendant des sensibilités et des origines adoptées.

Un traitement numérique de moindres carrés permet de déterminer  $A$ ,  $\alpha'$ ,  $\varphi$ ,  $T_2$  et  $y_0$ . Il est nécessaire d'exclure des données la première oscillation car sa forme est affectée par la retombée du champ Stark dont la durée (250 ns) n'est pas négligeable devant la période des oscillations.

Les figures IV.4 présentent les résultats expérimentaux et les sinusoïdes amorties obtenues avec les paramètres les mieux adaptés. La première est rela-

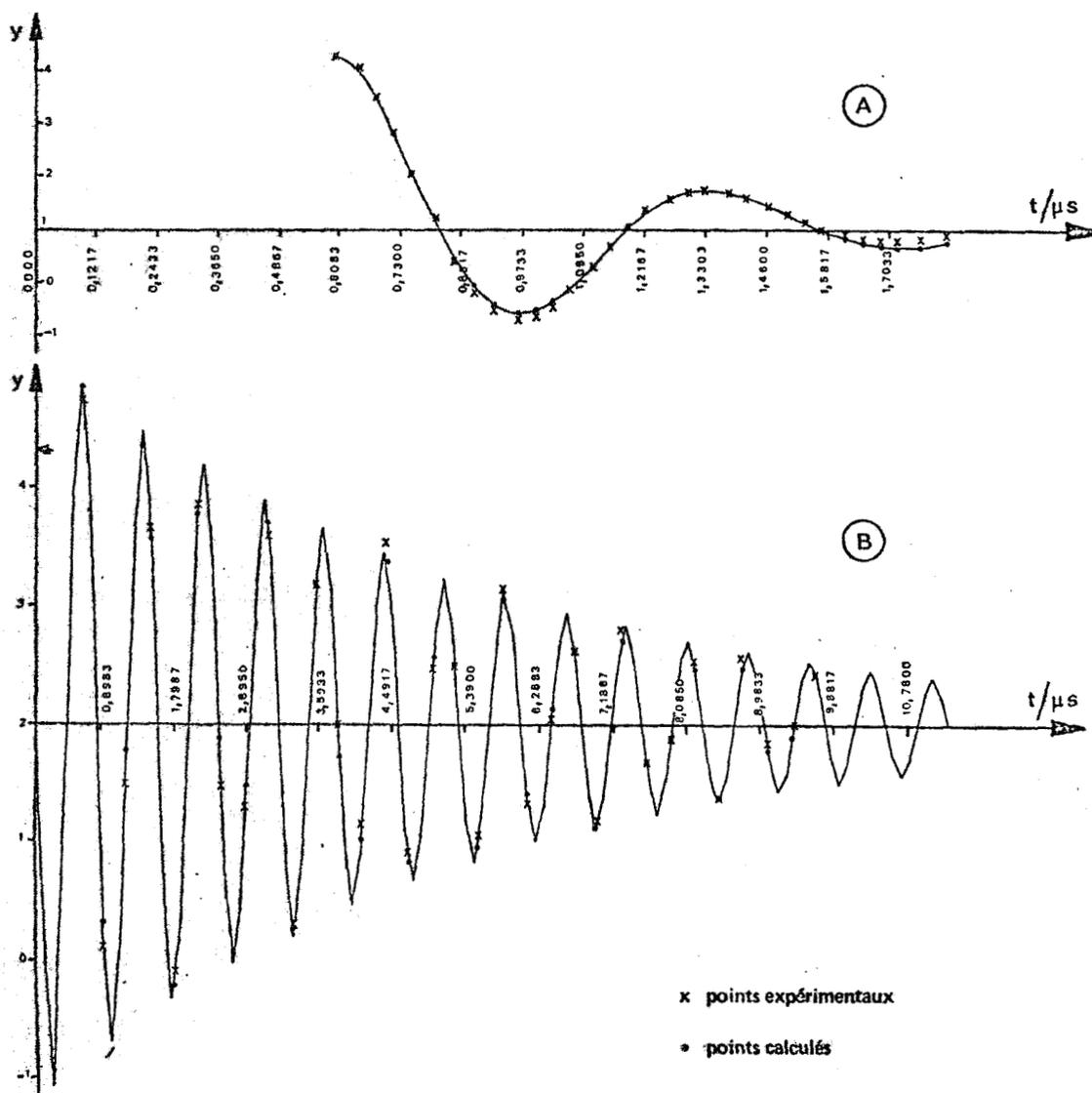


Fig. IV.4. Comparaison des signaux expérimentaux d'émission libre et des sinusoïdes amorties  
 (A) Pression 64 mTorr.  $\tau = 0.49 \mu s$ , (B) Pression 2,8 mTorr.  $\tau = 5.32 \mu s$ .

tive à une pression de 64 mTorr où le temps de relaxation est faible, la seconde à 2,8 mTorr où ce temps est beaucoup plus long. Les valeurs de  $T_2$  déduites par moindre carré recouvrent alors les valeurs déduites par des mesures de largeur de raie à 10 % près.

L'importance de cet écart peut être attribuée à un certain nombre de phénomènes qui rendent les mesures de largeur de raie délicates, spécialement à basse pression (déformation des raies due aux variations de transmission de la cellule, à la dispersion et à la saturation résiduelle. Ces effets sont supprimés ou rendus négligeables par la méthode précédente. Cependant les problèmes de définition et de mesure des paramètres expérimentaux et les possibilités de traitement du signal font qu'il est difficile d'espérer une précision meilleure que 1 % dans la détermination de  $T_2$  à l'aide de l'émission amortie.

Dans les expériences présentées dans ce paragraphe, on a choisi des conditions minimisant les effets d'amortissement inhomogènes :

- la fréquence microonde est relativement basse (24 GHz) de façon à effectuer les mesures sur des transitions faiblement affectées par l'effet Doppler.
- l'influence de l'inhomogénéité du champ Stark a été réduite en observant l'émission en champ nul.
- en excitant le gaz à la fréquence d'une composante Stark, on évite souvent le brouillage lié à l'excitation simultanée de plusieurs composantes M.

#### VI.3.4. Comparaison avec les autres résultats expérimentaux.

Divers auteurs ont utilisé la technique exposée ci-dessus ou des techniques semblables pour mesurer  $T_1$  et  $T_2$ .

BRITAIN *et al* (72) ont mesuré le temps de relaxation par l'amortissement du signal de nutation transitoire. Le signal calculé a été obtenu en moyennant l'expression 2.8 sur la distribution du champ dans un plan de section droite de la cellule et le long de la cellule. Ils ont ensuite sommé l'expression obtenue sur les différentes valeurs possibles du nombre quantique M. Par cette méthode, ils ont déduit la valeur de  $\tau$  et du moment dipolaire  $\mu$  de OCS et de  $\text{NH}_3$ . Pour interpréter l'écart entre la valeur obtenue et celle déduite des largeurs de raie sur  $\text{NH}_3$ , ils ont considéré l'éventualité de l'existence de deux temps de relaxation distincts, l'un égal au temps  $T_1$  défini en IV.3.2. et l'autre tel que :

$$2\tau^{-1} = -(R_{aaaa} + R_{bbbb})$$

Il faut noter que ce deuxième temps de relaxation est égal au temps de relaxation associé aux éléments non diagonaux de  $\rho$  et utilisé dans la théorie semi-classique du laser (60). Bien qu'ils n'envisagent pas un temps de relaxation particulier aux éléments non diagonaux de  $\rho$ , la suggestion de deux temps de relaxation faite par BRITAIN *et al* est donc équivalente à celle des autres auteurs proposant un temps de relaxation spécial pour les cohérences.

Plus récemment, Mc. GURK *et al* (74) ont étudié l'amortissement des signaux transitoires pour déterminer l'évolution en fonction de la pression des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  qu'ils ont introduits d'une manière semblable à celle utilisée en R.M.N. Aux erreurs expérimentales près, ils retrouvent dans cette étude et dans les suivantes l'égalité des temps  $T_1$  et  $T_2$ .

Les mesures effectuées en double résonance infrarouge microonde par JETTER *et al* sur  $^{13}\text{CH}_3\text{F}$  (95), et par DOBBS *et al* sur  $\text{NH}_3$  (132) conduisent toutes deux à considérer les temps  $T_1$  et  $T_2$  comme égaux. JETTER *et al* trouvent deux temps égaux aux erreurs expérimentales près tandis que le temps  $T_2$  mesuré par DOBBS *et al* est légèrement différent de  $T_1$  car ils y incluent les processus de déphasage inhomogène liés à l'effet Doppler.

En conclusion, à l'exception d'une mesure sur la transition  $3_3$  de  $\text{NH}_3$  (72), toutes les expériences menées en spectroscopie microonde résolue dans le temps ont conduit à démontrer l'égalité des temps  $T_1$  et  $T_2$  aux erreurs expérimentales près\*. On peut donc considérer que les collisions intermoléculaires affectent de la même façon populations et cohérences ou encore que les "collisions avec changement de phase" sont peu probables.

BERMAN *et al* aboutissent au même résultat en utilisant des techniques analogues aux nôtres en spectroscopie infrarouge en temps résolu sur  $\text{CH}_3\text{F}$ . Signalons que dans ce domaine aussi, on note un résultat différent sur une transition de l'ammoniac (35). Or, l'ammoniac présente une disposition de niveaux très différente de celle des autres molécules ; c'est en effet un des rares cas où l'on peut considérer que les deux niveaux étudiés sont très éloignés des autres niveaux de la molécule.

En fait, l'amélioration de la description de la relaxation par l'introduction de  $T_1$  et  $T_2$  n'a de sens que si les approximations faites par ailleurs n'apportent pas de corrections du même ordre de grandeur ou supérieures à celles dues à la distinction entre  $T_1$  et  $T_2$ . Etant donnés les résultats expérimentaux, il faut donc reconsidérer - dans la description de la relaxation - l'approximation du système à deux niveaux en tenant compte notamment de la dégénérescence  $M$  (136) et de la proximité des autres niveaux.

D'un point de vue expérimental, la méthode proposée ici permet de déterminer les temps de relaxation avec une précision de l'ordre de 10%. Celle-ci peut être portée à 2% à condition d'effectuer des sommations sur les divers paramètres responsables d'un brouillage des signaux. Pratiquement, ces méthodes sont peu pratiquées et nécessitent des temps de calcul sur ordinateur très longs. Il est donc intéressant de mettre au point des méthodes permettant un accès plus rapide aux paramètres de relaxation.

#### IV.4. DOUBLE NUTATION ET ECHOS DE PHOTONS.

Les méthodes exposées ici ont été mises au point pour s'affranchir de certaines difficultés rencontrées lors de la mesure directe du temps de relaxation (inhomogénéité du champ microonde, effet Doppler ...). Elles sont en général directement transposées de la R.M.N. et consistent en l'observation de deux ou plusieurs phénomènes d'absorption transitoires séparés par un temps de latence.

Dans une première partie, nous ne considérons que les expériences réalisées en champ Stark homogène ou très faiblement inhomogène (IV.4.1) et nous étudions l'application de ces méthodes à la mesure de temps de relaxation. L'utilisation de champs Stark fortement inhomogènes (IV.4.2) permet de généraliser l'emploi de certaines méthodes, elle peut aussi s'avérer utile pour appliquer celles-ci à des études de dynamique moléculaire.

\* Dans une récente étude, TANAKA et HIROTA rapportent par contre la mesure de temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  différents (135). La différence  $(T_1^{-1} - T_2^{-1})/2\pi P$  serait égale à  $0.94 \pm 0.38$  MHz/Torr pour la transition  $J = 1 \rightarrow J = 2$  de OCS.

#### IV.4.1. Expériences en champ statique homogène

### A. DOUBLE NUTATION ET ÉCHOS MOLÉCULAIRES DANS LE DOMAINE MILLIMÉTRIQUE (Référence {37})

P. GLORIEUX, J. LEGRAND et B. MACKÉ

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne (\*),  
Université de Lille I, BP 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Reçu le 27 février 1975, accepté le 21 mars 1975)

**Résumé.** — On présente les premiers résultats d'expériences de double nutation et d'échos de photons dans le domaine millimétrique (68 et 102 GHz).

Ces méthodes apparaissent bien adaptées à l'étude des phénomènes de relaxation moléculaire à basse pression. On en propose également des applications à l'étude du retour à la distribution maxwellienne des vitesses moléculaires après excitation sélective d'une bande de vitesse et à l'étude de la diffusion en champ électrique fortement inhomogène.

**Abstract.** — We report here the first experimental results about double nutation and photon echoes in the millimetric range (68 and 102 GHz). The effects seem to provide a good tool to study low pressure molecular relaxation. Their application to study the recovery of the Maxwell velocity distribution following the selective excitation of a velocity group and to study diffusion processes in a strongly inhomogeneous electric field is also discussed.

**Introduction.** — Brewer et Shoemaker [1] ont proposé récemment une méthode particulièrement élégante pour l'étude des phénomènes transitoires en spectroscopie infrarouge cohérente. Le laser est utilisé en régime permanent et c'est l'absorption qui est commutée rapidement généralement à l'aide d'un champ Stark. Cette méthode a été largement utilisée aussi bien en infrarouge qu'en micro-onde [2] en raison de sa commodité et de sa sensibilité (détection hétérodyne) [3]. Elle permet notamment une approche quantitative des phénomènes de collision dans les gaz [4].

En infrarouge, l'importance de l'effet Doppler et les vitesses de commutation requises sont telles que la modulation Stark ne permet généralement pas de sortir du profil Doppler de la raie d'absorption étudiée. On obtient dans ce cas un signal qui résulte de la superposition d'une absorption transitoire ou nutation optique (ON) pour les molécules appartenant à une certaine bande de vitesse et d'un signal d'émission amortie (FID) dû à des molécules d'une autre bande de vitesse (cf. [5] Fig. 2 et Fig. 3).

En spectroscopie micro-onde, les phénomènes sont en apparence plus simples dans la mesure où, par modulation Stark, il est facile de sortir du profil de la raie ; les signaux de nutation et d'émission libre peuvent alors être complètement séparés. Dans ces conditions, on peut imaginer d'accéder aux temps

caractéristiques des collisions intermoléculaires et molécules-paroi soit par un examen des signaux de nutation soit par une étude de l'amortissement du signal d'émission. Pratiquement, ces méthodes donnent des résultats peu satisfaisants en raison de l'homogénéité médiocre du champ micro-onde qui affecte considérablement le signal de nutation et de l'effet Doppler qui affecte les deux phénomènes (ON et FID). Ceci nous a amené à mettre en œuvre des méthodes d'échos de photons et de double nutation [5] consistant en l'observation de deux phénomènes d'absorption transitoire successifs séparés par un temps de latence. Ces méthodes empruntées à la résonance magnétique nucléaire [6] apparaissent bien adaptées au domaine des basses pressions et des fréquences élevées. L'objet de cette lettre est la présentation des premiers résultats obtenus dans le domaine millimétrique (68 et 102 GHz).

1. **Données expérimentales.** — Le tableau I résume les principales données expérimentales des deux expériences réalisées. L'élément de matrice du moment dipolaire indiqué est une moyenne quadratique sur les diverses composantes  $M$ . Les diverses largeurs de raie ont été évaluées comme si le phénomène correspondant contribuait seul à l'élargissement.

On notera que, contrairement à la situation usuelle en spectroscopie micro-onde, la largeur Doppler est très supérieure à la largeur par collision.

Le dispositif expérimental a été décrit sommairement par ailleurs [7, 8] ; il consiste essentiellement

(\*) Equipe de Recherches Associée au C.N.R.S.

TABLEAU I

Données expérimentales. Les largeurs indiquées sont des demi-largeurs à mi-hauteur (HWHM)

Paramètre	Molécule	Propyne CH <sub>3</sub> CCH	Fluorure de méthyle CH <sub>3</sub> F
Transition (J, K)		(3,2) → (4,2)	(1,1) → (2,1)
Fréquence $\nu_0$		68 361,032 MHz	102 140,911 MHz
Élément de matrice moyen du moment dipolaire		0,276 D	0,835 D
Pression		0,85 à 11 mtorr	0,34 mtorr
Largeur de raie par collision $\Delta\nu_{coll.}$		8 à 90 kHz	7,8 kHz
Largeur de raie par effet Doppler $\Delta\nu_{Doppl.}$		68 kHz	110 kHz
Largeur de raie par saturation $\Delta\nu_{sat.}$		280 et 500 kHz	180 kHz

en une cellule du type de Lide dans laquelle le champ micro-onde est polarisé perpendiculairement au champ Stark. Ses dimensions (section 4 × 1 cm) et sa faible perte d'insertion — inférieure à 7 dB — lui assurent une bonne sensibilité aux basses pressions utilisées [8]. On peut estimer que la contribution à la largeur de raie (HWHM) des collisions molécules-parois est de l'ordre de 4 kHz.

Les sources sont asservies en phase; la largeur de leur spectre est ainsi inférieure à 2 kHz.

Les deux transitions choisies ayant un effet Stark linéaire, une faible tension est requise pour assurer la modulation par tout ou rien de l'absorption. Le générateur réalisé permet d'appliquer deux impulsions Stark de durée variable mais de même amplitude comprise entre 0 et 60 V ( $E \sim 60$  V/cm). Les temps de montée et de descente du champ Stark sont de l'ordre de 100 ns. La fréquence de répétition est choisie suffisamment basse (10 kHz) pour assurer, après la seconde impulsion, un temps de repos d'au moins 60  $\mu$ s nécessaire pour un retour à l'équilibre du gaz.

Le signal périodique détecté est traité par un intégrateur Boxcar (PAR 160). La résolution utilisée est de 20 à 50 ns.

Les expériences sont effectuées en écoulement de gaz à faible vitesse pour garantir à la fois une bonne pureté et un gradient de pression faible. La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à variation de capacité (Datametrics 1173).

**2. Expériences de double nutation.** — La figure 1 illustre le principe de ces expériences effectuées sur le propyne. La fréquence de source est fixe et correspond à celle de la transition (3,2) → (4,2) en absence de champ Stark. Un champ statique de 50 V/cm environ permet de sortir du profil de cette transition en évitant l'excitation des composantes Stark des transitions voisines ( $K = 1$  et  $K = 3$ ). L'application d'une impulsion Stark annulant le champ statique permet d'observer un signal transitoire d'absorption dit de première

nutation. Cette impulsion est arrêtée à l'instant  $T_1$  correspondant au premier maximum; elle est équivalente à un « pulse  $\pi/2$  » de Hahn en nutation de spin [6a]. La valeur de  $T_1$  fournit d'ailleurs une estimation du paramètre de couplage entre la molécule et le champ électrique micro-onde [9]. C'est précisément par ce biais qu'a été évaluée la largeur par saturation figurant dans le tableau I. A l'issue de cette impulsion  $\pi/2$ , le gaz se trouve de nouveau hors résonance pendant un temps de latence  $T$ . Le signal d'émission (FID) correspondant s'amortit très rapidement en raison de la présence d'un grand nombre de composantes Stark et de l'effet Doppler [5]. L'application d'une seconde impulsion Stark identique à la première permet alors d'observer un signal de seconde nutation dont l'amplitude est inférieure à celle de la première nutation.

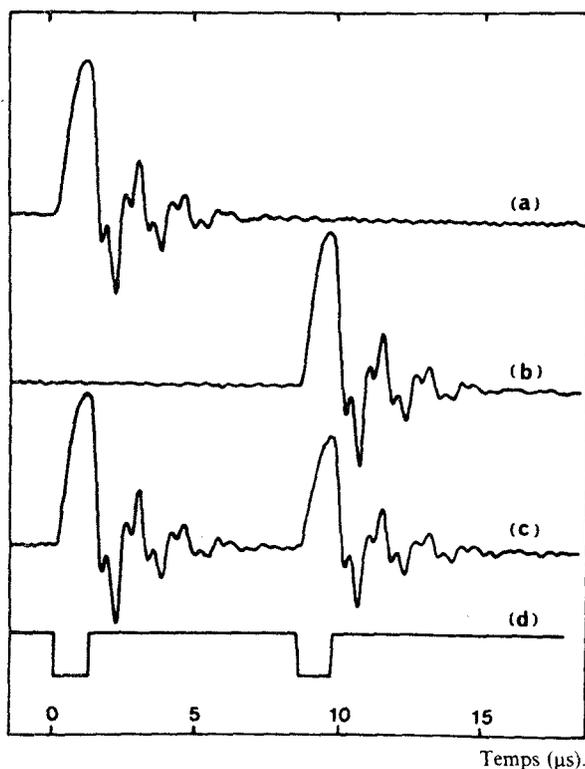


FIG. 1. — Double nutation sur le propyne. Pression 1,5 mtorr. Champ Stark 50 V/cm. a) Signal de nutation simple (excitation à l'instant 0). b) Signal de nutation simple (excitation à l'instant T). c) Double nutation. d) Séquence Stark de double nutation.

Ce résultat s'interprète assez bien à l'aide d'un modèle de collisions fortes lorsque l'effet Doppler est négligé. Par une extension simple de la méthode utilisée dans le cas de la simple nutation [9], on montre que le signal de seconde nutation s'écrit :

$$A_2(t > T + T_1) = e^{-T/\tau} A_1(t - T) + (1 - e^{-T/\tau}) A_1(t - T - T_1) \quad (1)$$

où  $A_1(t)$  est la forme d'un signal de simple nutation débutant à l'instant  $t = 0$  et où  $\tau$  désigne le temps de libre parcours moyen des molécules. Ce résultat est

valable quelle que soit l'intensité du champ micro-onde et s'applique notamment au cas où celui-ci est inhomogène et où il y a plusieurs composantes  $M$  d'intensité différente.

L'interprétation physique des différents termes de l'éq. (1) est simple :

— Le premier terme concerne les molécules qui n'ont pas relaxé pendant le temps de latence  $T$  et qui continuent en seconde nutation leur première nutation, compte tenu d'une interruption de durée  $T$ . Leur proportion est  $e^{-T/\tau}$ .

— Le second terme concerne les autres molécules qui commencent à l'instant  $T + T_1$  une nouvelle nutation. Leur proportion est  $(1 - e^{-T/\tau})$ .

L'expression (1) permet facilement d'évaluer la différence d'amplitude des signaux observés à la fin des deux impulsions Stark de même durée  $T_1$  :

$$A_1(T_1) - A_2(T + 2T_1) = e^{-T/\tau} [A_1(T_1) - A_1(2T_1)]. \quad (2)$$

L'effet Doppler affecte les phénomènes de deux façons différentes.

1) Il modifie la forme du signal de simple nutation qui ne peut plus s'écrire sous une forme analytique [3, 10]. Dans les conditions expérimentales choisies, ceci se manifeste qualitativement par une montée plus rapide de ce signal. Les estimations des largeurs par saturation données par le tableau I doivent donc être considérées comme optimistes.

2) Il introduit une dispersion des vitesses des précessions moléculaires dans la phase de latence de durée  $T$ . Ceci se traduit dans le signal de seconde nutation par un brouillage partiel de la contribution due à la queue de première nutation (premier terme de l'éq. (1)). Le brouillage est total [4] si :

$$T 2 \pi \Delta v_{\text{Doppler}} \gg 1.$$

Expérimentalement, on peut éliminer la contribution de ce phénomène à l'éq. (2) en choisissant une durée  $T_1$  telle que  $A_1(2T_1)$  soit nul <sup>(1)</sup>.

Cette condition est approximativement satisfaite dans les expériences réalisées. La figure 2 donne le résultat du dépouillement d'un grand nombre d'enregistrements obtenus pour diverses valeurs du temps de latence  $T$ , de la pression  $p$  du gaz et de la puissance micro-onde. La variation de  $\text{Log} \frac{A_1 - A_2}{A_1}$  en fonction du temps de latence  $T$  est bien linéaire conformément à la prévision théorique. Le temps  $\tau$  de libre parcours

<sup>(1)</sup> Inversement, en adoptant une durée  $T_1$  correspondant à un « pulse  $\pi/4$  »,  $A_1(2T_1)$  est maximum et nous avons observé dans ce cas des amplitudes de seconde nutation tantôt inférieures, tantôt supérieures à celle de la première selon le temps de latence  $T$ .

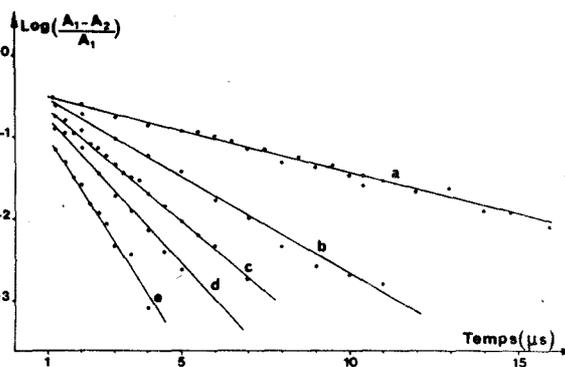


FIG. 2. — Dépouillement d'expériences de double nutation. Les pressions sont respectivement : a) 1,5 mtorr; b) 4 mtorr; c) 5,9 mtorr; d) 7,8 mtorr; e) 11,1 mtorr.

moyen déduit de la pente de ces droites satisfait à la relation :

$$\frac{1}{2\pi\tau} = \Delta v_{\text{collision}} = 4 \text{ kHz} + (8,2 \text{ kHz/mtorr}) p.$$

Ce résultat est en bon accord avec ceux qui ont été obtenus à pression élevée [11] par d'autres méthodes (7,9 MHz/torr). On doit cependant noter que même extrapolées à partir des points d'abscisse importante ( $T 2 \pi \Delta v_{\text{Doppler}} \gg 1$ ), les droites obtenues ne passent pas par l'origine. Nous proposons l'interprétation qualitative suivante ; à l'issue de la première nutation, la distribution de vitesses des molécules est fortement affectée par le phénomène de *Hole Burning* ; le petit nombre de collisions subies ( $\sim 1$ ) pendant le temps de latence par les molécules contribuant au signal de seconde nutation n'est pas suffisant pour rétablir une distribution de vitesses maxwellienne. Cette analyse semble confirmée par la forme du signal de seconde nutation qui diffère légèrement de celle de la première nutation. Une étude plus quantitative de ces phénomènes est en cours.

3. **Echos de photons.** — Malgré la simplicité de mise en œuvre de cette technique et ses avantages sur les méthodes de simple nutation (ON) et d'émission transitoire (FID), nos résultats sur la double nutation, sont, à notre connaissance, les premiers obtenus en micro-onde. En revanche, quelques expériences d'échos de photons ont été réalisées dans ce domaine. Elles se sont limitées à des longueurs d'ondes centimétriques et utilisaient des techniques d'impulsions micro-ondes [12, 13]. Il nous a semblé utile d'entreprendre de telles expériences par la technique de commutation Stark. Elles permettent en effet de comparer les résultats obtenus par double nutation et par échos de photons dans les mêmes conditions expérimentales. Par ailleurs, elles constituent la première observation d'échos de photons dans le domaine millimétrique.

La figure 3 illustre la méthode utilisée. Le gaz est excité par une impulsion Stark équivalente à un pulse



## COMMENTAIRES

- Les mesures exposées dans cet article se placent dans la perspective où l'on néglige la différence entre les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . En fait, la double nutation donne accès au temps de relaxation longitudinal  $T_1$  et l'amortissement des échos au temps de relaxation transversal  $T_2$  (8) (131).

- Les expériences de double nutation et d'échos peuvent aussi être réalisées en modulant l'absorption par double résonance. La figure 9 de III.2. montre par exemple l'absorption pour une impulsion  $\pi$  consécutive à une impulsion  $\pi/2$ . On remarque que l'amplitude de la seconde nutation est à peu près 50 % de celle de la première nutation.

## REMARQUES COMPLEMENTAIRES SUR LE PHENOMENE DE DOUBLE NUTATION.

- La variation de  $\text{Log} \left| \frac{A_1 - A_2}{A_1} \right|$  en fonction du temps de latence  $T$  présente en général une ordonnée à l'origine dont la valeur dépend de la puissance microonde et de la pression. Celle-ci est égale à  $\text{Log} \left( 1 - \frac{A_1 (2T_1)}{A_1 (T_1)} \right)$ ; elle est donc différente de zéro quand le signal de nutation à l'instant  $2T_1$  n'est pas nul\* ce qui est notamment le cas si le paramètre de saturation est inférieur ou de l'ordre de l'unité.

- Le signal de seconde nutation ne peut se mettre sous la forme (2) que si on a négligé le mouvement de précession dans le référentiel tournant (cf. 1.2.1) pendant la phase de latence. De façon générale, on montre (cf. Appendice C) que le signal de seconde nutation ( $t > T + T_1$ ) peut s'écrire sous la forme :

$$C(t) = \frac{2x\tau}{1 + 4x^2\tau^2} \left\{ 1 + \left[ 2x\tau \sin 2x(t - T - T_1) - \cos 2x(t - T - T_1) \right] e^{-\frac{(t - T - T_1)}{\tau}} \right\} \\ + e^{-T/\tau} e^{-\frac{(t - T - T_1)}{\tau}} \left[ P \cos \alpha' T \cos 2x(t - T - T_1) - Q \sin 2x(t - T - T_1) \right]$$

où  $\alpha'$  est l'écart à la résonance dans la phase de latence et où

$$P = \frac{2x\tau}{1 + 4x^2\tau^2} \left[ 1 + e^{-T_1/\tau} (2x \sin 2xT_1 - \cos 2xT_1) \right] \\ Q = \frac{2x\tau}{1 + 4x^2\tau^2} \left[ 2x\tau - e^{-T_1/\tau} (2x\tau \cos 2xT_1 + \sin 2xT_1) \right]$$

Le premier terme de  $C(t)$  représente le signal de nutation qui serait observé en absence de première impulsion et  $P$ , la valeur de  $C(t)$  à l'issue de cette première impulsion.

Notons que ce résultat est valable quelque soit la durée de la première impulsion et la valeur du paramètre de couplage. Il sera donc applicable au cas où par suite de la dégénérescence  $M$ , il existe simultanément plusieurs valeurs du paramètre de couplage  $x$ . Il permet d'interpréter deux types d'expériences:

- dans le cas des expériences de double nutation à l'aide d'impulsions microonde résonnantes, pendant la phase de latence la fréquence de résonance

---

\* $T_1$  désigne dans cette relation la durée de la première nutation et ne doit pas être confondu avec le temps de relaxation longitudinal.

des molécules ne change pas : elles continuent à évoluer à une fréquence égale à celle du champ qui les irradiait. Il n'y a donc pas de précession dans le référentiel tournant ( $\alpha' = 0$ ) pendant la phase de latence et l'expression ci-dessus se réduit à l'expression (2) de (37).

- Au contraire, dans la technique du déplacement Stark utilisée ici, on ne peut pas négliger cette précession. On aboutit cependant à une dépendance en T simple de  $\text{Log} \left| \frac{A_1 - A_2}{A_1} \right|$  quand le terme  $P \cos \alpha' T \cos 2x(t - T - T_1)$  peut être négligé. Ceci est obtenu dans les cas suivants :

i) Quand on mesure l'amplitude  $A_2$  du signal de seconde nutation à un instant tel que  $2x(t - T - T_1)$  soit égal à  $\frac{\pi}{2}$ . Lorsque l'inhomogénéité du champ microonde est prise en compte, ceci est approximativement réalisé à l'aide d'une première impulsion de durée  $T_1$  correspondant au premier maximum d'absorption (pseudo pulse  $\frac{\pi}{2}$ \*) et en mesurant l'amplitude de  $A_2$  à l'instant  $T + 2T_1$ .

ii) Quand le moment dipolaire à l'issue de la première impulsion est nul ( $P = 0$ ). On dit alors qu'on a réalisé une première impulsion  $\pi$  et la séquence correspondante est appelée  $\pi - T - \frac{\pi}{2}$  (127). Cette séquence présente par ailleurs l'avantage d'induire l'écart maximum de population des deux niveaux par rapport à l'équilibre thermodynamique. Pratiquement, on utilisera une première impulsion de durée  $T_1$  correspondant au premier zéro d'absorption (pseudo pulse  $\pi$ \*) et on mesurera l'amplitude  $A_2$  de seconde nutation à l'instant  $T + \frac{3}{2} T_1$ .

iii) Quand, par suite des phénomènes d'amortissement inhomogène, les émissions des molécules sont complètement déphasées. La valeur moyenne de  $\cos \alpha' T$  sur les différentes molécules est alors nulle. On vérifie facilement le brouillage complet des différentes émissions en observant le signal d'émission libre dans la phase de latence. Toutefois, la condition de brouillage complet impose un temps de latence minimum qui limite le domaine d'application de la méthode dans ce cas (cf. IV.4.1-B). En revanche, cette méthode s'applique sans faire aucune des hypothèses simplificatrices utilisées en i) et ii) sur l'effet de l'inhomogénéité du champ microonde.

#### REMARQUE COMPLEMENTAIRE SUR LES ECHOS.

Les échos moléculaires s'avèrent un outil particulièrement intéressant quand la mesure du temps de relaxation  $T_2$  par les méthodes exposées précédemment (IV.3) s'avère impossible. C'est notamment le cas quand il existe de nombreuses composantes Stark et quand l'effet Doppler ou l'inhomogénéité du champ Stark amortissent notablement les signaux transitoires. Cet effet d'inhomogénéité du champ Stark peut être minimisé par une construction particulièrement soignée de la cellule. C'est donc surtout en présence d'effet Doppler important que cette méthode est utile. R.G. BREWER l'a, par exemple, appliqué à ses études de processus de collision dans le fluorure de méthyle ( $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ ). L'interprétation des résultats obtenus dans ce cas est cependant rendue délicate par le fait que les impulsions  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$  n'irradient pas tout le profil inhomogène comme c'est le cas en R.M.N. ou dans les expériences que nous avons décrites pour lesquelles la dispersion des fréquences de résonance dans la phase d'excitation reste faible devant la largeur par saturation ( $\alpha \ll x$ ).

---

\* On ne peut plus guère parler dans ce cas de pulse  $\pi/2$  et de pulse  $\pi$  puisque, même en négligeant la relaxation, leurs durées ne sont même pas dans un rapport 2.

B. Nutation interrompue.

Les expériences de nutation interrompue constituent une variante des expériences de double nutation où l'on aurait choisi une durée de première nutation très longue devant les temps de relaxation. Dans les expériences de ce type, le gaz est soumis continûment à un rayonnement résonnant. A l'instant  $t=0$ , on applique pendant un temps  $T$  une impulsion Stark qui décale la (ou les) fréquence(s) de résonance du gaz et le rend ainsi transparent à la fréquence du rayonnement incident. A l'arrêt de cette impulsion, le gaz absorbe de nouveau et l'on observe un signal de nutation transitoire dont l'amplitude dépend du nombre de molécules ayant relaxé dans l'intervalle de temps  $T$ .

On démontre que la composante du moment dipolaire moyen en quadrature avec le champ peut s'écrire en unités réduites (cf. Appendice C) :

$$C(t) = \frac{2x\tau}{1+4x^2\tau^2} \left[ 1 + e^{-\frac{(t-T)}{\tau}} \left\{ 2x\tau(1 - e^{-T/\tau}) \sin 2x(t-T) - (1 - e^{-T/\tau} \cos \alpha'T) \cos 2x(t-T) \right\} \right]$$

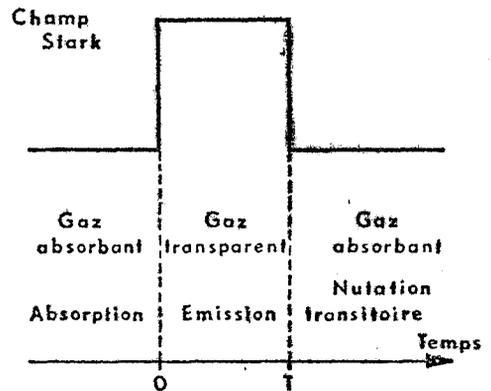


Fig. IV.5. Cycle de commutation utilisé pour les expériences de nutation interrompue.

En retranchant cette quantité de la valeur  $C(t, T + \infty)$  correspondant à un signal de nutation simple, on obtient :

$$C(t, T + \infty) - C(t, T) = \frac{2x\tau}{1+4x^2\tau^2} e^{-\frac{(t-T)}{\tau}} \left[ 2x\tau \sin 2x(t-T) - \cos 2x(t-T) \cos \alpha'T \right] e^{-T/\tau}$$

Comme dans le cas de la double nutation, les phénomènes sont plus simples quand le terme oscillant  $\cos \alpha'T \cos 2x(t-T)$  peut être négligé. Ceci est ici encore obtenu dans trois cas :

i) en cas de forte saturation ( $2x\tau \gg 1$ ), le premier terme est prépondérant et l'on peut négliger le terme oscillant.

ii) quand on mesure l'amplitude, à l'instant  $t = T + T_1$ , de la nutation interrompue où  $T_1$  est la durée de l'impulsion  $\frac{\pi}{2}$  ( $2xT_1 = \frac{\pi}{2}$ ), ou pseudo  $\frac{\pi}{2}$  si l'inhomogénéité de  $x$  est prise en compte).

iii) dans le cas de brouillage complet dans la phase de latence, les émissions complètement déphasées ( $\langle \cos \alpha'T \rangle = 0$ )

Dans les trois cas, on peut écrire :

$$C(t, T + \infty) - C(t, T) = \frac{4x^2\tau^2}{1+4x^2\tau^2} e^{-\frac{(t-T)}{\tau}} \sin 2x(t-T) e^{-T/\tau}$$

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- non seulement l'amplitude du signal de nutation interrompue mais aussi sa forme varie avec le temps de latence. On remarque notamment que le temps de montée de ce signal est plus long que celui d'une nutation simple. L'écart entre les temps de montée est par exemple de 8 % pour un paramètre de saturation égal à 1 et un temps de latence égal au temps de libre parcours moyen  $\tau$ . Il tend vers zéro dans le cas de fortes saturations ( $m = 2x\tau > 1$ ).

- dans les trois cas présentés plus haut, la quantité  $\log |C(t, T \rightarrow \infty) - C(t, T)|$  à  $t - T$  donné est une fonction linéaire du temps de latence  $T$  et la pente de cette droite est égale au temps de relaxation. Remarquons que ce résultat est indépendant de l'inhomogénéité du champ microonde. La méthode proposée permet donc une mesure du temps de relaxation sur une transition dégénérée\*

Pratiquement, la condition d'amortissement complet de l'émission libre entre les impulsions limite le domaine d'application de la méthode. Les mesures doivent en effet être réalisées pour des temps de latence  $T$  nettement supérieurs à  $T_2^*$ , temps caractéristique de l'amortissement macroscopique du signal d'émission libre. Or dans les conditions expérimentales habituelles, si  $T_2^*$  est inférieur à  $\tau$ , il n'en reste pas moins souvent du même ordre de grandeur ( $\frac{T_2^*}{\tau} = 0,2$  à  $1$ ). Ceci impose que le temps de latence  $T$  soit supérieur au libre parcours moyen ( $T > 3$  à  $4 T_2^* \gg \tau$ ) et entraîne pratiquement un temps de latence minimum de l'ordre de  $1,5$  à  $3 \tau$ . La variation d'amplitude correspondante n'est alors que de 30 % dans les meilleurs cas ( $\frac{T_2^*}{\tau} = 0,3$ ), elle peut devenir indécélable si  $T_2^*$  est voisin de  $\tau$ .

Les conditions les plus favorables à l'application de la méthode sont donc obtenues en champ fortement saturant. Dans le paragraphe suivant (IV.4.2), on propose une technique permettant de diminuer  $T_2^*$  et d'améliorer ainsi la précision des résultats. On ne présentera donc que les résultats obtenus dans les meilleures conditions, c'est-à-dire en champ fortement saturant et pour des amortissements inhomogènes rapides.

C. Pulses multiples.

Une autre façon d'obtenir la valeur de  $T_1$  consiste à utiliser des séquences de pulses multiples, par exemple, des séquences du type  $\frac{\pi}{2}, T, \frac{\pi}{2}, T, \frac{\pi}{2}$ . Bien que les possibilités de cette méthode n'aient pas été complètement explorées, nous en donnons ici quelques résultats préliminaires.

La figure IV.6. donne la réponse du système à un train de six impulsions durant  $1 \mu s$  chacune et séparées de  $0.4 \mu s$ . Le rayonnement est envoyé à la fréquence de la transition  $J = 1, K = 1 \rightarrow J = 2, K = 1$  de  $CH_3F$

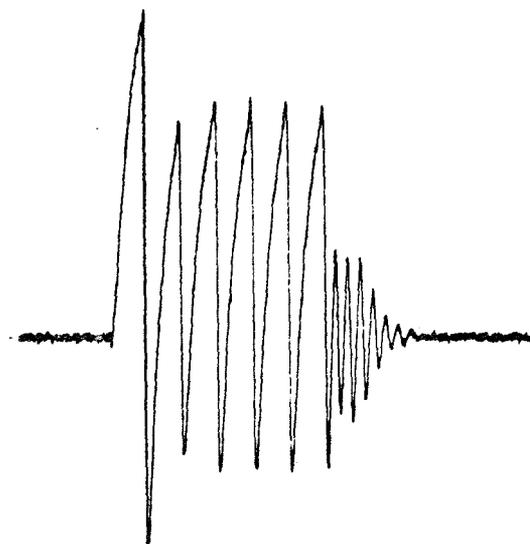


Fig. IV.6. Impulsions multiples sur la transition 1+2 de  $CH_3F$ . La fréquence microonde coïncide avec celle de la transition  $J = 1, K = 1 \rightarrow J = 2, K = 1$  de  $CH_3F$  en absence de champ. Pression 5 mTorr.



\*Ceci suppose bien sûr que le temps de relaxation ne dépend pas du nombre quantique  $M$ .

D'enregistrements similaires, on déduit que l'amplitude du  $n^{\text{ième}}$  signal de nutation tend vers une valeur limite qui dépend de l'écart entre les impulsions et du temps de relaxation.

On peut espérer mesurer  $T_1$  de deux façons :

- soit en étudiant l'évolution de l'amplitude des signaux d'une même séquence. Dans ce cas, la méthode est analogue à celle de la mesure de l'amortissement d'un signal de nutation transitoire.

- soit en étudiant l'évolution de la valeur asymptotique de l'absorption en fonction du temps séparant deux impulsions.

Cette dernière méthode présente, par rapport aux autres, un important avantage lié au traitement du signal. Dans la méthode proposée, on peut en effet déclencher de nouveaux cycles sans attendre que le système retourne à l'équilibre thermodynamique. Dans l'exemple présenté ci-dessus, le cycle de commutation durerait  $1,4 \mu\text{s}$  alors que la mesure correspondante menée en double nutation nécessiterait un temps de retour à l'équilibre voisin de  $70 \mu\text{s}$ , soit un gain de temps dans un facteur 50 ou un rapport signal sur bruit amélioré dans un facteur de l'ordre de 7.

#### IV.4.2. Expériences en champ statique fortement inhomogène.

L'interprétation des expériences de double nutation et de nutation interrompue est grandement simplifiée quand on peut considérer que toute polarisation macroscopique a disparu à l'instant où s'établit la deuxième impulsion. Cette condition est naturellement obtenue - en un temps de l'ordre de  $\frac{1}{\Delta\omega_D}$  - quand par suite de l'effet Doppler les fréquences d'émission libre excitées sont dispersées sur un intervalle  $\Delta\omega_D$ . Pour accélérer ce processus, on peut disperser artificiellement les fréquences à l'aide d'un champ statique inhomogène.

Dans les expériences décrites dans ce paragraphe, ce champ inhomogène est obtenu à l'aide d'une cellule de type BAIRD (55) constituée d'un guide d'onde scié dans le sens de la longueur. Dans une telle cellule, la distribution du champ statique est assez complexe (142). En fait, la connaissance précise de la carte des champs n'est pas nécessaire dans le cas des expériences de double nutation et de nutation interrompue. Pour que les résultats annoncés au paragraphe précédent soient applicables, il suffit que toutes les molécules quelque soit leur position soient hors résonance dans la phase d'émission, c'est-à-dire que la plus faible valeur du champ Stark réalisé déplace la raie d'une quantité supérieure à la largeur de la raie en champ nul. Ceci a été vérifié en observant la raie en fréquence balayée et en s'assurant que l'absorption était modulée à mieux que 90 %

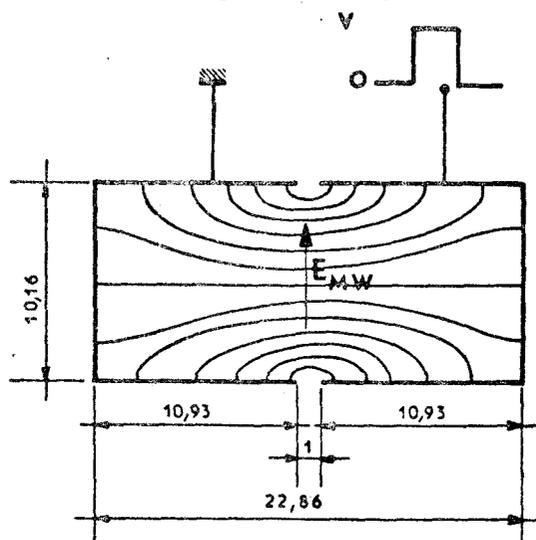


Fig. IV.7. Coupe en section droite de la cellule de type BAIRD utilisée. Les traits continus représentent les lignes de champ statique et la flèche, la polarisation du champ microonde. Les dimensions sont données en millimètres.

Cette même cellule a aussi servi à l'observation d'échos en champ statique inhomogène. L'évolution de l'amplitude des échos avec le temps de latence permet de mettre en évidence une réduction importante de cette amplitude liée aux mouvements moléculaires dans le champ inhomogène (pseudo-diffusion).

A. Double nutation et nutation interrompue.

La figure IV.8. présente le résultat d'une série d'expériences de double nutation réalisées dans la cellule de BAIRD décrite précédemment sur la transition  $J=0 \rightarrow 1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$  à 1,8 milli Torr. La nutation est observée en champ nul, c'est-à-dire sans élargissement inhomogène. Le signal d'émission libre observé à l'application du champ inhomogène est rapidement amorti. Dans une expérience analogue à celle-ci menée en champ homogène et après un temps de latence de 4  $\mu\text{s}$ , l'amplitude du signal d'émission libre en champ homogène atteindrait encore 30 % de celle de l'impulsion  $\pi/2$ .

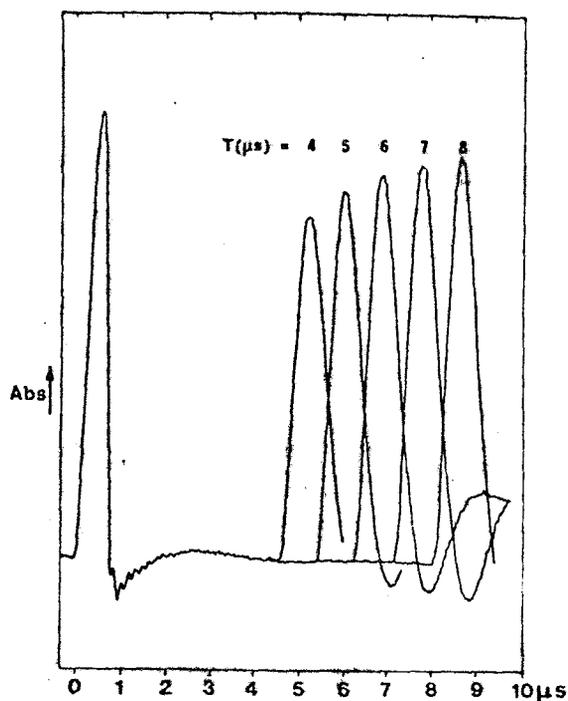


Fig. IV.8. Double nutation en champ Stark inhomogène pour différentes valeurs du temps de latence T. Transition  $J=0 \rightarrow J=1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$ . Pression 1,8 m Torr.

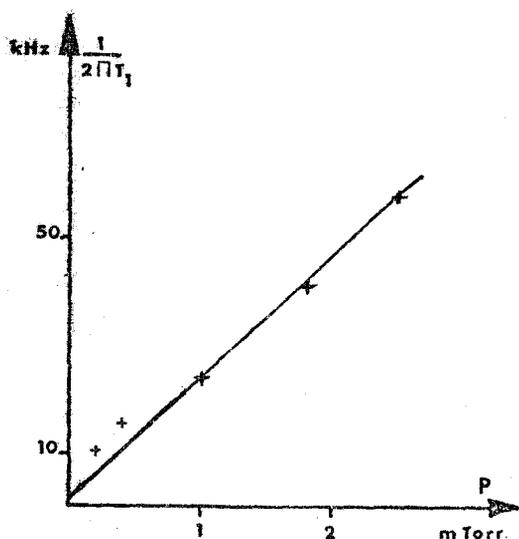


Fig. IV.9. Evolution du temps de relaxation transversal  $T_1$  en fonction de la pression pour la transition  $J=0 \rightarrow J=1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$ .

Des mesures analogues à celles présentées à la figure IV.8 permettent de mesurer l'évolution du temps de relaxation longitudinal  $T_1$  en fonction de la pression (fig. IV.9). Celle-ci peut être représentée par une fonction de la forme :

$$\frac{1}{2\pi T_1} = 22 \text{ kHz/m Torr} \times p + 3 \text{ kHz}$$

où le second terme représente la contribution à  $T_1$  des collisions molécule-paroi, en bon accord avec la détermination théorique (4 kHz).

Le temps  $T_1$  est pratiquement égal au temps de relaxation transversal  $T_2$  déduit des mesures de largeur de raie  $\frac{1}{2\pi T_2} = 20 \text{ kHz/m Torr} \times p + \Delta\nu_{\text{mol.paroi}}$ .

Dans les expériences de nutation interrompue en champ inhomogène (Fig. IV.10), on irradie le gaz à sa fréquence de résonance en champ nul. L'application d'une impulsion Stark disperse les fréquences de résonance et le signal d'émission libre s'amortit rapidement. Dans une troisième phase, on observe le signal de nutation transitoire dû aux molécules qui ont relaxé pendant la phase de latence.

D'un point de vue expérimental, cette méthode est plus simple que la précédente car une seule impulsion Stark est nécessaire contre deux par la méthode de double nutation. Pratiquement, ces deux méthodes donnent les mêmes résultats.

B. Echos de Photons.

La cellule réalisée pour l'amélioration des expériences de double nutation et de nutation interrompue a aussi servi à une première étude des échos de photons en champ inhomogène.

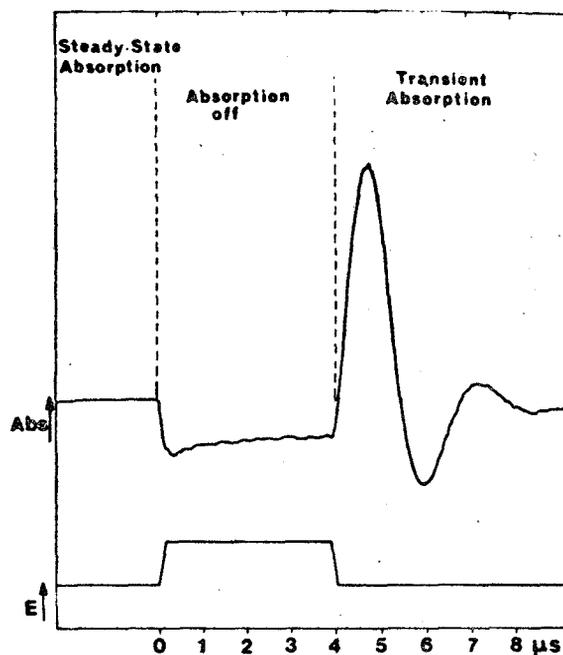


Fig. IV.10. Nutation interrompue en champ fortement inhomogène observée sur la transition  $J=0 \rightarrow 1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$ . Pression  $10^{-3}$  Torr.

La figure IV.11 représente une série d'échos obtenus en champ inhomogène sur la transition  $1 \rightarrow 2$  de  $\text{CH}_3\text{F}$  à une pression de 0,5 milli-Torr et pour différents temps de latence. Cet écho présente bien le comportement attendu :

- il est observé après l'impulsion  $\pi$  au bout d'un temps égal au temps de latence.
- chaque écho a bien la forme de deux signaux de précession accolés.
- l'écho est bien dirigé en sens opposé au signal observé au maximum de la nutation transitoire (cf. Fig. I.4).

Par rapport à la situation envisagée au chapitre I, la situation est compliquée par le fait qu'il y a en plus, dans la phase de précession, entraînement du vecteur  $\vec{R}$  à la fréquence  $\frac{\bar{\alpha}'}{2\pi}$  où  $\bar{\alpha}'$  est la valeur moyenne de l'écart à la résonance  $\alpha'$  pour les différents points de la cellule. Ceci se traduit par une modulation de l'écho en  $\cos \bar{\alpha}' t$  où  $t$  est l'écart de temps par rapport à la position du maximum de l'écho.

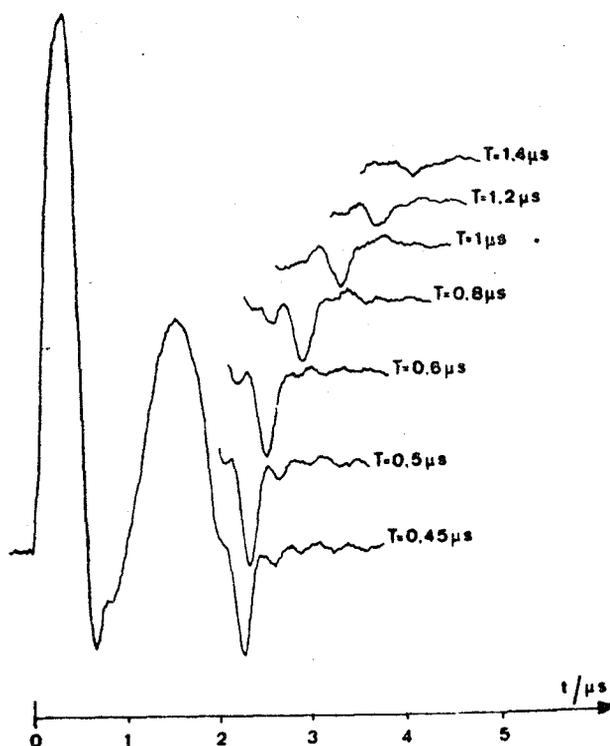


Fig. IV.11. Evolution de l'écho en fonction du temps de latence T. Transition  $J=1, K=1 \rightarrow J=2, K=1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$ . Pression  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr. A cette pression, le temps de relaxation est de 16  $\mu\text{s}$ . Tension Stark : 20 Volts.

On peut apprécier l'amélioration apportée par l'utilisation du champ inhomogène en remarquant que, dans ces expériences, l'émission libre s'amortit en 0,5  $\mu$ s alors que dans les expériences réalisées en champ homogène (37), celle-ci ne disparaît, par effet Doppler, qu'au bout de 4  $\mu$ s. Ceci permet de réaliser des séquences de commutation plus rapides, d'observer des échos plus importants et d'espérer une détermination plus précise du temps de relaxation transversal  $T_2$  dans la mesure où l'on peut négliger les effets liés au mouvement des molécules. En fait, l'examen de la dépendance avec le temps de latence  $T$  de l'amplitude de l'écho (Fig. IV.11) montre qu'à l'amortissement par collision s'ajoute un amortissement analogue à celui dû à la diffusion dans les expériences d'échos de spin. Il faut cependant noter que les phénomènes observés sur les échos de photons dans un gaz à basse pression sont très différents de ceux observés sur les échos de spin en R.M.N. où, contrairement aux transitions dipolaires électriques, la probabilité de changement d'état quantique au cours d'une collision est faible. D'autre part, l'inhomogénéité n'affecte pas la phase de nutation (champ Stark nul) : à la différence des expériences réalisées en R.M.N. ou dans le domaine infrarouge, on commute ici l'inhomogénéité en même temps que l'absorption.

L'effet de la "diffusion" est mis en évidence quand on étudie l'évolution de l'écho avec l'amplitude du champ statique appliqué dans la phase d'émission libre (Fig. IV.12).

On peut en effet faire varier l'influence de cet effet de "diffusion" en augmentant la modification de la fréquence de résonance de la molécule due à son déplacement. Ceci est obtenu simplement en augmentant l'amplitude du gradient de fréquence par l'intermédiaire de l'amplitude de ce champ. Quand celui-ci augmente, on observe bien une diminution de l'amplitude de l'écho.

D'un point de vue théorique, on montre, en supposant un gradient uniforme et en négligeant les collisions moléculaires et la durée des impulsions, que l'amortissement de l'écho dû aux processus de "diffusion" est de la forme

$$e^{-\frac{G^2 v_0^2 T^4}{4}}$$
 où  $T$  est le temps de latence,  $v_0$  la vitesse la plus probable des molécules et  $G$  le gradient exprimé en termes de fréquence angulaire (cf. appendice D).

En dépit de la grossièreté de notre modèle de gradient, l'évolution de l'amplitude de l'écho observé est en bon accord avec ce résultat.

En revanche, si l'on examine la relation de l'amplitude de l'écho et le temps de latence  $T$ , on constate que la loi en  $T^4$  n'est pas vérifiée (Fig. IV.11).

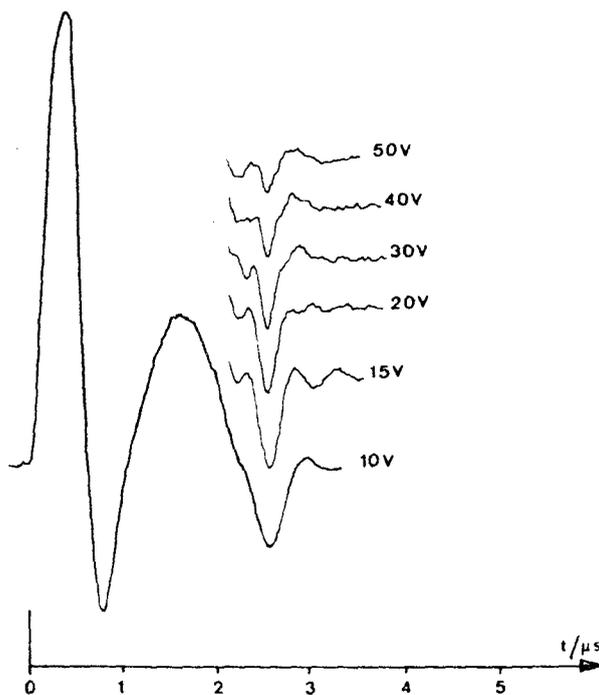


Fig. IV.12. Evolution de l'écho en fonction de la tension Stark appliquée. Transition  $J=1, K=1 \rightarrow J=2, K=1$  de  $\text{CH}_3\text{F}$ . Pression  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr. A cette pression, le temps de relaxation est de 16  $\mu$ s.

Ceci peut bien entendu s'expliquer par la non uniformité du gradient réalisé et par le fait que la corrélation qui existe entre l'écart à la résonance  $\alpha'$  et le paramètre de couplage  $x$  n'est pas prise en compte. On doit cependant noter que, si les collisions élastiques sont importantes, la dépendance en  $T$  de l'écho est une dépendance en  $T^3$  comme dans les expériences d'échos de spin et plus proche du résultat expérimental. On peut donc penser que les expériences d'échos moléculaires en champ Stark inhomogène à gradient uniforme donneront des indications sur ce type de collisions dont l'importance paraît sous estimée.

Il reste cependant que leur effet reste suffisamment faible pour que l'on puisse, dans le domaine microonde négliger les phénomènes de diffusion de vitesse.

## CONCLUSION

Nous avons décrit dans ce travail le comportement transitoire d'un gaz dont l'absorption microonde est commutée soit par effet Stark soit par double résonance.

Après avoir observé, en spectroscopie microonde, les signaux transitoires induits par commutation Stark, nous en avons proposé une interprétation maintenant généralement admise. Nous avons montré que le signal d'absorption transitoire s'établit de façon oscillatoire amortie : la fréquence de l'oscillation observée (nutations transitoire) est proportionnelle au paramètre de couplage molécule-champ incident, l'amortissement dépend des effets de relaxation et de l'inhomogénéité du champ microonde. Nous avons mis en évidence à l'arrêt de l'absorption le signal d'émission libre dû au moment dipolaire excité au cours de la phase d'absorption. Celui-ci continue à évoluer, à la fréquence propre de la molécule, pendant un temps de l'ordre du temps de libre parcours moyen.

Le calcul développé pour interpréter ces résultats a aussi permis de prévoir le comportement d'un gaz soumis à des impulsions Stark. En plus des effets de nutation transitoire et d'émission libre qui possèdent des analogues en R.M.N. et qui ont aussi été observés dans le domaine optique, ce formalisme nous a permis d'interpréter des effets originaux observés au cours de cette étude.

Nous avons notamment montré que les effets de dispersion transitoire se manifestent par un retournement de la phase et une augmentation de l'amplitude de l'émission lorsque l'on passe de part et d'autre de la résonance. La superposition des signaux d'émission libre dus à plusieurs composantes Stark a aussi été mise clairement en évidence ainsi que la modulation de l'émission par le pompage résonnant sur une transition possédant un niveau commun avec la transition observée. Par ailleurs, nous avons utilisé ce dernier effet pour brouiller une émission à l'aide d'un pompage inhomogène.

Par rapport aux études correspondantes menées en infrarouge, nos expériences se distinguent par le fait qu'il est facile par modulation Stark de sortir du profil Doppler et de séparer ainsi les effets de nutation et d'émission libre. Les conditions expérimentales peuvent aussi être choisies telles que la largeur Doppler soit ou prépondérante ou négligeable par rapport aux autres élargissements. En particulier, il est possible, à l'aide d'excitation par impulsions, d'irradier la totalité du profil Doppler.

Nous avons d'autre part réalisé les premières observations détaillées de signaux transitoires cohérents induits par commutation d'un rayonnement de pompe en double résonance microonde-microonde (système à trois niveaux). Celles-ci ont permis d'observer d'une part une nutation transitoire analogue à celle observée sur un système à deux niveaux et d'autre part un signal d'émission forcée.

La technique expérimentale développée pour ces expériences a aussi servi à étudier les signaux transitoires induits par double résonance sur un système à quatre

niveaux. On n'a pas observé d'effet cohérent mais seulement des signaux de type exponentiel avec des constantes de temps plus longues que le temps de libre parcours moyen. Une première approche théorique des phénomènes a été proposée. Elle pourrait servir de base à une étude plus complète de ceux-ci.

Plusieurs applications des effets observés à la mesure de paramètres physiques ont été envisagées.

De la position du maximum du signal de nutation, on peut déduire rapidement une estimation du paramètre de couplage "*in situ*". Nous avons montré que la forme détaillée du signal de nutation dépendait considérablement du modèle adopté pour représenter la distribution du champ microonde dans la cellule. L'utilisation qui a été faite par certains auteurs de la forme du signal de nutation pour déterminer des temps de relaxation ne paraît donc pas justifiée. Il n'en est pas de même du signal d'émission libre dont l'amortissement permet une mesure du temps de relaxation  $T_2$  du moment dipolaire dans l'hypothèse où l'effet Doppler est négligeable. Dans les mêmes conditions, la spectroscopie par transformée de Fourier de ce signal d'émission apporte une amélioration notable du rapport signal sur bruit quand on excite l'émission du gaz sur un domaine spectral supérieur à la largeur d'une transition.

A la suite de nos remarques concernant les difficultés d'exploitation des signaux de nutation transitoire en vue d'études de relaxation, nous avons développé des méthodes de double nutation et de nutation interrompue qui donnent accès aux temps de relaxation  $T_1$  des différences de population en éliminant en grande partie les effets liés à l'inhomogénéité du champ microonde, à la présence de plusieurs composantes  $M$  et à l'élargissement Doppler. Dans les mêmes conditions, l'étude des échos de photons permet une détermination du temps de relaxation  $T_2$ .

Pour améliorer les techniques précédentes, nous avons introduit une méthode expérimentale originale qui consiste à soumettre les molécules à un champ Stark fortement inhomogène pendant la phase d'émission. Ceci permet d'obtenir une disparition rapide de la polarisation macroscopique et d'accéder ainsi, par les expériences de double nutation et de nutation interrompue à des temps de relaxation courts. L'observation d'échos de photons s'en trouve également facilitée. Dans ce cas, nous avons mis en évidence un amortissement notable de l'amplitude de l'écho lié au mouvement moléculaire dans le champ inhomogène.

Certains des résultats que nous avons obtenus doivent être considérés comme ayant un caractère préliminaire. Les développements actuellement en cours ou envisagés sont de quatre ordres :

- i) Etudes quantitatives plus systématiques de la relaxation notamment sur des transitions  $J=0 \rightarrow J=1$  pour lesquelles on peut espérer développer un calcul théorique détaillé.
- ii) Spectroscopie par Transformée de Fourier, en particulier dans le domaine spécifique de la spectroscopie multijet à laquelle cette technique peut apporter des améliorations notables.
- iii) Etude de diffusion spatiale et de collisions élastiques par échos en champ Stark inhomogène.
- iv) Etude de redistribution de vitesse par nutation interrompue sur des bandes de vitesse différentes.

Une extension de certaines de ces expériences dans le domaine submillimétrique peut aussi être envisagée dans la mesure où des progrès sont enregistrés dans les performances des sources et détecteurs de cette gamme.

## APPENDICES



APPENDICE A : Composition des émissions des dipôles d'un même plan d'onde.

APPENDICE B : Importance de la pureté spectrale de la source.

APPENDICE C : Calcul des signaux de double nutation et de nutation interrompue.

APPENDICE D : Théorie naïve des échos moléculaires dans un champ Stark à gradient uniforme.

APPENDICE A. - COMPOSITION DES EMISSIONS DES DIPOLES D'UN MEME PLAN D'ONDE.

Dans cet appendice, on se propose de calculer le champ réémis à grande distance par un ensemble de dipôles induits distribués de façon uniforme sur un plan infini xy. On traitera ici le cas où tous les dipôles émettent en phase à la fréquence  $\omega/2\pi$  ; il est commode d'adopter la notation complexe pour décrire l'évolution de ces dipôles :

$$\vec{p} = M e^{i\omega t} \vec{i}$$

où  $\vec{i}$  est la polarisation du champ incident. Le champ électrique réémis à grande distance par le dipôle placé en A est de la forme :

$$E = -\frac{M}{4\pi\epsilon_0} \frac{k^2}{r} e^{i(\omega t - kr)} \vec{R}_0 \wedge (\vec{R}_0 \wedge \vec{i})$$

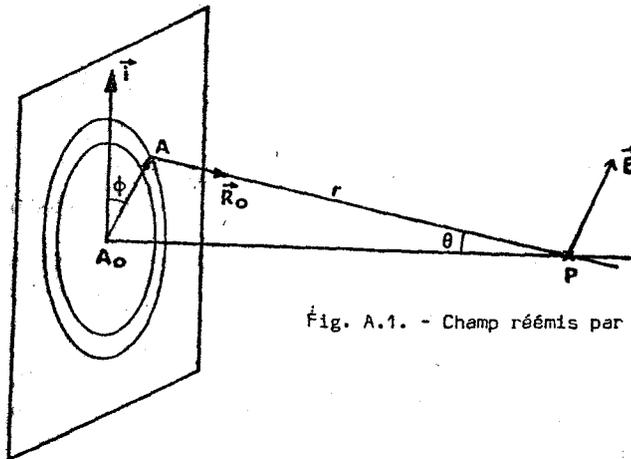


Fig. A.1. - Champ réémis par les dipôles d'un plan d'onde.

Sa composante le long de la résultante générale dirigée selon  $\vec{i}$  s'écrit (en sous-entendant  $e^{i\omega t}$ ).

$$E_x = \vec{E} \cdot \vec{i} = \frac{M}{4\pi\epsilon_0} \frac{k^2}{r} e^{-ikr} (1 - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi) = \frac{M}{4\pi\epsilon_0} \frac{k^2}{z} (1 - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi) \cos \theta \exp\left(-\frac{ikz}{\cos \theta}\right)$$

où  $\varphi$  est l'angle entre le plan de la figure et la direction  $\vec{i}$  des dipôles.

En supposant qu'il y ait  $n$  dipôles par unité de surface du plan d'onde, la contribution élémentaire des dipôles pour lesquels l'angle polaire est compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  s'écrit après intégration sur  $\varphi$  :

$$dE = \frac{M}{4\epsilon_0} n k^2 z (\cos^2 \theta + 1) \exp\left(-\frac{ikz}{\cos \theta}\right) \sin \theta d\theta$$

Le champ total

$$E = \frac{M}{4\epsilon_0} n k^2 z \int_1^\infty e^{-ikzv} \left(\frac{1}{v^4} + \frac{1}{v^2}\right) dv$$

est calculé de façon itérative en utilisant les relations de récurrence

$$I_n = \int_1^\infty e^{-ikzv} \frac{dv}{v^n} = \frac{e^{-ikz}}{n-1} - \frac{ikz}{n-1} I_{n-1}$$

L'intégrale  $I_1$  est classique.

$$I_1 = \int_1^{\infty} \frac{e^{-ikzv}}{v} dv = -Ci(kz) - i \left[ \frac{\pi}{2} - Si(kz) \right]$$

On peut donner un développement des lignes intégrales quand on calcule le rayonnement réémis loin du plan d'onde ( $kz \gg 1$ )

$$Ci(kz) \simeq \frac{1}{kz} \cos(kz - \frac{\pi}{2})$$

$$Si(kz) - \frac{\pi}{2} \simeq \frac{1}{kz} \sin(kz - \frac{\pi}{2})$$

On en déduit une valeur approchée de  $I_1, I_2, I_3$  et  $I_4$ .

$$I_1 = \frac{e^{-ikz}}{ikz} ; \quad I_2 = 0 ; \quad I_3 = \frac{e^{-ikz}}{2} ; \quad I_4 = -\frac{ikz}{6} e^{-ikz}$$

Le champ émis par les dipôles d'un même plan d'onde ayant  $n$  dipôles par unité de surface s'écrit donc :

$$E = -\frac{M}{4\epsilon_0} nk^2 z \frac{ikz}{6} e^{-ikz}$$

Considérons la phase du champ total émis : le terme  $e^{-ikz}$  correspond au déphasage caractérisant la propagation de l'onde de  $M_0$  à  $P$ . L'intégration de toutes les émissions sur le plan d'onde a conduit à un terme  $-i$  introduisant un déphasage  $\frac{\pi}{2}$  supplémentaire.

REMARQUE : Rôle de la phase par la technique d'impulsion Stark.

Rappelons que, par la technique du pulse Stark, le gaz excité à une fréquence  $\nu_1 = \frac{k_1 c}{2\pi}$  réémet une onde à sa fréquence propre  $\nu_2 = \frac{k_2 c}{2\pi}$  différente de  $\nu_1$ . La cohérence spatiale est donc partiellement détruite. Nous nous proposons d'évaluer maintenant l'importance de ce phénomène.

Soit une cellule d'absorption de longueur  $l$ . On observe les signaux transitoires en un point  $P$  situé à une distance  $L$  de la sortie de la cellule, tel que  $L \gg l$  (cf. Fig. II.13). La phase  $\varphi$  de l'onde réémise en  $P$  par la couche située à la distance  $z$  de  $P$  est, au terme  $2\pi \nu_2 t - \frac{\pi}{2}$  près :

$$\varphi = -k_1 (l+L-z) - k_2 z$$

Le signal total  $E$  reçu en  $P$  est donc proportionnel à :

$$E \sim e^{-ik_1(l+L)} \int_{z=l+L}^{z=L} e^{i(k_1-k_2)z} \frac{dz}{l}$$

en supposant la répartition des dipôles homogène.

D'où l'on déduit :

$$E \sim \frac{\sin \frac{(k_1 - k_2) l}{2}}{\frac{(k_1 - k_2) l}{2}} = \eta$$

Cette quantité  $\eta$  est égale à 1 lorsque le déplacement Stark est

faible  $\left( \frac{k_1 - k_2}{2} \ell \ll 1 \right)$ .  $(1 - \eta)$  peut servir à caractériser la "perte d'efficacité" liée au défaut de cohérence spatiale.

La première "extinction" est obtenue pour  $(k_1 - k_2) \ell = 2\pi$ . Pour une cellule d'absorption de 3 mètres de longueur, ceci correspond à un décalage entre fréquences d'émission et d'absorption égal à 100 MHz. Dans les conditions usuelles, la perte d'efficacité est en général très faible ( $< 10\%$ ).

### APPENDICE B. - IMPORTANCE DE LA PURETE SPECTRALE DE LA SOURCE.

Pour déterminer l'influence de la pureté spectrale de l'onde irradiant le gaz, nous avons utilisé une "source à largeur spectrale variable" (Fig. B.1). Celle-ci est réalisée à l'aide du dispositif suivant : un klystron est stabilisé en fréquence sur un harmonique d'un signal étalon. On injecte sur son électrode de commande de fréquence un bruit issu, par exemple, d'un amplificateur large bande (bruit propre). La largeur de bande et l'amplitude de ce bruit sont tels que le servomécanisme

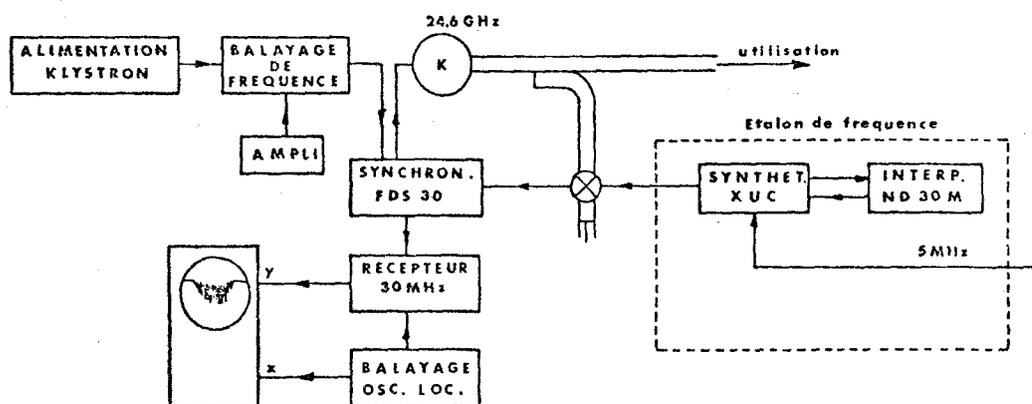


Fig. B.1. Bloc diagramme de la source à "largeur spectrale variable". La largeur spectrale est réglée en ajustant le gain de l'ampli. Elle est mesurée en prélevant une partie du signal de stabilisation.

de stabilisation de fréquence ne puisse pas compenser leurs effets, mais corrige cependant les dérivés lentes de fréquence du klystron. La source est donc soumise à une modulation de fréquence par un bruit que l'on peut doser à l'aide du gain de l'amplificateur large bande. La largeur du spectre de la source est estimée en examinant, à l'aide d'un récepteur dont la fréquence d'oscillation est balayée, le battement entre la source et l'étalon dont la largeur spectrale propre est inférieure à 2 kHz.

La figure B.2. représente des signaux obtenus pour diverses largeurs de spectre d'excitation sur la composante  $M=1$  de la transition  $J=1 \rightarrow J=2$  de OCS. A la pression de 5 millitorrs où ces enregistrements ont été effectués, la largeur par collision est de 32 kHz alors que l'élargissement par saturation peut être estimée à 100 kHz. L'enregistrement obtenu pour une largeur spectrale d'excitation inférieure à 5 kHz sert de référence. Quand la largeur spectrale est égale à 100 kHz,

le signal d'émission libre subit déjà un amortissement beaucoup plus rapide que celui dû aux seuls phénomènes de collision. A 300 kHz, le signal d'émission a pratiquement disparu. Dans ces conditions, l'amplitude du signal de nutation n'a diminué que de 25%. Il faut aussi noter que la pseudo-fréquence de ce signal augmente avec la largeur spectrale d'excitation.

Pratiquement, la largeur du spectre d'excitation a donc un effet comparable à l'élargissement Doppler (cf. II.7). Quand celle-ci augmente :

- i) le signal d'émission s'amortit plus rapidement ;
- ii) le signal de nutation a une amplitude moindre et le premier maximum est atteint plus rapidement.

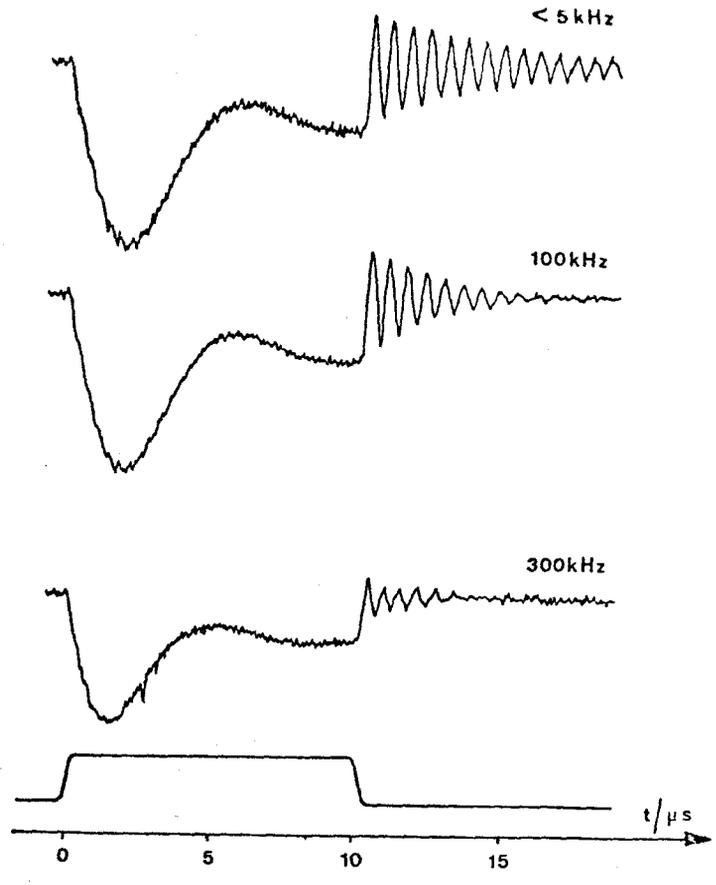


Fig. B.2. Mise en évidence de l'influence de la pureté spectrale de la source sur la forme des signaux transitoires.  
Transition  $J = 1, M = 1 \rightarrow J = 2, M = 1$  de OCS.  
Champ Stark  $1000 \text{ V.cm}^{-1}$   
Pression  $5 \text{ m Torr}$ .

APPENDICE C. - CALCUL DES SIGNAUX DE DOUBLE NUTATION ET DE NUTATION INTERROMPUE.

Les calculs ont d'abord été effectués à l'aide du formalisme de l'opérateur d'évolution dans le référentiel des axes tournants. On a préféré présenter ici la méthode plus imagée fournie par le formalisme de F.V.H.

Avant d'établir la forme des signaux de nutation interrompue et de double nutation, nous allons rappeler l'équation d'évolution de  $\vec{R}$  et des solutions dans quelques cas particuliers utiles à ce calcul.

Le mouvement de  $\vec{R}$  dans le référentiel tournant est régi par l'équation :

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{\Omega}_{\text{eff}} \wedge \vec{R} - \frac{1}{\tau} (\vec{R} - \vec{R}_0) \tag{C.1}$$

où  $\vec{\Omega}_{\text{eff}} = -2\alpha \vec{2}' + \alpha \vec{3}'$

La composante  $R_1'$  de  $\vec{R}$  selon l'axe  $\vec{1}'$  est proportionnelle à la réponse du moment dipolaire en quadrature avec le champ : c'est elle qu'il faut calculer pour déterminer l'absorption.

A l'application d'une impulsion résonnante ( $\alpha = 0$ ), l'évolution des composantes  $R_1'$ ,  $R_2'$  et  $R_3$  est de la forme :

$$\begin{aligned} R_1' &= (A \sin 2xt + B \cos 2xt) e^{-t/\tau} - \frac{2xt}{1+4x^2\tau^2} R_0 \\ R_2' &= F e^{-t/\tau} \\ R_3 &= \frac{R_0}{1+4x^2\tau^2} + (B \sin 2xt - A \cos 2xt) e^{-t/\tau} \end{aligned} \quad (C.2)$$

En absence de champ microonde ( $x=0$ ), et pour un écart  $\alpha'$  à la résonance, on obtient :

$$\begin{aligned} R_1' &= (A' \sin \alpha't + B' \cos \alpha't) e^{-t/\tau} \\ R_2' &= (-A' \cos \alpha't + B' \sin \alpha't) e^{-t/\tau} \\ R_3 - R_0 &= D e^{-t/\tau} \end{aligned} \quad (C.3)$$

Les valeurs de A, B, A', B', D et F sont données par les conditions de continuité au voisinage de la commutation.

1°) Double nutation.

Dans les expériences de double nutation, l'absorption est commutée suivant la séquence représentée ci-contre.

A l'instant initial ( $t=0$ ), le gaz est à l'équilibre thermodynamique

$$R_1' = R_2' = 0 \quad R_3 = R_0$$

A l'issue de la première nutation ( $t=T_1$ )

$$R_1'(T_1) = -\frac{R_0}{1+4x^2\tau^2} \times 2x\tau \left[ 1 + e^{-T_1/\tau} (2x\tau \sin 2xT_1 - \cos 2xT_1) \right]$$

$$R_3(T_1) = \frac{R_0}{1+4x^2\tau^2} \left[ 1 + 2x\tau e^{-T_1/\tau} (2x\tau \cos 2xT_1 + \sin 2xT_1) \right]$$

Pendant la phase de latence  $\vec{R}$  précesse à la vitesse  $\alpha'$  autour de l'axe  $\vec{3}$  et l'on a, à l'instant  $T+T_1$

$$R_1'(T+T_1) = R_1'(T_1) e^{-T/\tau} \cos \alpha'T$$

$$R_2'(T+T_1) = -R_1'(T_1) e^{-T/\tau} \sin \alpha'T$$

$$R_3(T+T_1) - R_0 = (R_3(T_1) - R_0) e^{-T/\tau}$$

A l'aide des équations (C.2), on en déduit l'évolution de  $R_1'$  aux instants postérieurs à  $T+T_1$  :

$$\begin{aligned} R_1' &= -\frac{2x\tau}{1+4x^2\tau^2} R_0 \left\{ 1 + \left[ 2x\tau \sin 2x(t-T-T_1) - \cos 2x(t-T-T_1) \right] \exp\left[-\left(\frac{t-T-T_1}{\tau}\right)\right] \right. \\ &\quad \left. + e^{-T/\tau} \left\{ -(R_3(T_1) - R_0) \sin 2x(t-T-T_1) - R_1'(T_1) \cos \alpha'T \cos 2x(t-T-T_1) \right\} \right\} \end{aligned}$$

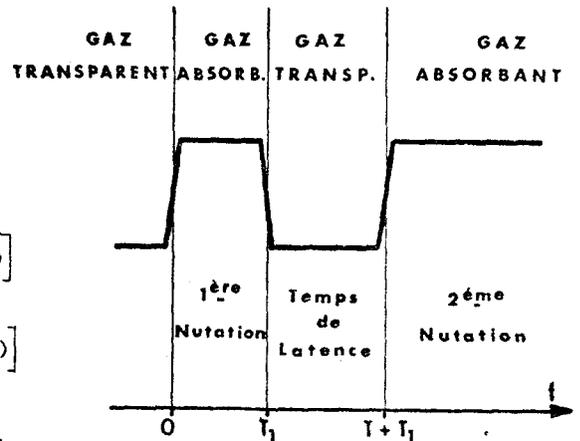


Fig. C.1. Séquence de commutation utilisée dans les expériences de double nutation.

La figure ci-dessous (Fig. C.2) représente l'évolution de  $\vec{R}$  quand on néglige les

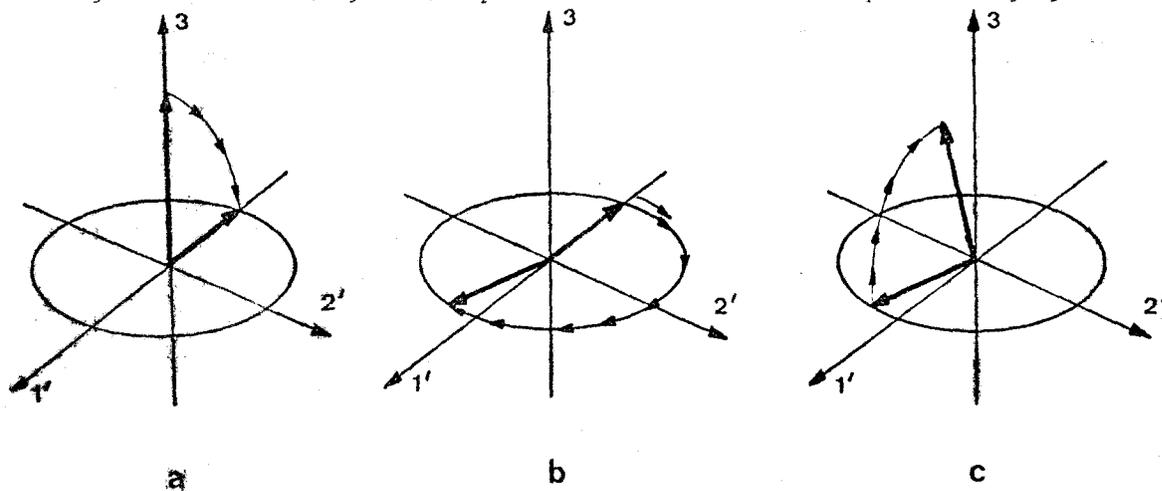


Fig. C.2. Evolution du vecteur  $\vec{R}$  au cours de la séquence  $\frac{\pi}{2} - T - \frac{\pi}{2}$   
 a) impulsion  $\frac{\pi}{2}$       b) émission libre      c) impulsion  $\frac{\pi}{2}$

effets de la relaxation au cours de la séquence de commutation. Par exemple, au cours d'une séquence  $\frac{\pi}{2} - T - \frac{\pi}{2}$ .

- a) une impulsion  $\frac{\pi}{2}$  transforme  $\vec{R}_0$  en un vecteur purement transversal,
- b) dans la phase de latence, celui-ci précesse autour de  $\vec{3}$  à la fréquence  $\frac{\alpha'}{2\pi}$ ,
- c) une seconde impulsion  $\frac{\pi}{2}$  fait effectuer au vecteur  $\vec{R}$  une rotation de  $-\frac{\pi}{2}$  autour de  $\vec{2}'$ .

On remarque donc que si les phénomènes de relaxation sont négligés, l'amplitude du signal de nutation, c'est-à-dire la projection de  $\vec{R}$  sur  $\vec{1}'$ , est nulle. L'amplitude du signal de seconde nutation à cet instant est seulement liée à la valeur de la composante longitudinale de  $\vec{R}$  à la fin du temps de latence. Elle peut donc servir à mesurer le retour à l'équilibre des populations.

A l'aide de ce modèle, on retrouverait aussi aisément les autres conditions de validité des méthodes proposées (brouillage dans la phase de latence, première impulsion  $\pi$  ...)

### 2°) Nutation interrompue.

Ce résultat (C.4) peut aussi servir à décrire les signaux de nutation interrompue. Les expériences de ce type peuvent en effet être considérées comme le cas limite de la double nutation où la durée de la première nutation est très longue devant les temps de relaxation.

Moyennant un changement d'origine des temps et le passage à l'infini de  $T_1$ , on déduit de C.4. la forme du signal observé dans le cas de l'expérience de nutation symbolisée à la figure IV.5 :

$$R_1'(t > T) = - \frac{2x\tau}{1 + 4x^2\tau^2} R_0 \left\{ 1 + e^{-\frac{(t-T)}{\tau}} \left[ 2x\tau (1 - e^{-T/\tau}) \sin 2x(t-T) - (1 - e^{-T/\tau} \cos \alpha'T) \cos 2x(t-T) \right] \right\}$$

On peut exprimer ce résultat comme la somme de deux termes :  $R_1^{SN}$ , signal de nutation obtenu pour un temps de latence très grand devant le temps de relaxation et un terme fonction du temps de latence.

$$R_1 = R_1^{SN} + e^{-T/\tau} \times \frac{2x\tau}{1+4x^2\tau^2} R_0 e^{-(T-T)/\tau} \left\{ 2x\tau \sin 2x(t-T) - \cos 2x(t-T) \cos \alpha'T \right\}$$

La figure ci-dessous représente le mouvement de  $\vec{R}$  dans la séquence de nutation interrompue (Fig. C.3)

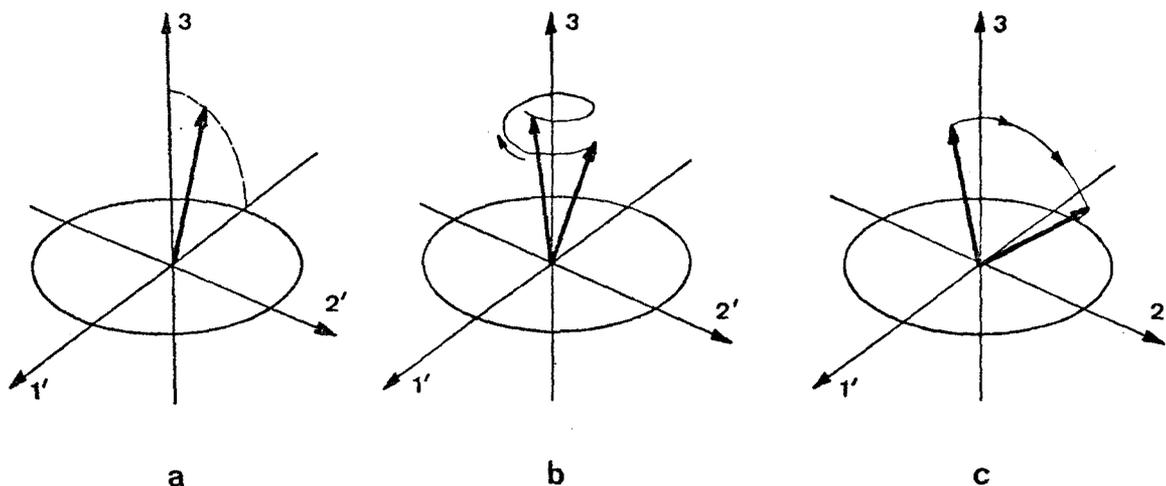


Fig. C.3. Evolution du vecteur  $\vec{R}$  au cours de la séquence de nutation interrompue.

a) absorption en régime stationnaire    b) émission libre    c) nutation.

- a) en régime stationnaire,  $\vec{R}$  a une position dans le repère  $(\vec{1}', \vec{2}', \vec{3})$
- b) dans la phase de latence,  $\vec{R}$  retourne à l'équilibre thermodynamique, en effectuant un mouvement de précession à la fréquence  $\frac{\alpha'}{2\pi}$  autour de  $\vec{3}$ .
- c) au rétablissement de l'absorption,  $\vec{R}$  effectue un mouvement de nutation.

En cas de forte saturation, l'analyse du mouvement de  $\vec{R}$  est simplifiée par le fait qu'à l'issue de la préparation en régime stationnaire,  $\vec{R}$  est nul. Comme durant la phase de latence, il revient à l'équilibre en tendant asymptotiquement vers  $\vec{R}_0 (0, 0, R_0)$ , seule apparaît une composante longitudinale de  $\vec{R}$ . L'amplitude du signal de nutation est proportionnelle à cette composante et permet donc de mesurer le retour à l'équilibre des populations.

Si le brouillage dans la phase intermédiaire est important, la composante transversale de  $\vec{R}$  est nulle à l'issue de cette phase et la nutation ne dépend que de la valeur de la composante longitudinale, donc des populations.

APPENDICE D. - THEORIE NAIVE DES ECHOS MOLECULAIRES DANS UN CHAMP STARK INHOMOGENE

A GRADIENT UNIFORME.

L'expérience réalisée correspond à la séquence décrite dans le chapitre introductif (I.1.4) dont on peut donner une représentation géométrique simple dans le formalisme de F.V.H. que nous rappellons ci-dessous.

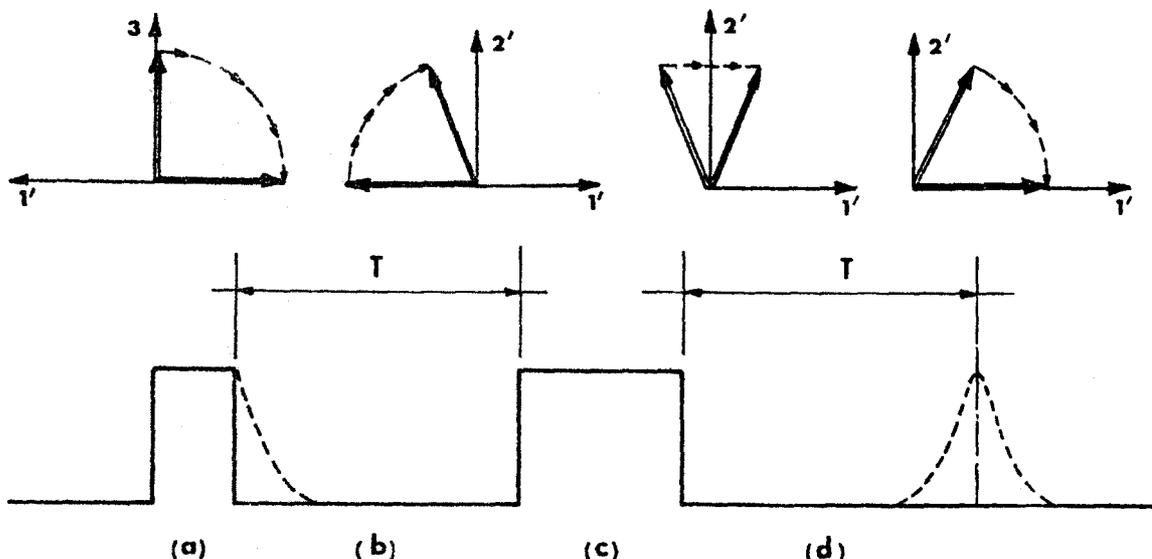


FIG. D.1 : Echos de photons.

a) impulsion  $\frac{\pi}{2}$ , (b) temps de latence (c) impulsion  $\pi$  (d) phase d'écho.

Nous admettrons que l'excitation (Phases a et c) est exactement résonnante, ce qui revient à supposer que l'élargissement inhomogène résiduel (par effet Doppler notamment) est faible devant le largeur par saturation. Dans les phases (b) et (d), la vitesse angulaire  $\alpha'$  de précession est fonction du temps. En appelant  $\theta_1, T, \theta_2$  les durées des phases (a), (b), (c) et en adoptant la fin du premier pulse comme origine des temps  $t$ , on peut définir les angles de précession dans les phases (b) et (d) par :

$$\varphi_1 = \int_0^T \alpha'(t) dt \quad ; \quad \varphi_2 = \int_{T+\theta_2}^T \alpha'(t) dt$$

En admettant une distribution uniforme du champ microonde, on peut réaliser des pulses  $\theta_1$  et  $\theta_2$  qui soient respectivement des pulses  $\pi/2$  et  $\pi$  pour toutes les molécules.

En négligeant tout processus de relaxation, on calcule facilement les composantes du vecteur  $\vec{R}$  de F.V.H. dans le référentiel tournant. On obtient :

$$(1d) \quad \frac{R_1'}{R_0} = \cos(\varphi_2 - \varphi_1) \quad ; \quad \frac{R_2'}{R_0} = \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \quad ; \quad R_3 = 0$$

On peut caractériser la distribution du champ Stark par celle de la vitesse angulaire de précession  $\alpha'$ . Nous admettrons que celle-ci puisse être définie par son gradient  $\vec{G}$  supposé uniforme de direction  $y'y$ , sa valeur moyenne  $\bar{\alpha}'$  et son inhomogénéité totale  $Ga$  où  $a$  caractérise la dimension de la cellule dans la direction  $y$ .

Pour une molécule située à l'instant  $t=0$  en  $y$  avec une vitesse  $v_y$  selon  $\vec{G}$ ,  $\vec{a}'(t)$  s'écrira dans ce modèle :

$$\vec{a}'(t) = \vec{a}' + G y + G v_y t$$

expression valable dans les phases de précession dans la mesure où l'on néglige tout phénomène de collisions élastiques qui introduirait une modification sensible de la composante  $v_y$  de la vitesse. Pour la molécule ainsi définie, on obtient facilement :

$$(2d) \quad \vec{a}'_2 - \vec{a}'_1 = (\vec{a}' + G y) \theta + \frac{G v_y}{2} [2T(T + \theta_2) + \theta(\theta + 4T + 2\theta_2)]$$

$$\text{où } \theta = t - 2T - \theta_2$$

Si les molécules sont réparties de façon homogène dans la cellule  $[-\frac{a}{2} < y < \frac{a}{2}]$  et si la répartition des vitesses est supposée maxwellienne, on pourra écrire le vecteur  $\vec{R}$  macroscopique sous la forme :

$$(3d) \quad \vec{R}(\theta) = \int_{y=-\frac{a}{2}}^{y=+\frac{a}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{R}(\theta, y, v_y) P(v_y) dv_y \frac{dy}{a}$$

où  $\vec{R}(\theta, y, v_y)$  est le vecteur de F.V.H. défini par (1d) et (2d) et où :

$$(4d) \quad P(v_y) dv_y = (\pi)^{-1/2} e^{-\left(\frac{v_y}{v_0}\right)^2} d\left(\frac{v_y}{v_0}\right)$$

On en déduit facilement les composantes de  $\vec{R}(\theta)$  dans le référentiel mobile :

$$(5d) \quad \frac{R_1^i(\theta)}{R_0} = \cos \bar{\alpha}' \theta \cdot \frac{\sin \frac{Ga \theta}{2}}{\frac{Ga \theta}{2}} \exp\left\{-\frac{G^2 v_0^2}{16} [2T(T + \theta_2) + \theta(\theta + 4T + 2\theta_2)]^2\right\}$$

$$R_2^i(\theta) = R_3(\theta) = 0$$

Dans l'expression (5d) de l'écho, le premier terme montre que celui-ci apparaît sous forme d'un battement à la fréquence angulaire  $\bar{\alpha}'$  représentant le déplacement moyen de fréquence dans la cellule. Le second terme est relatif à l'amortissement inhomogène : il est centré à l'instant  $\theta$  nul soit :

$$t = 2T + \theta_2$$

et est caractérisé par une largeur temporelle

$$\theta = \frac{2\pi}{Ga}$$

inversement proportionnelle à l'inhomogénéité totale.

Le troisième terme est lié aux mouvements moléculaires dans le champ inhomogène. Un calcul d'ordre de grandeur montre que ce terme a généralement une dé-

pendance en temps beaucoup plus lente que le précédent. Dans ces conditions, on peut admettre que l'écho reste observé à  $\theta$  nul et réécrire (5d) sous la forme :

$$(6d) \quad \frac{R_1'(\theta)}{R_0} = \cos \bar{\alpha}'\theta \frac{\sin \frac{Ga\theta}{2}}{\frac{Ga\theta}{2}} e^{-\frac{G^2 v_0^2}{4} T^2 (T + \theta_2)^2}$$

Le dernier terme représente la réduction de l'amplitude de l'écho lié au seul mouvement moléculaire. Dans la mesure où l'on néglige la durée du pulse  $\pi$ , on retrouve bien la loi en  $\exp\left\{-\frac{G^2 v_0^2 T^4}{4}\right\}$  annoncée précédemment.

Dans ce calcul, on a négligé l'amortissement de l'écho dû à la relaxation. Dans les conditions expérimentales utilisées (Fig. IV.11), celui-ci varie en effet beaucoup plus lentement avec le temps de latence que l'amortissement lié au mouvement des molécules. Dans la série d'enregistrements de la figure IV.11, on peut estimer à 0,2  $\mu$ s la largeur temporelle de l'écho. En évaluant à 2 cm la dimension utile  $a$  de la cellule, on en déduit une valeur moyenne de  $G$  voisine de  $2 \cdot 10^9$  Rd s<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>. En adoptant une valeur de  $\theta_2$  égale à 1  $\mu$ s par exemple, lorsque le temps de latence  $T$  passe de 1 à 1,5  $\mu$ s, l'atténuation de l'écho liée au mouvement moléculaire et déduite de la relation (6d) varie de 60% alors que celle qui est due à la relaxation ne varie que de 6%.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- {1} R.P. FEYNMANN, F.L. VERNON et R.W. HELLWARTH, J. Appl. Phys. 28, 49 (1957)
- {2} C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOE, Mécanique Quantique (Hermann, Paris 1973) a) p. 423 b) p. 1314
- {3} F. BLOCH, Phys. Rev. 70, 460 (1946)
- {4} R.H. DICKE, Phys. Rev. 93, 99 (1954)
- {5} H.C. TORREY, Phys. Rev. 76, 1059 (1949)
- {6} E.L. HAHN, Phys. Rev. 80, 580 (1950)
- {7} H.Y. CARR et E.M. PURCELL, Phys. Rev. 94, 630 (1954)
- {8} Pour une mise au point sur la R.M.N., voir :  
A. ABRAGAM, Les principes du magnétisme nucléaire (P.U.F. Paris) 1961.
- {9} B. CAGNAC, J. BROSSEL et A. KASTLER, C.R. Acad. Sci. 246, 1827 (1958)
- {10} B. CAGNAC, Thèse. Annales de Physique. 6, 467 (1961)
- {11} M. BLOOM, E.L. HAHN et B. HERZOG, Phys. Rev. 97, 1699 (1955)
- {12} C.F. DAVIS, M.W.P. STRANDBERG et R.L. KYHL Phys. Rev. 111, 1268 (1958)
- {13} R.J. BLUME, Phys. Rev. 109, 1867 (1958)
- {14} J.P. GORDON et K.D. BOWERS, Phys. Rev. Lett. 1, 368 (1958)
- {15} P.W. ATKINS, A.J. DOBBS et K.A. Mc. LAUCLAN, Chem. Phys. Lett. 25, 105 (1974)
- {16} G. FEHER, J.P. GORDON, E. BUGHLER, E.A. GERE et C.D. THURMOND,  
Phys. Rev. 109, 221 (1958)
- {17} J.S. THORP, J.H. PACE et D.F.J. SAMPSON, J. Electronics and Control. 10, 13 (1961)
- {18} A.A. MANENKOV, R.M. MARTIROSYAN, Yu. P. PIMENOV, A.M. PROKHOROV et V.A. SYCHUGOV,  
Zh. eksp. i teoret. fiz. 47,6 (12) 2055, (1964); Soviet Physics JETP, 20, 1381.
- {19} Pour une revue sur les masers, voir :  
V.M. FAIN et Ya. I. KHANIN, Quantum Electronics (Pergamon Press, 1969)
- {20} A.Z. GRASYUK et A.N. GRAYEVSKIY, Radio Engng. Electron. Phys. 3, 4248 (1964)  
Trad. Angl. de adiotekk. i Elektron. 9, 524-32 (1964)

- (20) C. AUDOUIN, Rev. Phys. Appl. 2, 309 (1967)
- (21) H.M. GOLDENBERG, D. KLEPPNER et N.F. RAMSEY, Phys. Rev. Lett. 5, 361 (1960)  
C. AUDOUIN et CHECRAHAMATOUA, Onde Elec. 45, 1133 (1965)
- (22) D.C. LAINE et V.S. BARDO, Electron. Lett. 5, 323 (1969)
- (23) W.S. BARDO et D.C. LAINE, J. Phys. D. 4, L.42 (1971)
- (24) R.H. DICKE et R.H. ROMER, Rev. Sci. Instr. 26, 915 (1955)
- (25) R.M. HILL, D.E. KAPLAN, G.F. HERRMANN et S.K. ICHIKI, Phys. Rev. Lett. 18, 105 (1967)
- (26) I.D. ABELLA, N.A. KURNIT et S.R. HARTMANN, Phys. Rev. 141, 391 (1966)
- (27) J.P. GORDON, C.H. WANG, C.K.N. PATEL, R.E. SLUSHER, W.J. TOMLINSON, Phys. Rev. 179, 294 (1969)
- (28) G.B. HOCKER et C.L. TANG, Phys. Rev. 184, 356 (1969)
- (29) S.L. Mc. CALL et E.L. HAHN, Phys. Rev. 183, 457 (1969)
- (29b) CK.N. PATEL et R.E. SLUSHER, Phys. Rev. Lett. 19, 1019 (1967)
- (30) R.G. BREWER et R.L. SHOEMAKER, Phys. Rev. Lett. 27, 631 (1971)
- (31) R.G. BREWER et R.L. SHOEMAKER, Phys. Rev. A. 6, 2001 (1972)
- (32) R.G. BREWER et R.L. SHOEMAKER, Phys. Rev. Lett. 28, 1430 (1972)
- (33) R.G. BREWER et E.L. HAHN, Phys. Rev. A.8, 464 (1973)  
Erratum Phys. Rev. A.9, 1479 (1974)
- (34) J. SCHMIDT, T. BERMAN et R.G. BREWER, Phys. Rev. Lett. 31, 1103 (1973)
- (35) M.T. Mc. LOY, Phys. Rev. Lett. 32, 814 (1974)
- (36) B. MACKE et P. GLORIEUX, Chem. Phys. Lett. 14, 85 (1972)
- (37) P. GLORIEUX, J. LEGRAND et B. MACKE, J. Physique. 36, 643 (1975)
- (38) T.L. WEATHERLY, Q. WILLIAMS, F. TSAI, J. Chem. Phys. 61, 2925 (1974)
- (39) D.C. LAINE, D. KAKATI, G.S. UPPAL, G.D.S. SMART et W.S. BARDO, Phys. Lett. 29a, 376 (1969)
- (40) P. GLORIEUX, J. LEGRAND, B. MACKE and B. SEGARD, Mol. Phys. 25, 739 (1973)
- (41) B. MACKE et P. GLORIEUX, Chem. Phys. 4, 120 (1974)
- (42) R.H. HUGHES et E.B. WILSON, Phys. Rev. 71, 562 L (1947)
- (43) R. JODOIN et L. MANDEL, Phys. Rev. A.10, 1898 (1974)
- (44) I.P. HERMAN, J.C. Mac. GILLIVRAY, N. SKRIBANOWITZ et M.S. FELD, "Selfinduced emission in optically pumped HF gas" in Laser Spectroscopy ed. R.G. BREWER et A. MOORADIAN (Plenum Press 1974) p. 379.

- (45) M.S. FELD, Cours donné à l'Ecole d'Eté de Physique Théorique des Houches, (1975)
- (46) J.H. VAN VLECK et V.F. WEISSKOPF, Rev. Mod. Phys. 17, 227 (1945)
- (47) K. KARPLUS et J. SCHWINGER, Phys. Rev. 73, 1020 (1948)
- (48) A.G. REDFIELD, Adv. Magn. Res. Vol. 1. p. . . ed. J.S. WAUGH (Academic Press 1965)
- (49) P. GLORIEUX, J. LEGRAND, B. MACKE et J. MESSELYN, J. Quant Spect. Rad. T<sub>2</sub> 12, 731 (1972)
- (50a) B. MACKE, Thèse. C.N.R.S. n° AO 5221 Lille 1970.
- (50b) B. MACKE et J. MESSELYN, C.R. Acad. Sc. Paris. 269 B, 712-714 et 756-758 (1969)
- (51) D.R. LIDE Jr, Rev. Sci. Inst. 35, 1226 (1964)
- (52) B. SEGARD, Thèse de 3ème Cycle. Lille 1974. non publiée.
- (53) S.A. MARSHALL et J. WEBER, Rev. Sci. Instr. 28, 134 (1957)
- (54) C.C. COSTAIN, Can J. Phys. 35, 241 (1957)
- (55) D.H. BAIRD, R.M. FRISTON, M.H. SIRVETZ, Rev. Sci. Inst. 21, 881 (1950)
- (56) P.A. BARON et S.E. HARRIS, Rev. Sci. Inst. 41, 1363 (1970).
- (57) B. SEGARD, D.E.A. Lille. 1972. non publié.
- (58) B. MACKE et P. GLORIEUX, Chem. Phys. Lett. 18, 91 (1973)
- (59) J.M. JAUCH, Phys. Rev. 72, 715. (1947)
- (60) W.E. LAMB, Phys. Rev. 134, A. 1429 (1964)
- (61) M.O. SCULLY et W.E. LAMB, Phys. Rev. 159, 208 (1967)
- (62) R. BARBE, M. LEDUC et F. LALOE, J. Phys. 35, 699 et 935 (1974)
- (63) M. SARGENT III, M.O. SCULLY et W.E. LAMB, Laser Physics (Addison Wesley 1974) Appendice A. p. 358.
- (64) C. COHEN-TANNOUDJI et S. HAROCHE, J. Physique 30, 125 et 153 (1969)
- (65) S. HAROCHE, Ann. Physique. 6, 189-387 (1971)
- (66) P.F. WINKLER, D. KLEPNER, T. MYINT et F.G. WALTHER, Phys. Rev. A.5, 83 (1972)
- (67) F.A. HOPF, R.F. SHEA et M.O. SCULLY, Phys. Rev. A.7. 2105 (1973).
- (68) SCHMIDT, P.R. BERMAN et R.G. BREWER, Phys. Rev. A.11, 1663 (1975)
- (69) C.L. TANG et B.D. SILVERMAN, Physics of Quantum Electronics. p. 280. édité par P.L. KELLEY, B. LAX et P.E. TANNENWALD, Mc. Graw Hill Company 1966.
- (70) R.L. SHOEMAKER et F.A. HOPF, Phys. Rev. Lett. 33, 1527 (1974)
- (71) R.H. SCHWENDEMANN et H.M. PICKETT, J. Chem. Phys. 58, 5735 (1973)

- {72} A.H. BRITAIN, P.J. MANOR et R.H. SCHWENDEMANN, J. Chem. Phys. 58, 5735 (1973)
- {73} J.H.S. WANG, J.M. LEVY, S.G. KUKOLICH et J.I. STEINFELD, Chem. Phys. 1, 141 (1973)
- {74} J.C. Mc. GURK, T.R. HOFMANN et W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 60, 2922 (1974)
- {75} J.C. Mc. GURK, T.G. SCHMALZ et W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 60, 4181 (1974)
- {76} J.C. Mc. GURK, H. MADER, R.T. HOFFMANN, T.G. SCHMALZ et W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 61, 3759 (1974)
- {77} T. AMANO et T. SHIMIZU, J. Phys. Soc. Japan. 35, 237 (1973)
- {78} G.W. FLYNN, J. Mol. Spectr. 28, 1 (1968).  
K. SHIMODA et T. SHIMIZU Progres in Quantum Electronics, Vol. 2. Part. 2. (Pergamon Press, Oxford 1972)
- {79} par exemple, M.L. UNLAND, V. WEISS et W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 42, 2138 (1965)  
O.L. STIEFVATER et E.B. WILSON Jr, J. Chem. Phys. 88, 5385 (1969)
- {80a} T. OKA, Can. J. Phys. 47, 2343 (1969)
- {80b} T. OKA, J. Chem. Phys. 45, 752 (1966)
- {80c} P.W. DALY et T. OKA, J. Chem. Phys. 88, 5385 (1969)
- {81} Pour un article de revue complète de ces effets, voir :  
T. OKA, Adv. Chem. Phys. 9, 127 (1973)
- {82} M.L. UNLAND et W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 45, 2421 (1966).
- {83} R.G. GORDON, J. Chem. Phys. 46, 4399 (1967)
- {84} P.T. SEIBT, J. Chem. Phys. 57, 1342 (1972)
- {85} S.R. BROWN, J. Chem. Phys. 56, 1000 (1972)
- {86} J.B. COHEN et E.B. WILSON, J. Chem. Phys. 58, 442 (1973)
- {87} W.H. FLYGARE, "Private Communication" citée par S.R. BROWN.
- {88} P. GLORIEUX, B. MACKE, J. LEGRAND et B. SEGARD, Phys. Lett. 48A, 187 (1974)
- {89} S.R. BROWN, J. Chem. Phys. 60, 1722 (1974)
- {90} J. LEMAIRE, J. HOURIEZ, J. THIBAUT et B. MAILLARD, J. Physique, 32, 35 (1971)  
J. THIBAUT, Thèse de 3ème Cycle. Lille.
- {91} L. FRENKEL, H. MARANTZ et T. SULLIVAN, Phys. Rev. A.3, 1640 (1971)
- {92} J. LEMAIRE, Communication privée.
- {93} J.M. LEVY, J.H.S. WANG, S.G. KUKOLICH et J.I. STEINFELD, Chem. Phys. Lett. 21, 598 (1973)

- {94} J.M. LEVY, J.H.S. WANG, S.G. KUKOLICH et J.I. STEINFELD, Phys. Rev. Lett. 29, 395 (1972)
- {95} H. JETTER, E.F. PEARSON, C.L. NORRIS, J.C. Mc. GURK et W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 59, 1796 (1973)
- {96} I. BURAK, A.V. NOWAK, J.I. STEINFELD et D.G. SUTTON, J. Chem. Phys. 51 2275 (1969)
- {97} J.I. STEINFELD, I. BURAK, D.G. SUTTON et A.W. NOWAK, J. Chem. Phys. 52 5421 (1970)
- {98} G.K. RHODES, M.J. KELLY et A. JAVAN, J. Chem. Phys. 48, 5730 (1968).
- {99} R.G. GORDON, P.E. LARSON, C.H. THOMAS et E.B. WILSON Jr, J. Chem. Phys. 50, 1388 (1969)
- {100} B. MACKE, J. MESSELYN et R. WERTHEIMER, J. Phys. 27, 579 (1966)
- {101} T. OKA, J. Chem. Phys. 47, 13 (1967)
- {102} P. PALMER, B. ZUCKERMAN, D. BUHL et L.E. SNYDER, Astrophysical Journal (Letters), 156, L.147 (1969)
- {103} C. COHEN-TANNOUJJI, Cours donné à l'Ecole d'Eté de Physique Théorique des Houches, (1975)
- {104} A. OMONT, J. Physique. 26, 26 (1965)
- {105} C.H. WANG et W.J. TOMLINSON, Phys. Rev. 181, 115 (1969)
- {106} C.H. WANG, W.J. TOMLINSON et R.G. GEORGE, Phys. Rev. 181, 125 (1969)
- {107} T.J. COOK et T.A. MILLER, J. Chem. Phys. 59, 1342 (1973)
- {108} H.M. PICKETT, J. Chem. Phys. 61, 1923 (1973)
- {109} P. GLORIEUX, J. LEGRAND, B. MACKE et J. MESSELYN, Rev. Phys. Appl. 6 389 (1971)
- {110} P. BACHMANN, K. SAUER et G. WALLIS, Fortschr. Phys. 20, 147 (1972)
- {111} A.L. BLOOM, Phys. Rev. 98, 1105 (1955)
- {112} S.R. FERNBACH et W.G. PROCTOR, J. Appl. Phys. 26, 170 (1955)
- {113} P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 76, 647 (1949)
- {114} A. BEN REUVEN, Phys. Rev. 145, 7 (1966)
- {115} Pour une revue sur ce sujet, voir par exemple, J. COOPER, Rev. Mod. Phys. 39, 167 (1967)
- {116} R.R. ERNST et W.A. ANDERSON, Rev. Sci. Inst. 37, 93 (1966).

- (117) T.C. FARRAR et E.D. BECKER, Pulse and Fourier Transform N.M.R. Academic Press. 1971 . p. 22 et 82.
- (118) D.G. GILLIES et D. SHAW, A. Rep. N.M.R. Spect. 5 (1972)
- (119) J.W. COOLEY et J.W. TUKEY, Math. Comput. 19, 297 (1965)
- (120) G.R. SUTTER et E.A. RINEHART, 28<sup>th</sup> Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy. Colombus (Ohio) 1973
- (121) J.T. DOWELL et D.J. SKIPPER, 29<sup>th</sup> Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy. Colombus (Ohio) 1974
- (122) D. BOUCHER, Thèse de 3ème Cycle, Lille 1974
- (123) S.R. BROWN, R.A. CRESWELL et R.H. SCHWENDEMANN, 3ème Conférence Européenne de Spectroscopie Microonde. Venise 1974.
- (124) A. DYMANUS, Phys. Rev. 116. 351 (1959)
- (125) J.L. DESTOMBES, Rapport C.N.R.S. 1974. Non publié.
- (126) J.A. ROBERTS, T.K. TUNG et O.C. LIN, J. Chem. Phys. 48, 4096 (1967)
- (127) H. MADER, J. EKKERS, W. HOKE et W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 62, 380 (1975)
- (128) J.L. JENKINS et P.E. WAGNER, Appl. Phys. Lett. 13, 308 (1968)
- (129) N. SINGER et J.G. THEOBALD, C.R. Acad. Sci. Paris. 278.B, 17 (1974)
- (130) R.G. BREWER, Science 178, 247 (1972)
- (131) J.C. Mc. GURK, T.G. SCHMALTZ et W.H. FLYGARE, Adv. Chem. Phys. XXV. 1 (1974) Ed. John Wiley.
- (132) G.M. DOBBS, R.H. MICHEELS, J.I. STEINFELD, J.H.S. WANG, J.M. LEVY, J. Chem.Phys. 63, 1904 (1975)
- (133) W.G. LIU et R.M. MARCUS, J. Chem. Phys. 63, 272 (1975)
- (134) M. COY, J. Chem. Phys. à paraître.
- (135) K. TANAKA et E. HIROTA, J. Mol. Spectr. à paraître.
- (136) C. BOTTCHEER, Chem. Phys. Lett. 34, 143 (1975).
- (137) P. GLORIEUX, Thèse de 3ème Cycle, Lille 1971, non publiée.
- (138) S. HAROCHE, J.A. PAISNER et A.L. SCHAWLOW, Phys. Rev. Letters. 30, 948 (1973)
- (139) S. HAROCHE, M. GROSS et M.P. SILVERMAN, Phys. Rev. Letters. 33, 1063 (1974)
- (140) C. FABRE, M. GROSS et S. HAROCHE, Optics Comm. 13, 393 (1975)
- (141) J. MESSELYN et R. WERTHEIMER, C.R. Acad. Sci. 258, 4473 (1964)
- (142) E. DURAND, Electrostatique II, p. 389 (Masson. Paris 1966).