

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE SPECIALITE

*par*

Armel JACQUES

\*

ETUDE DE QUELQUES EFFETS MULTIPHOTONIQUES  
PAR DOUBLE RESONANCE  
A L'INTERIEUR DE LA CAVITE D'UN LASER CO<sub>2</sub>



*Soutenue le 16 Juillet 1981 devant la commission d'examen*

*Membres du Jury*

Monsieur WERTHEIMER	Président
Monsieur GLORIEUX	Rapporteur
Monsieur DUPONT-ROC	Examineur
Monsieur LOMBARDI	Examineur
Monsieur MACKE	Examineur

à mes parents

à Françoise

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire associé au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur Wertheimer qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à Pierre Glorieux, pour m'avoir guidé. Il a su par sa collaboration amicale et son sens critique m'aider à mener à bien ce travail.

Je remercie très vivement Messieurs Dupont-Roc et Lombardi, Maîtres de recherche au C.N.R.S. pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également Bruno Macke, d'avoir accepté de se joindre au Jury pour examiner ce travail.

Je voudrais également que l'ensemble des techniciens du Laboratoire et de l'U.E.R. de Physique Fondamentale trouvent ici l'expression de mes remerciements pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Mesdames Doribreux et Boërez, avec beaucoup de compétence, ont apporté le plus grand soin à la dactylographie de ce mémoire, Monsieur Raffaud s'est chargé de l'illustrer et le Personnel du service de Polycopie de l'U.E.R. en a assuré la reproduction. C'est avec plaisir que je leur adresse un amical remerciement.

# SOMMAIRE

---

## INTRODUCTION

## CHAPITRE I : LA SPECTROSCOPIE PAR DOUBLE RÉSONANCE INFRAROUGE

### RADIOFRÉQUENCE

- A) DESCRIPTION DU PROCESSUS.
- B) COMPARAISON AVEC LA SPECTROSCOPIE RF A ABSORPTION DIRECTE.
- C) POPULATION ET SUSCEPTIBILITE.

## CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

- A) LA CAVITE RESONNANTE.
- B) LA CELLULE COAXIALE.
- C) LE TUBE AMPLIFICATEUR.
- D) LE DISPOSITIF OPTIQUE.
- E) APPAREILLAGE ELECTRONIQUE.

- 1 - Signaux RF.
- 2 - Détection du faisceau infrarouge.
- 3 - Mesure de fréquence.
- 4 - Balayage de la fréquence laser.

### F) STABILISATION D'UN LASER CO<sub>2</sub>

- 1 - Instabilités.
- 2 - Stabilisation au centre du contour.
- 3 - Asservissement en un point quelconque de fonctionnement.
- 4 - Performances.

## CHAPITRE III : LA MOLÉCULE HABILÉE PAR UN CHAMP

- A) QUANTIFICATION DU CHAMP.
- B) LA MOLÉCULE HABILÉE PAR UN CHAMP RESONNANT.
- C) LA RESOLVANTE.

- 1 - Présentation du formalisme de la résolvente.
- 2 - Application à l'effet Bloch Siegert.
- 3 - Probabilité de transition d'un processus à  $2m + 1$  photons.

- D) DEPLACEMENT RADIATIF PAR UN CHAMP NON RESONNANT.

## CHAPITRE IV : RADIOFRÉQUENCY-INDUCED CROSS OVER RESONANCES

- I) INTRODUCTION.
- II) EXPERIMENT.

- A - Experimental set up.
- B - Preliminary experiment.

- III) THEORY OF RF - INDUCED CROSS OVER RESONANCES.

- A - Molecule model.
- B - Dressed molecule.
- C - Density matrix evolution.

- IV) COMPLEMENTARY EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION.

- A - Influence of rf frequency offset.
- B - Influence of rf field strength.

## CHAPITRE V : SPECTROSCOPIE DE LA MOLECULE HABILLEE PAR UN CHAMP RF

### A) EFFET BLOCH SIEGERT ET TRANSITIONS MULTIPHOTONIQUES.

- 1 - Déplacement Bloch Siegert au second ordre en fonction du champ.
- 2 - Déplacement Bloch Siegert au quatrième ordre en fonction du champ.
- 3 - Processus à trois photons.

### B) TRANSITIONS ENTRE LES NIVEAUX DE LA MOLECULE HABILLEE PAR UN CHAMP FORT.

- 1 - Déplacement de la fréquence de la transition principale.
- 2 - Bandes latérales.
  - α) Cas de l'effet Stark linéaire.
  - β) Cas de l'effet Stark quadratique.
- 3 - Résonances harmoniques.
- 4 - Développement aux ordres supérieurs.
- 5 - Résonances subharmoniques.
- 6 - Conclusion.

## CONCLUSION

## ANNEXE 1 : LASER SCELLE

- A) CONSTRUCTION D'UN LASER CO<sub>2</sub> SCELLE.
- B) LASER CO SCELLE.

## ANNEXE 2 : DÉPLACEMENT BLOCH SIEGERT DE LA TRANSITION PRIN- CIPALE AUX ORDRES SUPÉRIEURS

ANNEXE 3 : CALCUL DE L'INTENSITÉ DES BANDES LATÉRALES DANS  
LE CAS D'UN EFFET STARK LINÉAIRE

## INTRODUCTION

-----

Initialement conçue pour des expériences de pure spectroscopie, la double résonance à l'intérieur de la cavité d'un laser  $\text{CO}_2$  s'avère être aussi une méthode bien adaptée à l'observation de processus multiphotoniques et en particulier à l'étude de divers effets mettant en jeu plusieurs photons infrarouges et radiofréquences.

Rappelons d'abord le principe de fonctionnement du dispositif qui est à la base de cette méthode. Dans la cavité d'un laser on place une cellule contenant un échantillon gazeux sous faible pression dont une transition infrarouge est en coïncidence avec une raie d'émission du laser, les molécules sont également soumises à un champ radiofréquence dont la fréquence est balayée. Les modifications de la puissance infrarouge, produites par le champ radiofréquence sont alors observées sur le faisceau issu de la cavité.

Ce dispositif qui s'avère d'une très grande sensibilité, offre un gain de plusieurs ordres de grandeur par rapport au dispositif d'absorption directe. Pour l'étude de nouveaux processus multiphotoniques on tire parti non seulement de cette haute sensibilité mais aussi du fait que placées à l'intérieur de la cavité d'un laser, les molécules subissent des champs infrarouges continus particulièrement importants, ce qui est évidemment très favorable à l'excitation des transitions multiphotoniques qui sont fortement non linéaires avec la puissance des champs considérés.

L'étude présentée ici s'inscrit dans le prolongement de travaux antérieurs consacrés à de tels processus. Suivant que les effets sont observés en fréquence infrarouge ou radiofréquence balayée, des processus de nature différente peuvent apparaître et on distinguera l'observation en spectroscopie infrarouge et celle en spectroscopie radiofréquence suivant que l'une ou l'autre des fréquences est balayée.

En spectroscopie radiofréquence Freund et Oka (1970) ont étudié les processus où l'on observe les modifications d'intensité d'une transition multiphotonique, liées au couplage de celle-ci avec un processus mono ou multiphotonique.

D'autre part Arimondo et Glorieux (1979) ont étudié des processus similaires en spectroscopie infrarouge. Ceux-ci peuvent alors être considéré comme des processus d'absorption saturée sur les "molécules habillées" par le champ radiofréquence. Ce concept s'est d'ailleurs révélé particulièrement utile pour fournir une description unifiée des effets observés. Il permet d'autre part un calcul des susceptibilités associées à chacun d'eux, nettement simplifié par rapport à celui de Shimizu (1974).

Le domaine d'étude ouvert par la double résonance infrarouge radiofréquence dans la cavité d'un laser s'étant révélé particulièrement fécond tant du point de vue spectroscopie qu'en ce qui concerne l'optique quantique, il a paru intéressant de réaliser un tel dispositif. Ce travail rapporte un ensemble de résultats obtenus tant en spectroscopie infrarouge qu'en spectroscopie radiofréquence. Ils complètent et étendent les deux domaines d'étude évoqués ci-dessus.

Le premier chapitre est consacré à un rappel de la technique de double résonance infrarouge radiofréquence à l'intérieur de la cavité d'un laser ; dans un second chapitre les dispositifs correspondants aux différentes expériences réalisées seront décrits. Le troisième chapitre introduit les concepts de molécule habillée par un champ, nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux. Dans le chapitre IV, l'étude en spectroscopie infrarouge, des absorptions saturées de la molécule habillée a été étendue au cas de système à quatre niveaux d'énergie. Des résonances croisées (cross over resonances) induites par le champ radiofréquence analogues aux résonances croisées obtenues sur les systèmes à trois niveaux ont été observées expérimentalement et décrites théoriquement. Parallèlement à ces études, des expériences relatées au chapitre V, ont été effectuées en spectroscopie

radiofréquence, on y a réalisé d'abord quelques observations de l'effet Bloch Siegert et de transitions multiphotoniques similaires à celles observées en résonance magnétique par Winter (1959). Puis en soumettant la molécule à deux champs radiofréquences, nous avons sondé par une méthode de double résonance, les transitions radiofréquences de la molécule habillée ; ceci nous a permis de recenser et d'interpréter plusieurs familles de résonances mettant en jeu plusieurs photons de chaque champ radiofréquence.

## CHAPITRE I

# LA SPECTROSCOPIE PAR DOUBLE RÉSONANCE INFRAROUGE-RADIOFRÉQUENCE

---

Le double résonance fût étudiée dès 1950 par Autler et Townes. Les premières expériences de double résonance en spectroscopie moléculaire des gaz furent réalisées par Basov et Osipov (1954), on y observait les variations d'absorption d'un champ microonde dues à l'irradiation par un champ radiofréquence.

Cette méthode a pris de l'extension lorsque Freund et Oka (1972) observèrent des signaux de double résonance infrarouge-microonde sur des molécules  $\text{NH}_3$  placées à l'intérieur de la cavité d'un laser  $\text{CO}_2$ . Elle a depuis été appliquée à la double résonance infrarouge radiofréquence par Curl et Oka (1973). Plus récemment la technique fût étendue au cas de pompages radiofréquences par Arimondo et al. (1978) à l'aide d'un laser  $\text{CO}_2$  pour l'étude du spectre RF de l'iodure de méthyle  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Dans ce chapitre nous allons brièvement rappeler la technique de double résonance infrarouge radiofréquence, ses avantages sur la spectroscopie RF "classique" et le calcul de la susceptibilité diélectrique développé par Arimondo et al. (1978) pour le cas des expériences que nous allons présenter ici.

## A) DESCRIPTION DU PROCESSUS

Considérons deux niveaux notés 1 et 2 situés dans l'état fondamental de vibration et deux niveaux notés 3 et 4 situés dans un état vibrationnel excité. La différence d'énergie  $\hbar \omega_{24}$  entre les états 2 et 4 est voisine de l'énergie d'un photon infrarouge ; les pulsations  $\omega_{12}$  et  $\omega_{34}$  correspondent à des transitions RF.

Puisque les molécules sont situées à l'intérieur de la cavité d'un laser, elles sont soumises à deux ondes infrarouges se propageant dans des directions opposées. Dans le référentiel moléculaire, les deux ondes ont des pulsations définies par

$$\begin{aligned}\Omega_+ &= \Omega \left(1 + \frac{v}{c}\right) \\ \Omega_- &= \Omega \left(1 - \frac{v}{c}\right)\end{aligned}\tag{I-1}$$

où  $\Omega$  : pulsation du champ infrarouge.

$c$  : célérité de la lumière.

$v$  : projection de la vitesse de la molécule sur l'axe de propagation des ondes infrarouges.

A l'équilibre thermodynamique et en absence de champ, seuls les niveaux 1 et 2 ont une population notable, les niveaux 3 et 4 possèdent en effet une énergie élevée ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) et le facteur de Boltzmann associé  $\exp(-\hbar\Omega/kT)$  de l'ordre de  $10^{-2}$  fait que l'on peut négliger les populations des niveaux 3 et 4 devant celles des niveaux 1 et 2.

Le champ infrarouge est résonnant pour la transition  $2 \leftrightarrow 4$  pour les molécules ayant la composante de vitesse telle que

$$\frac{v}{c} = \pm \left(\frac{\omega_{24} - \Omega}{\Omega}\right)\tag{I-2}$$

Il faut que le champ infrarouge soit saturant pour qu'il y ait un transfert notable de population de l'état 2 vers l'état 4 pour la classe de vitesse  $v$ . On peut considérer que le champ infrarouge "brûle deux trous" (hole burning) dans la distribution des vitesses des molécules dans l'état 2 et créé deux pics (spikes) dans celle de l'état 4 (voir fig. 1a). Ce pompage a pour effet d'accroître la différence de population entre les niveaux 3 et 4.

Si on applique maintenant un champ RF résonnant avec la transition  $1 \leftrightarrow 2$  (fig. 1b) le transfert de population a lieu du niveau 1 vers le niveau 2 ; par ce mécanisme on augmente la différence de population

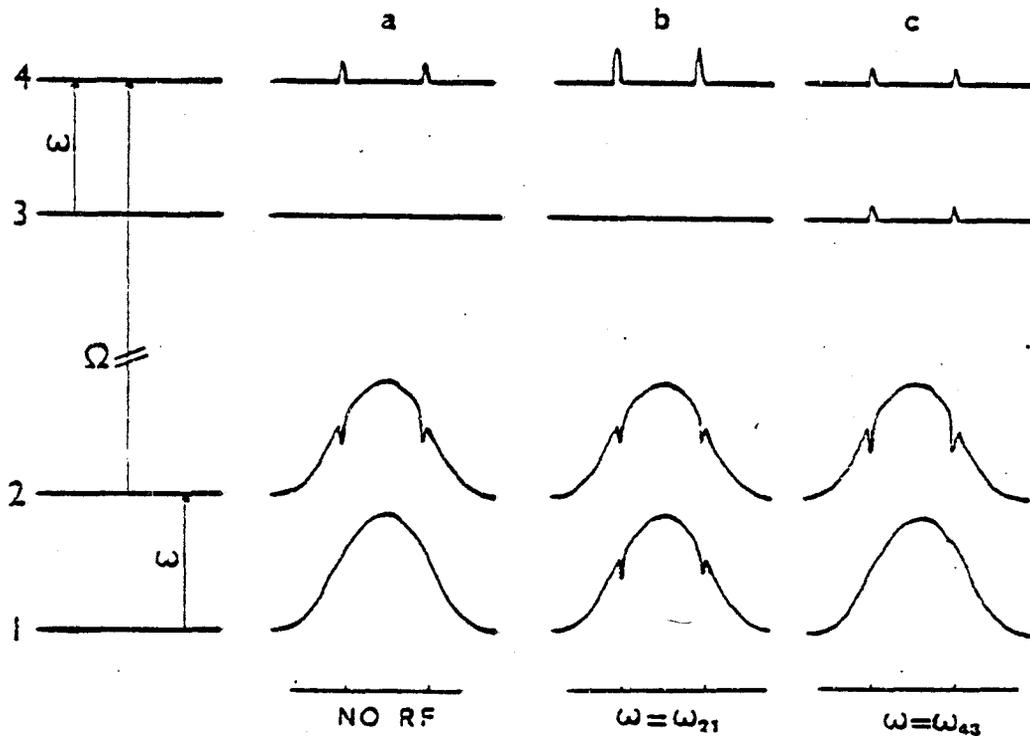


Figure 1 : Principe de fonctionnement de la double résonance IR-RF.

entre les niveaux 2 et 4 ce qui provoque une absorption plus grande de l'onde infrarouge dans la cavité laser. Ce raisonnement simple met en évidence la corrélation qui existe entre l'absorption d'un photon RF et celle d'un photon IR.

- Si on applique un champ RF résonnant avec la transition  $3 \leftrightarrow 4$  (fig. 1c) un transfert de population se produit entre le niveau 4 et le niveau 3 (émission RF) et la différence de population entre 2 et 4 augmente. Dans ce cas encore l'absorption infrarouge est plus grande en présence de champ RF.

La double résonance dans l'état excité, comme dans l'état fondamental provoque une augmentation des pertes du laser donc une diminution de la puissance émise.

### 3) COMPARAISON AVEC LA SPECTROSCOPIE RF A ABSORPTION DIRECTE

- A chaque photon RF absorbé correspond un photon IR. La détection sur le rayonnement infrarouge bénéficie donc du rapport élevé entre les

énergies du photon infrarouge et du photon radiofréquence : ceci étant de l'ordre de  $10^{5*}$ , entraîne un accroissement correspondant de sensibilité au niveau de la détection.

- L'absorption ou l'émission de photons RF qui est proportionnelle à la différence des populations des niveaux concernés, se trouve accrue puisque la population des niveaux couplés par le champ RF est fortement affectée par le champ saturant infrarouge. En absence de champ la répartition des populations  $n_i^0$  suit la statistique de Boltzmann et la différence relative des populations est donnée par exemple par :

$$\frac{n_3^0 - n_4^0}{n_3^0} = \frac{h \omega_{43}}{kT}$$

$h$  : constante de Planck.

$k$  : constante de Boltzmann.

$T$  : température absolue du gaz.

Ainsi pour une fréquence RF  $\nu = 300$  MHz on obtient une différence relative de  $5 \cdot 10^{-5}$ . Cette même différence de population se trouve multipliée par un facteur 100 en présence du champ infrarouge.

- Le milieu laser est un amplificateur dont la puissance de sortie n'est pas linéaire en fonction du gain et l'on tire parti de l'accroissement notable de sensibilité au voisinage du seuil d'oscillation. L'absorption du gaz provoque une augmentation des pertes de la cavité qui modifient la puissance infrarouge. La puissance de sortie du laser  $P_s$  est donnée par (Lamb, 1964)

$$P_s = \frac{P_0 t}{a+t} [g_0 L + \text{Log}(1 - a - t)] \quad (\text{I-4})$$

$P_0$  : puissance de saturation.

$t$  : coefficient de transmission de la lame de couplage.

$L$  : longueur du milieu actif.

\* En prenant  $\nu_{IR} = 30.000$  GHz ( $10 \mu\text{m}$ ) et  $\nu_{RF} = 0.3$  GHz

$a$  : coefficient de perte de la cavité.

$g_0$  : gain au seuil par unité de longueur.

- La double résonance infrarouge-radiofréquence (DR-IR-RF) présente l'inconvénient de nécessiter que la fréquence d'une raie d'émission du laser tombe en coïncidence avec une transition rovibrationnelle de la molécule placée à l'intérieur de la cavité. Une centaine de raies d'émission du laser  $\text{CO}_2$  constituent un spectre discret s'étalant entre 9  $\mu\text{m}$  et 11  $\mu\text{m}$ . Sur chaque raie, l'émission laser est accordable en fréquence sur 50 MHz environ<sup>\*</sup>; l'intervalle de fréquence séparant deux raies laser voisines étant de l'ordre de 30 GHz, c'est une toute petite partie ( $\sim 0.2\%$ ) de l'intervalle spectral 9 - 11  $\mu\text{m}$  qui est susceptible d'être excité par le laser  $\text{CO}_2$  et il faut compter sur une coïncidence fortuite (voir annexe 1).
- Le spectromètre DR-IR-RF est de plus un outil intéressant pour l'observation des processus à plusieurs photons qui fait l'objet d'une partie de ce travail. En effet en plus des avantages de sensibilité qui viennent d'être discutés, les molécules étant situées dans une cavité résonnante voient un champ infrarouge nettement plus important que celui qu'elles verraient dans une cellule à ondes progressives.

### C) POPULATION ET SUSCEPTIBILITE

La différence de susceptibilité provoquée par l'interaction avec le champ RF peut être calculée à l'aide d'un formalisme simple utilisant les "rate equations". L'équation régissant l'évolution des populations est de la forme

$$\dot{\vec{n}}(\vec{v}) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\vec{v}, \vec{v}') \vec{n}(\vec{v}') d\vec{v}' + R(\vec{v}) \vec{n}(\vec{v}) \quad (\text{I-5})$$

où  $\vec{n}(\vec{v})$  est un vecteur de composante  $n_i(\vec{v})$ .

$n_i(\vec{v}) d\vec{v}$  représente le nombre de molécules qui sont dans l'état  $i$  et dont la composante de vitesse  $v$  est comprise entre  $v$  et  $v + dv$ .

\* Nous avons utilisé un laser continu, basse pression.

$K(v, v')$  est une matrice de collision dont les éléments hors diagonale  $\approx K_{ij}(v, v')$  représentent les transitions induites par collision  $j \leftrightarrow i$  avec changement de vitesse ( $v' \rightarrow v$ ). Pour simplifier on négligera les changements de vitesse au cours des collisions : les éléments diagonaux de la matrice de collision sont pris égaux à la quantité  $\gamma_0$  et indépendants de la vitesse. Les éléments hors diagonale de la matrice  $\approx R(v)$  caractérisant les transferts de population dus au rayonnement sont :

$$R_{ji}(v) = R_{ij}(v) = \gamma_{ij} \frac{|\mu_{ij}|^2}{2\hbar^2} \left( \frac{E_+^2}{(\Omega_+ - \omega_{ij})^2 + \gamma_{ij}^2} + \frac{E_-^2}{(\Omega_- - \omega_{ij})^2 + \gamma_{ij}^2} \right) \quad (\text{I-6})$$

avec  $(i, j) = (3, 1)$  et  $(4, 2)$  pour les transitions infrarouges induites par les champs d'amplitude  $E_+$  et  $E_-$  associés à  $\Omega_+$  et  $\Omega_-$  respectivement et  $\mu_{ij}$  est l'élément de matrice du moment dipolaire entre états  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$ .

De même pour les transitions RF induites par un champ d'amplitude  $E_{RF}$ .

$$R_{ij} = \frac{\gamma_{ij} |\mu_{ij}|^2 E_{RF}^2}{2\hbar^2 [(\omega - \omega_{ij})^2 + \gamma_{ij}^2]} \quad (\text{I-7})$$

avec  $(i, j) = (2, 1)$  ou  $(4, 3)$  et vice versa.

L'équation (I-5) peut s'écrire en régime stationnaire ( $\dot{\vec{n}}(\vec{v}) = 0$ ) sous la forme du système d'équations linéaires.

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= -\gamma_0 (n_1 - n_1^0) + R_{21} (n_2 - n_1) + R_{31} (n_3 - n_1) = 0 \\ \dot{n}_2 &= -\gamma_0 (n_2 - n_2^0) + R_{21} (n_1 - n_2) + R_{42} (n_4 - n_2) = 0 \\ \dot{n}_3 &= -\gamma_0 n_3 + R_{43} (n_4 - n_3) + R_{31} (n_1 - n_3) = 0 \\ \dot{n}_4 &= -\gamma_0 n_4 + R_{43} (n_3 - n_4) + R_{42} (n_2 - n_4) = 0 \end{aligned} \quad (\text{I-8})$$

où les quantités  $n_i^0$  représentent les populations des niveaux à l'équilibre thermodynamique : on remarquera que  $n_3^0$  et  $n_4^0$  ont été négligées comme discuté plus haut.

Ces équations peuvent être résolues dans certains cas particuliers. Dans nos expériences la condition suivante est vérifiée.

$$|\omega_{21} - \omega_{43}| = |\omega_{31} - \omega_{42}| \gg \mu_{ij} E_{\pm}/\hbar ; \gamma_0$$

On peut alors considérer que les conditions de résonance

$$\Omega_{\pm} = \omega_{42} \text{ et } \Omega_{\pm} = \omega_{31}$$

sont indépendantes et résoudre ainsi deux problèmes indépendants à trois niveaux d'énergie.

En prenant les équations pour  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_4$  ( $R_{31} = R_{43} = 0$ ) on établit les différences de population  $n_2 - n_4$  avec ( $\omega \approx \omega_{12}$ ) et sans champ RF ; on obtient la variation de différence de population

$$\Delta[n_2(v) - n_4(v)] = \frac{\gamma_0}{1 + R_{42}(v)/\gamma_0} \frac{R_{21}/\Gamma_2}{1 + (1/\gamma_0 + 1/\Gamma_2)R_{21}} \left( \frac{n_1(v)}{\gamma_0} - \frac{n_2^0(v)}{\Gamma_2} \right) \quad (\text{I-9})$$

avec un coefficient de relaxation effectif

$$\Gamma_2 = \Gamma_4 = \gamma_0 \left( 1 + \frac{R_{42}(v)}{\gamma_0 + R_{42}(v)} \right)$$

Si la fréquence RF est en résonance avec la transition  $4 \leftrightarrow 3$  le même calcul donne

$$\Delta[n_2(v) - n_4(v)] = \frac{\gamma_0}{1 + R_{42}(v)/\gamma_0} \frac{R_{43}/\Gamma_2}{1 + (1/\gamma_0 + 1/\Gamma_2)R_{43}} \frac{R_{42}(v)}{\gamma_0 + R_{42}(v)} \frac{n_2^0(v)}{\Gamma_2} \quad (\text{I-10})$$

La transition RF dans l'état fondamental de vibration ( $\omega = \omega_{12}$ ) et la transition RF dans l'état vibrationnel excité donnent des variations identiques de l'intensité IR ; en effet pour une saturation infrarouge importante ( $R_{42}(v) \gg \gamma_0$ ) on montre que I-9 et I-10 tendent vers des valeurs assez semblables.

Si on considère le cas où le rayonnement laser est absorbé par l'autre transition infrarouge ( $\Omega_{\pm} = \omega_{31}$ ) la variation de différence de population s'écrit :

$$\Delta[n_1(v) - n_3(v)] = \frac{\gamma_0}{1 + R_{31}(v)\gamma_0} \frac{R_{21}\Gamma_1}{1 + (1/\gamma_0 + 1/\Gamma_1)R_{21}} \left( \frac{n_2^0(v)}{\gamma_0} - \frac{n_1^0(v)}{\Gamma_1} \right)$$

$$\Gamma_1 = \gamma_0 \left( 1 + \frac{R_{31}(v)}{\gamma_0 + R_{31}(v)} \right) \quad (\text{I-11})$$

Les différences de population permettent de calculer la variation de susceptibilité provoquée par le champ RF

$$\Delta X = \Delta X_{42} + \Delta X_{31}$$

où

$$\Delta X_{ij} = \frac{-\mu_{ij}^2}{4\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{1}{\Omega + kv - \omega_{ij} + i\gamma} + \frac{1}{\Omega - kv - \omega_{ij} + i\gamma} \right) \Delta[n_i(v) - n_j(v)] dv$$

$$(\text{I-12})$$

où l'on suppose  $\gamma_{42} = \gamma_{31} = \gamma$

En faisant l'hypothèse d'un profil Doppler large devant la largeur du profil Lorentzien on trouve une variation de susceptibilité

$$\Delta X_{ij}(\omega) = \frac{i\pi}{4} \frac{c\mu_{ij}^2}{\hbar\Omega} \left( \frac{\mu_{ij}E}{\hbar} \right)^2 \left( \frac{\gamma}{\gamma_0} \right)^2 \phi(\gamma, \gamma', \gamma'') n_i^0(v_i) \frac{(\mu_{21}E/\hbar)^2}{(\omega - \omega_{21})^2 + \gamma^2 + \gamma/\gamma_0 (\mu_{21}E/\hbar)^2}$$

$$(\text{I-13})$$

où  $v_i$  est la classe de vitesse résonnante définie par I-2

$$\phi(\gamma, \gamma', \gamma'') = \frac{\gamma + \gamma' + \gamma''}{\gamma'\gamma''(\gamma + \gamma')(\gamma' + \gamma'')(\gamma'' + \gamma)}$$

$$\text{avec } \gamma' = \left[ \gamma^2 + \frac{\gamma}{\gamma_0} \left( \frac{\mu_{ij}E}{\hbar} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$\text{et } \gamma'' = \left[ \gamma^2 + \frac{1}{2} \frac{\gamma}{\gamma_0} \frac{2\gamma_0 + 3R_{21}}{\gamma_0 + 2R_{21}} \left( \frac{\mu_{ij}E}{\hbar} \right)^2 \right]^{1/2}$$

La susceptibilité infrarouge présente des variations lorentziennes purement dissipatives quand la fréquence RF est voisine d'une réso-

nance couplée à l'absorption infrarouge. La largeur de ce signal est affectée par la saturation RF comme l'indique le terme

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} \left( \frac{\mu_{21} E_{RF}}{\hbar} \right)^2$$

mais reste pratiquement indépendante de la saturation infrarouge. Enfin on remarque que seules les molécules de la classe de vitesse résonnante contribuent au phénomène.

La technique de double résonance IR-RF est utilisée dans une partie de ce travail afin de mettre en évidence des phénomènes liés à un champ RF fort : effet Bloch Siegert, transitions multiphotoniques. Elle nous a également permis de réaliser la spectroscopie de la molécule habillée par un champ RF de fréquence fixe. Les expériences relatives à ces processus sont discutées au chapitre V.

## CHAPITRE II

### DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

=====

Le spectromètre double résonance infrarouge radiofréquence est constitué d'un laser  $\text{CO}_2$ , d'une cellule RF coaxiale placée dans la cavité laser qui soumet le gaz absorbant à un ou plusieurs champs radiofréquences, d'un système optique permettant de traiter le faisceau infrarouge issu de la cavité, et de l'appareillage électronique destiné à engendrer les signaux RF et traiter le signal lié à la variation de puissance infrarouge. Nous détaillerons dans la suite les différents éléments de ce spectromètre ; la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la description d'une stabilisation de la fréquence du laser  $\text{CO}_2$ , destinée à améliorer les performances du spectromètre.

#### A) LA CAVITE RESONNANTE

La cavité résonnante du type Perot Fabry, d'une longueur de 3m, est limitée par un réseau plan de 150 traits par mm, blazé à  $10 \mu\text{m}$  et par une lame plan concave dont le rayon de courbure R est égal à 10 m. La lame de couplage dont le coefficient de réflexion est de 98 %, est montée sur une céramique piézoélectrique (Burleigh P Z 80) qui permet de balayer la longueur de la cavité sur  $10 \mu\text{m}$  environ à l'aide d'une tension comprise entre 0 et 1250 V. La céramique ainsi que le réseau sont maintenus sur des supports massifs en duralumin, fixés sur des barres en invar afin de réduire les variations de longueur de la cavité avec la température. L'ensemble est fixé sur une table pneumatique destinée à amortir les vibrations mécaniques.

Des diaphragmes situés à l'intérieur de la cavité permettent doser les pertes et ainsi de se placer au seuil d'oscillation pour bénéficier d'un maximum de sensibilité.

La largeur du faisceau à  $1/e$ ,  $w(z)$  et la courbure  $R(z)$  du faisceau à l'abscisse  $z$  sont données par les relations établies par Kogelnik et Li (1966) en fonction des caractéristiques géométriques de la cavité.

$$w^2(z) = w_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]$$

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{\pi w_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right]$$

$w_0$  : étendue minimale du faisceau ("Beam waist") qui est donnée par

$$w_0^4 = \left( \frac{\lambda}{\pi} \right)^2 d(R - d)$$

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement ( $\sim 10 \mu\text{m}$ )

$z$  : abscisse repérée à partir du minimum de taille du faisceau :  
dans notre cas ce point se situe sur le réseau.

On déduit de ces relations que le rayon du faisceau à  $1/e$  de son intensité maximale est  $w_0 = 3,9 \text{ mm}$  sur le réseau et  $w(z = 3\text{m}) = 4,6 \text{ mm}$  sur la lame de couplage ; l'onde est plane sur le réseau et elle possède un rayon de courbure  $R(z = 3\text{m}) = R$  sur la lame de couplage. La taille du faisceau infrarouge est un paramètre important car elle permet de déterminer les dimensions optimales de la cellule coaxiale.

## B) LA CELLULE COAXIALE

La cellule RF formée de deux tubes coaxiaux en cuivre de 80 cm de longueur est représentée fig. 2. Le rapport des diamètres de ces tubes a été choisi pour obtenir une impédance de ligne de  $50 \Omega$ , les dimensions absolues résultant d'un compromis entre un champ électrique radiofréquence maximum et un espace suffisant entre les deux tubes pour permettre au faisceau infrarouge de traverser la cellule sans être trop atténué. Les valeurs retenues correspondent à des diamètres standardisés, elles sont de  $D_1 = 28 \text{ mm}$  pour le diamètre intérieur du tube extérieur et de  $D_2 = 12 \text{ mm}$  pour le diamètre extérieur

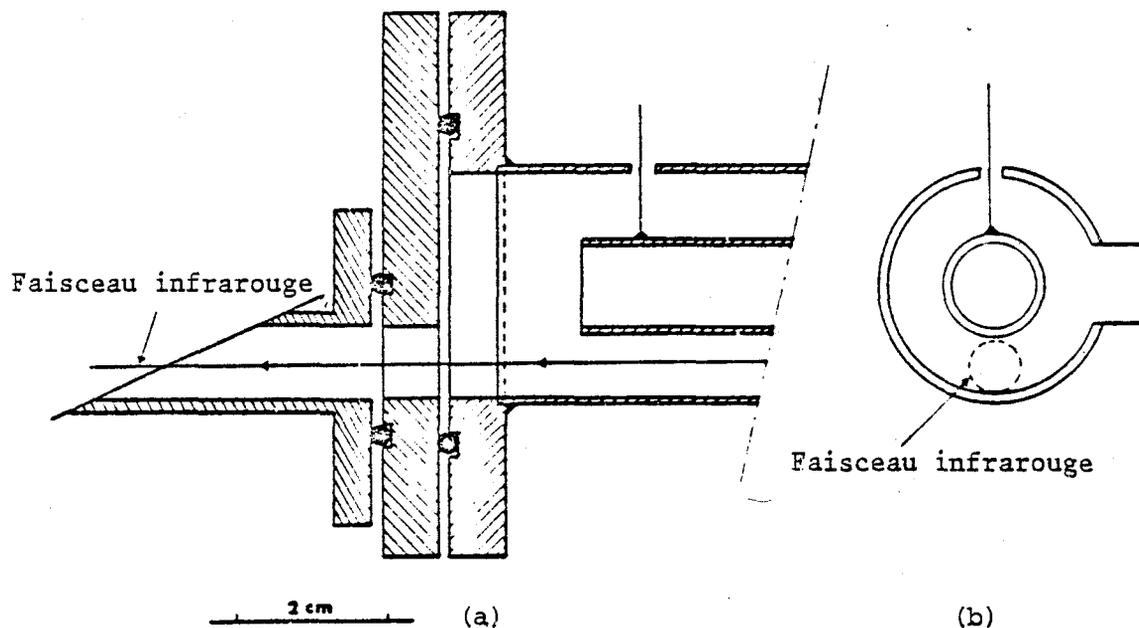


Figure 2 : Cellule RF en coupe longitudinale (a) et en coupe transversale (b).

du tube central.

L'impédance de ligne est donnée par (Stratton, 1961)

$$Z_c (\Omega) = 138 \log_{10} \frac{R_1}{R_2} = 50,8 \Omega$$

La connection électrique se fait par des fiches type N qui assurent simultanément le contact électrique et le maintien en position du tube central.

L'espace libre entre les deux tubes est de 8 mm, cette valeur est suffisante par rapport à la taille du faisceau, inférieure à 8 mm près du réseau pour ne pas introduire de pertes trop élevées. L'introduction de la cellule dans la cavité supprime les raies les moins intenses du laser dans chacune des bandes, habituellement pour  $J \leq 2$  ;  $J \geq 52$ .

Les extrémités de la cellule sont fermées par des fenêtres de ZnSe, montées à l'incidence de Brewster pour transmettre le maximum de puissance infrarouge.

Les caractéristiques géométriques de la connection électrique des fiches N et du tube central sont très importantes car suivant leur dis-

position elles modifient l'étendue de la bande passante radiofréquence. Les mesures faites ont permis de montrer que la gamme s'étendait jusque 1,5 GHz à - 3 dB. Les résonances apparaissant aux environs de 100 MHz ( $\sim \frac{\lambda}{4}$ ) dénotent l'importance des liaisons entre le tube central et les fiches N.

Un modèle de cellule fait avec un guide d'onde RG 52-U ayant une électrode centrale "adaptée" suivant le modèle de Dreizler et al. (1979) permet d'obtenir une fréquence de coupure supérieure à 4 GHz.

De plus ce type de cellule donne un champ électrique homogène dans la zone où passe le faisceau infrarouge. Le champ statique peut s'avérer utile pour faciliter l'identification RF par dénombrement des composantes Stark.

### C) LE TUBE AMPLIFICATEUR

Le milieu amplificateur est constitué par un mélange gazeux contenant de l'azote, du dicxyde de carbone et de l'hélium dans les proportions suivantes He : 54 %, N<sub>2</sub> : 28 %, CO<sub>2</sub> : 18 %. Le mélange s'écoulant dans un tube en pyrex de diamètre 12 mm est excité par une décharge continue (typiquement 15 kV, 20 mA). Le refroidissement des gaz chauds se fait par une circulation d'eau dans une gaine enfermant le tube central qui contient le mélange gazeux. Les extrémités du tube sont formées par des fenêtres en ZnSe placées à l'incidence de Brewster. Le laser fonctionne sur une centaine de raies habituellement de  $J = 4 \rightarrow 50$  sur les bandes R et P à 9  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ , lorsque la cellule est introduite dans la cavité.

### D) DISPOSITIF OPTIQUE

Le dispositif est schématisé sur la figure 3. Le faisceau infrarouge issu de la cavité représente environ 2 % de la puissance intracavité il est séparé en deux parties par le bord d'un miroir (noté M2 sur la figure 3). La partie non réfléchie est focalisée sur un dé-

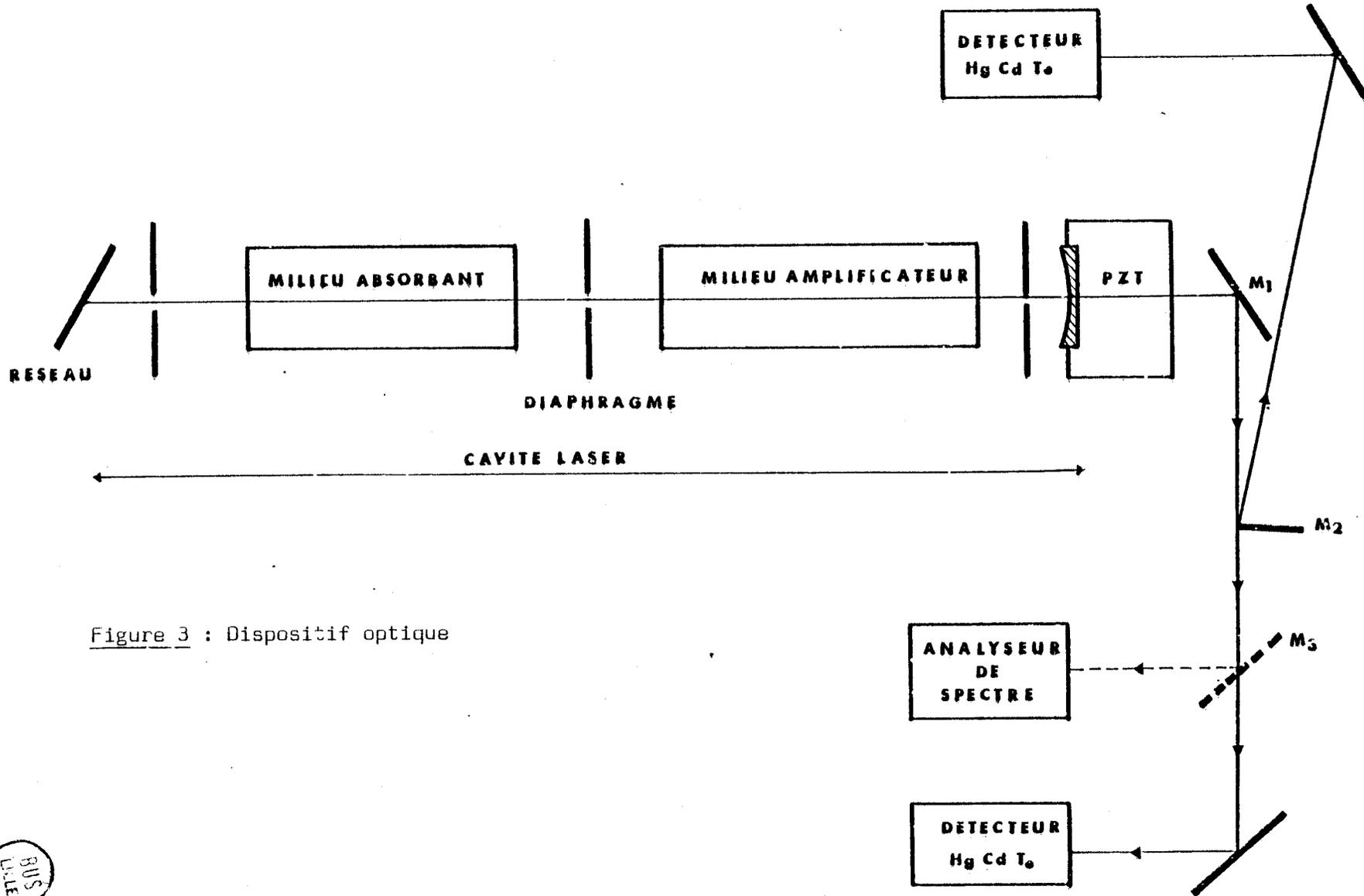


Figure 3 : Dispositif optique

BUS  
DATE

tecteur photovoltaïque HgCdTe afin de détecter les variations de la puissance infrarouge, ou focalisé directement sur un analyseur de spectre qui permet d'identifier la raie laser. Le choix entre ces utilisations du faisceau est effectué en interposant un miroir M3. La partie réfléchiée par le miroir M2 est aussi focalisée sur un détecteur photovoltaïque HgCdTe, le signal issu de celui-ci est utilisé pour stabiliser la fréquence du laser selon la méthode présentée en II-F.

### E) APPAREILLAGE ELECTRONIQUE

L'ensemble de l'appareillage est schématisé à la figure 4. Nous en présentons ci-dessous les différents éléments.

#### 1 - Signaux R F

Le signal RF balayé en fréquence est issu d'un générateur modulable (Wavetek model 2000) qui couvre la bande de fréquence 10 MHz à 1500 MHz avec une puissance de sortie de 10 mW. Sa fréquence est balayée à l'aide d'un signal en dent de scie symétrique issu d'un amplificateur (Philips DC - 1 MHz) commandé par un générateur TBF. On désire moduler par tout ou rien la puissance RF à une fréquence voisine de 50 kHz. Cette fréquence déterminée expérimentalement fournit le meilleur rapport signal sur bruit par rapport à d'autres fréquences plus basses. Elle a de plus été choisie de façon à pouvoir tirer parti de l'augmentation du signal de modulation lorsque l'on excite à une fréquence voisine de la fréquence propre des oscillations de relaxation du laser (Arimondo et al., 1978). Pour cela le signal de sortie du générateur RF est envoyé sur l'entrée L d'un mélangeur équilibré (Minicircuits laboratory ZAD - 2H) utilisé en modulateur. L'entrée X du mélangeur équilibré reçoit un signal de commande rectangulaire. La sortie R permet de recueillir le signal RF modulé en amplitude par le signal rectangulaire ; le taux de modulation de la

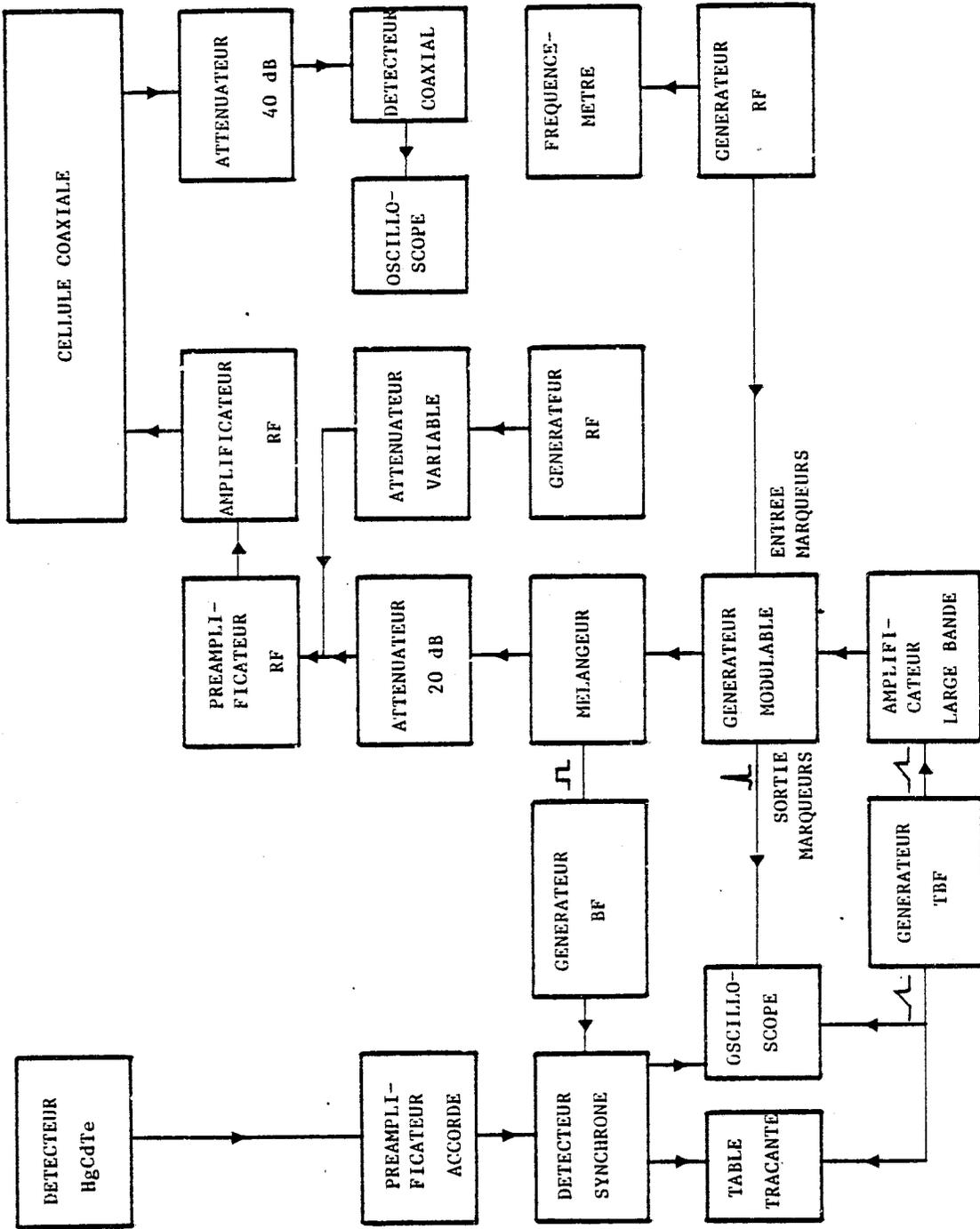


Figure 4 : Appareillage électronique utilisé en balayage de fréquence RF

RF est supérieur à 40 dB. Le signal est alors injecté à l'entrée de l'amplificateur RF (SCD nucléides type 1020-2) pouvant délivrer 1 W sur la bande 10 MHz - 1 GHz, qui est utilisée soit directement, soit comme préamplificateur devant l'amplificateur RF de puissance (SCD nucléides ARS 2-36-50) capable de fournir 25 W dans la bande 2 MHz - 250 MHz. L'entrée de l'amplificateur RF (1020-2) peut également recevoir un second signal RF de fréquence fixe, issu d'un générateur RF (metrix 936-B). Dans ce dispositif on a utilisé des atténuateurs pour découpler les différentes voies et ainsi réduire les réactions d'un générateur sur l'autre. Les mesures effectuées ont donné des taux d'harmoniques toujours inférieurs à - 30 dB par rapport au fondamental.

Le signal issu de l'amplificateur de puissance est envoyé sur la cellule coaxiale. Les champs électriques réalisés peuvent atteindre 25V/cm. A la sortie de la cellule un atténuateur coaxial (40 dB) dissipe la puissance RF et protège un détecteur coaxial (Hewlet Packard, 423.A) qui assure le contrôle de la puissance transmise dans la ligne coaxiale. L'ensemble RF a une bande passante couvrant la gamme 10 MHz - 250 MHz. La fréquence supérieure de coupure peut être repoussée à 1 GHz en supprimant le second signal RF et l'atténuateur à la sortie du mélangeur équilibré ; la cellule coaxiale est dans ce cas directement connectée à la sortie de l'amplificateur (1020 - 2) délivrant 1 W, ce qui est suffisant pour les expériences de double résonance évoquées précédemment.

## 2 - Détection du faisceau infrarouge

Le faisceau infrarouge issu de la cavité est reçu sur un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide (77°K). Le signal délivré par celui-ci est amplifié par un préamplificateur accordé sur 50 kHz ; son gain en tension est d'environ 7 000. Le signal est démodulé par un détecteur synchrone (Ortec 9501 E) puis visualisé sur oscilloscope ou sur table traçante.

### 3 - Mesure de fréquence

La courbe observée habituellement est la variation de l'intensité infrarouge en fonction de la fréquence RF. Il est alors nécessaire de disposer d'un système de mesure de fréquence pour pointer précisément les résonances observées.

La mesure est effectuée par un marqueur visualisé en même temps que le spectre RF. On réalise un battement entre le générateur modulable et un générateur fixe accordable (Metrix mod 936 B). Un marqueur est observé pour une fréquence RF égale à celle du générateur accordable ou à celle de ses harmoniques de rang inférieur ou égal à 10. La fréquence du générateur accordable est mesurée à l'aide d'un fréquencemètre (Triton TS 1102).

La précision de pointé d'une résonance RF dépend de la pression du gaz et de la puissance RF qui influencent la largeur de la raie RF (cf I-13). Pour effectuer des mesures précises, il est nécessaire de chercher un compromis entre ces paramètres et le rapport signal sur bruit. Pratiquement les meilleures mesures sont réalisées avec une précision voisine de 50 kHz.

### 4 - Balayage de la fréquence laser (voir fig. 5)

Dans les expériences concernant les résonances croisées induites par un champ radiofréquence (R.I.C.O.R.), la fréquence du champ RF est fixe et c'est la fréquence laser qui est balayée.

Le générateur TBF commande maintenant la tension de sortie d'un amplificateur haute tension qui pilote la céramique piezoélectrique. Elle permet de modifier la longueur de la cavité ( $\pm 5 \mu\text{m}$ ) et ainsi offre la possibilité de balayer la fréquence du laser sur 50 MHz environ. La puissance RF est modulée par tout ou rien à 50 kHz et la détection s'effectue de la même façon que pour les expériences en balayage de la fréquence RF.

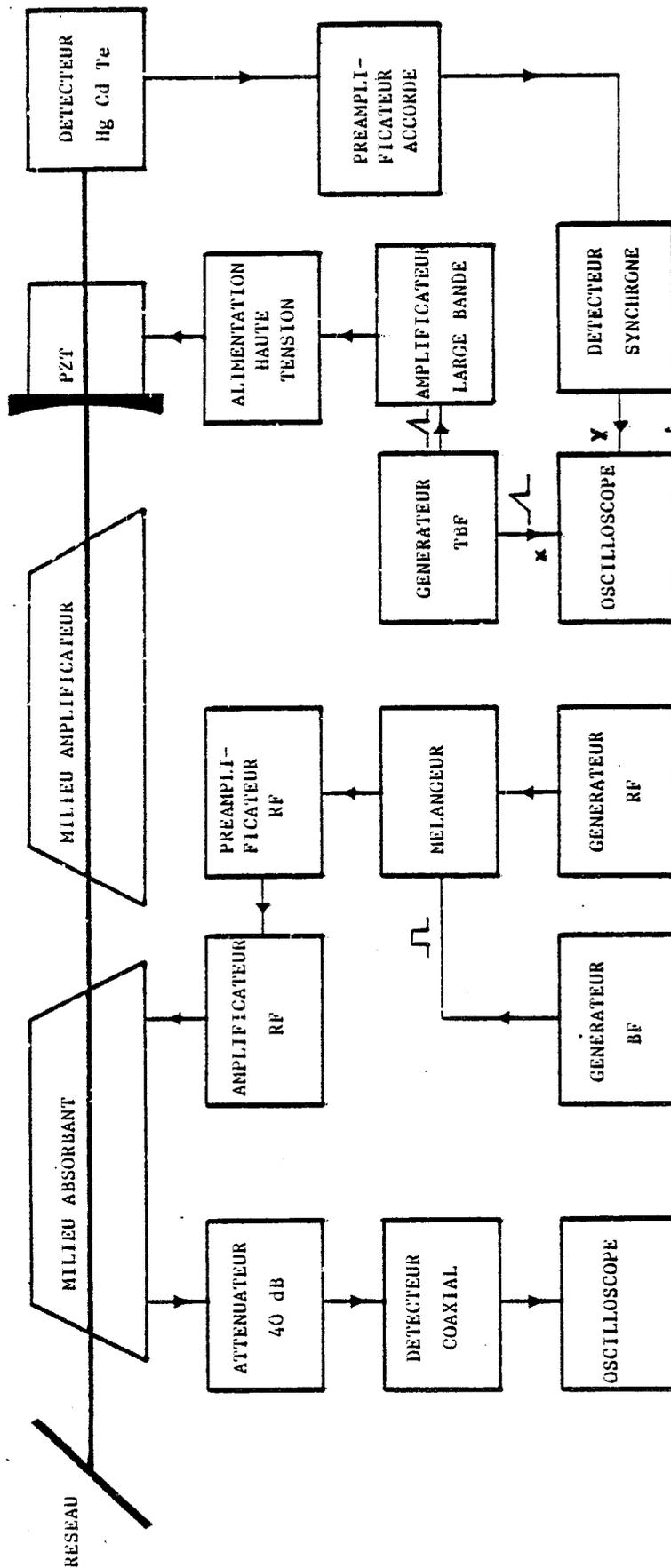


Figure 5 : Appareillage utilisé en balayage de fréquence laser

## F) STABILISATION D'UN LASER CO<sub>2</sub>

La spectroscopie RF par double résonance IR - RF exige une bonne stabilité tant en puissance qu'en fréquence du laser CO<sub>2</sub>. Le risque d'instabilité est d'autant plus marqué que pour augmenter la sensibilité de l'appareillage le laser est amené près du seuil d'oscillation.

De nombreuses études ont déjà été consacrées à la stabilisation d'un laser CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O) (Rowley et Wilson, 1963, Wilson et Rowley, 1966, Bordé et Henry, 1968, Goldberg et Yuseck, 1971). Un verrouillage au centre du contour de mode est possible par détection de la fluorescence à 5 μm du CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O) contenu dans une cellule à basse pression. Le Lamb dip apparaissant au centre du contour de mode permet de stabiliser la fréquence d'émission du laser à mieux que 100 kHz (Freed et Javan, 1970). Le laser stabilisé au centre de son contour de mode peut être utilisé pour stabiliser un autre laser du même type en n'importe quel point de son contour de mode. Le procédé consiste à faire le battement des deux rayonnements infrarouges sur un détecteur ; le signal issu du détecteur peut après traitement introduire une correction pour maintenir le second laser sur une fréquence fixe (Lemaire et al., 1972).

Ces solutions nécessitent la présence d'une cellule supplémentaire et d'un système de détection à 5 μm, et pour la stabilisation en un point quelconque du contour de mode, l'obligation d'utiliser deux lasers CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O). La solution que nous allons exposer est plus simple mais elle est évidemment moins performante. Elle consiste à stabiliser le point de fonctionnement sur la pente du contour de mode.

### 1 - Instabilités

On distingue deux sortes d'instabilités :

- . variations de la longueur optique de la cavité qui peuvent être produites par la dilatation thermique de la cavité, les vibrations mécaniques. Une modification de longueur optique a pour effet de déplacer le point

de fonctionnement de l'émission laser sur le contour de mode, cette variation induit donc un changement de la puissance infrarouge et une modification de la fréquence d'émission.

- . Variations de puissance et de longueur optique qui sont dues à une modification du gain qui s'accompagne d'une modification d'indice. Elles se produisent dans le milieu amplificateur par changement de composition du mélange gazeux, par son échauffement ou par une modification de pression. Les variations affectent la puissance au centre du contour de mode ainsi que la fréquence d'émission du laser.

Notre procédé de stabilisation de la fréquence laser n'est efficace que pour le premier type d'instabilités, de plus les fluctuations de longueur ne doivent pas être de grande amplitude si on veut une bonne stabilité car un gain de boucle élevé est incompatible avec de grandes fluctuations.

Expérimentalement les fluctuations observées sont de deux types :

- . Déplacement lent de la longueur de la cavité lors de la mise en service. Durant les 20 premières minutes le point de fonctionnement dérive d'environ un tiers de mode, soit 2  $\mu\text{m}$  avant de se stabiliser.

- . Modification de la longueur avec une période de l'ordre de la seconde due aux vibrations mécaniques non filtrées par le système pneumatique. Les instabilités de puissance semblent négligeables puisqu'aucune variation notable de puissance au sommet du contour de mode n'a été décelé. Pour compenser les instabilités, deux types de dispositifs ont été utilisés permettant de bloquer le laser soit au sommet de son contour de mode soit en un point quelconque de celui-ci.

## 2 - Stabilisation au centre du contour

Une "petite" modulation sinusoïdale est appliquée à la céramique piezoélectrique. La modification de longueur qui apparaît, induit une modification de la puissance infrarouge dont l'amplitude dépend du

point de fonctionnement sur le contour de mode (fig. 6).

En première approximation ou dans les limites des modulations faibles devant la largeur d'un mode, l'amplitude du signal modulé est proportionnelle à la pente du contour de mode au point de fonctionnement. La puissance infrarouge modulée à une valeur nulle au centre du contour et elle croit lorsqu'on s'éloigne de celui-ci ; cette information est utilisée pour ramener le laser au centre du contour ( $V_c = 0$ ).

Le schéma de principe de ce dispositif est donnée à la figure 7. La modulation sinusoïdale de fréquence 450 Hz, issue d'un générateur BF est envoyée à l'entrée d'un amplificateur haute tension qui commande la céramique piezoélectrique. L'excursion de fréquence correspondante est de l'ordre de 600 kHz. Elle est donc petite devant l'intervalle séparant deux modes longitudinaux successifs (50 MHz). La fréquence de modulation a été choisie de façon à éviter certaines résonances de la boucle d'asservissement. Le signal issu du détecteur photovoltaïque HgCdTe est amplifié et traité par un détecteur synchrone (PAR 220) dont la tension de sortie convenablement dosée, introduit une correction à l'entrée de l'amplificateur H.T., proportionnelle à l'écart de fréquence par rapport au centre du mode. Pour que l'asservissement du système soit efficace, il faut que le spectre de fréquence de la perturbation soit dans une zone inférieure à la fréquence de modulation (450 Hz) de la longueur de cavité. L'asservissement de la cavité laser au centre de son contour de mode reste un procédé insuffisant pour la spectroscopie double résonance IR - RF car les absorptions sont rarement centrées sur le sommet du contour de mode du laser. Cela nécessite de pouvoir asservir la cavité laser sur n'importe quel point de son contour.

### 3 - Asservissement pour un point quelconque de fonctionnement

L'asservissement en un point de pente non nulle du contour de mode est réalisé par compensation du signal de modulation par un signal dosable issu d'un générateur BF comme illustré à la figure 7.

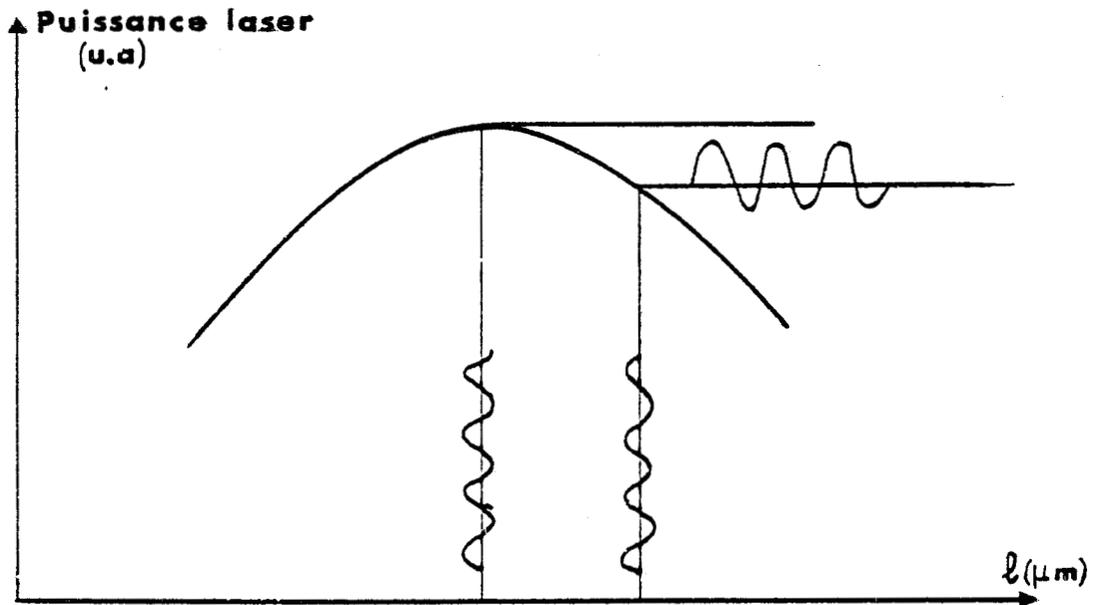


Figure 6 : Effet d'une modulation de la longueur de la cavité sur la puissance émise par le laser (la largeur du mode représente environ  $5 \mu\text{m}$ ).

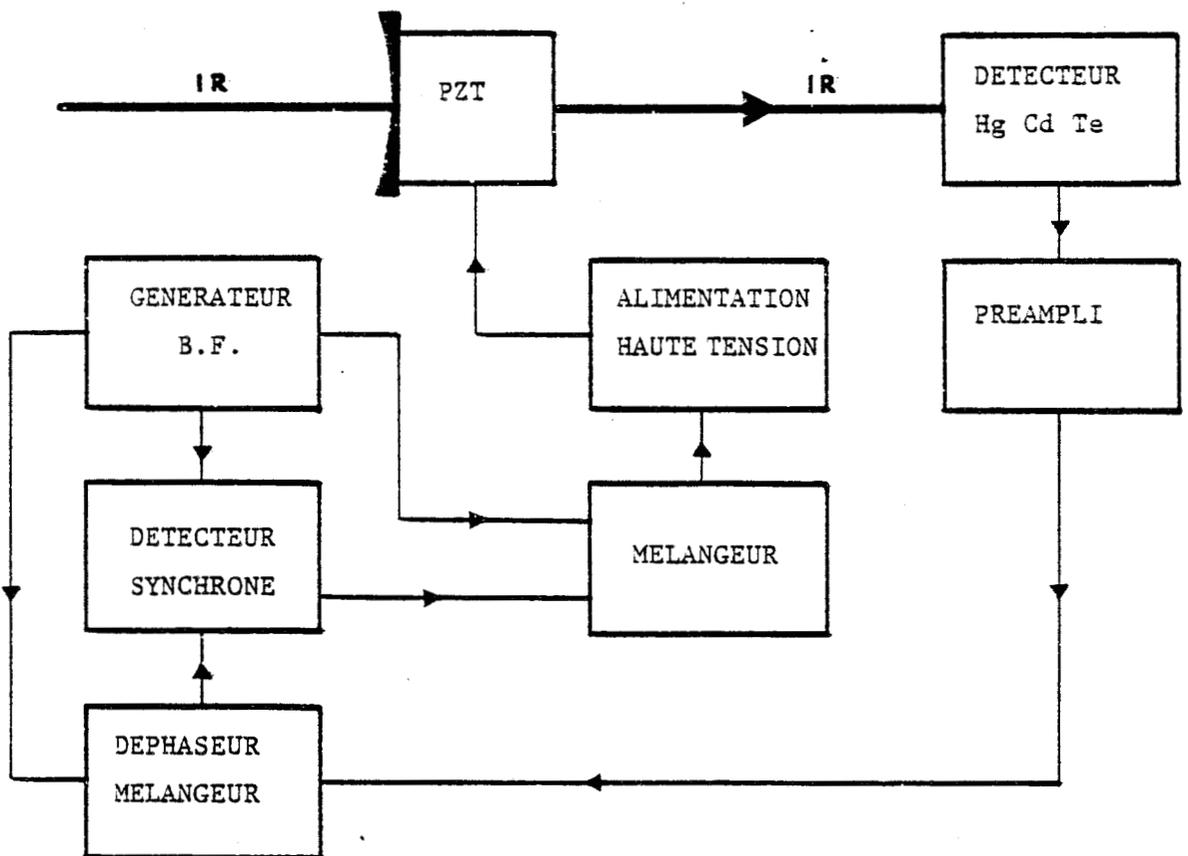


Figure 7 : Dispositif d'asservissement de la fréquence du laser

Lorsque les tensions en opposition de phase sont de mêmes amplitudes, la tension de correction issue de la détection synchrone est nulle. Dès que le point de fonctionnement du laser se déplace, l'amplitude du signal détecté varie et une tension apparaît à la sortie du détecteur synchrone pour corriger le déplacement.

Ce procédé permet de stabiliser la fréquence du laser lorsque le gain du milieu amplificateur reste constant. Si celui-ci varie le dispositif corrige le point de fonctionnement comme s'il s'agissait d'une modification de la longueur de la cavité, la fréquence d'émission se trouve ainsi modifiée.

#### 4 - Performances

La stabilisation au centre du contour de mode demande un gain de boucle élevé pour une bonne stabilité, le gain  $k$  que nous avons mesuré comme le rapport de la tension de sortie sur l'alimentation H.T. et de la tension sur le détecteur IR est de l'ordre de  $2 \cdot 10^7$ , si on augmente encore le gain on sort de la zone de stabilité et le système entre en oscillations (Gille, 1971). Avec cette valeur on calcule que l'amplitude d'une variation de la longueur de cavité est réduite d'un facteur 100.

Pour asservir le laser sur un point quelconque du contour de mode, il faut réduire le gain  $k$  par rapport au cas précédent car on bénéficie d'un gain supplémentaire dû à la pente du contour de mode. Si on mesure le gain du système, défini comme précédemment, pour un point de fonctionnement du laser proche d'un minimum du contour de mode, on obtient  $k$  de l'ordre de  $2 \cdot 10^6$ . Dans ce cas l'amplitude de la perturbation est seulement réduite d'un facteur 10. L'atténuation d'une variation de longueur, pour un point quelconque de fonctionnement du laser s'échelonne donc entre 10 et 100. Bien que très simple, le procédé que nous avons mis au point semble donc efficace bien que moins performant sur les bords qu'au centre du contour de mode.

## CHAPITRE III

## LA MOLÉCULE HABILÉE PAR UN CHAMP

-----

Considérons un système à deux niveaux d'énergie. Si on soumet ce système à une perturbation sinusoïdale dont la pulsation  $\omega$  est voisine de la pulsation  $\omega_0$  associée à la différence d'énergie des niveaux on ne peut plus définir d'état stationnaire du système.

Dans le cas où l'amplitude de la perturbation est faible ( $\frac{1}{2}\hbar \ll \omega_0$ ) et l'écart à la résonance  $\omega - \omega_0$  petit devant  $\omega_0$ , la probabilité de transition entre états propres du hamiltonien non perturbé peut être obtenue par développement en ordres successifs de la perturbation. Cette probabilité de transition passe par un maximum pour  $\omega$  égale à  $\omega_0$  (Cohen Tannoudji et al 1973).

Le formalisme de la molécule habillée, introduit en physique atomique par Cohen-Tannoudji (1967) et Haroche (1971) permet aussi d'apporter une solution à ce problème. Cette méthode consiste à introduire le champ perturbateur couplé à la molécule dans le système quantique étudié et à considérer le système global : "molécule plus champ" ou molécule habillée par le champ, comme un seul système soumis à une perturbation indépendante du temps qui couple les niveaux de la molécule habillée. Le développement des états perturbés et les nouvelles énergies peuvent s'obtenir à l'aide de la théorie des perturbations stationnaires (Cohen Tannoudji et al 1973) ou encore à l'aide de la résolvante (Messiah, 1964, Cohen Tannoudji, 1966).

Dans la première partie nous allons rappeler quelques résultats sur la quantification du champ. Les états de la molécule habillée seront introduits dans la seconde partie, le calcul des états propres et des valeurs propres du système y sera fait pour le cas du champ résonnant ou quasi-résonnant. La méthode de la résolvante appliquée à la molécule habillée sera rappelée dans la troisième partie. A l'aide de cette méthode on

détermine le déplacement de la fréquence de transition (effet Bloch Siegert) ainsi que les fréquences de résonance de divers processus multiphotoniques.

Enfin la dernière partie de ce chapitre est consacrée au cas où la fréquence du champ est très éloignée de la résonance ; on y calcule le déplacement radiatif dans un champ non résonnant.

### A) QUANTIFICATION DU CHAMP (Schweber 1962).

On décrit en électromagnétisme le champ électrique associé à une onde monochromatique plane de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , de pulsation  $\omega = kc$  par

$$\vec{E} = \frac{1}{2}(E_0 \vec{\epsilon} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(-i\omega t) + E_0 \vec{\epsilon}^* \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(i\omega t)) \quad (\text{III-1})$$

où  $\vec{\epsilon}$  désigne le vecteur de polarisation de l'onde, qui peut être complexe,  $E_0$  est l'amplitude maximale du champ.

Par la transposition en mécanique quantique suivant le point de vue de Schrodinger (Shirley, 1965) on obtient l'opérateur\*

$$\vec{E}_S = \frac{1}{2}(\vec{\epsilon} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) a + \vec{\epsilon}^* \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) a^\dagger) \lambda \quad (\text{III-2})$$

$\lambda$  pouvant être considéré comme le champ électrique associé à un photon  $a$  et  $a^\dagger$  étant les opérateurs création et annihilation d'un photon.

Les niveaux d'énergie du champ sont ceux d'un oscillateur harmonique (Messiah, 1964) dont le hamiltonien est défini par :

$$H = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}) \quad (\text{III-3})$$

Les valeurs discrètes d'énergie s'écrivent :

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar \omega \quad \text{si } n \text{ est le nombre de photons} \quad (\text{III-4})$$

\* Dans le cas où on se limite à un seul mode du rayonnement.

On négligera par la suite l'énergie du vide pour le mode et la fréquence du champ considéré ici. En réalité le champ macroscopique  $\vec{E}$  n'est pas associé à un seul état  $|n\rangle$  de l'oscillateur harmonique car l'élément de matrice  $\langle n | E | n \rangle$  est nul. Il convient alors de chercher un état  $|\alpha\rangle$  combinaison des états propres de l'oscillateur harmonique tel que l'élément  $\langle \alpha | E | \alpha \rangle$  corresponde à la grandeur macroscopique  $E$ .

La théorie des états cohérents de l'oscillateur harmonique permet de montrer que le ket  $|\alpha\rangle$  qui satisfait à :

$$a |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle \quad (\text{III-6})$$

est bien tel que :

$$\begin{aligned} \langle \vec{E}_\alpha \rangle &= \frac{\lambda}{2} \vec{\epsilon} \langle \alpha | a | \alpha \rangle \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(-i\omega t) + \text{c.c} \\ &\text{avec } \lambda | \langle \alpha | a | \alpha \rangle | = E_0 \end{aligned} \quad (\text{III-6})$$

Cet état  $|\alpha\rangle$  qui est appelé état cohérent se déduit de l'état  $|0\rangle$  correspondant à  $n = 0$  par l'opérateur de déplacement  $D(\alpha)$  (Glauber, 1963).

$$D(\alpha) = \exp\{\alpha a^\dagger - \alpha^* a\} \quad (\text{III-7})$$

L'état  $|\alpha\rangle$  peut être écrit sous la forme d'une somme infinie faisant intervenir tous les états propres de l'oscillateur harmonique.

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) \frac{\alpha^n}{(n!)^{1/2}} |n\rangle \quad (\text{III-8})$$

Le nombre macroscopique de photons ( $\bar{n}$ ) se déduit de la relation précédente

$$\bar{n} = \langle \alpha | a^\dagger a | \alpha \rangle = |\alpha|^2 \quad (\text{III-9})$$

ce qui permet d'écrire

$$E_0 = \lambda \bar{n}^{-1/2} \quad (\text{III-10})$$

On calcule la dispersion du nombre de photons associée à un état cohérent du champ.

$$\Delta n = [\langle \alpha | (n - \bar{n})^2 | \alpha \rangle]^{1/2} = |\alpha| = \bar{n}^{1/2} \quad (\text{III-11})$$

d'où l'on déduit la dispersion relative

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \bar{n}^{-1/2} \quad (\text{III-12})$$

On remarque que cette distribution est centrée sur  $\bar{n}$  ; pour le champ macroscopique utilisé dans nos expériences  $\bar{n}$  est très supérieure à 1, la dispersion relative  $\frac{\Delta n}{\bar{n}}$  tend alors vers 0 : pour une puissance de 1 W injectée dans la cellule, à la fréquence de 100 MHz, le nombre de photons  $\bar{n}$  par unité de volume est égal à  $10^{17}$  et la dispersion relative est égale à  $3 \cdot 10^{-8}$ . On considèrera par la suite que le nombre de photons du champ macroscopique est bien défini et égal à  $\bar{n}$ , ce qui est justifié par le fait que la probabilité d'occupation des états varie lentement avec  $n$ .

#### B) LA MOLECULE HABILLEE PAR UN CHAMP RESONNANT

Soit le hamiltonien  $H_0$  de la molécule en absence de champ, ses états propres notés  $|j\rangle$  sont tels que

$$H_0 |j\rangle = E_j |j\rangle \quad (\text{III-13})$$

Les états propres du hamiltonien  $H_0 + H_R$  en absence de perturbation, notés  $|j, n\rangle$ , sont le produit tensoriel des kets propres  $|n\rangle$  du hamiltonien du champ et de ceux de la molécule isolée  $|j\rangle$ . Les valeurs propres du système total en absence d'interaction sont telles que :

$$(H_O + H_R) |j, n\rangle = (E_j + n\hbar\omega) |j, n\rangle \quad (\text{III-14})$$

On suppose maintenant que le champ est résonnant avec la transition  $1 \leftrightarrow 2$  de la molécule

$$E_2 - E_1 \approx \hbar \omega \quad (\text{III-15})$$

Les niveaux se classent alors en doublets de niveaux quasidegénéérés, en effet la différence d'énergie  $E_{2,n} - E_{1,n+1} = \hbar(\omega_0 - \omega)$  est très nettement inférieure à celle séparant des doublets successifs ( $\sim \hbar \omega$ ). Le hamiltonien d'interaction  $H_I$  s'écrit :

$$H_I = \hat{\mu} \lambda (a + a^\dagger) \quad (\text{III-16})$$

$\hat{\mu}$  est l'opérateur moment dipolaire induit qui n'agit que sur les variables moléculaires. Les éléments de matrice de  $H_I$  sont tels que

$$\langle 1, n+1 | H_I | 2, n \rangle = \langle 1, n+1 | H_I | 2, n+2 \rangle = \hbar x \quad (\text{III-17})$$

$$\text{où } x = \frac{\mu E_0}{2\hbar} \quad \text{et } \mu = \langle 1 | \hat{\mu} | 2 \rangle \quad (\text{III-18})$$

L'état  $|1, n+1\rangle$  ne peut être couplé qu'avec l'état  $|2, n\rangle$  appartenant au même sous espace quasidegénééré et à l'état  $|2, n+2\rangle$  du sous espace quasidegénééré distant en énergie de  $\hbar(\omega + \omega_0)$ .

L'approximation résonnante consiste à négliger le couplage entre les sous espaces quasidegénéérés. Le couplage supplémentaire amène une correction sur les niveaux d'énergie qui se traduit par un déplacement de la fréquence de transition (Bloch et Siegert, 1940). Les nouvelles valeurs propres de l'énergie  $E_+$  et  $E_-$  sont obtenues par diagonalisation de la matrice  $2 \times 2$  dans le sous espace quasidegénééré.

Par convention, posons :

$$E_+ = \hbar\gamma \quad E_- = -\hbar\gamma \quad (\text{III-19})$$

$$\text{avec } \gamma = \left( \frac{\alpha^2}{4} + |x|^2 \right)^{1/2} \quad \text{avec } \alpha = \omega - \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \omega - \omega_0$$

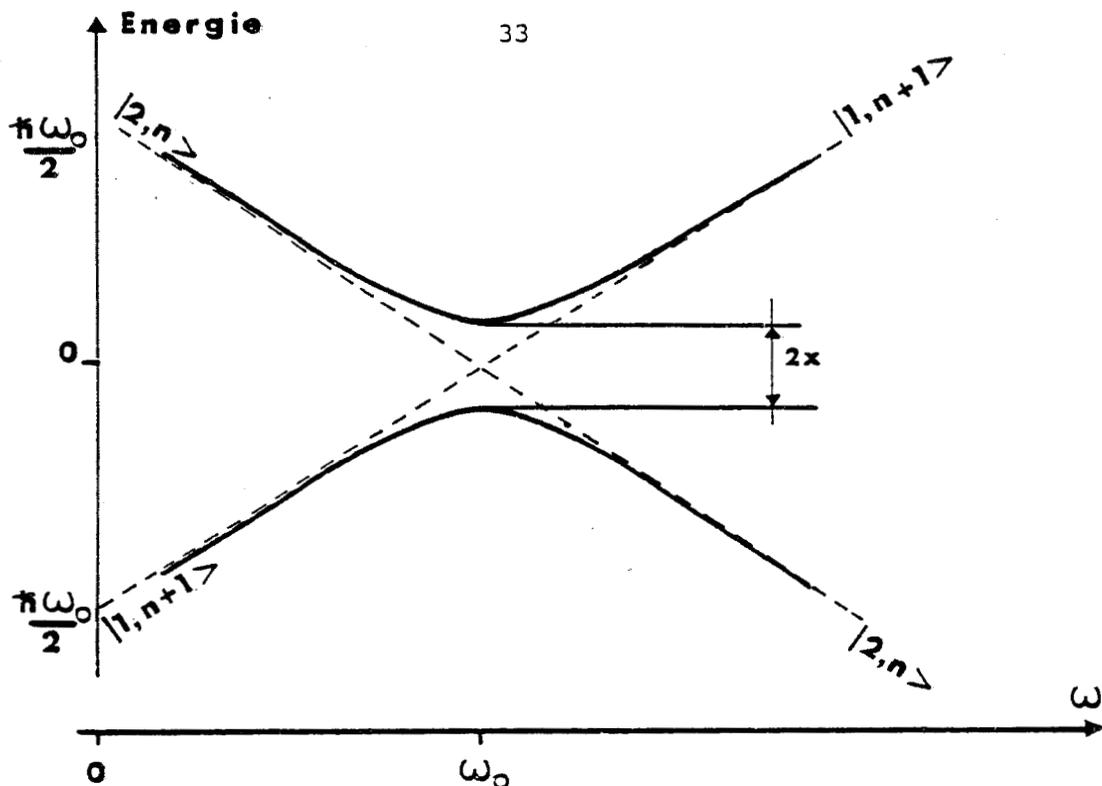


Figure 8 : Anticroisement de deux niveaux d'énergie de la molécule habillée en fonction de l'écart à la résonance. Nous avons pris en ordonné l'énergie des niveaux diminués de  $\frac{E_1 + E_2}{2} + (n + \frac{1}{2})\hbar \omega$

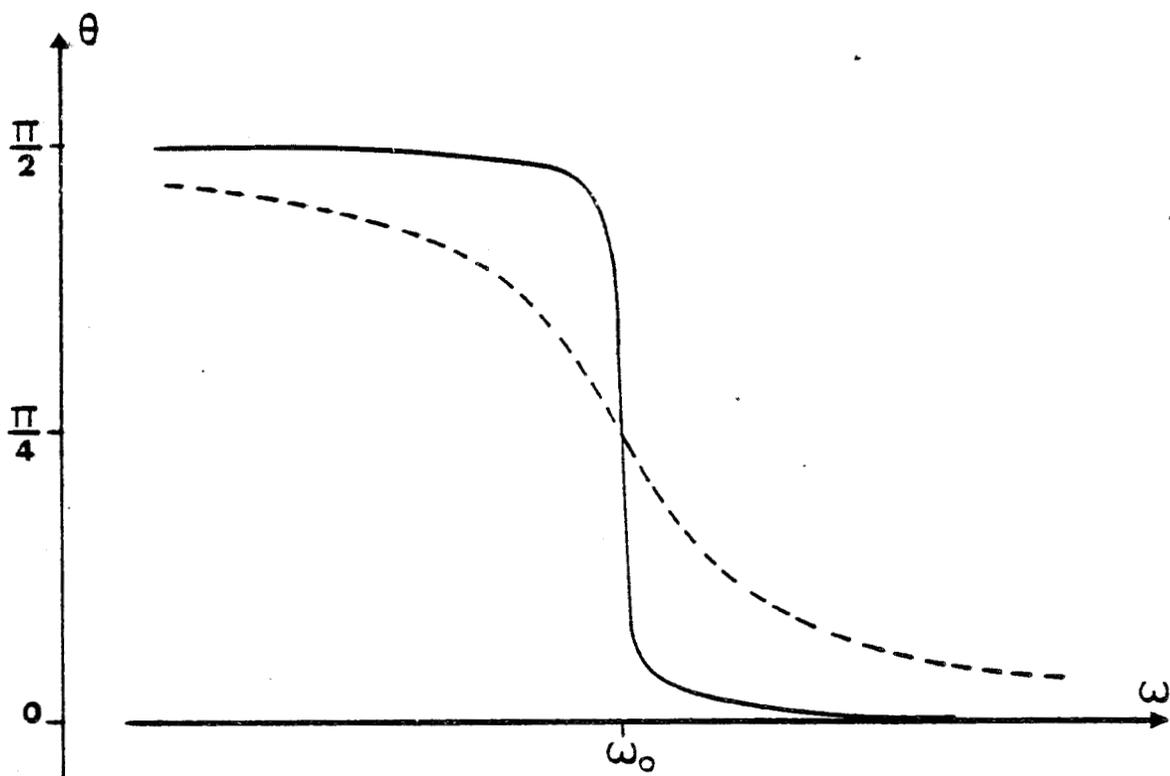


Figure 9 : Evolution du paramètre  $\theta$  de la molécule habillé en fonction de l'écart à la résonance. Trait plein : cas d'un champ faible. tirets : cas d'un champ fort.

où les énergies sont maintenant définies par rapport à une nouvelle origine située à mi chemin entre  $E_2 + n\hbar\omega$  et  $E_1 + n\hbar\omega + \hbar\omega$ .

Les niveaux d'énergie perturbés se placent sur des branches d'hyperbole (voir fig. 8). Ils s'anticroisent pour la valeur  $\omega = \omega_0$  ; la distance des sommets est alors égale à  $2|x|$ .

Les états propres du hamiltonien, en présence de perturbation s'écrivent.

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \cos \theta |1, n+1\rangle + \sin \theta |2, n\rangle & \text{avec } \operatorname{tg} 2\theta &= \frac{2x}{\alpha} \\ |-\rangle &= -\sin \theta |1, n+1\rangle + \cos \theta |2, n\rangle & \theta &\in [0, \frac{\pi}{2}] \end{aligned} \quad (\text{III-20})$$

Le mélange des états est maximum pour l'anticroisement des niveaux ( $\theta = \frac{\pi}{4}$ ) (voir fig. 9). La probabilité moyenne de transition y est également maximale.

### C) LA RESOLVANTE

Le couplage entre les états  $|1, n+1\rangle$  et  $|2, n+2\rangle$  de la molécule habillée, qui fut négligé au paragraphe précédent modifie la position des niveaux d'énergie. Un déplacement de la fréquence de transition apparait au second ordre (en fonction du champ), il peut être traité par la méthode de la résolvante (Kato, 1949). La résolvante permet de calculer les probabilités de transition pour un champ résonnant. Elle offre aussi la possibilité d'établir les probabilités de transition associées aux processus qui mettent en jeu plusieurs photons du champ habillant (Cohen - Tannoudji, 1966).

1 - Présentation du formalisme de la résolvante (Messiah 1964, Cohen Tannoudji 1966)

Soient  $|i\rangle$  les états propres discrets, d'énergie  $E_i$ , d'un hamiltonien  $H_0$

$$H_0 |i\rangle = E_i |i\rangle$$

En présence de champ, le hamiltonien devient

$$H = H_0 + V$$

Soient  $|\lambda\rangle$  les états propres discrets du hamiltonien total  $H$  et  $E_\lambda$  leur énergie.

La résolvante  $G(Z)$  est définie à partir du hamiltonien par

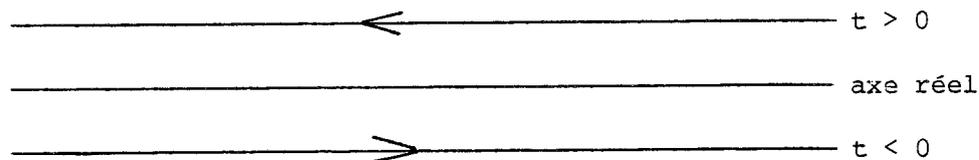
$$G(Z) = \frac{1}{Z - H} \quad G_0(Z) = \frac{1}{Z - H_0} \quad (\text{III-21})$$

Ces fonctions analytiques admettent pour pôles les valeurs propres  $E_i$  et  $E_\lambda$  du spectre discret de  $H_0$  et  $H$  respectivement.

L'opérateur d'évolution s'écrit :

$$U(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_c \exp(-i \frac{Et}{\hbar}) G(E) dE \quad (\text{III-22})$$

où  $c$  est le parcours d'intégration le long de l'axe des réels, représenté ci-dessous



La relation entre opérateurs

$$\frac{1}{A} - \frac{1}{B} = \frac{1}{B} (B - A) \frac{1}{A}$$

permet de déduire

$$\frac{1}{Z - H} = \frac{1}{Z - H_0} + \frac{1}{Z - H_0} V \frac{1}{Z - H}$$

soit en utilisant la relation III-21

$$G(Z) = G_0(Z) + G_0(Z) V G(Z) \quad (\text{III-23})$$

Par itération, le développement en série entière de  $V$  s'écrit :

$$G(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} G_0 (V G_0)^n \quad (\text{III-24})$$

Considérons deux états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  soumis à une perturbation notée  $V$ . La méthode de la résolvante permet de donner une forme analytique à la probabilité moyenne de transition entre  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$

$$\bar{P}_{ba} = \Gamma \int \exp(-\Gamma t) P_{ba}(t) dt \quad (\text{III-25})$$

où  $1/\Gamma$  représente la durée moyenne entre deux collisions moléculaires. La probabilité de transition  $P_{ba}(t)$  est reliée aux éléments de matrice de l'opérateur d'évolution par :

$$P_{ba}(t) = |U_{ba}(t)|^2 \quad (\text{III-26})$$

Considérons les opérateurs  $P_0$  et  $Q_0$ ,  $P_0$  étant le projecteur sur les états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ ,  $Q_0$  le projecteur complémentaire

$$\begin{aligned} P_0 &= |a\rangle \langle a| + |b\rangle \langle b| \\ Q_0 &= 1 - P_0 \end{aligned} \quad (\text{III-27})$$

$\tilde{G}(E)$  se définit par

$$\tilde{G}(E) = P_0 G(E) P_0 = \begin{bmatrix} G_{aa}(E) & G_{ab}(E) \\ G_{ba}(E) & G_{bb}(E) \end{bmatrix} \quad (\text{III-28})$$

D'une manière plus générale on définit  $\tilde{A}(E)$  par

$$\tilde{A}(E) = P_0 A(E) P_0 \quad (\text{III-29})$$

$\tilde{A}(E)$  étant la projection de  $A(E)$  sur le sous espace  $a, b$ .

En définissant de nouveaux opérateurs par :

$$\begin{aligned} G(E) P_0 &= F(E) P_0 \quad G(E) P_0 = F(E) \tilde{G}(E) P_0 \\ R(E) P_0 &= V F(E) P_0 \end{aligned} \quad (\text{III-30})$$

et en se servant de la relation III-23 on peut écrire

$$P_0 (E - H_0 - \tilde{R}(E)) \tilde{G}(E) = P_0 \quad (\text{III-31})$$

$\tilde{G}(E)$  est donc l'inverse d'une matrice définie dans le sous espace  $a, b$  par

$$\begin{bmatrix} E - E_a - \tilde{R}_{aa}(E) & - \tilde{R}_{ab}(E) \\ - \tilde{R}_{ba}(E) & E - E_b - \tilde{R}_{bb}(E) \end{bmatrix} \quad (\text{III-32})$$

L'élément de matrice  $G_{ba}(E)$  se met sous la forme

$$\tilde{G}_{ba}(E) = \frac{\tilde{R}_{ba}(E)}{(E - E_a - \tilde{R}_{aa}(E)) (E - E_b - \tilde{R}_{bb}(E)) - |\tilde{R}_{ab}(E)|^2} \quad (\text{III-33})$$

Les éléments de matrice de  $R(E)$  dans le sous espace  $a, b$  peuvent se calculer à partir de la relation

$$\tilde{R}(E) = \sum_{n=0}^{\infty} P_0 V \left( \frac{Q_0}{E - H_0} V \right)^n P_0 \quad (\text{III-34})$$

Les pôles de la fonction  $\tilde{G}_{ba}(E)$  représentent les énergies perturbées : ils s'obtiennent facilement en calculant les valeurs de l'énergie qui annulent le dénominateur de l'équation (III-33).

$$E_{\pm} = \frac{E_a + E_b + \tilde{R}_{aa}(E) + \tilde{R}_{bb}(E)}{2} \pm \sqrt{|\tilde{R}_{ab}|^2 + \frac{(E_b - E_a + \tilde{R}_{bb}(E) - \tilde{R}_{aa}(E))^2}{4}} \quad (\text{III-35})$$

L'élément de matrice  $V_{ba}(t)$  de l'opérateur d'évolution s'obtient aisément en intégrant l'équation III-22. En se servant de l'équation III-26 on obtient la formule de Rabi :

$$P_{ba}(t) = |U_{ba}(t)|^2 = \frac{\tilde{R}_{ba}(E) \sin^2 t/\hbar \sqrt{|\tilde{R}_{ab}(E)|^2 + \frac{(E_b - E_a + \tilde{R}_{bb}(E) - \tilde{R}_{aa}(E))^2}{4}}}{\tilde{R}_{ba}(E) + \frac{(E_b - E_a + \tilde{R}_{bb}(E) - \tilde{R}_{aa}(E))^2}{4}} \quad (\text{III-36})$$

La probabilité moyenne de transition entre les niveaux a et b s'écrit compte tenu de III-25.

$$\overline{P_{ba}} = \frac{2|\tilde{R}_{ab}(E)|^2}{\hbar^2 \Gamma^2 + 4|\tilde{R}_{ba}(E)|^2 + [E_b - E_a + \tilde{R}_{bb}(E) - \tilde{R}_{aa}(E)]^2} \quad (\text{III-37})$$

## 2 - Application à l'effet Bloch Siegert

Si on considère le diagramme des énergies présenté à la figure 10 il apparait une infinité de croisements pour les valeurs de  $\omega$  qui vérifient la condition

$$\omega_0 = m\omega$$

Seules les transitions entre états de la molécule habillée du type  $|1, n\rangle \leftrightarrow |2, n'\rangle$  sont permises car on ne considère ici que des molécules ayant des niveaux de parité bien définie : on a donc

$$\langle 1 | \hat{\mu} | 1 \rangle = \langle 2 | \hat{\mu} | 2 \rangle = 0 \quad (\text{III-38})$$

Par un calcul simple on montre que les éléments de matrices couplant deux états de la molécule habillée  $|1, n+q\rangle$  et  $|2, n\rangle$  sont non nuls pour la condition  $q = 2m + 1$ .

Cette condition qui dérive des règles de sélection (III-38) se répercute sur l'évolution avec  $\omega$ , des niveaux d'énergie de la molécule habillée correspondant aux états  $|1, n+2m\rangle$  et  $|2, n\rangle$  qui se croisent pour les valeurs de  $\omega_0$  telles que

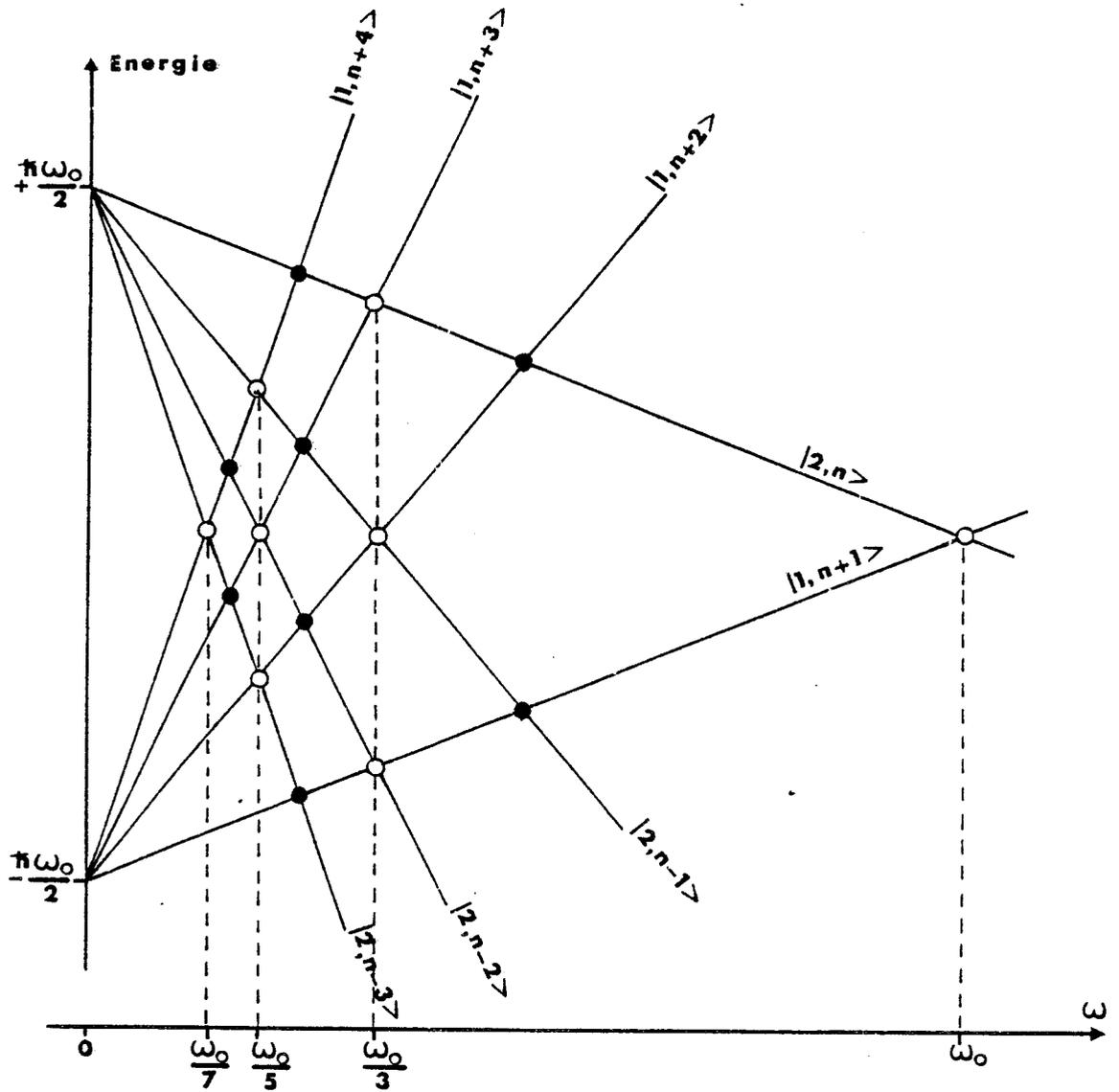


Figure 10 : Diagramme d'énergie des niveaux de la molécule habillée.

Les croisements de niveaux sont représentés par • ; les anticroisements par ○

L'énergie est rapportée à  $\frac{E_1 + E_2}{2} + (n + \frac{1}{2})\hbar \omega$  comme pour la figure 8.



$$\omega_0 = 2m \omega$$

car ils ne sont pas couplés.

Par contre les énergies des états  $|1, n+2m+1\rangle$  et  $|2, n\rangle$  qui sont couplés à l'ordre  $2m+1$  s'anticroisent pour la condition

$$\omega_0 = (2m + 1)\omega$$

plus particulièrement. Le couplage de  $|1, n+1\rangle$  avec  $|2, n+2\rangle$  est responsable de la modification d'énergie qui se manifeste par un accroissement de la fréquence de transition lorsque l'intensité du champ augmente (Bloch et Siegert, 1940).

Ce déplacement se calcule à partir du formalisme développé dans le paragraphe précédent, pour cela on pose :

$$\begin{aligned} |b\rangle &= |2, n\rangle \\ |a\rangle &= |1, n+1\rangle \end{aligned} \quad (\text{III-39})$$

Les deux niveaux possèdent une énergie égale pour  $\omega_0 = \omega$  ce qui correspond à la valeur moyenne

$$\bar{E} = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

Lorsqu'on reprend la formule donnant  $\tilde{R}_{ba}(\bar{E})$ , la perturbation couple les états  $|1, n+1\rangle$  et  $|2, n\rangle$  à l'ordre 1 en fonction du champ, on obtient

$$\tilde{R}_{ba}(\bar{E}) = \hbar x$$

Les éléments de matrice  $\tilde{R}_{aa}(\bar{E})$  et  $\tilde{R}_{bb}(\bar{E})$  interviennent au second ordre en fonction du champ et prennent en compte le couplage de l'état  $|1, n+1\rangle$  avec l'état  $|2, n+2\rangle$ .

Dans le cas résonnant ( $\omega \approx \omega_0$ ) l'énergie de l'état  $|2, n+2\rangle$  s'écrit

$$E_{2, n+2} = (n + 2)\hbar \omega + \frac{\omega_0}{2} \approx (n + \frac{5}{2})\hbar \omega \quad (\text{III-40})$$

L'élément de matrice  $\tilde{R}_{aa}(\bar{E})$  se met alors sous la forme simple

$$\tilde{R}_{aa}(\bar{E}) = - \frac{\hbar x^2}{2\omega} \quad (\text{III-41 a})$$

De la même façon, pour l'élément de matrice  $\tilde{R}_{bb}(\bar{E})$  on montre que la sommation sur tous les états se réduit à la contribution d'un seul état : l'état  $|1, n-1\rangle$ . Il s'écrit :

$$\tilde{R}_{bb}(\bar{E}) = \frac{\hbar x^2}{2\omega} \quad (\text{III-41b})$$

Les énergies des niveaux perturbés peuvent être calculées à partir de l'équation III-35.

$$E_{\pm} = (n + \frac{1}{2})\hbar \omega \pm \sqrt{\hbar^2 x^2 + \hbar^2 [(\frac{\omega_0 - \omega}{2}) + \frac{x^2}{\omega}]^2} \quad (\text{III-42})$$

On constate évidemment que lorsque la perturbation tend vers 0 (i.e.  $x \rightarrow 0$ )

$$E_- \rightarrow E_a$$

$$E_+ \rightarrow E_b$$

La probabilité moyenne de transition se calcule à partir de III-37.

$$\overline{P_{ba}} = \frac{2x^2}{\Gamma^2 + 4x^2 + (\omega_0 - \omega + \frac{x^2}{\omega})^2} \quad (\text{III-43})$$

Le maximum de cette fonction Lorentzienne est atteint pour

$$\omega_0 - \omega + \frac{x^2}{\omega} = 0 \quad (\text{III-44})$$

ce qui correspond à la condition de résonance sur la pulsation du champ

Compte tenu de la condition du domaine de validité de la résolvente ( $x^2 \ll \omega_0^2$ ) la condition de résonance s'écrit :

$$\omega \approx \omega_0 \left(1 + \frac{x^2}{\omega_0^2}\right) \quad (\text{III-45})$$

A cet ordre d'approximation l'effet Bloch Siegert est linéaire avec la puissance du champ ( $P \approx x^2$ ). Pour des valeurs importantes de la puissance nous avons développé le calcul à l'ordre 4 en fonction du champ, dans l'annexe 2.

La demi largeur à mi hauteur (HWHM) de la lorentzienne (III-43) est donnée par

$$\Delta\omega_{\text{HWHM}} = \sqrt{\Gamma^2 + 4x^2} \quad (\text{III-46})$$

Dans le cas d'un champ fort l'élargissement par saturation ( $\sim 2x$ ) est grand devant  $\Gamma$  et la largeur résultante est une fonction linéaire du champ appliqué.

### 3 - Probabilité de transition d'un processus à $2m + 1$ photons ( $m > 0$ )

Dans le cas de niveaux ayant des parités inverses, seules sont autorisées les transitions qui mettent en jeu un nombre impair de photons (cf III-C-2). Pour se ramener au formalisme du paragraphe III-C-1 nous prenons pour états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  les états

$$\begin{aligned} |a\rangle &= |1, n+2m+1\rangle \\ |b\rangle &= |2, n\rangle \end{aligned}$$

Les deux niveaux d'énergie se coupent en  $\omega_0 = (2m + 1)\omega$  (fig. 10) ce qui correspond à une énergie moyenne

$$\bar{E} = \left(n + m + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

Lorsqu'on calcule  $\tilde{R}_{ba}(\bar{E})$  à partir de l'équation III-34, on obtient un seul terme non nul couplant les états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$

$$\tilde{R}_{ba}(\bar{E}) = \langle 2, n | V | 1, n+1 \rangle \prod_{i=1}^{i=m} \frac{\langle 1, n+2i-1 | V | 2, n+2i \rangle \langle 2, n+2i | V | 1, n+2i-1 \rangle}{(\bar{E} - E_{1, n+2i-1}) (\bar{E} - E_{2, n+2i})} \quad (\text{III-47})$$

Les énergies des états intermédiaires sont données par

$$\begin{aligned} E_{1, n+2i-1} &= (n + 2i - \frac{3}{2} - m) \hbar \omega \\ E_{2, n+2i} &= (n + 2i + \frac{1}{2} - m) \hbar \omega \end{aligned} \quad (\text{III-48})$$

L'élément de matrice  $\tilde{R}_{ba}(\bar{E})$  peut donc s'écrire

$$\tilde{R}_{ba}(\bar{E}) = \hbar \times \left( \frac{-x^2}{4\omega^2} \right)^m \frac{1}{(m!)^2} \quad (\text{III-49})$$

Calculons maintenant les éléments de matrice  $\tilde{R}_{aa}(\bar{E})$  et  $\tilde{R}_{bb}(\bar{E})$ . La situation est ici différente de celle rencontrée dans le calcul de la transition à un photon ; en effet dans le cas précédent la sommation ne comportait qu'un seul terme non nul, par contre dans le cas des transitions multiphotoniques, l'état  $|a\rangle$  (resp  $|b\rangle$ ) est couplé avec l'état  $|2, n+2m\rangle$  (resp  $|1, n-1\rangle$ ) et avec l'état  $|2, n+2m+2\rangle$  (resp  $|1, n+1\rangle$ ). Ce couplage supplémentaire n'apparaissait pas pour la transition à un seul photon car il fallait exclure de la sommation les états du sous espace quasidegénéralisé  $\{|a\rangle, |b\rangle\}$  (i.e. les états  $|2, n\rangle$  et  $|1, n+1\rangle$ ). Le présent calcul ne peut donc pas être étendu au cas où  $m = 0$ .

Les éléments de matrice  $\tilde{R}_{aa}(\bar{E})$  et  $\tilde{R}_{bb}(\bar{E})$  au second ordre en fonction du champ sont obtenues facilement à partir de (III-34).

$$\tilde{R}_{aa}(\bar{E}) = - \frac{\hbar x^2}{2} \left( \frac{1}{m\omega} + \frac{1}{(m+1)\omega} \right) \quad (\text{III-50-a})$$

$$\tilde{R}_{bb}(\bar{E}) = \frac{\hbar x^2}{2} \left( \frac{1}{m\omega} + \frac{1}{(m+1)\omega} \right) \quad (\text{III-50-b})$$

En se servant de la relation III-37 on calcule la probabilité moyenne de transition du processus à  $2m+1$  photons

$$\overline{P_{ba}} = \frac{2x^2}{(m!)^4} \left(\frac{x}{2\omega}\right)^{4m} \frac{1}{\Gamma^2 + \frac{4x^2}{(m!)^4} \left(\frac{x}{2\omega}\right)^{4m} + (\omega_0 - (2m+1)\omega + \frac{x^2}{m\omega} + \frac{x^2}{(m+1)\omega})^2} \quad (\text{III-51})$$

Dans le domaine de validité du calcul ( $x^2 \ll \omega_0^2$ ), la pulsation de résonance de la transition à  $2m+1$  photons prend la forme :

$$\omega = \frac{\omega_0}{2m+1} + \frac{(2m+1)x^2}{m(m+1)\omega_0} \quad (\text{III-52})$$

On retrouve un effet de déplacement de la fréquence de transition comme pour la transition à un seul photon ; par rapport à celle-ci le déplacement absolu de fréquence se trouve affecté d'un coefficient  $\frac{(2m+1)}{m(m+1)}$ . Il présente un maximum pour la transition à trois photons.

On constate également que le terme en  $\frac{\hbar x^2}{m\omega}$  (resp  $-\frac{\hbar x^2}{m\omega}$ ) provenant du couplage supplémentaire par rapport à la transition à un photon tend à augmenter la correction du second ordre  $\tilde{R}_{bb}(\vec{E})$  (resp  $\tilde{R}_{aa}(\vec{E})$ ), ce qui se traduit par une augmentation du déplacement de fréquence.

On remarque que l'élargissement par saturation est moins important avec l'augmentation du nombre de photon qui participe au processus. L'élargissement par saturation, du processus à  $2m+1$  photons est affecté d'un coefficient  $\left(\frac{x}{2\omega}\right)^{4m} \frac{1}{(m!)^4}$  par rapport à la transition à 1 seul photon.

#### D) DEPLACEMENT RADIATIF PAR UN CHAMP NON RÉSONNANT

Dans les cas précédents on considérait que le champ était en résonance avec une transition de la molécule isolée. Un champ non résonnant induit également des modifications de l'énergie des niveaux ; nous traiterons le cas de deux niveaux de parités différentes, où aucune approximation n'est faite sur les grandeurs relatives du terme résonnant en  $\omega - \omega_0$  et du terme antirésonnant en  $\omega + \omega_0$ . On les supposera grands devant le paramètre de saturation  $x$  afin de pouvoir utiliser un développement en perturbation indépendante du temps (Cohen Tannoudji, 1973) qui permettra d'obtenir les corrections d'énergie et

le développement des états perturbés.

Si on considère les niveaux de la molécule habillée  $|1,n\rangle$ ,  $|2,m\rangle$ , avec la règle de sélection sur les éléments de matrice

$$\langle i,n | V | i,n' \rangle = 0 \quad \forall n, n' \in N \text{ et } i = 1 \text{ ou } 2$$

La correction d'énergie au second ordre sur l'état  $|1,n\rangle$  est due aux couplages de cet état avec l'état  $|2, n+1\rangle$  (terme antirésonnant) et avec l'état  $|2, n-1\rangle$  (terme résonnant), ce qui peut s'écrire :

$$E_{1,n}^{(2)} = \frac{\hbar x^2}{\omega_0 + \omega} - \frac{\hbar x^2}{\omega - \omega_0} = \frac{2\hbar x^2 \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (\text{III-53})$$

Les couplages de l'état  $|2,m\rangle$  avec l'état  $|1, m+1\rangle$ , et avec l'état  $|1, m-1\rangle$  sont responsables de la correction d'énergie au second ordre de l'état  $|2,m\rangle$ .

$$E_{2,m}^{(2)} = \frac{2\hbar x^2 \omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (\text{III-54})$$

Les fréquences de transition  $\omega_s$  entre les niveaux de la molécule habillée  $|2,m\rangle$  et  $|1,n\rangle$  sont alors données par

$$\omega_s = \omega_0 \left( 1 - \frac{4x^2}{\omega^2 - \omega_0^2} \right) + (n - m)\omega \quad (\text{III-55})$$

la parité des niveaux imposant la règle de sélection  $n - m = 2p$ .

Le déplacement de fréquence mis en évidence (effet Stark rapide : Townes et Schawlow, 1955) peut être retrouvé par le développement de la quantité  $2 \hbar \gamma$  (cf III-B) dans le cas où  $\omega$  est voisin de  $\omega_0$ .

Le calcul des vecteurs propres du hamiltonien perturbé est immédiat, il n'est pas développé ici mais sera utilisé dans la suite pour évaluer les intensités de diverses transitions (cf chapitre V).

## CHAPITRE IV

## RADIOFREQUENCY - INDUCED CROSS OVER RESONANCES

Armel JACQUES and Pierre GLORIEUX

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne,

Associé au C.N.R.S., Université de Lille

59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX - (FRANCE) -

Number of manuscript pages : 23

Number of figures : 9

ABSTRACT.

A new kind of Doppler free cross - over resonances has been studied experimentally and theoretically. When counterpropagating fields interact with two overlapping absorption transitions at frequencies  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$ , a rf induced cross over resonance (R.I.C.O.R) appears near  $(\Omega_1 + \Omega_2) / 2$  when an rf field couples two of the levels involved in the main transitions. This Doppler free signal splits into two symmetrical components when the rf Rabi flopping frequency increases either through rf field strength or detuning. Experimental results have been checked against a theory in which the susceptibility of the molecule dressed by the rf field is calculated by a perturbation expansion with respect to infrared couplings.

P.A.C.S. Numbers : 33.35, 33.80.

## I. INTRODUCTION.

In saturation spectroscopy, molecules of an absorbing sample are subjected to two waves with the same frequency but with opposite directions of propagation, coming from instance from a laser. Because of Doppler effect, molecules with velocity  $v$  along propagation axis, see waves with two different frequencies  $\Omega_{\pm} = \Omega_{\ell} (1 \pm \frac{v}{c})$  where  $\Omega_{\ell}$  is the angular frequency of the incoming wave. If there happens to be a close coincidence between a laser emission and some absorption line of the sample, a Doppler absorption profile is obtained when the laser frequency is swept. If laser power is strong enough to saturate the absorbing transition we can consider that one wave saturates the transition while the other one probes this saturation. When the two waves are interacting with the same velocity group (i.e.  $v = 0$ ), a sharp decrease in absorption profile is observed.

Although the effects reported here are of a general nature, we will consider the special case where the sample is placed inside the cavity of a laser. The two counter propagating waves are then provided by the standing wave inside the laser cavity and thus have equal amplitude. The absorption lineshapes (inverted Lamb dips) are observed as changes in the output power of the laser and a saturated absorption signal then corresponds to an increase of laser power.

Similar dips occur when the two waves interact with two different transitions sharing a common level. For instance, this is the case when  $\Omega_{+} = \Omega_1$  and  $\Omega_{-} = \Omega_2$  where  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  are the frequencies of two transitions of such a kind as illustrated in Figure 1a. This results in a "cross over resonance" appearing at frequency  $\frac{1}{2} (\Omega_1 + \Omega_2)$ .

The velocity group involved in this process is not the zero velocity group such as in standard Lamb dip experiments but it is such that  $\frac{v}{c} = \frac{\Omega_1 - \Omega_2}{2\Omega_{\ell}}$ . Thus the condition for such a cross over resonance

to be observed is that the corresponding velocity group be sufficiently populated. In other words, the Doppler profiles of transitions centered at  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  should overlap. These narrowing effects which are also observed as dips inside Doppler broadened transitions have been described in detail by FELD and JAVAN [1]. Similar dips have been observed in many saturation spectroscopy experiments for instance in the laser Stark spectrum of HDCO using a CO laser [2], in the laser spectrum of  $\text{CH}_3\text{F}$  using a  $\text{CO}_2$  laser [3] ...

If transitions at  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  share no common level, there is a possibility of a similar kind of cross over resonance if there exists some coupling between 2 levels involved in different transitions. This is the case when strong collisional transfer couples these two transitions without changing velocity. This process is illustrated in figure 1 b. Collision induced Lamb dips (center dips) were studied independently by SHOEMAKER et al [4] and by JOHNS et al [5]. They give a possibility of measuring the cross section of reorientation collisions.

The coupling between two levels may also be induced by an external field at the resonance frequency of the transition between these levels, as illustrated on figure 1 c.

Coupling transitions at  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  by a radiofrequency field also induce an absorption near  $\frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2}$ , that we can consider as a radiofrequency induced cross over resonance (R.I.C.O.R). From this point of view the RICOR is a new kind of cross over resonance since the resonance conditions are the same as the cross over resonance and the collision induced Lamb dips.

From another point of view, this effect can be considered as a particular species of the wide family of infrared - radiofrequency multiphoton

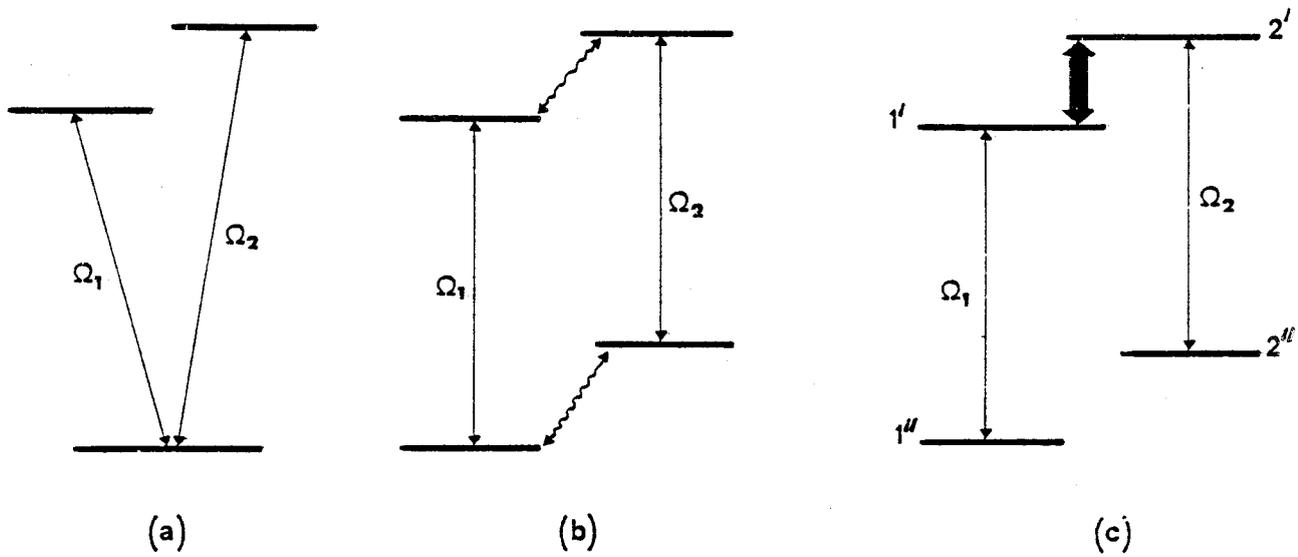


Figure 1.

Energy level diagram illustrating the various kinds of cross over resonances (a) usual three-level cross over resonance (b) collision induced Lamb dips in a four level system with collisional coupling as indicated by wavy arrows, (c) cross-over resonance induced by a RF field.

transitions that have already been observed by spectroscopy inside the cavity of a  $\text{CO}_2$  laser. For instance FREUND and OKA [6] observed infrared radiofrequency two photons Lamb dips as variations of the output power of the laser when rf frequency is swept. Using the same set up, ARIMONDO and GLORIEUX [7] investigated similar phenomena as a function of the laser frequency and observed two classes of inverted Lamb dips involving infrared photons and one or more radiofrequency photons.

The two classes correspond to whether the observed phenomena involve two or three molecular levels. ARIMONDO and GLORIEUX also reported the observation of an rf induced inverted center dip that needed four molecular levels to occur. This is the rf induced cross over resonance that we are going to describe here in more detail. The purpose of this paper is to report on the theory of this R.I.C.O.R. and to give additional experimental information on this effect. In the section II we will present a first experiment and show how R.I.C.O.R. has been observed. A calculation of the lineshape using a dressed molecule formalism will be given in section III. The approach which has been used is basically the same as that previously used by ARIMONDO and GLORIEUX.

Contrary to what is observed in conventional Autler-Townes effect, the R.I.C.O.R. splits into two symmetrical components as the rf frequency is detuned from resonance. The predicted splittings have been experimentally observed. The corresponding experimental results are collected in section VI.

## II. EXPERIMENT.

### A. Experimental set up.

The device is very similar to that used by ARIMONDO and GLORIEUX for their study of the saturated absorption of a dressed molecule.

The sample cell consists of a coaxial line which is lined up inside a 3 m long laser cavity. This coaxial line is made of two copper tubings whose diameters were chosen to match the  $50 \Omega$  output impedance of the RF linear amplifier. This amplifier delivers 25 watts in the 2 - 250 MHz frequency range. The signal at the input of this amplifier is switched by a mixer (mini circuits laboratory ZAD - 2H) used as an AM modulator operated at 50 KHz. The RF power is monitored at the end of the line by a coaxial detector. In fact the 3 dB cut off of the coaxial cell is 1.5 GHz.

The laser frequency is swept by applying a triangular voltage to the piezoelectric translator holding the end mirror. Laser frequency sweep is limited by the distance between successive longitudinal modes (about 50 MHz) and is linear to 1 % as a function of voltage applied to the PZT. Most experiments have been carried out with a 1 Hz sweep rate. A Hg Cd Te photovoltaic detector monitors the power coupled out of the laser cavity (2 %) Using low transmittance output mirror increases the average infrared power inside the cavity, which is important when one is interested in multiphoton processes.... This allowed us to observe saturation even with the laser operated near threshold. This is important to take advantage of the sensitivity improvement due to the strong non linearity of the laser in that region.

#### B. Preliminary experiment.

Methyl iodide has close coincidences with several  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  laser lines.  $\text{CH}_3\text{I}$  is a good candidate for the experiment because interaction between rotation and electric field gradient at the I nucleus position splits rotation - vibration energy levels. This splitting is typi-

cally 10 - 500 MHz and the hyperfine structure multiplets are spread typically over 300 MHz.

The P(32)  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  laser line at  $10.72\mu\text{m}$  is coincident with the  $\nu_6 + o$   $^1\text{R}(15,5)$  absorption line. Radiofrequency spectroscopy inside the laser cavity shows five doublets indicating that laser radiation excites several hyperfine components of the above mentioned transition. In particular the  $F_1^I = 29/2 \leftrightarrow F_2^{II} = 27/2$  and the  $F_2^I = 27/2 \leftrightarrow F_2^I = 25/2$  infrared transitions fall 21.6 MHz apart. The Doppler widths are of the order of 30 MHz and the Doppler profiles of these two hyperfine components overlap. The RF resonance in the upper vibrational state  $F_1^I = 29/2 \leftrightarrow F_2^I = 27/2$  at  $\omega_0 = 164.4$  MHz may be used to couple the two infrared transitions.

When the laser frequency is swept, two inverted Lamb dips occur at  $\Omega_1 = 27969460.6$  MHz and  $\Omega_2 = 27969439.0$  MHz. When the molecules are subjected to a rf field at frequency  $\omega_0$  the intensity of these two Lamb dips are changed and signals are observed around  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  as explained in [7]. In addition to these saturated absorption and/or dispersion signals, the rf induced cross over resonance appears near  $\frac{1}{2}(\Omega_1 + \Omega_2)$ . The saturated absorption signals around  $\Omega_1$  (resp.  $\Omega_2$ ) correspond to excitation of one hyperfine transition by the two counter propagating waves while the center dip corresponds to one wave exciting transition  $F_1^I \leftrightarrow F_1^{II}$  when the other one interacts with  $F_2^I \leftrightarrow F_2^{II}$ . Fig. 2 reports the changes of the laser output for different detunings of the rf field. On the top recording, the rf is almost resonant ( $\omega = 164.6$  MHz) and between the two 3 - level signals, the center dip appear with a larger intensity as in the preliminary observation of the effect. As the rf is detuned, the 3 level signals are split into asymmetrical components as explained in a preceding paper [7]. The center dip splits into two symmetrical components, the splitting increases with detuning and the strength of the signals decreases as rf frequency is brought

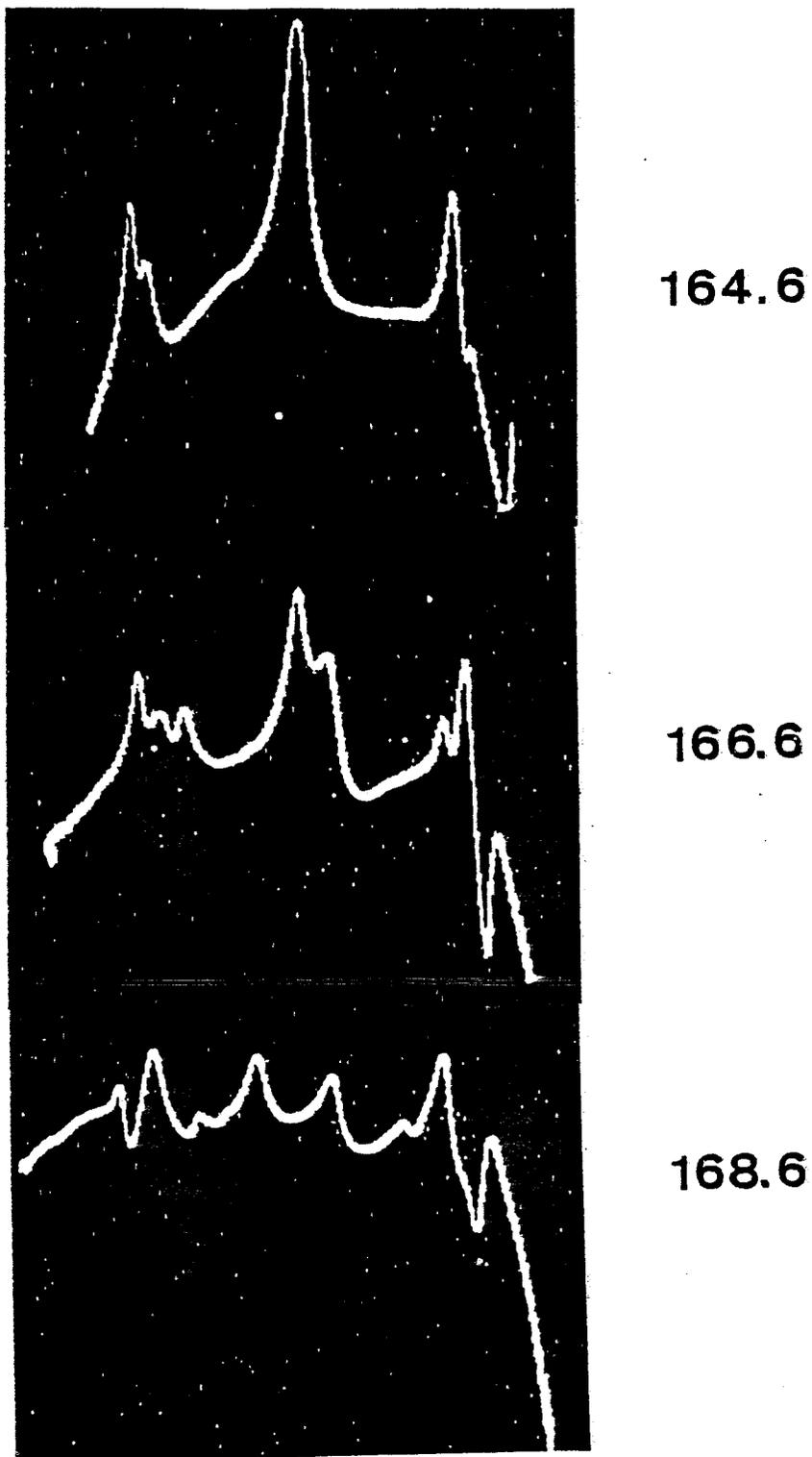


Figure 2.

Evolution of cross over inverted Lamb dips as a function of rf detuning. Saturated absorption signals are observed on the  $10.72 \mu\text{m}$   $P(32) \text{ }^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  laser line coincident with the  $R(15,5) \nu_6 + o$  line of  $\text{CH}_3\text{I}$ . The  $F_1' = 27/2 \leftrightarrow F_2' = 29/2$  hyperfine transition. The laser frequency sweep is about 25 MHz. rf power 4 watts. Pressure 8 m Torr.



off resonance.

### III. THEORY OF RF - INDUCED CROSS OVER RESONANCES.

#### A. Molecule model.

The eigenstates of the molecular hamiltonian  $H_0$  in absence of any field which are considered here, are reduced to the set of four states  $|2''\rangle$ ,  $|1''\rangle$ ,  $|2'\rangle$  and  $|1'\rangle$  with energies  $-\Omega_2$ ,  $-\omega_0 - \Omega_1$ , 0 and  $-\omega_0$  respectively if the energy level origin is taken as the energy of  $|2'\rangle$  (see Figure 1c).

These four level molecules are subjected to a radiofrequency field and to counterpropagating infrared fields. The rf field couples  $|1'\rangle$  and  $|2'\rangle$ . As the two infrared absorption lines do not overlap within the homogeneous linewidth, the rf field does not couple  $|1''\rangle$  and  $|2''\rangle$  since the rf Doppler width is negligible. On the other hand because the two infrared lines overlap within their Doppler profile, there is a possibility for each of the two opposite traveling waves to excite the infrared transitions. With no loss of generality we can consider that states  $|1'\rangle$  and  $|1''\rangle$  (resp.  $|2'\rangle$  and  $|2''\rangle$ ) are coupled by the infrared field with angular frequency  $\Omega_+$  (resp.  $\Omega_-$ ).

The formalism which will be used to calculate R.I.C.O.R. line shapes is similar to that used to calculate lineshapes of saturated absorption signals of a molecule dressed by an rf field [7]. In a first step, the eigenstates of the molecule dressed by the rf field are calculated to all orders of the rf field strength. Then the density matrix of the dressed molecule is calculated using a perturbative approach by the iterative method [8]. In a last step the macroscopic susceptibility is calculated by Doppler averaging matrix elements of the density matrix projected onto a non dressed molecule representation.

### B. Dressed molecule.

The dressed atom treatment which was introduced by Cohen - Tannoudji and Haroche, has been extensively used by them to give a simple and unified description of phenomena observed in optical pumping experiments [9]. In this formalism, the rf field is quantized and the atom (or molecule) plus rf field are considered as a single quantum system, the hamiltonian of which is not explicitly time dependent.

The rf field is described by an harmonic oscillator hamiltonian

$$H_R = \hbar \omega \left( a^+ a + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

where operators  $a^+$  and  $a$  are associated with creation and annihilation of one rf photon and  $\omega$  is the angular frequency of the rf field. The eigenstates  $|n\rangle$  of the rf field have eigenvalues  $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$  and  $n$  is the number of rf photons which is very large ( $n \gg 1$ )

The total hamiltonian  $H$  of the dressed molecule is [9]

$$H = H_O + H_R + H_I \quad (2)$$

where  $H_I = \hat{\mu} \lambda (a + a^+)$  represents the interaction energy between the molecule and the rf field,  $\hat{\mu}$  is the component of the electric dipole along the direction of the rf field,  $\lambda$  is related to the macroscopic rf field  $E$  by

$$E = 2\lambda \left( \langle a^+ a \rangle \right)^{\frac{1}{2}} = 2\lambda \sqrt{\bar{n}} \quad (3)$$

where  $\bar{n}$  is the average number of photons in a coherent state of the field. The macroscopic rf field in a coherent state does not correspond to a single state  $|n\rangle$  of the harmonic oscillator. The relative dispersion of states is given by

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \bar{n}^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

The eigenstates of  $H_O + H_R$  have eigenvalues  $E_j + n \hbar \omega$  except for a very small correction term. Because rf field is resonant with the transition  $|1'\rangle \leftrightarrow |2'\rangle$ , dressed molecule states  $|1', n+1\rangle$  and  $|2', n\rangle$

are quasi degenerate. Because rf field is non resonant with  $|1''\rangle \leftrightarrow |2''\rangle$  transition, the coupling between corresponding dressed molecule states is neglected.

The time independent hamiltonian is easily diagonalized in the quasi degenerate subsets of levels  $\{|1', n+1\rangle, |2', n\rangle\}$ . Eigenstates of the total hamiltonian  $H_0 + H_R + H_I$  in these subsets are :

$$|a\rangle = \cos \theta |1', n+1\rangle + \sin \theta |2', n\rangle \quad (5 a)$$

$$|b\rangle = -\sin \theta |1', n+1\rangle + \cos \theta |2', n\rangle \quad (5 b)$$

$$\text{with } \text{tg } 2\theta = \frac{2x}{\omega - \omega_0} \quad \theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$$

The energy of levels  $|a\rangle$  and  $|b\rangle$  is

$$E_a = + \hbar\gamma \quad E_b = - \hbar\gamma \quad (6)$$

$$\text{where } \gamma = [(\frac{\alpha}{2})^2 + x^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{with } \alpha = \omega - \omega_0 \quad \text{and } x = \frac{\mu_{1'2'} E}{2\hbar}$$

and the origin of the energy levels is taken half way between  $|1', n+1\rangle$  and  $|2', n\rangle$ .

Since IR interaction does not act on the rf photon number, IR transitions between  $|j', n\rangle$  and  $|j'', n'\rangle$  are only possible if  $n - n' = 0$ . The multiphoton processes corresponding to  $n \neq n'$  are not observed here since the rf angular frequency is much larger than the Doppler width of the IR transition and there is no possibility for a single laser wave to excite simultaneously transitions with frequencies differing by  $\sim 160$  MHz since the Doppler width is 30 MHz.

On the other hand, rf coupling makes allowed transitions which were previously forbidden. In the isolated (non dressed) molecule, there were only two allowed IR transitions with dipole matrix elements [10]

$$\begin{aligned}
\langle 1' | \mu | 1'' \rangle &= \mu_{1'1''} & \langle 1' | \mu | 2'' \rangle &= 0 \\
\langle 2' | \mu | 2'' \rangle &= \mu_{2'2''} & \langle 2' | \mu | 1'' \rangle &= 0
\end{aligned}
\tag{7}$$

In the presence of rf field, the corresponding dressed molecule eigenstates are  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$ ,  $|1'', n+1\rangle$  and  $|2'', n\rangle$  which, for sake of simplicity will be noted  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$ ,  $|c\rangle$  and  $|d\rangle$ . Because of mixing of quasi degenerate states, there are four allowed infrared transitions in the dressed molecule, with associated dipole moments

$$\begin{aligned}
\langle a | \mu | c \rangle &= \cos \theta \mu_{1'1''} & \langle a | \mu | d \rangle &= \sin \theta \mu_{2'2''} \\
\langle b | \mu | d \rangle &= \cos \theta \mu_{2'2''} & \langle b | \mu | c \rangle &= \sin \theta \mu_{1'1''}
\end{aligned}
\tag{8}$$

In the preliminary experiment reported in the preceding section many different kinds of inverted Lamb dips have been observed (see Fig. 3A)

(i) the zero velocity inverted Lamb dips which occur when  $\Omega_+$  and  $\Omega_-$  are in resonance with the same transition. For instance, the Doppler free signals corresponding to  $\Omega_+ = \Omega_- = \Omega_{ca}$  are observed near  $\Omega = \Omega_1 - \frac{\alpha}{2} + \gamma$  and similarly  $\Omega_+ = \Omega_- = \Omega_{cb}$  are observed for the other infrared frequency  $\Omega = \Omega_1 - \frac{\alpha}{2} - \gamma$ . Similar Lamb dips occur involving level  $|d\rangle$  instead of  $|c\rangle$ . Then  $\Omega_1$  has to be changed into  $\Omega_2$  and  $\alpha$  into  $-\alpha$ .

(ii) Non zero velocity Lamb dips may be observed when two opposite traveling waves are exciting different transitions sharing a common level. Signals are of different nature depending whether the common level belongs to the set  $\{|a\rangle, |b\rangle\}$  or  $\{|c\rangle, |d\rangle\}$  i.e. depends or not on the rf field.

If the common level is not affected by rf field, inverted Lamb dips similar to those described by Arimondo and Glorieux are observed. In the dressed molecule the resonance condition is written

$$\begin{aligned}
\Omega_+ &= \Omega_{ca} \\
\Omega_- &= \Omega_{cb}
\end{aligned}
\tag{9}$$

the velocity group involved in this process is  $\frac{v}{c} = +\frac{\gamma}{\Omega}$  and the Doppler free signal is observed near  $\Omega = \Omega_1 - \frac{\alpha}{2}$ . Of course similar processes are observed by interchanging  $\Omega_+$  and  $\Omega_-$ , or when the common level is level  $|d\rangle$ .

If the common level is one belonging to the quasi degenerate subset, the inverted Lamb dips require a four-level system. The corresponding processes, as illustrated on Figure 3b, correspond to :

$$\begin{cases} \Omega_+ = \Omega_{ca} \\ \Omega_- = \Omega_{da} \end{cases} \quad \begin{cases} \Omega_+ = \Omega_{cb} \\ \Omega_- = \Omega_{db} \end{cases}$$

and the associated laser frequencies are  $\Omega = \frac{\Omega_1 + \Omega_2}{2} \pm \gamma$

The velocity group concerned on these processes is :

$$\frac{v}{c} = \frac{\Omega_1 - \Omega_2 - \alpha}{2\Omega} \quad (11)$$

We found again that the two infrared transitions centered at  $\Omega_1$  and  $\Omega_2$  should sufficiently overlap so that the velocity group be reasonably populated.

### C. Density matrix evolution.

The four level systems are subjected to two infrared fields at frequencies  $\Omega_+$  and  $\Omega_-$  in the molecular frame. These fields introduced an additional coupling hamiltonian which is considered as a perturbation. Let's assume that in our intracavity set-up we detect the  $\Omega_+$  wave. We then have to calculate the component of  $\mu$  oscillating at angular frequency  $\Omega_+$ .

The quantum average dipole moment  $\langle \mu \rangle$  is given by

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle = \text{Tr} (\rho \mu) = & \mu_{1''1'} \langle 1'', n+1 | \rho | 1', n+1 \rangle + \mu_{1''1'} \langle 1', n+1 | \rho | 1'', n+1 \rangle \\ & + \mu_{2''2'} \langle 2'', n | \rho | 2', n \rangle + \mu_{2''2'} \langle 2', n | \rho | 2'', n \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

This may be reexpressed as in the basis of eigenstates of the dressed molecule

$$\langle \mu \rangle = 2 \text{ Ré } \left[ \mu_{1''1'} (\rho_{ca} \cos \theta - \rho_{cb} \sin \theta) + \mu_{2''2'} (\rho_{da} \cos \theta + \rho_{db} \sin \theta) \right] \quad (13)$$

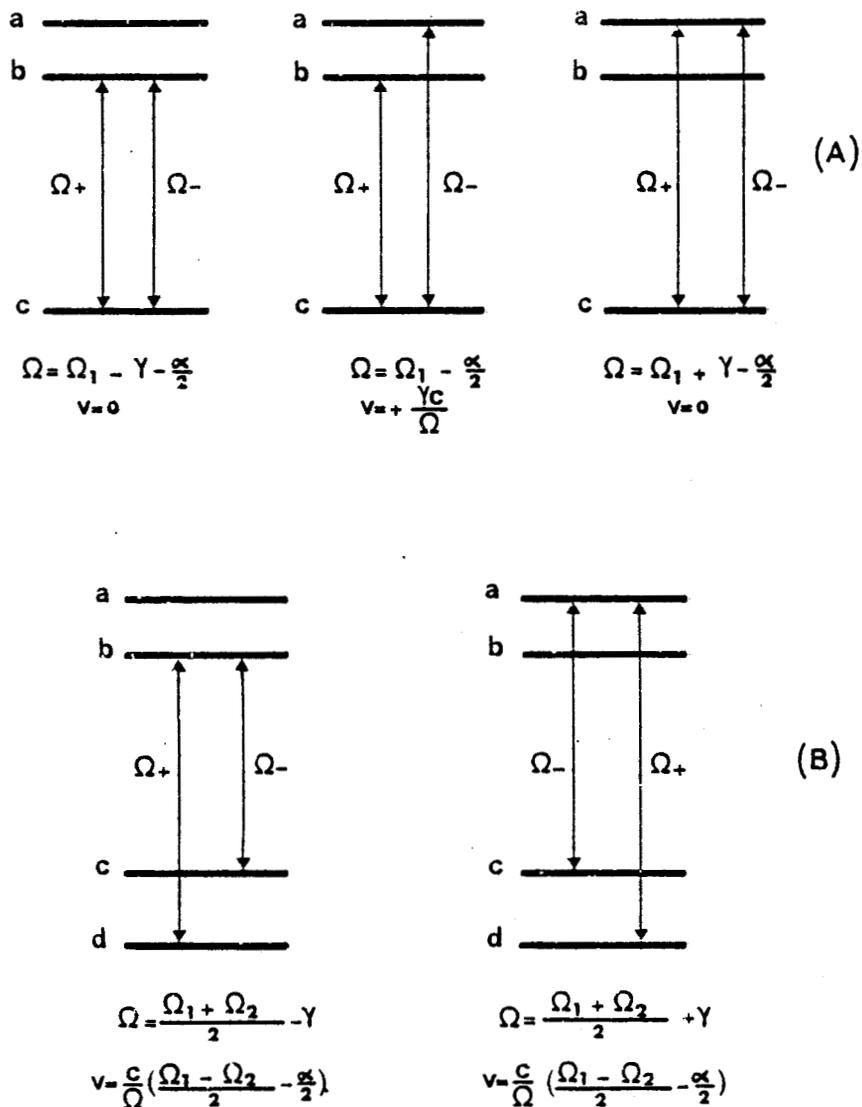


Figure 3.

Schematic diagrams illustrating (A) saturated absorption in a three level molecule and (B) in a four level molecule (RICOR). Three level resonances always involve a single molecular state which is unaffected by the rf while four level RICOR resonances involve two different states  $|c\rangle$  and  $|d\rangle$  which are unaffected by the rf.

Density matrix elements have to be calculated using the equation of motion of  $\rho$

$$\frac{d\rho}{dt} = -\gamma_0 (\rho - \rho^{(0)}) - \frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (14)$$

$\gamma_0$  is the relaxation rate which is assumed, for sake of simplicity, to be the same for all  $\rho_{ij}$ 's and  $\rho^{(0)}$  is the density matrix at thermal equilibrium. The calculation may readily be extended to the case of different  $\gamma_0$ 's, which is quite unnecessary as long as vibration rotation transitions of usual molecules are considered.

The time dependent equations for the elements of the density matrix may be made time independent by making the rotating wave approximation. First a change of variables is made as follows

$$\rho_{ij} = \tilde{\rho}_{ij} e^{-i(k_{ij} z - \Omega_{ij} t)} \quad (15)$$

where  $\Omega_{ij}$  is the angular frequency of the field connecting states  $|i\rangle$  and  $|j\rangle$ , and  $k_{ij}$  is the wave vector of infrared wave interacting with transition  $i \leftrightarrow j$ .

The coherence terms in the rotating frame  $\tilde{\rho}_{ij}$  are such that :

$$\begin{aligned} \rho_{db} &= \tilde{\rho}_{db} e^{-i(kz - \Omega t)} \\ \rho_{da} &= \tilde{\rho}_{da} e^{-i(kz - \Omega t)} \\ \rho_{ca} &= \tilde{\rho}_{ca} e^{-i(kz - \Omega t)} \\ \rho_{cb} &= \tilde{\rho}_{cb} e^{-i(kz - \Omega t)} \end{aligned} \quad (16)$$

The Doppler effect is taken care of through the time dependence of  $z$ .

We can then check that wave with angular frequency  $\Omega_+$  (and associated wave vector  $-k$ ) connects state  $|c\rangle$  with  $|a\rangle$  and  $|b\rangle$  while the wave traveling in the opposite direction connects  $|d\rangle$  with  $|a\rangle$  and  $|b\rangle$ .

Neglecting rapidly rotating terms, the following set of time independent equations is obtained

$$\rho_{ii} = \rho_{ii}^{(0)} - \frac{i}{\hbar\gamma_0} \sum_k (H_{ik} \rho_{ki} - \rho_{ik} H_{ki}) \quad (17 a)$$

$$\tilde{\rho}_{ij} = H_{ij} L_{ij} p_{ij} - L_{ij} \sum_{k \neq i, j} (H_{ik} \rho_{kj} - \rho_{ik} H_{kj}) \quad (17 b)$$

where  $p_{ij}$  stands for the population difference  $p_{ij} = \rho_{ii} - \rho_{jj}$

$L_{ij}$  is the complex Lorentzian function given for the velocity class  $v$  by :

$$L_{ij} = (\hbar \Omega_{ij} + H_{ii} - H_{jj} - i \hbar \gamma_0 + k_{ij} v)^{-1} \quad (18)$$

The populations at zero th order with respect to infrared fields are

$$\begin{aligned} \rho_{cc}^{(0)} &= \rho_{dd}^{(0)} = p_0 \\ \rho_{aa}^{(0)} &= \rho_{bb}^{(0)} = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

since we consider that at thermal equilibrium, only the levels in the ground vibrational state are populated ( $\frac{\rho_{aa}^{(0)}}{\rho_{cc}^{(0)}} \sim 7.10^{-3}$ ). Moreover  $|c\rangle$  and  $|d\rangle$  have energies and degeneracies sufficiently close to be considered as equally populated.

#### D. Perturbation calculation of coherences.

We have used the standard iterative calculation of the density matrix elements : values at order  $(i + 1)$  are obtained in reporting in the right hand side of (17) values at order  $i$ .

Using this method we get

$$\tilde{\rho}_{ij}^{(1)} = H_{ij} L_{ij} \rho_{ij}^{(0)} \quad \rho_{ii}^{(1)} = 0. \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{ij}^{(2)} &= -\frac{i}{\hbar\gamma_0} \sum_k H_{ik} \rho_{ki}^{(1)} - \rho_{ik}^{(1)} H_{ki} \\ \rho_{ij}^{(2)} &= -L_{ij} \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} H_{ik} \rho_{kj}^{(1)} - \rho_{ik}^{(1)} H_{kj} \end{aligned} \quad (21)$$

and to the third order

$$\rho_{ca}^{(3)} = L_{ca} \sum_{\substack{k \neq c \\ k \neq a}} (H_{ck} \rho_{ka}^{(2)} - \rho_{ck}^{(2)} H_{ka}) - H_{ca} L_{ca} \rho_{ac}^{(2)} \quad (22)$$

This term is developed to sort out different lorentzian functions  $L_{ij}$

$$\begin{aligned} \rho_{ca}^{(3)} = & L_{ca} \sum_{\substack{k \neq c \\ k \neq a}} (H_{ck} L_{ka} \sum_{\substack{l \neq k \\ l \neq a}} H_{kl} H_{la} L_{la} \rho_{la}^{(0)} - H_{la} H_{kl} L_{kl} \rho_{kl}^{(0)}) \quad (23) \\ & - (H_{ka} L_{ck} \sum_{\substack{l \neq c \\ l \neq k}} H_{cl} H_{lk} L_{lk} \rho_{lk}^{(0)} - H_{lk} H_{cl} L_{cl} \rho_{cl}^{(0)}) \\ & + \frac{i}{\hbar \gamma_0} H_{ca} L_{ca} \sum_k (H_{ak} H_{ka} L_{ka} \rho_{ka}^{(0)} - H_{ka} H_{ak} L_{ak} \rho_{ak}^{(0)} \\ & - H_{ck} H_{kc} L_{kc} \rho_{kc}^{(0)} + H_{kc} H_{ck} L_{ck} \rho_{ck}^{(0)}) \end{aligned}$$

State  $|b\rangle$  gives a contribution similar to state  $|a\rangle$ .

The coherence term  $\rho_{cb}^{(3)}$  is obtained from the coherence term  $\rho_{ca}^{(3)}$  by changing subscript a into subscript b and vice versa, so in the following we need only calculate the susceptibility associated with the coherence  $\rho_{ca}^{(3)}$ .

Note that the expression of  $\rho_{ca}^{(3)}$  depends on molecular velocity group through the lorentzian function  $L_{ij}$ .

For the process under consideration here (i.e.  $\Omega_+$  coupling  $|c\rangle$  and  $|a\rangle$  and  $\Omega_-$  coupling  $|d\rangle$  and  $|a\rangle$ ) the contribution to the dipole moment oscillating at frequency  $\Omega_+$  is :

$$\langle \mu \rangle = \text{Re} \left[ 2\mu_{1'1''} e^{-i(-kz - \Omega t)} \int_{-\infty}^{+\infty} (\rho_{ca}^{(3)} \cos \theta - \rho_{cb}^{(3)} \sin \theta) f(v) dv \right] \quad (24)$$

where  $f(v)$  is the maxwellian distribution of velocity component along laser axis :

$$f(v) = \frac{\pi^{1/2}}{v_0} e^{-\left(\frac{v}{v_0}\right)^2} \quad (25)$$

and  $v_0$  is the average molecular velocity  $v_0 = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$ .

The complex susceptibility is easily deduced from (13).

$$\chi = \frac{2N \mu_{1'1''}}{\epsilon_0 E} \int_{-\infty}^{+\infty} (\tilde{\rho}_{ca} \cos \theta - \tilde{\rho}_{cb} \sin \theta) f(v) dv \quad (26)$$

where  $N$  is the number of molecules per unit volume.

In our experimental situation, Lorentzian widths are much smaller than Doppler width and the infinite Doppler profile approximation is valid. So  $f(v)$  may be taken out of the integral because its variations are slow with respect to those of  $L_{ij}$ .

The integration over velocity distribution is then readily made using the residue theorem. The only terms left are those containing the Lorentzian product  $L_{ca} L_{da}$ . A product of such functions is maximum when the two Lorentzians are maximum for the same velocity group  $v_R$ . The value of  $v_R$  corresponding to the process calculated here is

$$v_R = \frac{(H_{dd} - H_{cc})}{2 \hbar \Omega} c$$

which is the same value as that deduced from qualitative discussion of section. III - B.

The imaginary part of the 3rd-order susceptibility is

$$\chi''(3) = A \left( \frac{2\gamma + \Delta\Omega_+}{\Delta\Omega_+^2 + \gamma_0^2} + \frac{2\gamma - \Delta\Omega_-}{\Delta\Omega_-^2 + \gamma_0^2} \right) \frac{4\gamma}{4\gamma^2 + \gamma_0^2} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$$

$$\text{with } A = \frac{n p_0}{\hbar^3 \epsilon_0} \frac{c \Pi^{\frac{1}{2}} e^{-v_R^2/v_0^2}}{\Omega v_0} |\mu_{1'1''}|^2 |\kappa|^2 \quad \text{where } x = \frac{\mu_{2'2''} \epsilon}{2\hbar}$$

$\epsilon$  is the amplitude of infrared field.

$$\text{and } \Delta\omega_{\pm} = \Omega + \frac{H_{cc} + H_{dd}}{2\hbar} \pm \gamma$$

This expression shows the symmetry of  $\chi''$  with respect to

$$\bar{\Omega} = - \frac{H_{cc} + H_{dd}}{2\hbar}$$

In fact there is a possibility that the symmetrical process occurs by exchanging the roles of  $\Omega_+$  and  $\Omega_-$  :  $\Omega_+$  excites the transition between  $|d\rangle$  and  $|a\rangle$  while  $\Omega_-$  couples  $|c\rangle$  and  $|a\rangle$ . The calculation of susceptibility coming from coherences  $\rho_{da}^{(2)}$  and  $\rho_{db}^{(3)}$  gives a similar result for the opposite velocity group  $v = -v_R$ .

Let us now examine the different contributions to the third order susceptibility. They originate from different ways to couple zero-order populations to coherences through the iterative method. These different paths are illustrated on Figure 4. The processes passing through populations at second order e.g.  $\rho_{aa}^{(2)}$  give a Lorentzian (absorption shape) contribution, while those coming through coherences e.g.  $\rho_{ab}^{(2)}$  give together with a Lorentzian term a dispersive shape (derivative of a Lorentzian) mentioned above. Equation (27) shows that it is made up of two terms centered on  $\Delta\Omega = \pm\gamma$ . Separating absorption and dispersion shape terms in  $\chi''$ , we have

$$\chi''^{(3)} = \chi_L''^{(3)} + \chi_D''^{(3)}$$

where

$$\chi_L''^{(3)} = A \cdot \frac{2x^2}{4\gamma^2 + \gamma_0^2} \left( \frac{1}{\Delta\Omega_+^2 + \gamma_0^2} + \frac{1}{\Delta\Omega_-^2 + \gamma_0^2} \right)$$

$$\chi_D''^{(3)} = A \cdot \frac{x^2}{\gamma(4\gamma^2 + \gamma_0^2)} \left( \frac{\Delta\Omega_+}{\Delta\Omega_+^2 + \gamma_0^2} - \frac{\Delta\Omega_-}{\Delta\Omega_-^2 + \gamma_0^2} \right)$$
(28)

$\chi_L''^{(3)}$  is the sum of two Lorentzian terms centered on  $\Delta\Omega = \pm\gamma$  while  $\chi_D''^{(3)}$  is the difference of two Lorentzian derivative terms centered on the same values. It is then clear that the RICOR signal is made up of two components centered on  $\Delta\Omega = \pm\gamma$  with equal amplitude and similar shape, whatever rf field strength or detuning may be. This result is different from the well known Autler-Townes effect where two asymmetrical components appear when the rf is detuned from resonance.

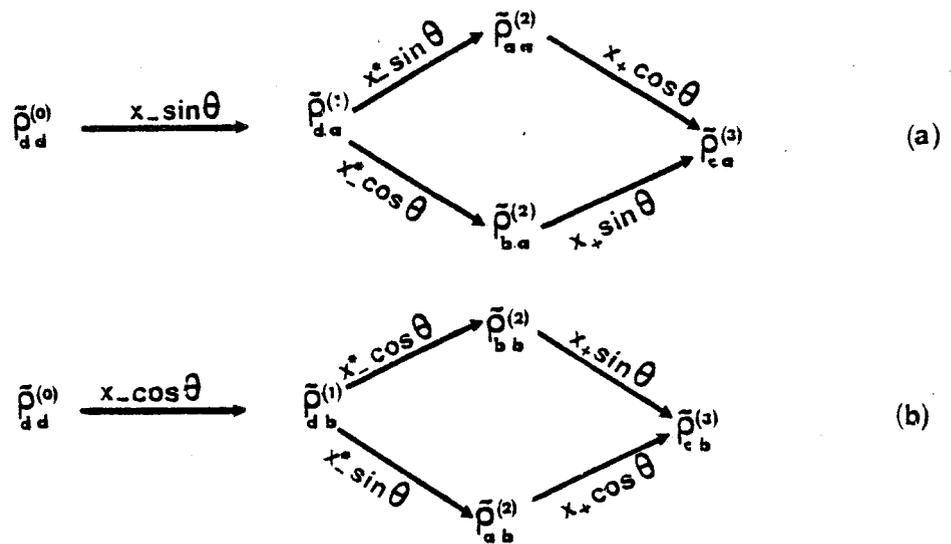


Figure 4.

Schematic representation of the various contributions to the rf induced cross over resonances in the perturbative treatment.

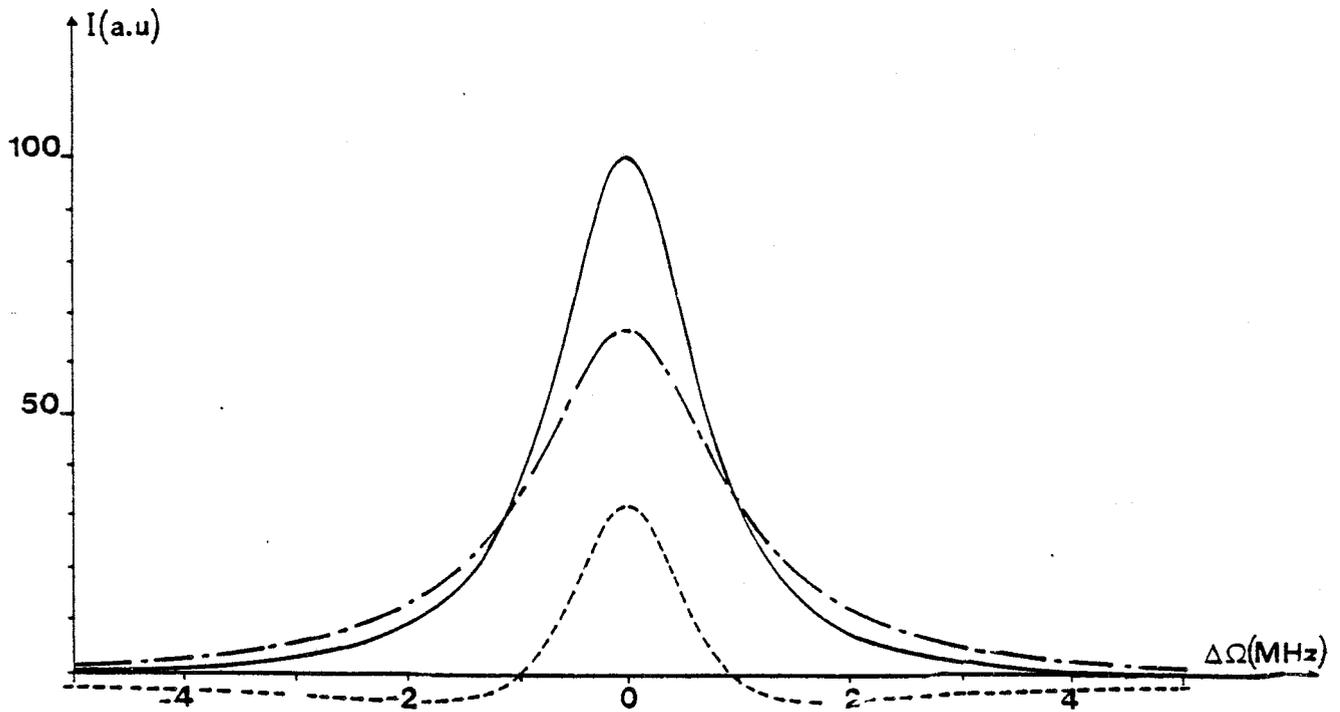


FIGURE 5.

Calculated evolution of the imaginary part of the susceptibility versus  $\Delta\Omega$  (full line), for  $\gamma_0 = 1$  MHz  $\alpha = 0$   $x = 0.1$  MHz i.e.  $k = 0.1$ . Mixed lines (---) show the variations of  $\chi_L''^{(3)}$  while dotted lines (- -) indicate that of  $\chi_D''^{(3)}$ .

Let's now discuss in what conditions the rf induced cross over resonance splitting may be observed. A simple derivation of  $\chi''$  with respect to  $\Delta\Omega$  indicates that if  $\gamma < \sqrt{\frac{5}{7}} \gamma_0$ , the imaginary part of the susceptibility  $\chi''^{(3)}$  has only one maximum at  $\Delta\Omega = 0$  and there is no splitting of the RICOR signal. If  $\gamma > \sqrt{\frac{5}{7}} \gamma_0$ ,  $\chi''^{(3)}$  has two maxima for laser frequencies such that

$$\Delta\Omega_M = \pm \gamma_0 \left( 2(4k^4 + 5k^2 + 1)^{\frac{1}{2}} - 3(k^2 + 1) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

where  $k = \gamma/\gamma_0$ . In this case, a minimum is observed at  $\Delta\Omega = 0$ . Then the RICOR signal is split into two components.

We shall now discuss the shape of these signals in two limit cases depending on the relative values of  $\gamma$  and  $\gamma_0$ . If  $\gamma \gg \gamma_0$  (i.e.  $k \gg 1$ ), the maxima are observed at frequencies such as  $\Delta\Omega_m = \pm \gamma$ . The dispersion shape term amplitude ( $\sim \frac{1}{2\gamma_0}$ ) is much smaller than the absorption shape one ( $\sim \frac{\gamma}{2}$ ). The RICOR signal is then made of Lorentzians centered on  $\Delta\Omega = \pm \gamma$  whose half width at half maximum is the pressure broadened width  $\gamma_0$

$$\chi''_{\gamma \gg \gamma_0}^{(3)} = \frac{x^2}{2\gamma^2} \left( \frac{1}{\Delta\Omega_+^2 + \gamma_0^2} + \frac{1}{\Delta\Omega_-^2 + \gamma_0^2} \right) A \quad (30)$$

If rf saturation increases, the two Lorentzian split apart and keep a constant amplitude since  $\frac{x^2}{\gamma^2}$  is almost constant when  $x^2$  increases for  $\alpha^2 \ll x^2$ . On the other hand, if the splitting  $2\gamma$  increases through increasing detuning  $\alpha$ , the two Lorentzian functions split apart again but with decreasing amplitudes.

If  $\gamma \ll \gamma_0$ , the dispersion shape part of the imaginary susceptibility  $\chi_D''^{(3)}$  is no longer negligible with regard to the absorption shape part  $\chi_L''^{(3)}$  as was the case when  $\gamma_0 \ll \gamma$ . Its variations may be as large as those of the Lorentzian term, as illustrated on Figure 5 where the calcula-

ted susceptibility has been plotted for  $\gamma_0 = 10\gamma$ . The contribution of both  $\chi_D''$  and  $\chi_L''$  is clearly of the same order of magnitude. In the resonance region, the dispersive lineshape is written

$$\chi_D''(3) = \frac{2x^2 A}{\gamma_0^2 (\Delta\Omega^2 + \gamma_0^2)} \left[ 1 - \frac{2\Delta\Omega^2}{(\Delta\Omega^2 + \gamma_0^2)} \right] \quad (31)$$

whose width  $\Delta\Omega_0$  is smaller than  $\gamma_0$

$$\Delta\Omega_0 = (\sqrt{5} - 2)^{\frac{1}{2}} \gamma_0 \simeq \frac{\gamma_0}{2} \quad (32)$$

The Lorentzian part of the absorption is

$$\chi_L''(3) = \frac{4x^2 A}{\gamma_0^2 (\Delta\Omega^2 + \gamma_0^2)} \quad (33)$$

whose HWHM is the collisional width  $\gamma_0$ . The total susceptibility can also be expressed as a sum of a Lorentzian and a squared Lorentzian

$$\chi_{\gamma \ll \gamma_0}''(3) = \frac{2x^2 A}{\gamma_0^2 (\Delta\Omega^2 + \gamma_0^2)} \left[ 1 + \frac{2\gamma_0^2}{\Delta\Omega^2 + \gamma_0^2} \right] \quad (34)$$

whose HWHM is obviously smaller than  $\gamma_0$

$$\Delta\Omega_{\text{HWHM}} = [(11^{\frac{1}{2}} - 2)/3]^{\frac{1}{2}} \gamma_0 \simeq 0.7 \gamma_0 \quad (35)$$

All these results are confirmed by direct computer calculation of  $\chi''(3)$ . Figure 5, 6 and 7 give the relative contribution of  $\chi_D''(3)$  and  $\chi_L''(3)$  to the total imaginary susceptibility for different values of  $\gamma/\gamma_0$ . Figure 5 illustrates the case of weak rf saturation and nul detuning. Both  $\chi_D''(3)$  and  $\chi_L''(3)$  contribute to the absorption but the lineshape is dominated by the lorentzian term. The influence of  $\chi_D''(3)$  is to reduce the HWHM of the signal which is  $\gamma_0$  for  $\chi_L''(3)$  to c.a.  $0.7 \gamma_0$  for the total third order susceptibility  $\chi''(3)$ . Figure 6 shows the effect of rf detuning. The splitting which appears is reduced from the theoretical values of  $2\gamma$  due to the influence of  $\chi_D''(3)$  for relatively small splitting.

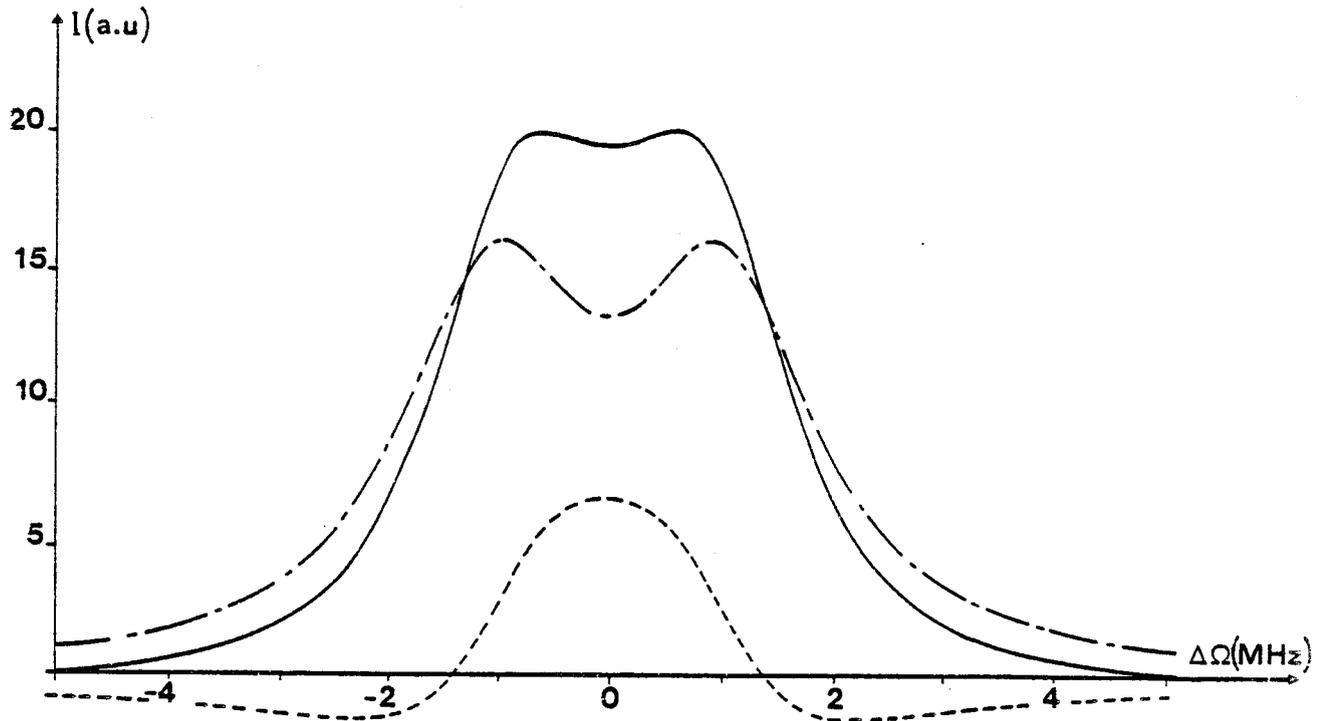


Figure 6.

Same as figure 5 for weak rf field detuned from resonance  $\gamma_0 = 1$  MHz

$\alpha = 2$  MHz  $x = 0.1$  MHz ( $k \approx 2$ ).

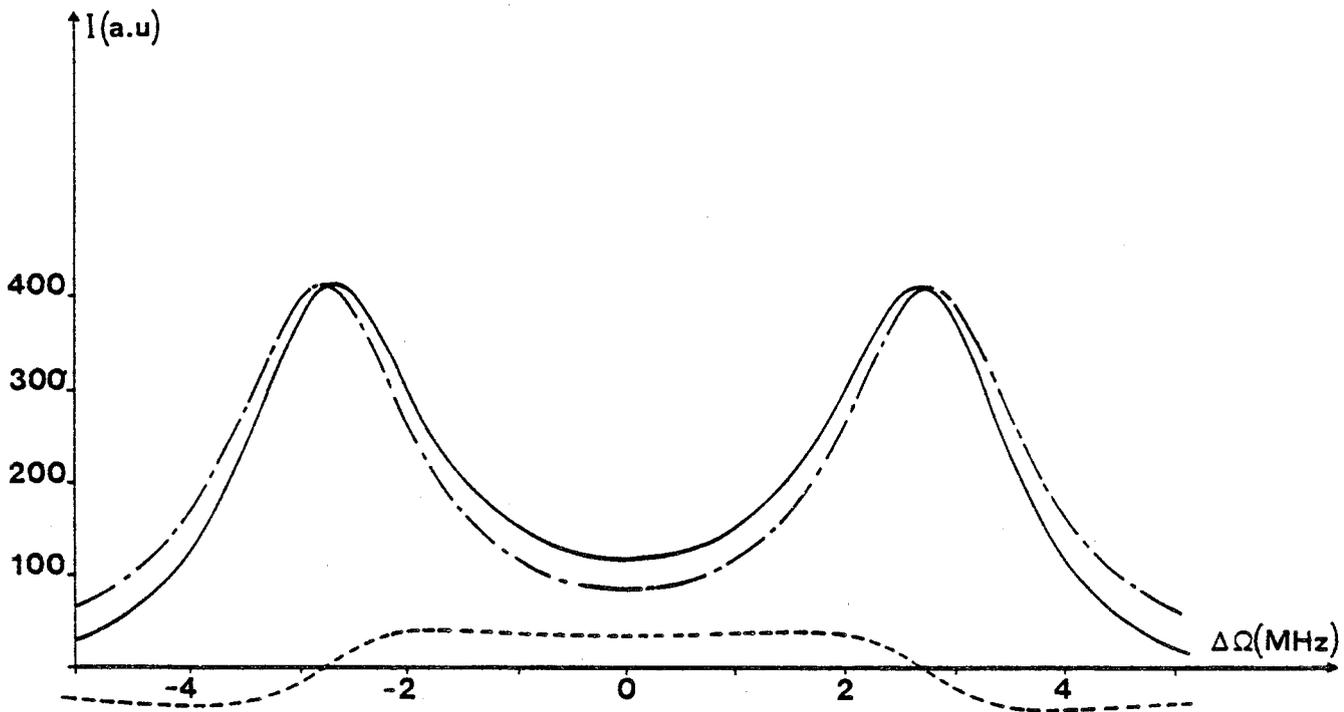


FIGURE 7.

Same as figure 5 and 6 for saturating rf field detuned from resonance

$\gamma_0 = 1$  MHz  $\alpha = 5$  MHz  $x = 1$  MHz ( $k \approx 5$ )



For larger values of  $\gamma/\gamma_0$ , the dispersive shape term  $\chi_D''^{(3)}$  vanishes and the RICOR signal appears as a doublet with a splitting of  $2\gamma$  and HWHM width for the components equal to  $\gamma_0$ .

#### IV. COMPLEMENTARY EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION.

The more detailed examination of rf induced cross over resonances has been made in the same experimental situation as was the first investigation. Two features of the theory have been checked, namely the influence of rf field strength and that rf detuning from resonance. In both cases theory and experimental results fit to better than 10 percent if one considers averaging over the various Zeeman components and over electric field inhomogeneities inside the sample cell.

##### A. Influence of rf frequency offset.

Typical recordings obtained for four different values of the detuning  $\alpha$  are shown on Figure 8. In each case the splitting between the two components of the RICOR signal have been measured and compared with theoretical values calculated from rf field strength and detuning. The agreement between calculated and measured detuning is better than 5 percent except for the last recording where it reaches 15 percent. As predicted, intensities are decreasing when  $\alpha$  increases. However as usual in intracavity experiments, intensity measurements are difficult because of the strong non linearity of the set-up, in particular the sensitivity of the apparatus changes with laser frequency. More over in the particular case of our experiments, RICOR signals are superimposed on a strong (Doppler - broadened) background and there is also a possibility of discriminating changes of the real part of the susceptibility (refractive index).

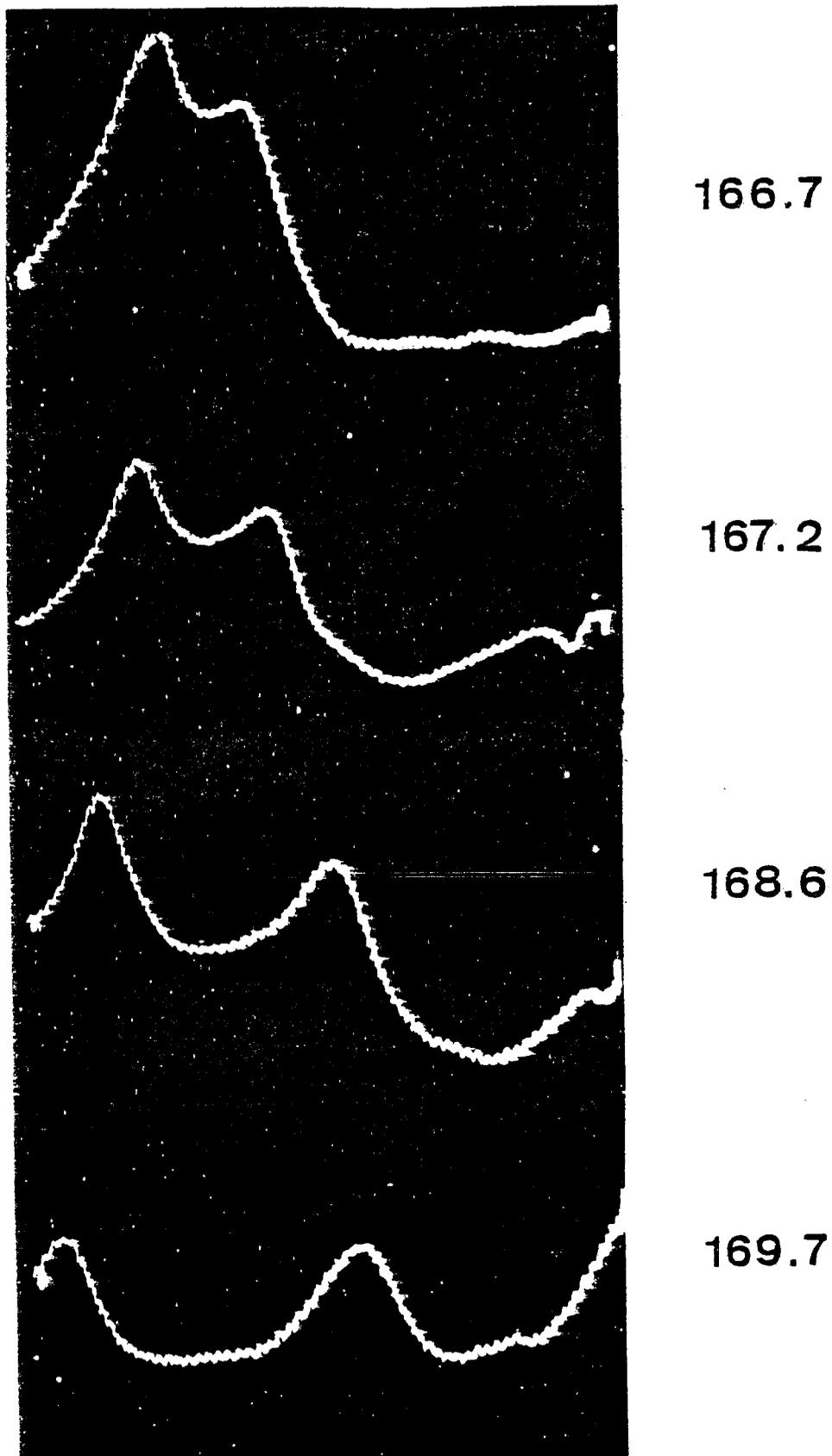


FIGURE 8.

Recordings of the evolution of the rf induced cross over resonance showing the variation of the splitting with rf detuning. Experimental conditions are the same as figure 2 except laser frequency sweep 10

### B. Influence of rf field strength.

Figure 9 illustrates the dependence of RICOR signals on rf power when the rf field is exactly on resonance ( $\alpha = 0$ ). The RICOR signals split when rf power increases. The splitting is within 10 per cent of that predicted by the calculation. The RICOR signal obtained with 1.5 W rf power is unsplit since  $k$  is 0.43 i.e. smaller than the limit value  $(5/7)^{\frac{1}{2}}$ . It is also checked that intensities stay constant within the limits set by the stability of our laser.

Contrary to what has been observed in the preceding paragraph, the splitting is always small. Larger splittings are difficult to be observed since rf power is limited by our high power amplifier (25 W) and by rf discharge in the sample cell.

As a summary, we have investigated in detail cross over resonance induced by a radiofrequency field in molecules placed inside the cavity of a laser. These Doppler free signals may be considered as a new kind of cross over resonances where two counter propagating waves are interacting with different transitions coupled by a radiofrequency field. Preliminary experiments have shown that RICOR signals could split depending on rf parameters. By using a formalism in which the interaction with rf field is considered to all orders and that with infrared fields is treated by a perturbation method, the rules governing the splitting and the intensity of RICOR signals could be set up. In particular, these signals split when the rf Rabi frequency  $\gamma$  is larger than  $(5/7)^{\frac{1}{2}} \gamma_0$ , which can be obtained either through rf detuning  $\alpha$  or rf power. Detuning rf decreases intensity while increasing rf power does not.

In the large Rabi frequency limit ( $\gamma \gg \gamma_0$ ), RICOR appear as two lorentzian lines with a HWHM equal to  $\gamma_0$ . In the small Rabi frequency limit one single Doppler free signal is observed with a HWHM close to  $0.7 \gamma_0$ . Complementary experiments indicate a good agreement between theory and experiments

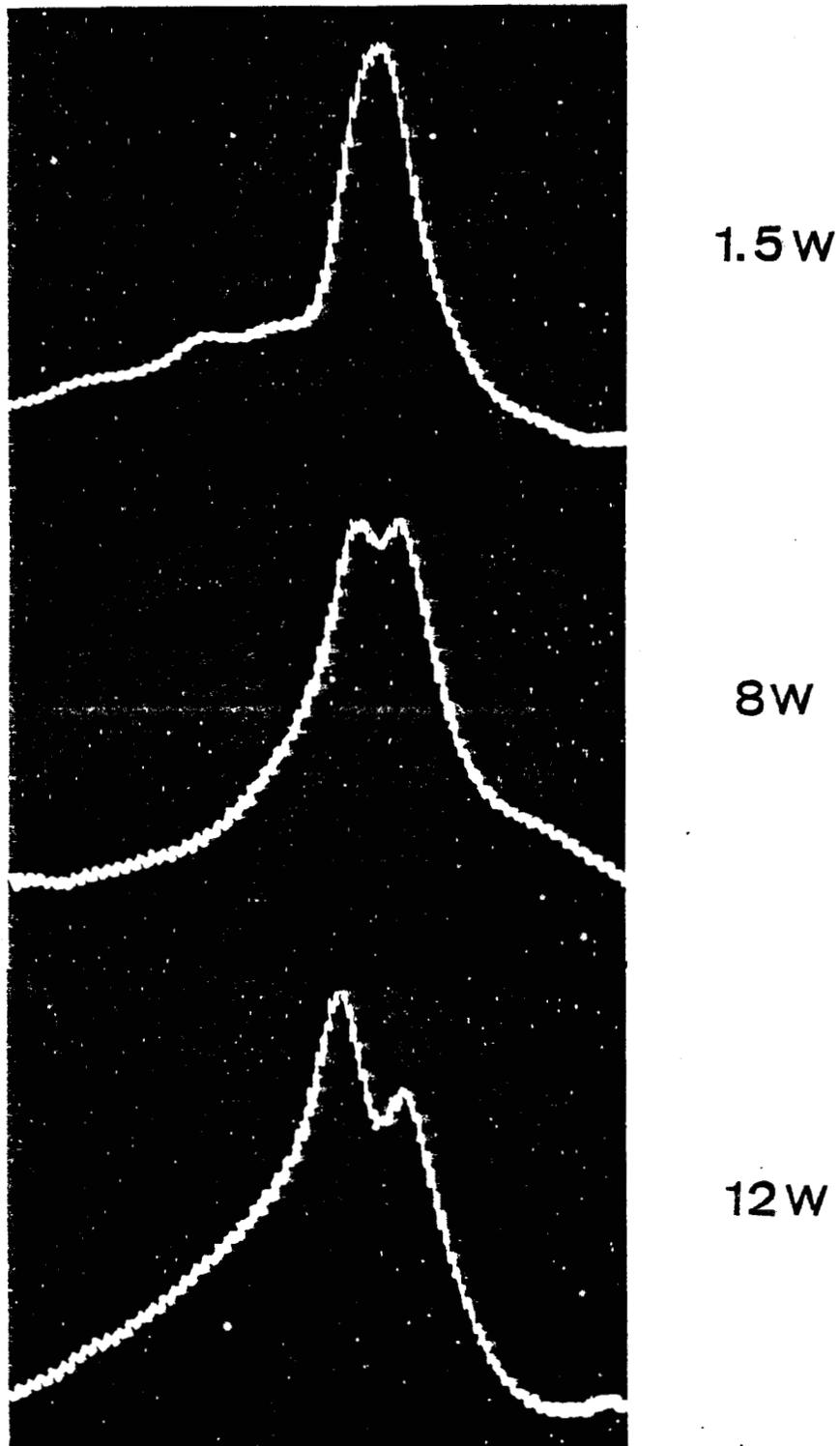


FIGURE 9.

Recordings of rf induced cross over resonances showing influence of rf Rabi frequency  $x$ . Splitting increases with  $x$  but the intensity stays constant.

REFERENCES

1. M.S. Feld and A. Javan : Phys. Rev. 177, 540-562 (1969).
2. J.W.C. Johns and A.R.W. Mc Kellar : J. Mol. Spectrosc. 64, 327-339 (1977)
3. S.M. Freund, G. Duxbury , M. Römfield, J.T. Tiedje and T. Oka :  
J. Mol. Spectrosc. 52, 38-57 (1974)
4. R.L. Shoemaker, S. Stenholm and R.G. Brewer : Phys. Rev. A 10, 2037-2050  
(1974).
5. J.W.C. Johns, A.R.W. Mc Kellar, T. Oka and M. Röhmedl : J. Chem. Phys.  
62, 1488-1496 (1975)
6. S.M. Freund and T. Oka : Phys. Rev. A 13, 2178-2190 (1976)
7. E. Arimondo and P. Glorieux : Phys. Rev. A 19, 1067-1083 (1979)
8. T. Hänsch and P. Toschek : Z. Physik 236, 213-244 (1970)
9. C. Cohen-Tannoudji and S. Haroche : J. Phys. 30, 125-144 (1969)
10. This is only approximate in the experimental situation investigated here  
since transitions with  $\Delta F \neq \Delta J$  for instance  $F_2' + F_2''$  albeit less  
intense are allowed according to electric dipole selection rules. The con-  
tribution to these transitions may be neglected here since there are  
far off resonance,  $\sim 150$  MHz in the experimental situation of section. IV.

## CHAPITRE V

SPECTROSCOPIE DE LA MOLÉCULE HABILLÉE PAR UN CHAMP RF  
-----

Les effets d'un champ fort sur les systèmes à deux niveaux d'énergie sont un sujet d'étude classique. A côté des théories semiclassiques qui ont été développées (Autler et Townes 1955, Mollow 1969, Stenholm 1972 ...) des théories quantiques ont aussi été élaborées (Cohen Tannoudji 1968 et 1973, Chang et Steble 1971, Bialynicki-Birula et Bialynicka-Birula 1973, Swain 1975, Gautier et al 1975, ...).

Diverses expériences ont permis de mettre en évidence les effets d'un champ fort sur un système à deux niveaux d'énergie ; les transitions sont détectées soit sur la lumière de fluorescence (Cohen Tannoudji 1975, Walther 1975, Wu 1975) soit sur l'absorption du rayonnement (Autler et Townes 1955).

Parmi le large éventail des effets dus au champ fort qui se manifestent sur l'absorption, nous nous limitons ici à deux types d'effets qui sont le déplacement de la fréquence de la transition par le champ qu'il soit résonnant ou non, et l'apparition de nouvelles fréquences de résonance.

Dans un champ résonnant, on observe une augmentation de la fréquence de la transition qui varie linéairement avec l'intensité du rayonnement. Cette modification de la fréquence de résonance mise en évidence par Bloch et Siegert dès 1947, a plus récemment été étudiée en physique atomique par E. Arimondo et G. Moruzzi (1973) sur une transition de l'atome de mercure Hg. Des théories utilisant les fractions continues (Gautier et al 1975, Yeh et Steble 1977, Allegrini et al 1977) ont permis une bonne description des résultats expérimentaux.

Lorsque le champ est non résonnant, les niveaux de la molécule habillée sont modifiés, le déplacement de fréquence reste proportionnel à l'intensité du rayonnement (Autler et Townes 1955) mais son sens dépend alors du signe de l'écart à la résonance.

Les nouvelles résonances apparaissant en champ fort font intervenir plusieurs photons et furent déjà observées sur des transitions dipolaires électriques (Hughes et Grabner 1950) et sur des transitions dipolaires magnétiques (Kush 1954, Winter 1959).

Les expériences décrites au paragraphe A ont permis de mettre en évidence l'effet Bloch Siegert sur une molécule en utilisant une détection par double résonance infrarouge-radiofréquence avec laquelle nous avons étudié également les transitions à trois photons RF. Le champ RF joue à la fois le rôle d'un champ habillant les niveaux de la molécule et du champ de sonde balayé en fréquence, ce qui présente l'inconvénient de faire varier la fréquence du champ habillant et donc par exemple l'importance de l'effet Stark rapide au cours d'un enregistrement.

Dans les expériences décrites au paragraphe B nous avons découplé ces deux rôles afin de mettre en évidence d'autres transitions dans la molécule habillée. Le champ habillant ou champ de pompe possède une fréquence fixe, les niveaux de la molécule habillée sont donc fixes ; la détection des transitions entre états de la molécule habillée se fait comme dans le cas précédent par double résonance IR-RF mais le champ RF de sonde est de faible amplitude devant celle du champ de pompe afin de ne pas perturber les niveaux de la molécule habillée; il est toutefois suffisamment saturant pour induire des variations de l'intensité infrarouge (cf chapitre I).

#### A) EFFET BLOCH SIEGERT ET TRANSITIONS MULTIPHOTONIQUES.

Dans le calcul de perturbation on néglige habituellement le terme antirésonnant. En fait celui-ci est responsable d'une modification de l'énergie des niveaux qui se traduit par un déplacement de la fréquence de transition (effet Bloch Siegert).

### 1 - Déplacement Bloch Siegert au second ordre en fonction du champ

La méthode de la résolvente développée en III-C-2 permet de rendre compte de ce déplacement qui s'écrit :

$$\omega = \omega_0 + \frac{x^2}{\omega_0}$$

Dans le cas expérimental étudié, la transition RF s'effectue entre deux niveaux du dédoublement K ( $7_{44} \leftrightarrow 7_{43}$ ) dans l'état vibrationnel excité  $\nu_6$  du formaldéhyde- $d_2$  ( $D_2CO$ ), qui est une molécule du type toupie asymétrique. En champ RF faible cette transition est centrée sur 17,4 MHz. La transition infrarouge (O)  $6_{34} \leftrightarrow (\nu_6) 7_{43}$  est en coïncidence avec la raie 9P32 du laser  $CO_2$  (Dangoisse et al 1980). La transition RF dans l'état fondamental ( $6_{34} \leftrightarrow 6_{33}$ ) n'a pas d'influence sur notre étude car elle apparaît pour une fréquence de résonance de 512 MHz, c'est à dire bien supérieure à toutes les fréquences RF utilisées.

Contrairement à ce qui est attendu, la fréquence de la transition RF ne varie pas linéairement en fonction de la puissance RF, notée P (voir fig. 11). La puissance RF injectée dans la cellule est telle que la contribution des termes en  $\frac{x}{\omega_0}$  d'ordre supérieur à 2 ne peut plus être négligée ; la formule donnant la fréquence de la transition, établie par le résolvente sort de son domaine de validité car la condition  $x \ll \omega_0$  n'est plus satisfaite. Le paramètre de saturation  $x$  peut se calculer afin d'établir l'ordre de grandeur du terme  $\frac{x}{\omega_0}$ .

A cause de l'inhomogénéité du champ dans la cellule coaxiale, le paramètre de saturation  $x$  qui intervient dans le déplacement de fréquence n'est pas connu précisément. On peut accéder à une valeur moyennée de ce paramètre en étudiant la demi largeur à mi hauteur (EWHM) de la transition RF, d'après III-48 elle s'écrit dans le cas d'une transition non dégénérée et pour un champ rf homogène

$$\Delta\Omega_{\text{EWHM}} = \sqrt{\Gamma^2 + 4x^2}$$

Dans la limite des puissances RF, que nous avons utilisées, les points

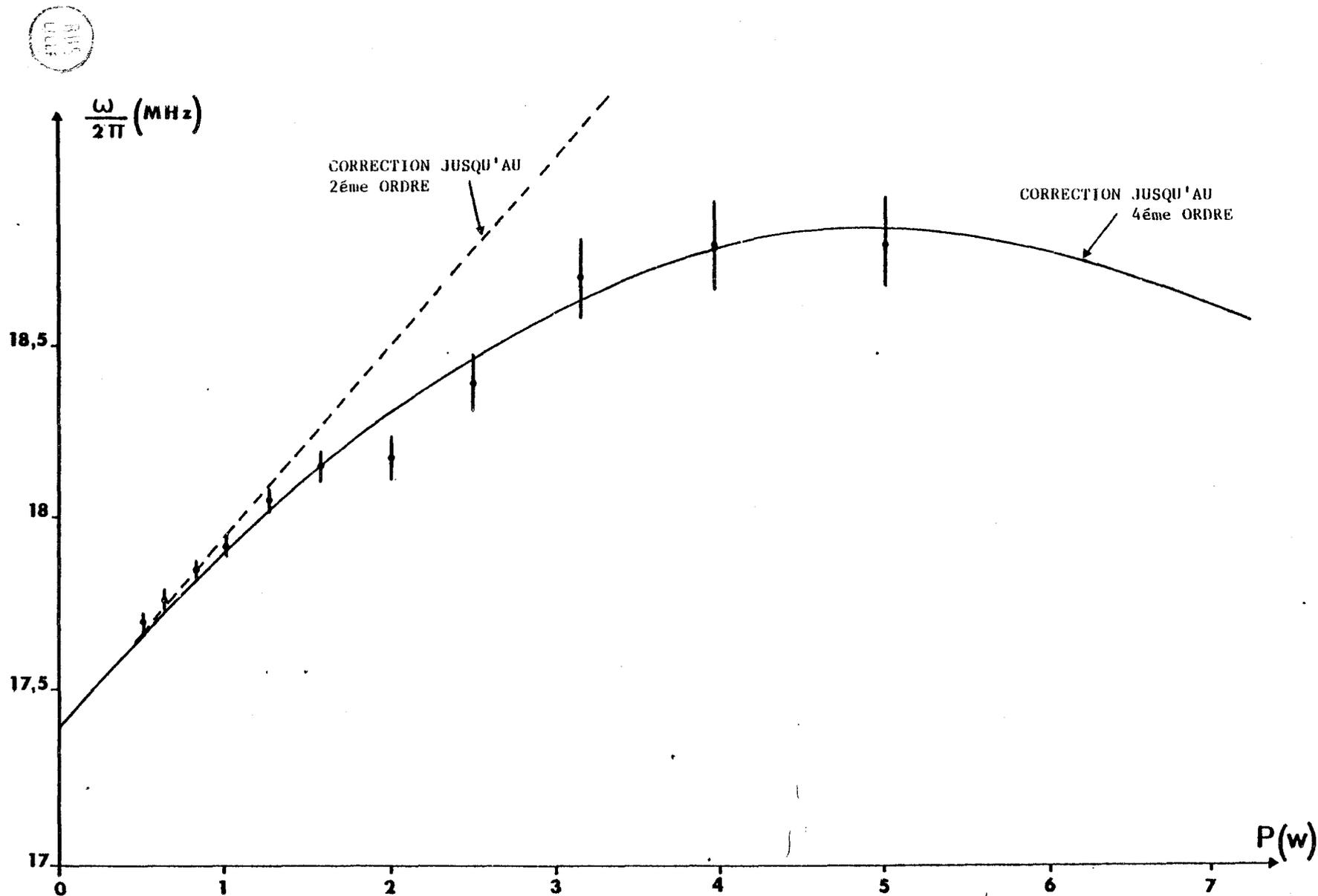


Figure 11 : Déplacement Bloch Siegert de la transition RF  $7_{44} \leftrightarrow 7_{43}$  du formaldéhyde  $d_2$  ( $D_2CO$ ) dans l'état vibrationnel excité  $\nu_6$ , la raie 9 P 32 du laser  $CO_2$  est en coïncidence avec la transition infrarouge  $(0) 6_{34} \leftrightarrow (\nu_6) 7_{43}$ . Les mesures ont été réalisées à une pression de 50 mT (en pointillé nous avons représenté le déplacement théorique à l'ordre 2, en trait plein le résultat du calcul de la correction à l'ordre 4.

représentatifs de  $\Delta\Omega_{\text{HWHM}}^2$  en fonction de P sont alignés (fig.12) en accord avec la théorie (Karplus et Schwinger 1948, Yeh et Stehle 1977). Ceci nous permet par exemple de déduire le paramètre de saturation moyen pour la puissance maximale RF injectée dans la cellule

$$\Delta\Omega_{\text{HWHM}}^{\text{max}} \approx 2x = 2\pi \times 16 \text{ MHz}$$

Dans les conditions habituelles d'expérience, la pression est voisine de 50 mT, l'élargissement par pression correspondant est de 1 MHz et peut donc être négligé en première approximation. La droite portée sur la courbe de la figure 12 représente les valeurs calculées de l'élargissement à partir de  $\mu = 0,67 \text{ D}$  en supposant un champ homogène à l'intérieur de la cellule coaxiale.

La valeur du paramètre de saturation permet de montrer que le terme  $\frac{x^2}{\omega^2}$  représente une correction de plus de 20% par rapport à la fréquence  $\omega$  de la transition en champ faible ( $\omega_0 = 2\pi \times 17,4 \text{ MHz}$ ) ce qui implique qu'on ne peut plus se limiter à un développement limité au second ordre en x. La formule III-47 tirée du formalisme de la résolvente qui part d'un développement de Wigner-Brillouin où on suppose la perturbation faible ( $x \ll \omega_0$ ) sort alors de son domaine de validité. Il est nécessaire pour rendre compte des données expérimentales d'introduire des termes d'ordre supérieur à  $\frac{x^2}{\omega_0^2}$

## 2 - Déplacement Bloch Siegert au 4ème ordre en fonction du champ

Le développement de ce calcul est fait dans l'annexe 2, on y montre que la nouvelle fréquence de la transition est donnée par

$$\omega = \omega_0 \left( 1 + \frac{x^2}{\omega_0^2} - \frac{3x^4}{\omega_0^4} \right) \quad (\text{V-1})$$

Dans la limite des puissances RF que nous avons utilisées, la contribution des termes en  $\frac{x^6}{\omega_0^6}$  reste négligeable devant celle des termes d'ordre inférieur.

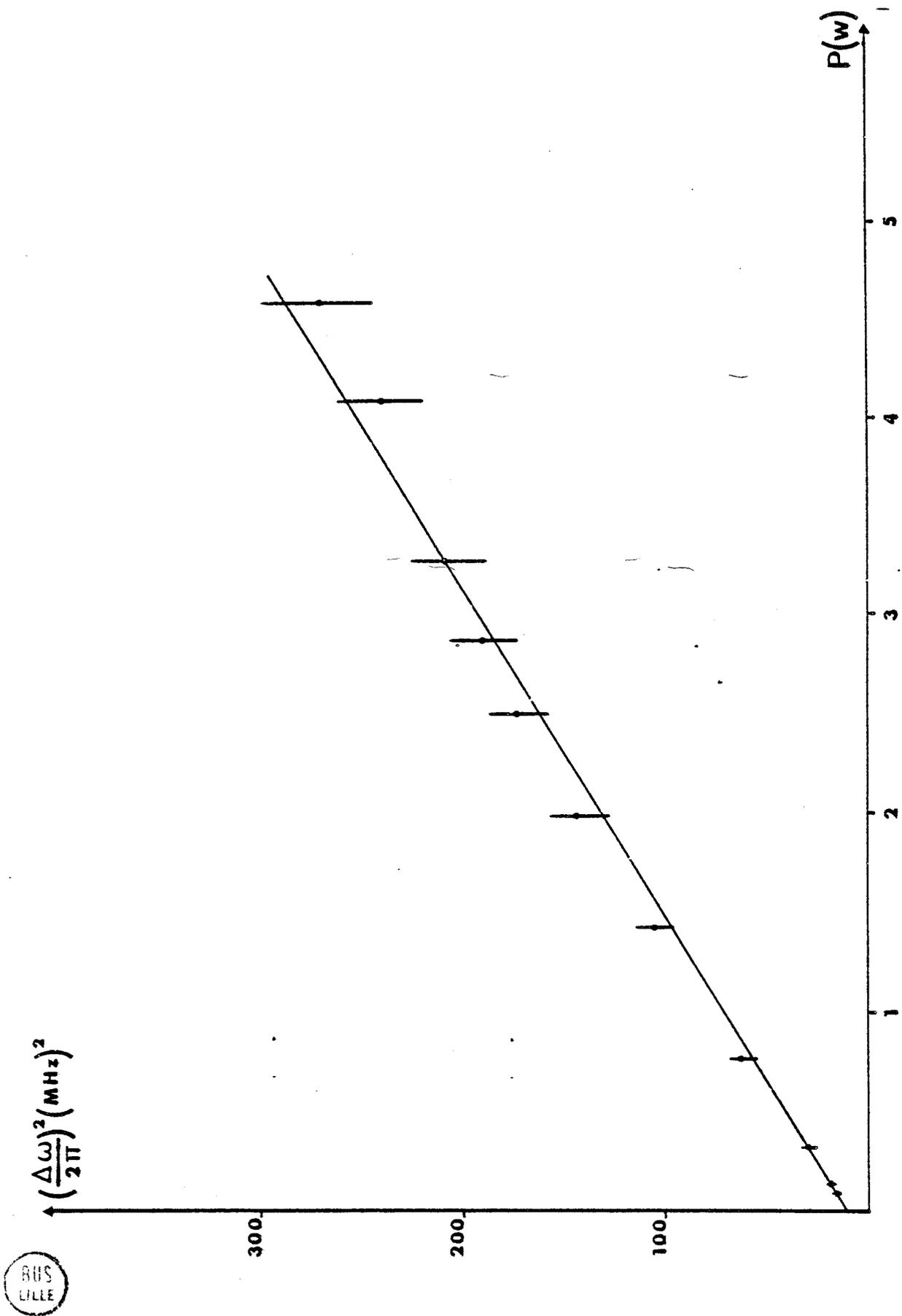


Figure 12 : Evolution du carré de la demi largeur à mi hauteur de la transition  $7_{44}$  de  $D_2CO$  en fonction de la puissance RF

La figure 11 reporte avec les valeurs expérimentales, le déplacement calculé en incluant les termes du second ordre et du quatrième ordre. La courbe calculée rend bien compte des données expérimentales et a été obtenue pour un moment dipolaire moyen  $\mu = 0,6$  D, cette valeur est peu éloignée de celle déduite de l'élargissement ( $\mu = 0,67$  D). D'autres faits confirment cet accord ; la valeur asymptotique de la fréquence de transition pour les fortes puissances RF correspond à une valeur expérimentale  $\omega = 2\pi \times 18,84$  MHz. La valeur calculée à partir de la correction d'ordre 4 correspond à  $\omega = 2\pi \times 18,85$  MHz, mais avec de telles puissances RF on atteint la limite de validité de la formule (V-1).

La valeur calculée du paramètre de saturation est de :

$$x_m = 2\pi \times 7,25 \text{ MHz}$$

elle est à comparer à celle trouvée expérimentalement  $x = 2\pi \times 8$  MHz. Les deux valeurs sont suffisamment proches pour confirmer encore l'accord théorie expérience.

Pour des valeurs de la puissance RF qui correspondent à des points au-delà du maximum, les termes d'ordre supérieur à quatre doivent être pris en ligne de compte car leur contribution n'est alors plus négligeable. Le calcul que nous avons effectué au quatrième ordre est dans notre cas suffisant pour expliquer le comportement expérimental jusqu'aux puissances maximales que nous puissions atteindre ; il est pratiquement inutile d'avoir recours au traitement complet (Allegrini et al 1977) utilisant les fractions continues.

La résonance RF, déplacée par effet Bloch Siegert est accompagnée de petites résonances dont l'intensité et la fréquence augmentent avec l'intensité du champ RF ; elles sont étudiées dans le paragraphe suivant.

### 3 - Processus à trois photons

Simultanément à l'étude de l'effet Bloch Siegert sur la transition principale nous avons procédé à des mesures de fréquence de la transition

à trois photons RF qui apparaît au voisinage de  $\omega_0/3$  lorsque le champ est suffisamment fort. L'effet Bloch Siegert qui déplace aussi la fréquence de cette transition à trois photons est uniquement développé ici au second ordre en fonction du champ. Des expériences réalisées par Arimondo et Moruzzi ont montré que les termes d'ordre supérieur affectent beaucoup moins la fréquence de la transition à trois photons que celle de la transition à un seul photon ; aussi dans la limite des champs RF que nous pouvons réaliser les contributions des termes d'ordre supérieur ne peuvent pas être mises en évidence. La fréquence de la transition à trois photons, donnée par la résolution (cf III-C-2) reste valable pour notre étude et s'écrit  $\omega = \frac{\omega_0}{3} + \frac{x^2}{2\omega}$ . Compte tenu de l'importance des déplacements réalisés il n'est plus légitime d'approximer  $\omega$  à  $\frac{\omega_0}{3}$ , car la fréquence de résonance est nettement plus faible que dans le cas de la transition à un photon et le déplacement Bloch Siegert est plus important.

Pour faire apparaître simplement la dépendance de la fréquence de la transition à trois photons avec l'amplitude du champ il est préférable d'utiliser la forme

$$\left(\omega - \frac{\omega_0}{6}\right)^2 = \frac{\omega_0^2}{36} + \frac{x^2}{2} \quad (\text{V-2})$$

où  $\omega$  n'est plus donné de façon implicite.

Sur la figure 13 nous avons reporté  $\left(\omega - \frac{\omega_0}{6}\right)^2$  en fonction de la puissance RF les points se répartissent sur une droite le moment dipolaire déduit de la pente de cette droite ( $\mu = 0,8 \text{ D}$ ) est supérieure à la valeur trouvée pour la transition à un seul photon. Ceci peut s'expliquer partiellement par une déformation des résonances, entraînant un tirage vers les fréquences élevées : en effet la transition à trois photons apparaît dans la pente de la transition principale qui possède une largeur importante. La grandeur du décalage observé semble cependant indiquer la contribution d'autres processus.

Des transitions à 5 photons RF ont également été observées (voir figure 14) mais étant donné les fortes pentes sur lesquelles ces faibles signaux s'inscrivent, les fréquences de ces processus n'ont pu être mesurées avec une précision satisfaisante.

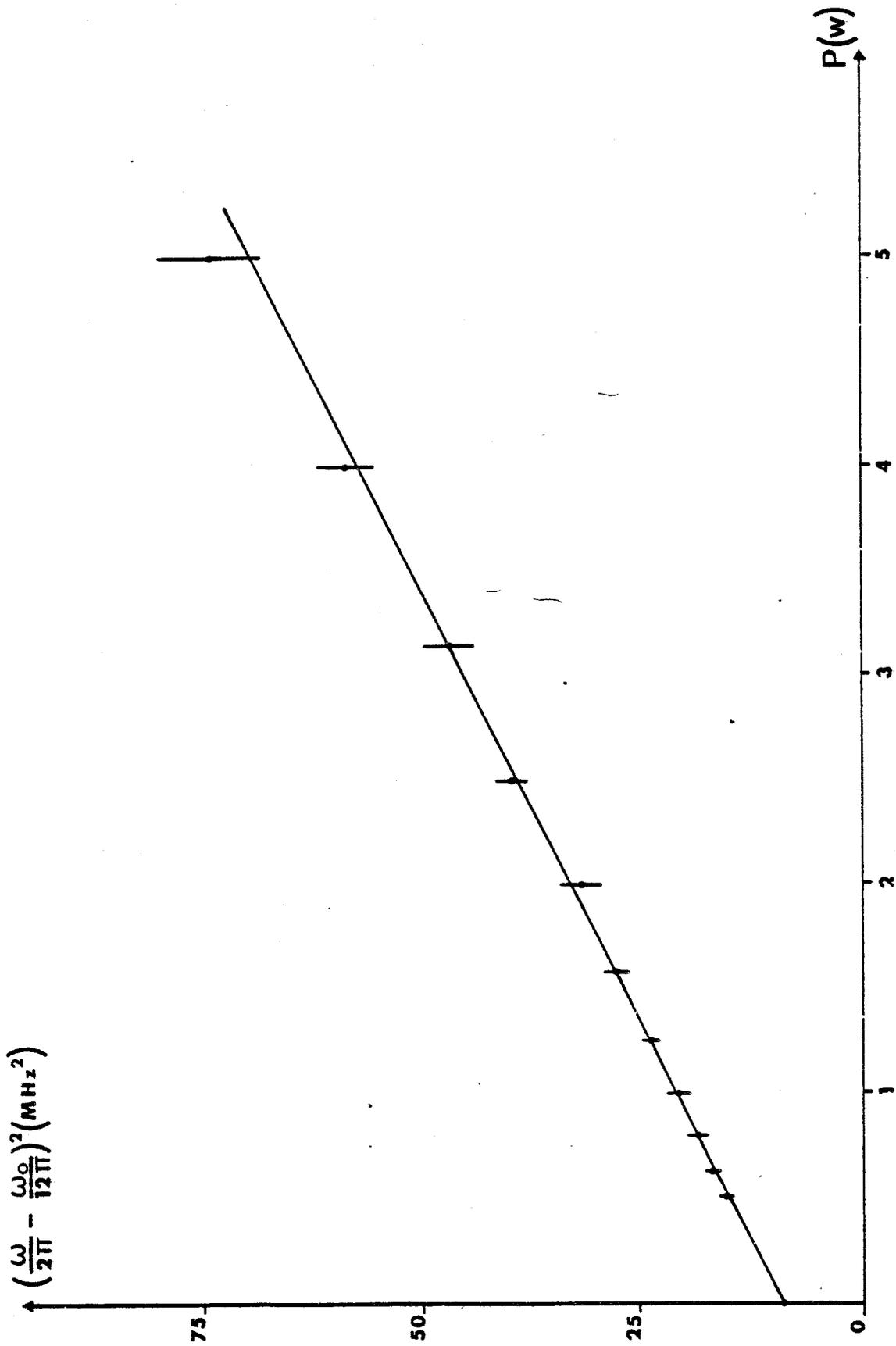


Figure 13 : Evolution de la fréquence du processus à 3 Photons RF avec la puissance (transition  $7_{44} \leftrightarrow 7_{43}$  de  $D_2CO$ ).

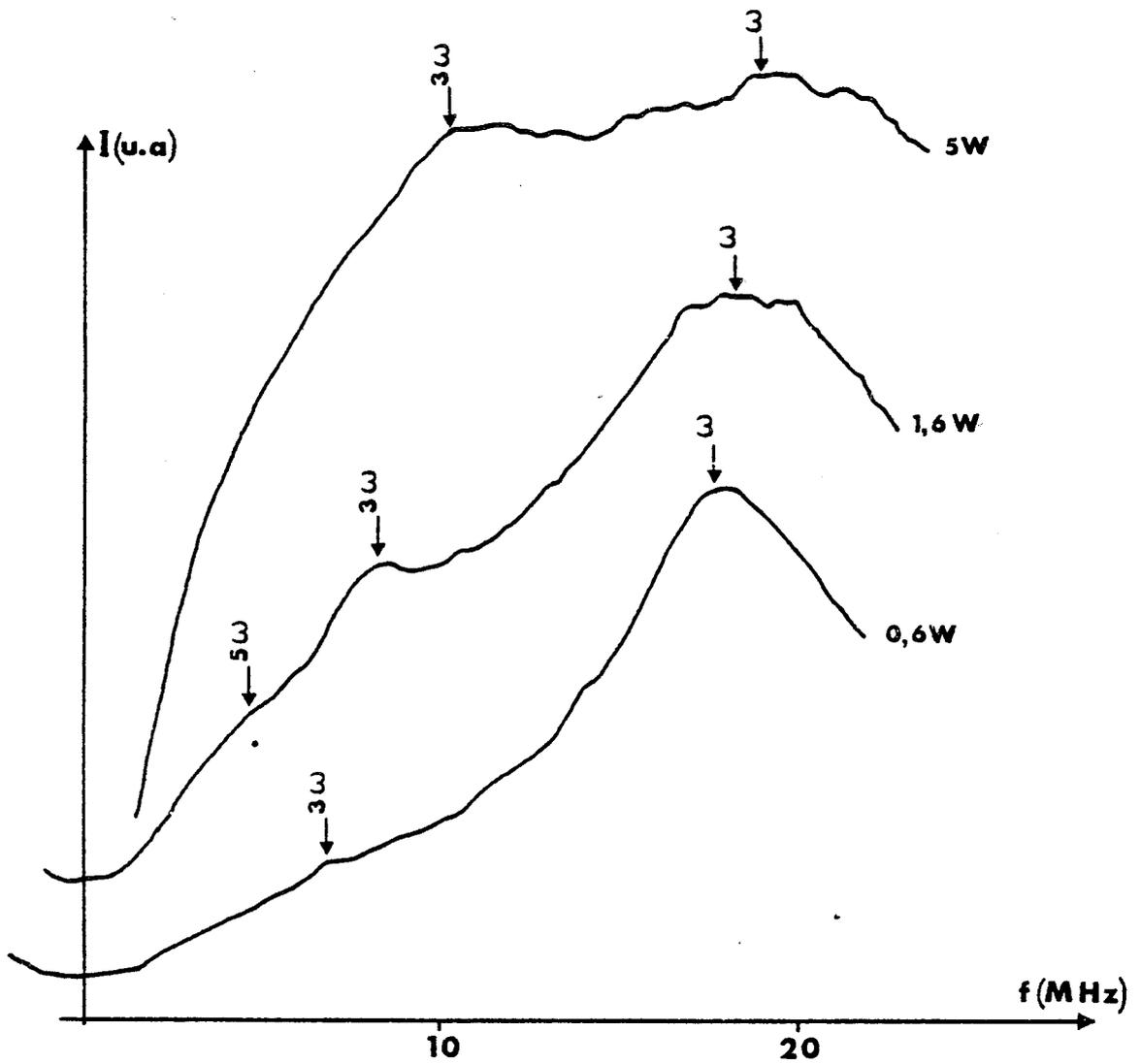


Figure 14 : Spectre RF montrant l'évolution de la transition à un photon et à trois photons pour différentes puissance RF.

## B) TRANSITIONS ENTRE LES NIVEAUX DE LA MOLECULE HABILLEE PAR UN CHAMP RF

### FORT.

Cette partie est consacrée à une seconde série d'expériences où les molécules sont soumises simultanément à 2 champs radiofréquences : (i) le champ fort (ou de pompe) de fréquence fixe et non résonnante habille les niveaux de la molécule, (ii) le champ faible de la double résonance IR-RF qui doit cependant être suffisant pour induire des transferts de population qui seront détectés par le champ infrarouge. Typiquement les puissances associées à ces deux champs sont respectivement de 5 W et 50 mW (20 V/cm et 2 V/cm).

Si le deuxième champ reste faible devant le champ de pompe, il joue un rôle de sonde et l'on explore les niveaux de l'ensemble "molécule + champ fort". C'est dans cette disposition que nous avons étudié le décalage de la fréquence de la transition principale dû à un champ non résonnant, l'apparition de "bandes latérales" et celles de résonances aux fréquences harmoniques du champ de pompe pour des systèmes moléculaires ayant des niveaux d'énergie de simple ou double parité.

Aux puissances plus élevées du champ de sonde apparaissent des résonances nouvelles aux sous harmoniques des fréquences de transition de la molécule habillée, celles-ci seront décrites dans un dernier paragraphe.

### 1 - Déplacement de la fréquence de la transition principale (effet Stark rapide)

Avant d'entreprendre une analyse détaillée des nouvelles fréquences d'absorption de la molécule habillée il est intéressant de connaître l'évolution de la transition principale c'est à dire la transition qui subsiste en champ de pompe nul.

Le déplacement de la fréquence de transition est étudié dans le cas de niveaux d'énergie à simple parité ; la transition principale correspond

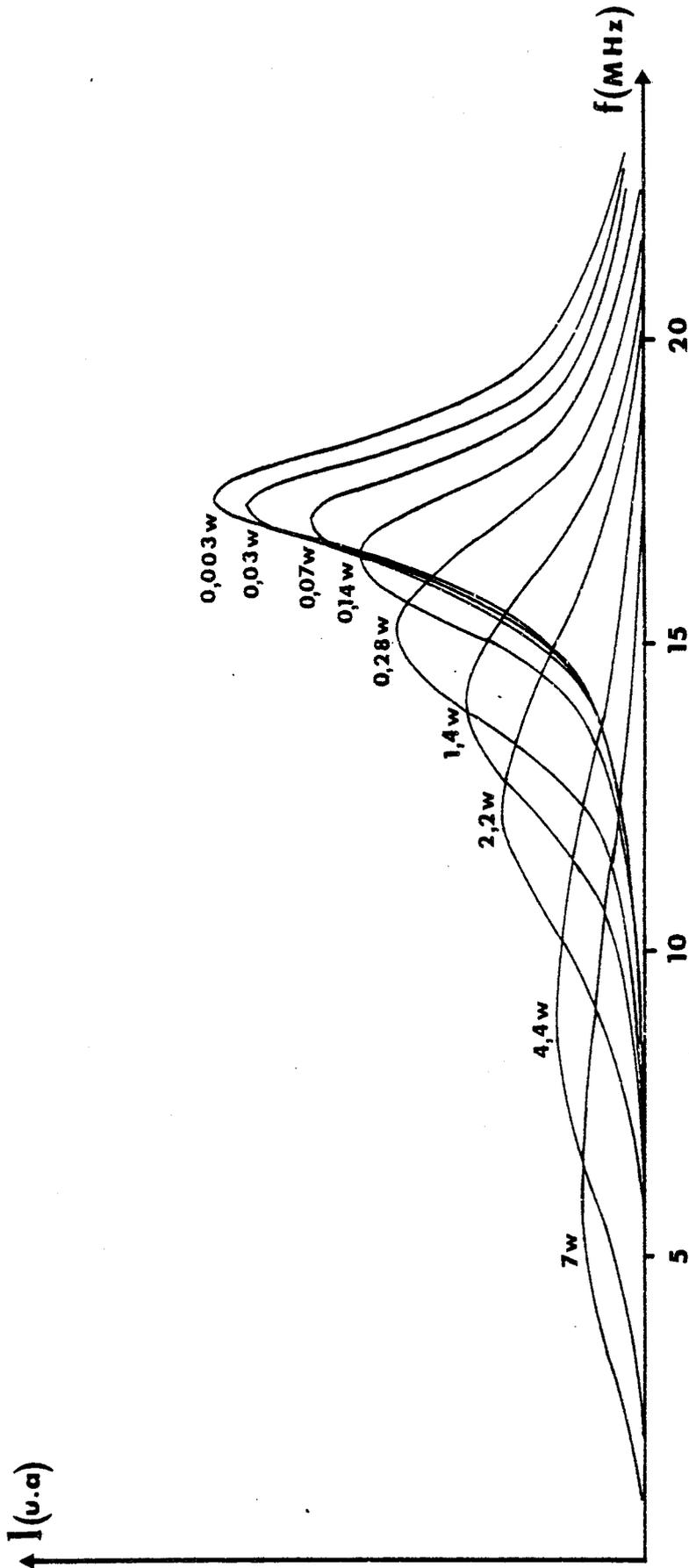


Figure 15 : Déplacement de la fréquence de la transition  $7_{44} \leftrightarrow 7_{43}$  de  $D_2CO$  par effet Stark rapide pour différentes valeurs de la puissance du champ de pompe (pression 70 mT,  $\omega_p = 2\pi \times 25$  MHz).

à la transition  $|-\rangle \leftrightarrow |+\rangle$  de la molécule isolée et à celles du type  $|\overline{-,n}\rangle \leftrightarrow |\overline{+,n}\rangle$  pour la molécule habillée. Ces transitions s'effectuent donc sans changement du nombre de photons du champ habillant.

Les énergies des niveaux perturbés de la molécule habillée sont données au second ordre par (cf III-D)

$$E_{+,m} = \hbar \left( \frac{\omega_0}{2} + m \omega_p - \frac{2 x_p^2 \omega_0}{\omega_p^2 - \omega_0^2} \right) \quad (V-3)$$

$$E_{-,n} = \hbar \left( -\frac{\omega_0}{2} + n \omega_p + \frac{2 x_p^2 \omega_0}{\omega_p^2 - \omega_0^2} \right)$$

où le terme de correction qui apparaît est le terme classique d'effet Stark dans un champ rapidement variable (Autler et Townes 1955). La nouvelle fréquence de la transition principale s'écrit :

$$\overline{\omega_0} = \frac{E_{+,n} - E_{-,n}}{\hbar} = \omega_0 \left( 1 - \frac{4 x_p^2}{\omega_p^2 - \omega_0^2} \right) \quad (V-4)$$

Le déplacement de fréquence dépend du signe de l'écart à la résonance : il est positif pour une fréquence du champ de pompe inférieure à  $\omega_0$ . Nous avons effectué un ensemble de vérifications de ce résultat sur la transition de  $D_2CO$  utilisée dans le paragraphe précédent, la fréquence du champ de pompe est fixée à 25 MHz ; les niveaux de la molécule habillée sont sondés avec un champ RF de double résonance faible. La valeur de 500 mW a été adoptée dans cette expérience pour obtenir un signal d'absorption suffisant, tout en gardant un effet Bloch Siegert dû au champ de sonde pas trop important (0,5 MHz).

La fréquence  $\overline{\omega_0}$  a été mesurée en fonction de la puissance P du champ habillant ; les résultats en sont reportés à la figure 15. Pour les faibles valeurs du champ de pompe ( $P < 1,25$  W),  $\overline{\omega_0}$  est une fonction linéaire de P.

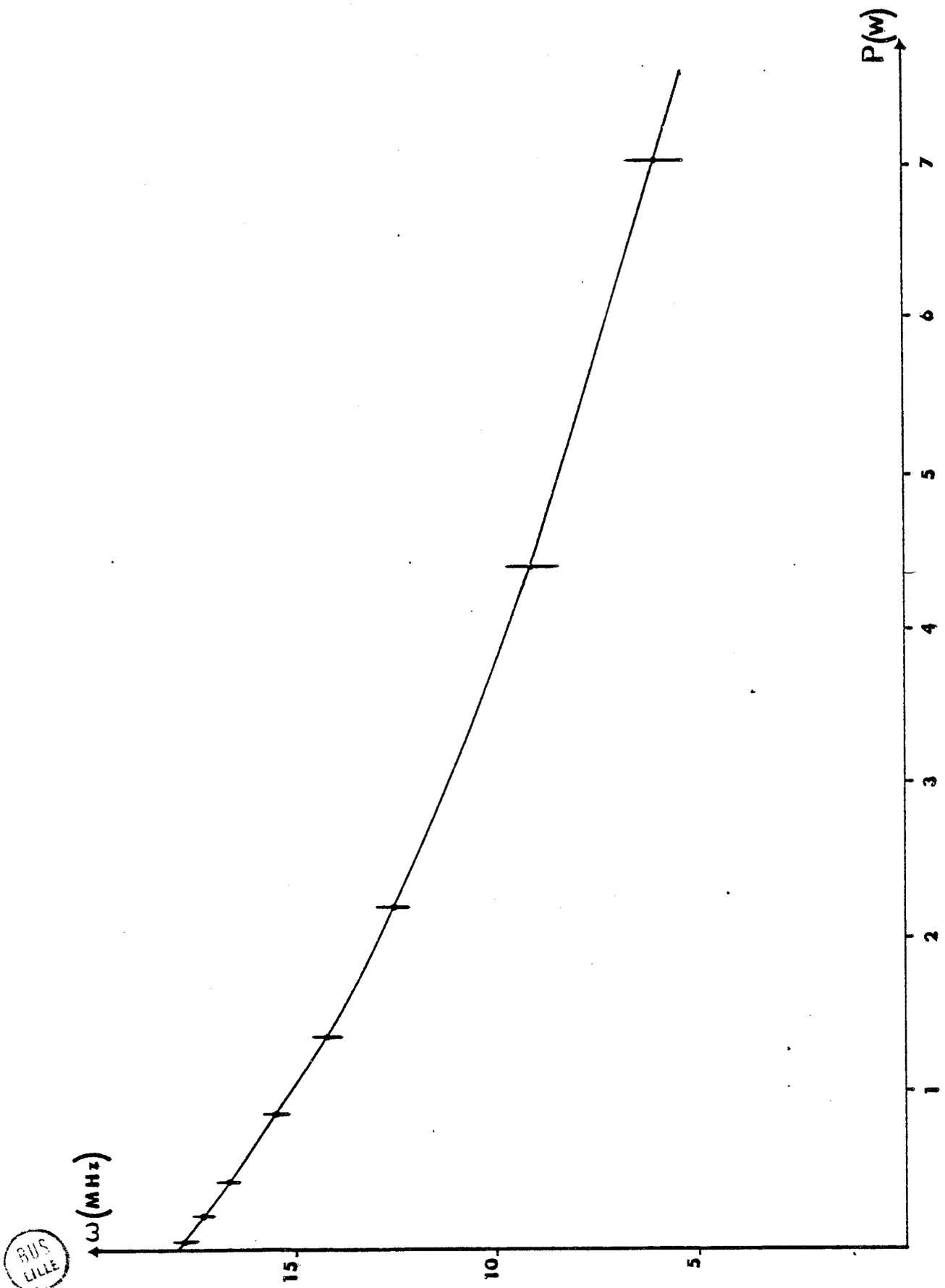


Figure 16 : Evolution de la fréquence de la transition  $7_{44} \leftrightarrow 7_{43}$  avec la puissance RF (les conditions sont identiques à celles de la figure 15).

Pour des puissances plus importantes la formule V-4 ne peut être utilisée car on atteint la limite d'application de la théorie de perturbation : un calcul simple montre en effet que pour la puissance maximale utilisée  $P = 7,5 \text{ W}$  le terme correctif est de l'ordre de la fréquence de la transition non perturbée

$$\frac{4 \times P^2}{\omega_p^2 - \omega_0^2} \approx \frac{2}{3}$$

Une estimation du moment dipolaire induit moyen de la transition  $7_{44} \leftrightarrow 7_{43}$  peut être déduite de la pente de la partie linéaire de la courbe de la figure 15

$$\mu = 0.61 \text{ D}$$

Cette valeur est proche de celle trouvée précédemment à partir du déplacement Bloch Siegert ( $\mu = 0,6 \text{ D}$ ) ainsi que de la valeur déduite de l'élargissement par saturation ( $\mu = 0,67 \text{ D}$ ).

Des expériences effectuées à d'autres fréquences de pompe confirment la validité de V-4 aux faibles puissances. Elles montrent notamment que le sens de déplacement de la fréquence de transition s'inverse quand  $\omega_p$  devient inférieur à  $\omega_0$ .

Nous avons, dans ce premier paragraphe, montré que le champ fort non résonant modifie la fréquence de la transition principale, la suite de ce chapitre est consacré à l'étude des nouvelles transitions entre niveaux de la molécule habillée.

## 2 - Bandes latérales

Le cas le plus simple à interpréter est celui où la fréquence du champ de pompe est petite devant la fréquence de la transition  $\omega_0$ . Suivant

le type de parité des niveaux d'énergie les effets observés seront différents. En effet pour les niveaux possédant la simple parité les règles de sélection imposent :

$$\begin{aligned} \langle a | \hat{u} | a \rangle &= 0 & a &= + \text{ ou } - \\ \langle a | \hat{u} | b \rangle &\neq 0 & a &= + \text{ et } b = - \\ & & \text{ou } a &= - \text{ et } b = + \end{aligned} \quad (V-5)$$

Les éléments de matrice non nuls entre états de la molécule habillée sont de la forme  $\langle a, n | V | b, n \pm 1 \rangle$ . Les couplages entre états de même parité ne peuvent intervenir qu'à l'ordre 2, ce qui correspond au cas de l'effet Stark quadratique qui sera traité à la fin de ce paragraphe.

Pour les niveaux de parité double les éléments de matrice sont tels que

$$\langle a | \hat{u} | a \rangle \neq 0$$

ou dans la molécule habillée

$$\begin{aligned} \langle a, n | V | a, n \pm 1 \rangle &\neq 0 \\ \langle a, n | V | b, n \pm 1 \rangle &\neq 0 \end{aligned} \quad (V-6)$$

si  $\omega_p \ll \omega_0$  compte tenu des dénominateurs qui apparaissent dans le développement en perturbation, la contribution principale est liée aux termes entre états de la molécule habillée correspondant au même état de la molécule isolée.

#### a) Cas de l'effet Stark linéaire

Lorsque les niveaux n'ont pas de parité définie, l'effet Stark est linéaire. Quand  $\omega_p, x_p \ll \omega_0$ , les deux niveaux de la molécule isolée ne sont que très faiblement couplés par le champ RF de pompe et de ce fait leurs énergies ne sont quasiment pas modifiées.

Dans cette approximation les états de la molécule habillée se réduisent à deux sous espaces indépendants qui ne sont pas connectés par le champ de

pompe : chacun des sous espaces ne contient que des états du type  $|a,n\rangle$  {resp  $|b,n\rangle$ }. En revanche, ces deux sous espaces sont couplés par le champ RF de sonde de la double résonance IR-RF, il peut connecter des états  $|a,n\rangle$  et  $|b,m'\rangle$ , les règles de sélection et les intensités seront données dans la suite de ce paragraphe.

Les kets propres du hamiltonien de la molécule habillée par le champ de pompe s'écrivent (voir annexe 3)

$$|\overline{a,n}\rangle = \exp [ (\mu_a \lambda / \hbar \omega_p) (a^\dagger - a) ] |a,n\rangle \quad (V-7)$$

$$|\overline{b,m}\rangle = \exp [ (\mu_b \lambda / \hbar \omega_p) (a^\dagger - a) ] |b,m\rangle$$

où  $\mu_a$  (resp  $\mu_b$ ) désigne l'élément de matrice diagonal du moment dipolaire pour l'état  $|a\rangle$  (resp  $|b\rangle$ ).

Lorsqu'on applique le champ de sonde, des transitions se produisent entre niveaux  $|\overline{a,n}\rangle$  et  $|\overline{b,m}\rangle$  de la molécule habillée ; les intensités de ces transitions sont proportionnelles à

$$I = |\langle \overline{a,n} | V_s | \overline{b,m} \rangle|^2 \quad (V-8)$$

où  $V_s$  représente l'opérateur d'interaction du champ de sonde avec la molécule habillée ; l'élément de matrice dans la base des états propres non perturbés de la molécule habillée est de la forme

$$\langle a,n | V_s | b,m \rangle = \hbar x_s \delta_{mn}$$

car  $V_s$  ne comporte que des opérateurs agissant sur les états de la molécule isolée.

Lorsqu'on développe les éléments de matrice dans la base des états propres de la molécule habillée (à l'aide de la formule V-7) on montre dans l'annexe 3, qu'ils peuvent s'écrire

$$\langle \overline{a,n} | V_s | \overline{b,m} \rangle = x_s J_{m-n}(z) \quad (V-9)$$

où  $J_{m-n}(z)$  est la fonction de Bessel d'ordre  $m-n$  d'argument

$$z = [ (\mu_a - \mu_b) / \hbar \omega_p ] E_p$$

Comme on a supposé précédemment que les énergies n'étaient quasi pas affectées par ce couplage avec le champ habillant, les fréquences des transitions entre niveaux de la molécule habillée sont données par

$$\omega_s = \frac{E_{a,n} - E_{b,m}}{\hbar} = \omega_0 + (m-n) \omega_p \quad (V-10)$$

Le spectre RF d'absorption se présente sous la forme d'une composante à  $\omega_s = \omega_0$  dont l'intensité est proportionnelle à

$$I_0 = x_s^2 J_0^2(z) \quad (V-11)$$

et des composantes à

$$\omega_s = \omega_0 \pm k \omega_p \quad (V-12)$$

dont les intensités  $I_k$  sont

$$I_k = x_s^2 J_k^2(z) \quad (V-13)$$

Dans le cas où l'argument  $z$  est petit devant 1, elles prennent la forme

$$I_k \approx x_s^2 \frac{z^k}{2^k k!}$$

Le spectre RF se présente donc sous la forme d'une composante centrale à  $\omega_0$  accompagnée de bandes latérales à  $\omega_0 \pm k \omega_p$  (voir fig.17). Le terme "bande latérale" est employé ici par analogie avec le spectre d'un signal de pulsation  $\omega_0$  modulé en fréquence par un signal de pulsation  $\omega_p$ , spectre

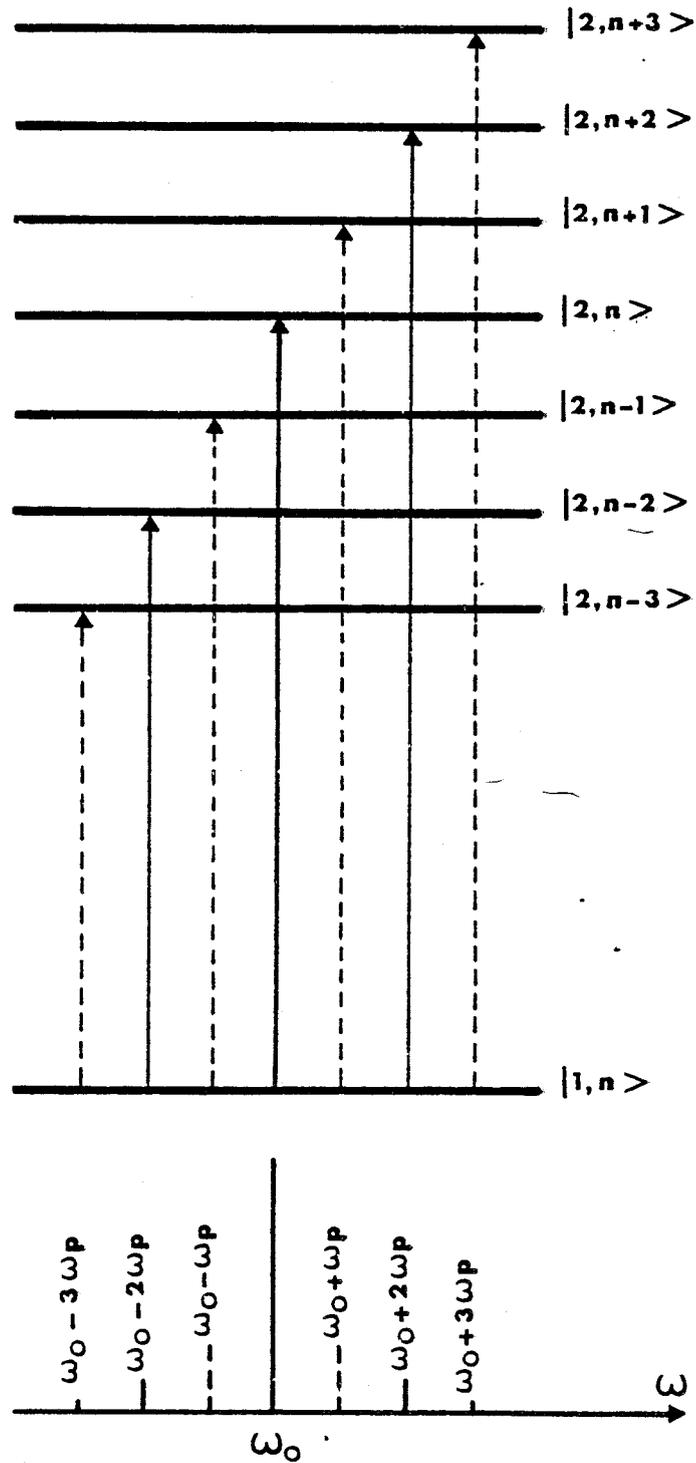


Figure 17 : Bandes latérales dans le cas de l'effet Stark linéaire (traits pleins et pointillés et dans le cas de l'effet Stark quadratique (traits pleins seulement).

qui se présente sous forme d'une "porteuse" située à  $\omega_0$  et de bandes latérales situées à  $\omega_0 \pm k \omega_p$ . Nous avons effectué une série d'expériences destinée à vérifier les propriétés de ces bandes latérales. Plusieurs enregistrements ont été réalisés pour différentes valeurs de la puissance du champ de pompe et du champ de sonde, sur l'iodure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{I}$ ). Nous avons utilisé la coïncidence entre la raie 10P4 du laser  $\text{CO}_2$  et la transition  ${}^r\text{Q}(11,9) \nu_6 \leftarrow 0$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ , la transition RF se fait entre les états hyperfins  $F = 21/2$  et  $F = 19/2$  dans l'état fondamental de vibration à une fréquence de 146.639 MHz.

La fréquence du champ de pompe a été fixée à  $\omega_p = 2\pi \times 10$  MHz qui peut être considérée comme petite devant la fréquence de la transition de la molécule isolée.

Pour une puissance de pompe de 18 W ( $E_p \sim 40$  V/cm) et une puissance de sonde de 0,5 W ( $E_p \sim 6$  V/cm) on observe un spectre RF où sont apparentes les bandes latérales jusqu'au 4ème ordre (figure 18). Avec une telle puissance de pompe les bandes latérales provenant de transitions RF voisines viennent se mélanger à celles dues à la résonance principale et empêchent pratiquement l'observation des bandes latérales d'ordre plus élevé.

On remarque que les intensités de ces bandes latérales ne sont pas proportionnelles aux fonctions de Bessel  $|J_k|^2$  : par exemple, la bande latérale  $k=2$  possède une intensité plus importante que celle correspondant à  $k=1$ . La réponse en fréquence de la cellule coaxiale est suffisamment linéaire pour exclure l'explication d'une variation de l'amplitude du champ RF avec la fréquence.

Des expériences en champ de pompe plus faible ( $P_p = 6\text{W}$ ) permettent de montrer que cet effet est lié aux valeurs élevées de la puissance et fait intervenir d'autres processus plus complexes car l'intensité ne suit pas une loi simple de variation avec la puissance du champ habillant. Il faut en particulier tenir compte de la variation de l'efficacité du processus de détection par double résonance liée à la présence des bandes latérales (Arimondo et al 1979).

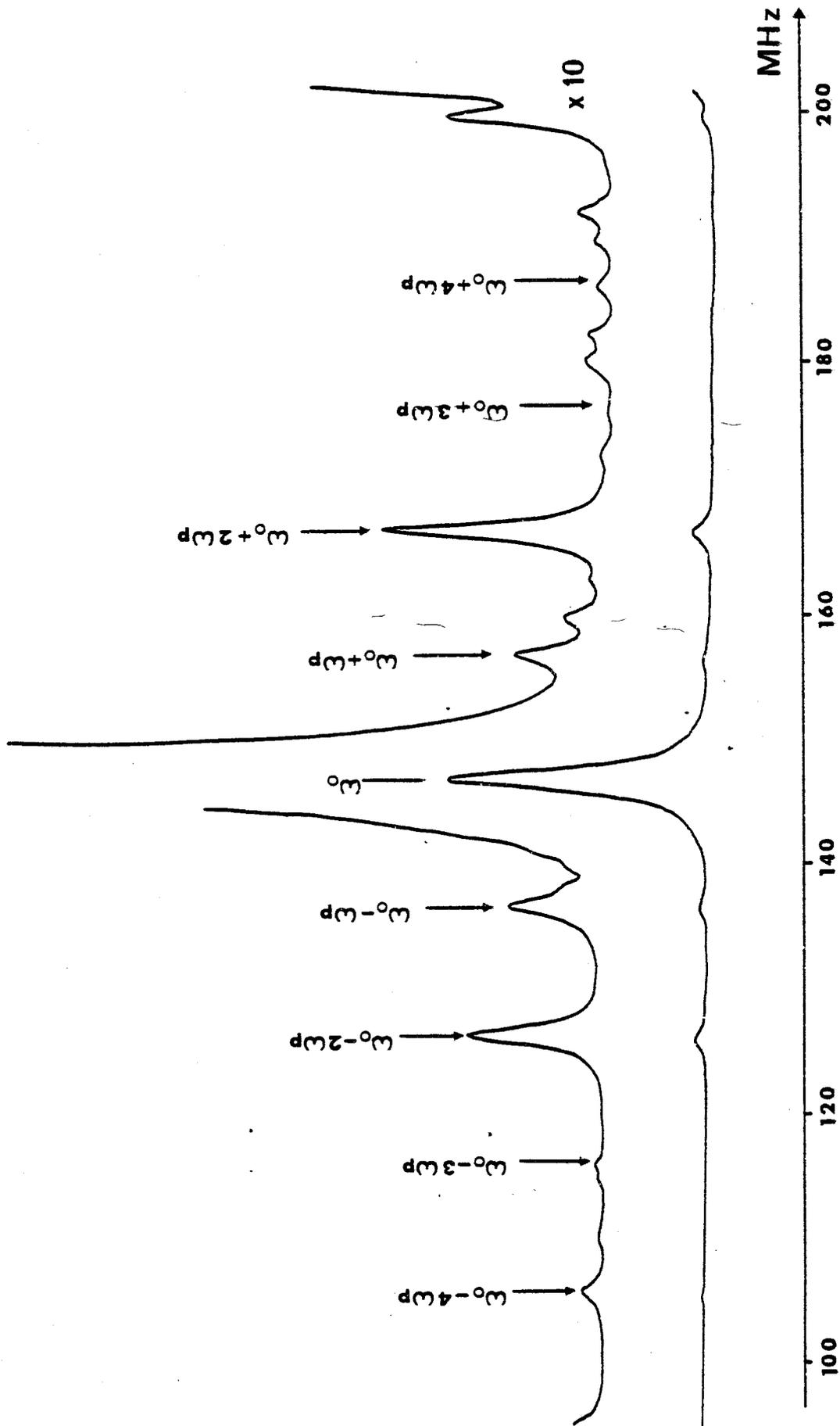


Figure 18 : Spectre RF de bandes latérales dans le cas de l'effet Stark linéaire. La raie 10 P 4 du laser  $\text{CO}_2$  est en coïncidence avec la transition  $Q(11,9)v_6 + 0$  de  $\text{CH}_3\text{I}$ , la transition RF a lieu entre les états  $F = 21/2$  et  $F = 19/2$  dans l'état fondamental de vibration à une fréquence de 146.64 MHz. La fréquence du champ de pompe est de 10 MHz pour une puissance de 18 W, la puissance de sonde est de 0,5 W et la pression est de 30 mT.

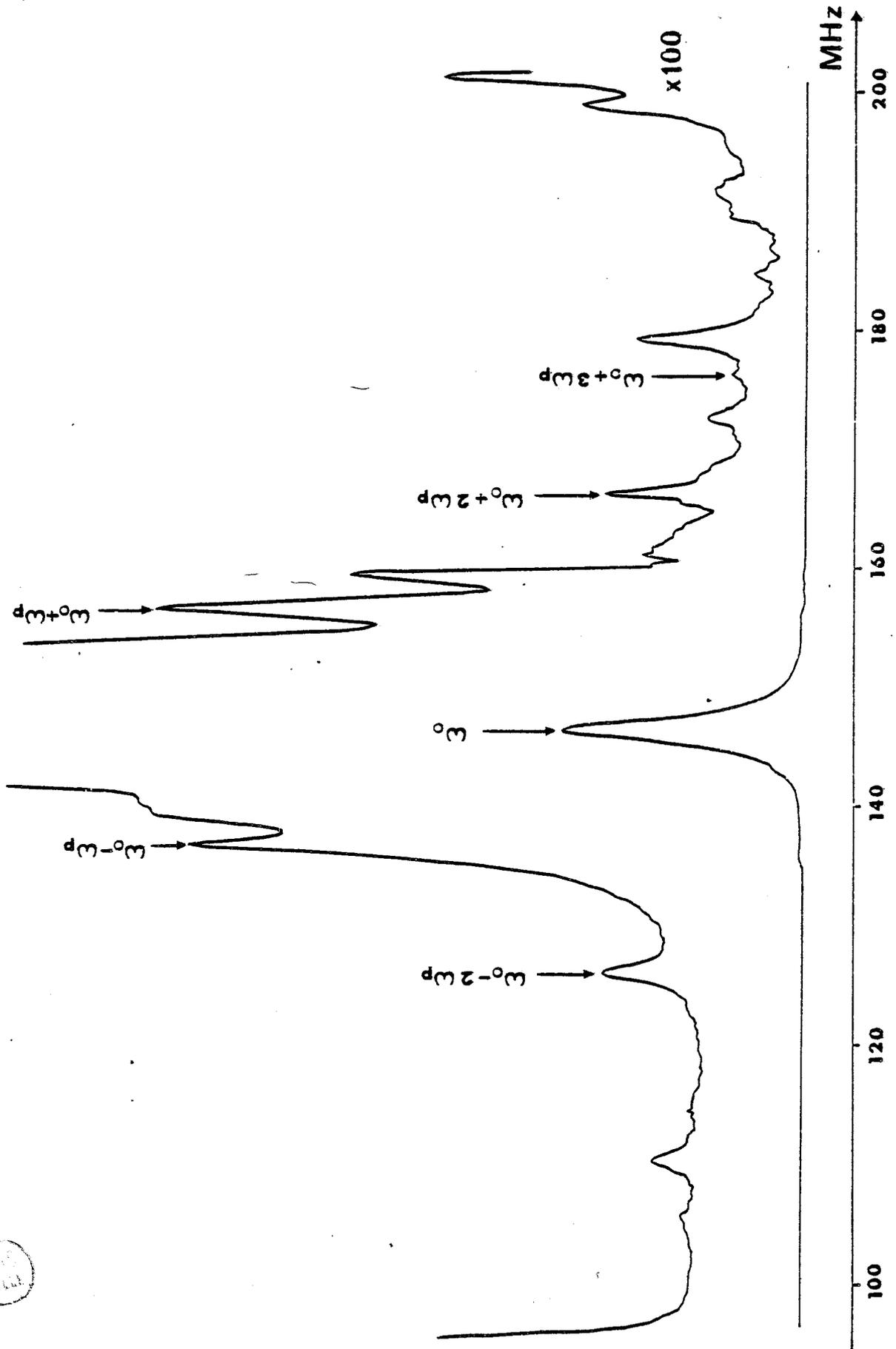


Figure 19 : Spectre RF de bandes latérales pour une puissance du champ de pompe de 6 W (les autres conditions sont identiques à celles de la figure 18).



β) Cas de l'effet Stark quadratique (Townes et Merrit, 1947).

Dans le cas précédent le couplage apparaissait au premier ordre entre les niveaux de la molécule habillée  $|a,n\rangle$  et  $|a,n'\rangle$  (resp  $|b,m\rangle$  et  $|b,m'\rangle$ ) ; par contre dans le cas de niveaux à parité simple (notons  $a = +$ ,  $b = -$ ) le couplage des niveaux  $|+,n\rangle$  et  $|+,n'\rangle$  est interdit et le couplage apparaît alors à l'ordre 2 par l'intermédiaire des états  $|-,m\rangle$ .

Le cas que nous allons étudier est un peu plus complexe que le précédent ; en effet dans les expériences que nous avons réalisées sur  $D_2CO$  pour mettre en évidence des bandes latérales sur des niveaux à simple parité, la pulsation du champ de pompe n'est pas petite devant la pulsation de la transition dans la molécule isolée et on ne peut plus parler de bandes latérales dans les mêmes conditions que dans le paragraphe précédent.

Si les niveaux sont de parité bien définie, les états propres du hamiltonien perturbé peuvent s'écrire sous la forme du développement en puissances successives de  $x_p$  suivant :

$$\begin{aligned} |\overline{+,n}\rangle &= |+,n\rangle - \frac{x_p}{(\omega_p - \omega_0)} |-,n+1\rangle + \frac{x_p}{(\omega_p + \omega_0)} |-,n-1\rangle \\ &+ \frac{x_p^2}{2\omega_p(\omega_p - \omega_0)} |+,n+2\rangle + \frac{x_p^2}{2\omega_p(\omega_0 + \omega_p)} |+,n-2\rangle + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |\overline{-,m}\rangle &= |-,m\rangle + \frac{x_p}{(\omega_p - \omega_0)} |+,m-1\rangle - \frac{x_p}{(\omega_p + \omega_0)} |+,m+1\rangle \\ &+ \frac{x_p^2}{2\omega_p(\omega_p - \omega_0)} |-,m-2\rangle + \frac{x_p^2}{2\omega_p(\omega_p + \omega_0)} |-,m+2\rangle + \dots \end{aligned}$$

Les niveaux d'énergie correspondant se trouvent affectés d'un effet Stark rapide et on retrouve les résultats du paragraphe V-B-1 :

$$E_{+,m} \approx \hbar \left( \frac{\omega_0}{2} + n \omega_p - \frac{2 \omega_0 x_p^2}{(\omega_p^2 - \omega_0^2)} \right) = \hbar \left( \frac{\overline{\omega_0}}{2} + n \omega_p \right)$$

$$E_{-,m} \approx \hbar \left( -\frac{\omega_0}{2} + m \omega_p + \frac{2 \omega_0 x_p^2}{\omega_p^2 - \omega_0^2} \right) = \hbar \left( -\frac{\overline{\omega_0}}{2} + m \omega_p \right)$$

L'intensité de la transition entre les états  $|\overline{+,n}\rangle$  et  $|\overline{-,m}\rangle$  de la molécule habillée est de la forme

$$I_{m-n} = |\langle \overline{+,n} | V_S | \overline{-,m} \rangle|^2$$

Le développement des kets perturbés donnés ci-dessus, indique que seules les transitions entre niveaux tels que  $m-n = 2k$  sont autorisées. Elles mettent en jeu un nombre pair de photons de pompe.

Les intensités maximales correspondantes pour les premières valeurs de  $k$  sont

$$I_0 \approx |x_s|^2$$

$$I_2 = \left| \frac{x_s x_p^2 \omega_0}{(\omega_p - \omega_0) \omega_p} \right|^2$$

$$I_{-2} \approx \left| \frac{x_s x_p^2 \omega_0}{(\omega_p + \omega_0) \omega_p} \right|^2$$

$I_0$  représente l'intensité maximale de la transition principale  $|\overline{+,n}\rangle \leftrightarrow |\overline{-,n}\rangle$ . Les fréquences de transition associées sont données par (fig. 20)

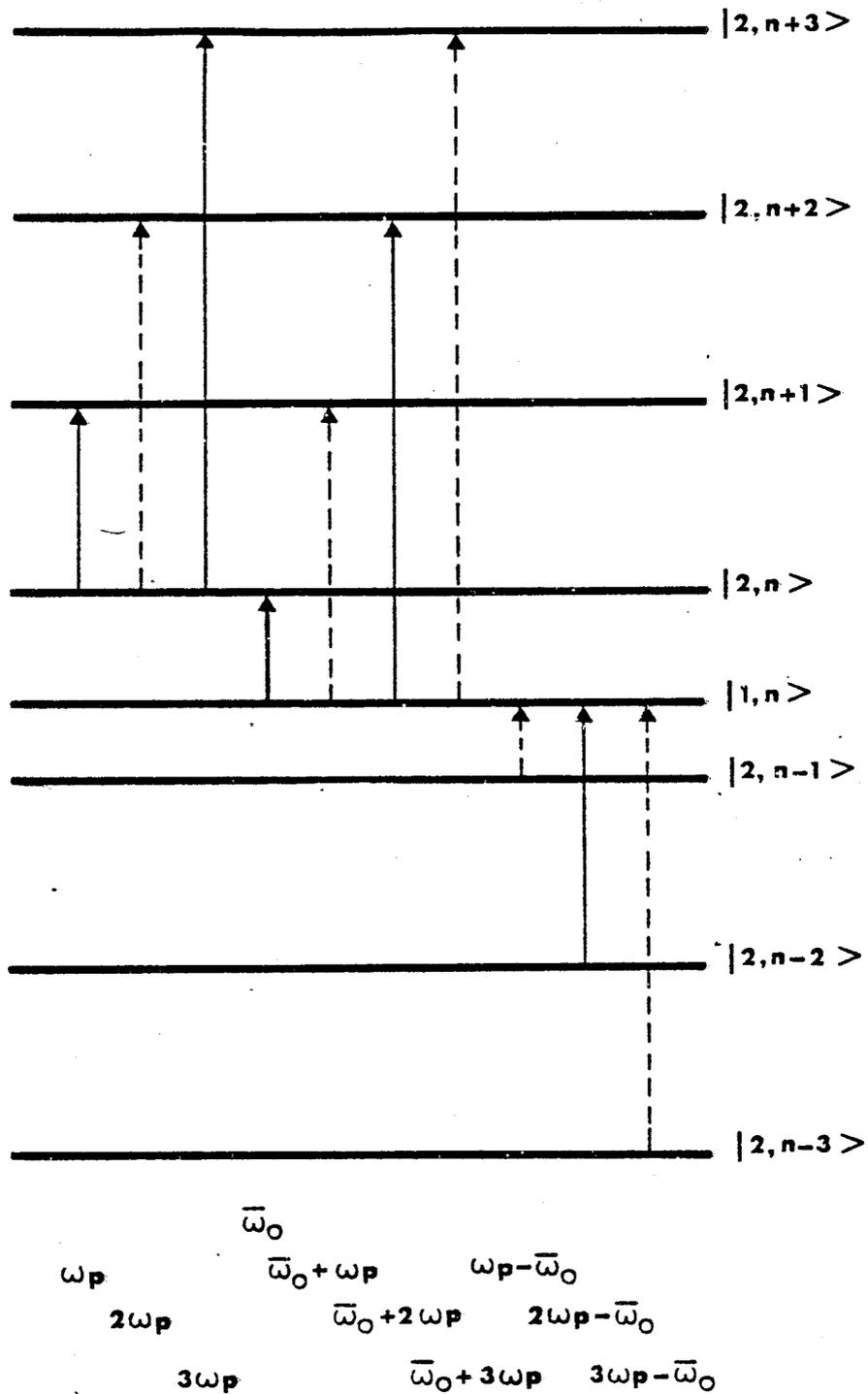
BUS  
LILLE

Figure 20 : Diagramme schématisant les transitions de type bande latérale et résonance harmonique entre niveaux de la molécule habillée pour un champ RF fort et non résonnant.

$$\omega_s = \frac{E_{+,n} - E_{-,n}}{\hbar} = \overline{\omega}_0$$

$$\text{et } \omega_s = \left| \frac{E_{+,n} - E_{-,n\pm 2}}{\hbar} \right| = |\overline{\omega}_0 \pm 2\omega_p|$$

et de façon générale

$$\omega_s = |\overline{\omega}_0 \pm 2k\omega_p|$$

Les intensités de bandes latérales à l'ordre 4 font intervenir des termes croisés du type  $\langle +,n|V_s|-,n\pm 4\rangle$  et donc nécessitent un développement des vecteurs propres au 4ème ordre en fonction du champ de pompe. Leur forme analytique est donc très compliquée et n'est pas présentée ici.

Dans les expériences réalisées sur la transition  $7_{43} \leftrightarrow 7_{44}$ ,  $\omega_p$  est supérieur à  $\omega_0$  ( $\omega_p = 2\pi \times 18.796$  MHz). Avec une puissance de pompe égale à 18 W et une puissance de sonde égale à 50 mW, des bandes latérales ont été observées jusqu'à l'ordre 4. Un exemple de spectre correspondant est donné à la figure 21. On constate que l'intensité des bandes latérales décroît avec l'augmentation de  $k$  ; contrairement au cas des bandes latérales du paragraphe précédent où les intensités de deux bandes latérales de signe opposé sont égales, on remarque aussi que  $I_2$  est supérieure à  $I_{-2}$  en bon accord avec la prévision théorique.

### 3 - Résonance harmonique

Le paragraphe précédent traitait des transitions entre états  $|+,n\rangle$  et  $|-,m\rangle$ . On s'intéresse maintenant aux transitions entre états  $|-,m\rangle$  (resp  $|+,n\rangle$ ) ; par suite du couplage dû à la perturbation, la parité des niveaux n'est plus rigoureusement définie et il est possible d'observer des transitions entre états de même "parité approchée", qui sont interdites en absence de champ. Ces transitions appelées résonances harmoniques apparaissent pour des valeurs de la fréquence du champ de sonde qui correspondent

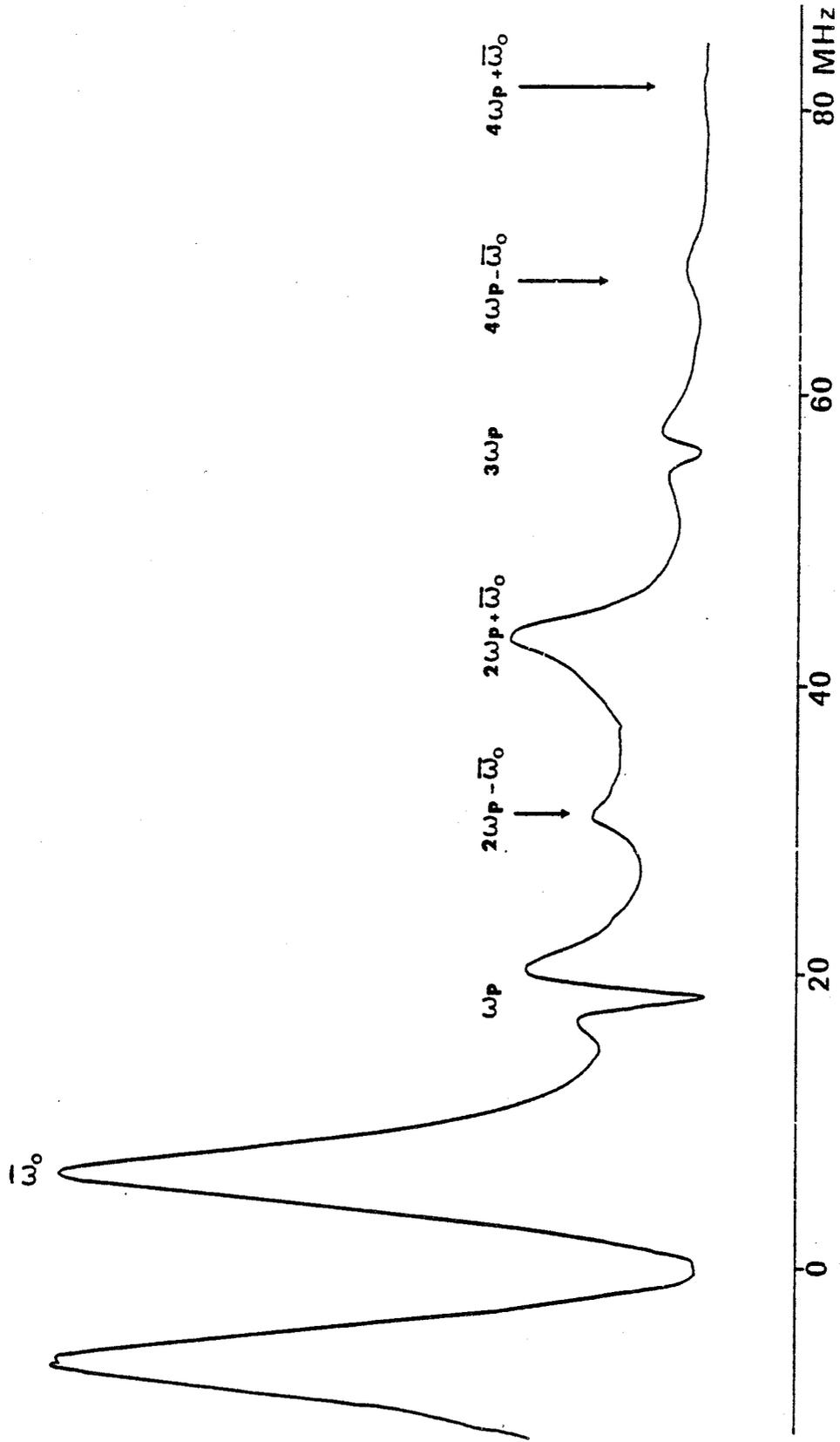


Figure 21 : Spectre RF de bandes latérales et de résonances harmoniques observé sur  $D_2CO$  ( $7_{44} \leftrightarrow 7_{43}$ ) à une pression de 40 mT, la fréquence du champ de pompe étant de 18,796 MHz et par sa puissance de 18 W.

à des harmoniques (impairs pour  $D_2CO$ ) du champ de pompe.

L'intensité de ces transitions étant définie par

$$I_{m-n}^h = |\langle +, n | V_S | +, n' \rangle|^2$$

on obtient l'intensité pour  $n' = n \pm 1$  en se servant du développement des kets donné plus haut (V-B-2- $\alpha$ )

$$I_{\pm 1} = \left| \frac{2\omega_0 x_p}{\omega_p^2 - \omega_0^2} \right|^2 x_s^2$$

Si on calcule la correction sur les kets à un ordre supérieur on met en évidence de nouveaux processus correspondant à  $n' = n \pm 3$ , dont l'intensité est donnée par

$$I_{\pm 3} = \left| \frac{4\omega_0 x_p^3}{(\omega_p^2 - \omega_0^2)(9\omega_p^2 - \omega_0^2)} \right|^2 x_s^2$$

Les fréquences de résonance de ces transitions se déduisent des différences d'énergie entre les niveaux  $|+, n\rangle$  et  $|+, n'\rangle$  (resp  $|-, n\rangle$  et  $|-, n'\rangle$ ).

On obtient alors (voir fig. 19)

$$\begin{aligned} \omega_s &= \omega_p && \text{pour } n' = n \\ \omega_s &= 3\omega_p && \text{pour } n' = n \pm 3 \end{aligned}$$

Les transitions observées expérimentalement correspondent bien aux fréquences calculées (voir fig. 21) mais leur forme se complique par la présence d'un creux au centre des Lorentziennes centrées sur  $\omega_s = \omega_p$  et  $\omega_s = 3\omega_p$ , l'intensité au centre étant nulle. Cela s'explique quand on considère la méthode de détection de ces transitions : en effet au voisinage de  $\omega_s \approx \omega_p$  (resp  $\omega_s \approx 3\omega_p$ ) si on ajoute le champ RF de sonde qui est de faible amplitude devant celle du champ de pompe on ne modifie que très peu l'absorption infrarouge. Celle ci mesure la différence de la puissance infrarouge en présence et en absence de champ de sonde, le gaz étant déjà largement saturé à  $\omega_s \approx \omega_p$  par la présence du champ habillant, la variation de l'absorption infrarouge sera quasi-

négligeable. La largeur du creux central est très voisine de la largeur collisionnelle de la transition RF en bon accord avec l'interprétation proposée.

#### 4 - Développement aux ordres supérieurs

Le développement des kets perturbés utilisé dans les paragraphes précédents peut être étendu à tous les ordres, quelque soit la parité des niveaux, si on n'explicité pas les coefficients de mélange des états.

D'une manière générale le développement des kets perturbés peut se mettre sous la forme

$$\begin{aligned} |\overline{a,n}\rangle &= |a,n\rangle + \sum_{q=0}^{\infty} \lambda_k |b,n+k\rangle + \lambda_{-k} |b,n-k\rangle \\ &\quad + \sum_{q=0}^{\infty} \mu_k |a,n+k+1\rangle + \mu_{-k} |a,n-k-1\rangle \\ |\overline{b,m}\rangle &= |b,m\rangle - \sum_{q=0}^{\infty} \lambda_k |a,m-k\rangle + \lambda_{-k} |a,m+k\rangle \\ &\quad + \sum_{q=0}^{\infty} \mu_k |b,m-k-1\rangle + \mu_{-k} |b,m+k+1\rangle \end{aligned}$$

où les  $\lambda_k$  et  $\lambda_{-k}$  sont proportionnelles à  $x_p^k$  et les  $\mu_k$  et  $\mu_{-k}$  sont proportionnelles à  $x_p^{k+1}$ .

Pour les niveaux possédant la simple parité on adopte les conventions

$$a = + ; b = - \quad k = 2q + 1$$

Le spectre RF se caractérise par (fig. 20).

. Une résonance qui est déplacée par effet Stark rapide, se situant à

$$\omega_s = \overline{\omega_0}$$

- . Des bandes latérales d'intensité proportionnelle à  $x_p^{4q}$ , pour les conditions de résonance

$$\omega_s = |2q \omega_p \pm \overline{\omega_0}|$$

- . Des résonances harmoniques qui apparaissent pour

$$\omega_s = (2q + 1) \omega_p$$

avec une intensité proportionnelle à  $x_p^{4q+2}$

Toutes mettent en jeu un nombre impair de photons : un photon de sonde et  $2q$  photons de pompe et satisfont ainsi à une règle de parité.

L'enregistrement de la figure 21 donne un exemple de spectre où ces transitions apparaissent simultanément.

Pour les niveaux possédant la double parité, il suffit de faire  $k = q$  ce qui signifie qu'un niveau de la molécule habillée est couplé par le champ de pompe à tous les autres.

Le spectre RF se présente sous la forme (fig. 19)

- . d'une résonance située à

$$\omega_s = \omega_0$$

- . de bandes latérales d'intensité  $x_p^{2q}$  situées à

$$\omega_s = |\omega_0 \pm q \omega_p|$$

- . de résonances harmoniques d'intensité proportionnelle à  $x_p^{2q}$  apparaissant à

$$\omega_s = q \omega_p$$

Dans le cas de niveaux à double parité, un exemple de spectre RF faisant apparaître toutes ces résonances est donné à la figure 22. Les expériences ont été réalisées sur l'iodure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) où la transition infrarouge  ${}^{\text{I}}\text{R}(9,8) \nu_6 \leftarrow 0$  est en coïncidence avec la raie 10 P 8 du laser  $\text{CO}_2$ . La fréquence du champ de pompe était fixée à 10.127 MHz pour une puissance de 20 W. Le champ de pompe d'une puissance de 2 W était balayé de 0 à 75 MHz. Des enregistrements effectués avec des puissances de sonde plus faibles n'apportent aucun changement

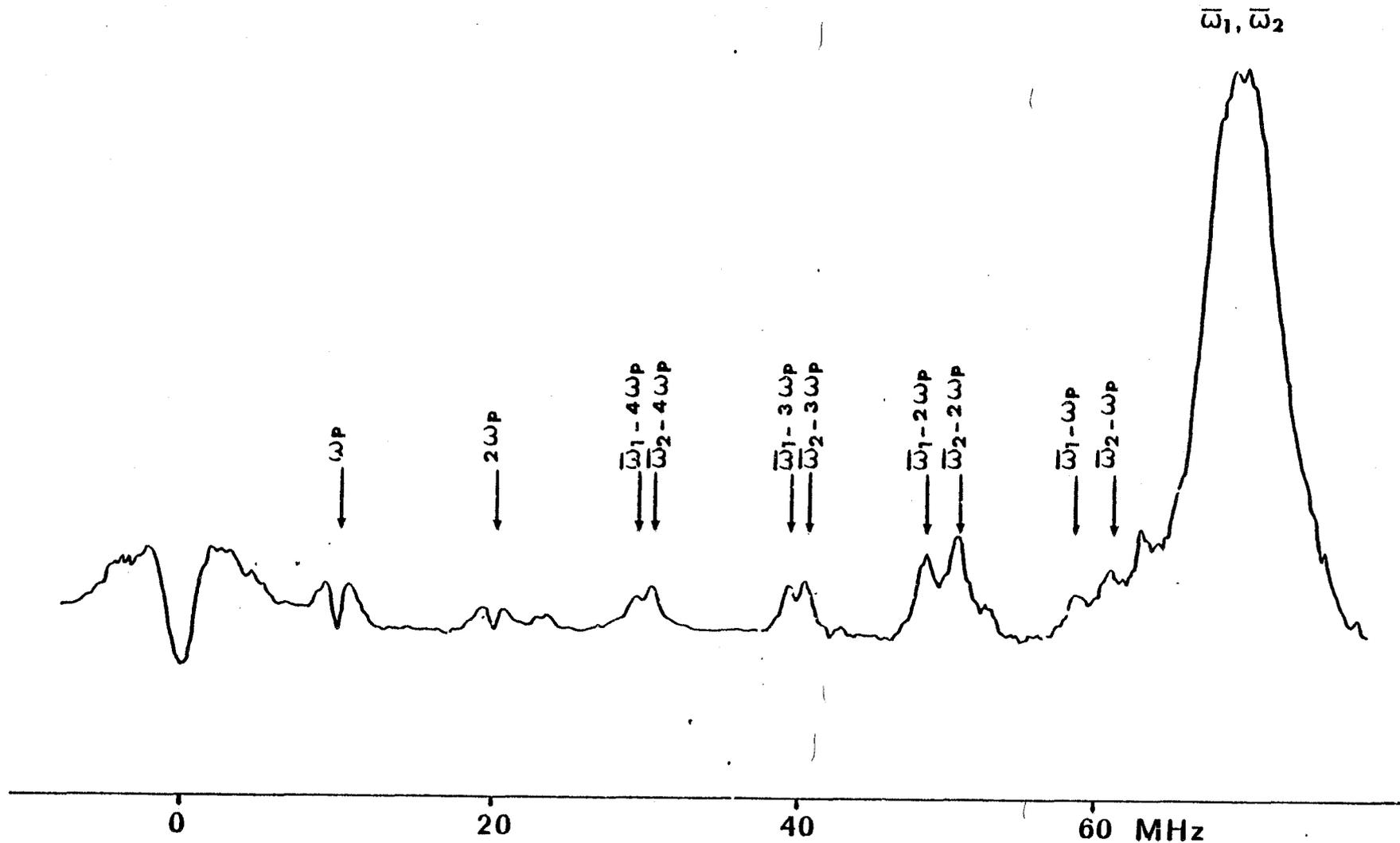


Figure 22 : Spectre RF de bandes latérales et de résonances harmoniques observé sur  $\text{CH}_3\text{I}$  où la raie 10 P 8 du laser  $\text{CO}_2$  est en coïncidence avec la transition infrarouge  ${}^F\text{R}(9,8)\nu_6 + 0$ . Les résonances RF centrées sur  $\omega_1 = 2\pi \times 68.274$  MHz et  $\omega_2 = 2\pi \times 70.527$  MHz correspondent aux transitions  $F = 19/2 \rightarrow F = 21/2$  dans l'état  $\nu_6$  et  $F = 17/2 \rightarrow F = 19/2$  dans l'état fondamental. La fréquence du champ de pompe est de 10.127 MHz sa puissance de 20 W ; la puissance de sonde est de 2W et la pression de travail est de 25 mT.



sur les résonances observées, excepté une diminution globale de l'intensité.

Sur la figure 22 les bandes latérales apparaissent sous forme de doublets car la molécule isolée présente deux transitions de fréquence voisine

$$\omega_1 = 68.274 \text{ MHz} \qquad \omega_2 = 70.527 \text{ MHz}$$

Les différentes résonances apparaissant sur le spectre ont été fléchées afin de permettre l'identification des différents processus.

On notera que, comme la probabilité de transition est nettement plus faible pour les processus multiphotoniques, la largeur par saturation de ceux ci est réduite car ils seaturent moins vite. Les largeurs des transitions à  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont telles que celles ci se recouvrent tandis que celle des processus multiphoniques étant plus faibles, les doublets à  $\omega_1 \pm n \omega_p$  et  $\omega_2 \pm n \omega_p$  sont résolus.

##### 5 - Résonances subharmoniques

Jusqu'ici nous avons considéré que la puissance de sonde était faible, ceci avait pour effet de laisser apparaître les résonances mettant en jeu un seul photon de sonde. Dans la suite de ce paragraphe nous décrivons les nouvelles résonances qui apparaissent pour un champ de sonde plus intense. Ces transitions appelées résonances subharmoniques correspondent aux transitions entre les niveaux de la molécule habillée précédemment étudiés mais font intervenir plusieurs photons du champ de sonde. Ce sont les analogues dans la molécule habillée des transitions multiphotoniques étudiées au chapitre III (C-3). Des transitions similaires ont été observées en physique atomique par Winter (1959) qui étudiait les transitions à plusieurs quanta entre les sous niveaux Zeeman de l'atome de sodium.

Si on considère des niveaux ayant la simple parité, les fréquences

du champ de sonde s'écrivent

$$\ell\omega_s = |(n - m)\omega_p \pm \overline{\omega_0}|$$

où  $\ell$  est le nombre de photons du champ de sonde mis en jeu dans la transition  $|\overline{+,m}\rangle \leftrightarrow |\overline{-,m}\rangle$ . La règle de parité impose  $\ell + n - m = 2k + 1$ . De la même façon pour les transitions entre états  $|\overline{+,n}\rangle$  et  $|\overline{+,n'}\rangle$  (resp  $|\overline{-,m}\rangle$  et  $|\overline{-,m'}\rangle$ ) on obtient la condition de résonance de la fréquence du champ de sonde :

$$\ell\omega_s = |(n - n')\omega_p|$$

avec  $\ell + (n - n') = 2k$

Les résonances les plus intenses correspondent aux transitions qui mettent en jeu deux photons de sonde, les fréquences du champ de sonde sont données par

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{3} \quad \text{et} \quad \omega_s = \frac{\omega_0}{2}$$

Sur les figures 23 et 24 ont été reportés des enregistrements qui montrent ces résonances subharmoniques dans le cas de la résonance de  $D_2CO$  précédemment étudiée, la fréquence du champ de pompe était fixée à 23,47 MHz pour une puissance de 18 W (resp 8W) mais la puissance de "sonde" atteint maintenant 1 W (resp 3W).

Les transitions faisant intervenir  $\overline{\omega_0}$  n'ont pu être identifiées car  $\overline{\omega_0}$  est mal connu ici à cause de l'élargissement par saturation, du déplacement Bloch Siegert dû au champ de sonde et de l'effet Stark rapide dû au champ de pompe (cf V-B-1).

Suivant la puissance de sonde utilisée on observe de nouvelles résonances qui mettent en jeu davantage de photons de sonde quand la puissance de "sonde" augmente (cf figure 24).

Ces expériences mettent en évidence de nouvelles résonances lorsque le champ de sonde devient suffisamment fort pour permettre d'observer

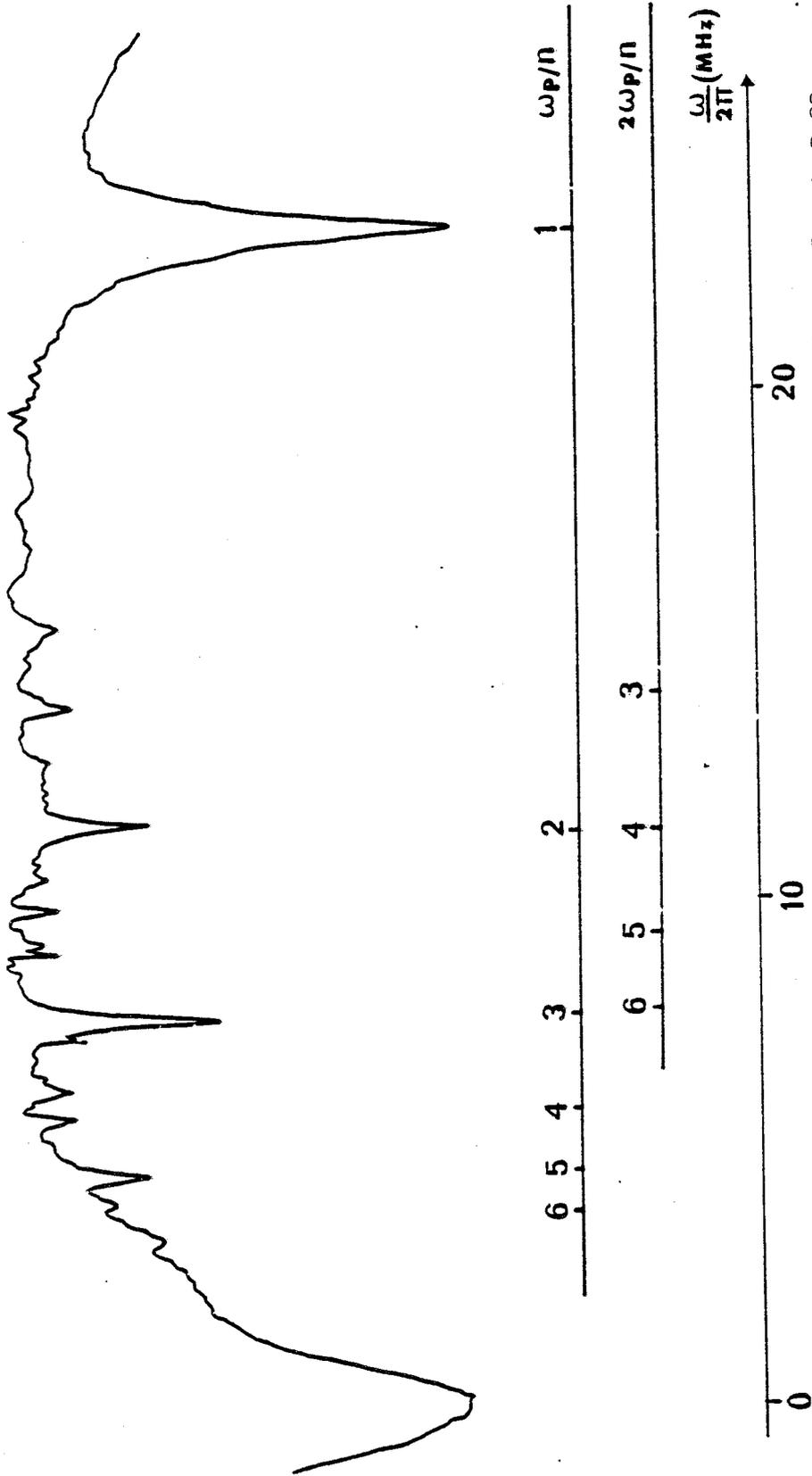


Figure 23 : Spectre RF de résonances subharmoniques observé sur la transition  $7_{43} \leftrightarrow 7_{44}$  de  $D_2CO$  pour une puissance de pompe de 18 W à une fréquence de 23.47 MHz et pour une puissance de sonde de 1 W, la pression étant de 80 mT.

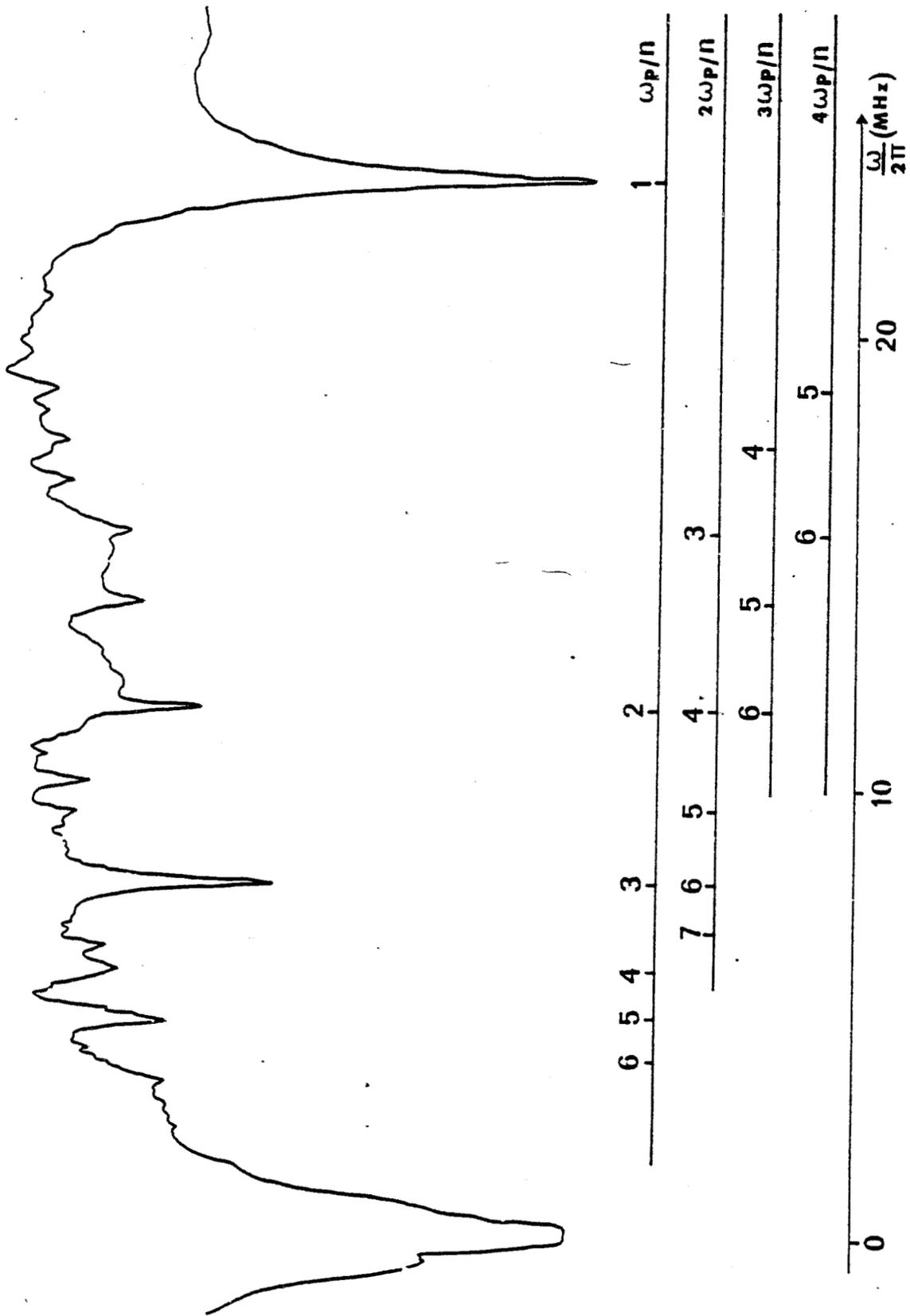


Figure 24 : Spectre RF de résonances subharmoniques observé sur  $D_2CO$  à une puissance de pompe de 8 W et une puissance de sonde de 3 W, les autres conditions sont identiques à celles de la figure 23.

des transitions à plusieurs photons de sonde. L'interaction avec le champ de sonde a également pour effet d'atténuer les règles de sélection ; si on compare les résonances de la figure 24 qui se trouvent à  $\frac{\omega_p}{3}$  et  $\frac{\omega_p}{2}$  on constate qu'elles ont une intensité du même ordre de grandeur alors que la résonance à  $\frac{\omega_p}{2}$  est théoriquement interdite car elle ne satisfait pas à la règle de parité.

En fait par suite des effets mentionnés ci dessus, les niveaux d'énergie sont complètement mélangés et les règles de sélection disparaissent. Un calcul utilisant la molécule habillée par les deux champs RF est actuellement en cours afin de permettre de chiffrer les intensités des différents processus observés.

## 6 - Conclusion

Le formalisme utilisé pour rendre compte des phénomènes expérimentaux observés se situe à la frontière de deux théories qui moyennant quelques approximations sur les valeurs relatives de la pulsation  $\omega_p$  du champ de pompe et de la pulsation  $\omega_0$  permettent de donner les fréquences de résonance ainsi que les intensités des transitions.

La première de ces approximations consiste à supposer le champ résonnant  $\omega_p \approx \omega_0$  ou plus généralement  $\omega_0 = k \omega_p$  ; le problème peut alors être résolu facilement par la méthode de la résolvante.

Dans la théorie des bandes latérales ( $\omega_p \ll \omega_0$ ), les niveaux de la molécule habillée se divisent en deux sous espaces indépendants, on met alors en évidence de nouvelles transitions dont la fréquence de résonance satisfait à  $\omega_s = \omega_0 \pm k \omega_p$ .

Dans le cas intermédiaire c'est à dire en champ non résonnant et intense on observe aussi des bandes latérales. Le spectre RF se complique de résonances harmoniques qui correspondent à la condition  $\omega_s = k \omega_p$ , et en présence d'un champ de sonde fort, de résonances subharmoniques qui vérifient la condition

$$\omega_s = \frac{k \omega_p}{\ell} \quad \text{et} \quad \omega_s = \frac{|\omega_0 \pm k \omega_p|}{\ell}$$

L'intensité de ces transitions peut être aussi calculée dans le formalisme utilisé.

## CONCLUSION

-----

La technique de double résonance infrarouge radiofréquence à l'intérieur d'une cavité laser a permis, grâce à sa haute sensibilité d'observer des processus multiphotoniques et divers effets liés aux champs forts. Le formalisme de la molécule habillée ainsi que les différentes théories qui s'y appliquent ont fourni un moyen efficace de rendre compte des divers processus mis en jeu. Deux voies peuvent être ouvertes à la technique de double résonance suivant que l'on regarde du point de vue de la spectroscopie ou de celui de l'optique quantique.

Le spectromètre double résonance IR-RF peut être complété, pour en faire un instrument de spectroscopie encore plus efficace, en lui adjoignant, par exemple un dispositif de stabilisation de fréquence du laser d'une haute précision, ou encore en utilisant des espèces isotopiques rares du  $\text{CO}_2$  afin d'augmenter le nombre de coïncidences entre les raies d'émission du laser et les transitions moléculaires.

Si on se place au point de vue optique quantique, le large éventail d'effets et de processus ouvert par la technique de double résonance IR-RF est loin d'avoir livré tous les phénomènes que celle-ci permet de sonder. A titre d'exemple, on peut citer le signal d'absorption détecté en balayage de fréquence RF au voisinage de la fréquence nulle, ou encore les effets de dispersion associés à une transition de forte absorption. Du point de vue théorique, une description plus complète des intensités reste à faire pour compléter notre connaissance des effets induits par la double résonance à l'intérieur d'une cavité laser.

## ANNEXE 1

## LASER SCÉLLÉ

-----

Le spectromètre double résonance IR-RF présente l'inconvénient de fonctionner sur une gamme de fréquences infrarouges discrètes, on compte une centaine de raies d'émission étalées entre 9  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ , exceptionnellement 11  $\mu\text{m}$ , la gamme d'accord sur chaque raie étant de l'ordre de 50 MHz. L'écart moyen entre deux raies voisines étant de 30 GHz, c'est une toute petite partie du spectre de fréquence ( $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ ) que nous pouvons explorer. Aussi plusieurs solutions ont été envisagées pour augmenter la gamme couverte.

- . L'utilisation d'un laser  $\text{CO}_2$  guide d'onde permet de multiplier par un facteur 10 l'intervalle balayé sur quelques raies d'émission ( $\sim 500$  MHz) et offre ainsi la possibilité d'accroître le nombre de coïncidences. Cette solution n'a pas pour l'instant été retenue.
- . L'utilisation d'espèces isotopiques rares du  $\text{CO}_2$  ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ) donne des raies d'émission légèrement décalées par rapport à celles du laser  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  et augmente ainsi la plage de fréquence couverte. Toutefois le prix élevé de ces isotopes impose la nécessité de travailler avec un tube scellé ou semi-scellé.
- . Le laser  $\text{N}_2\text{O}$  qui offre un spectre d'émission entre 9  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  possède deux fois plus de raies que le laser  $\text{CO}_2$  car les niveaux d'énergie de la molécule  $\text{N}_2\text{O}$  possèdent une structure différente de celle des niveaux de la molécule  $\text{CO}_2$  ; par contre le gain du laser  $\text{N}_2\text{O}$  étant plus faible, il faut utiliser un milieu amplificateur plus long.
- . Enfin en utilisant un laser  $\text{CO}$ , on obtient un spectre d'émission situé entre 5  $\mu\text{m}$  et 7  $\mu\text{m}$  ; des espèces isotopiques enri-

chies peuvent, comme dans le cas du  $\text{CO}_2$ , être utilisées pour augmenter le nombre de coïncidences.

#### A) CONSTRUCTION D'UN LASER $\text{CO}_2$ SCELLE

L'utilisation d'espèces isotopiques rares impose la nécessité de travailler avec un tube laser scellé ou comme dans notre cas, semi-scellé. Un tube en pyrex a été réalisé dans ce but sur le modèle de Seguin et al. (1971). Il se compose de trois tubes coaxiaux ; sur un tube de 15 mm de diamètre intérieur d'une longueur de 1,5 m se trouvent soudés à 10 cm des extrémités, des tubes d'un diamètre identique permettant le logement des électrodes.

Le tube central ainsi que ceux contenant les électrodes sont entourés d'une gaine (diamètre extérieur 50 mm) permettant l'écoulement d'un fluide pour le refroidissement des gaz à travers la paroi du tube central.

Cette gaine est entourée d'un troisième tube constituant une réserve de gaz ; un orifice percé au travers de la gaine de refroidissement permet de relier le tube central à la réserve de gaz. Enfin l'enceinte extérieure est reliée à la vanne ultravide (SVT 90-10-NW 10) par l'intermédiaire d'un soufflet métallique qui permet d'atténuer les contraintes mécaniques appliquées au tube laser.

Les extrémités du tube central sont soudées à des embouts de type verre métal pour assurer la fixation des pièces en laiton supportant les fenêtres de ZnSe à l'incidence de Brewster.

La vanne ultravide est précédée d'un circuit de remplissage qui, par un système de sas permet de doser la composition du mélange gazeux introduit dans le tube laser. Des essais successifs ont établi le meilleur dosage pour un maximum de puissance de sortie du laser avec un fonctionnement en multiraies.

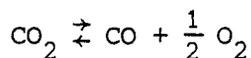
1,5 mb	$\text{CO}_2$
1,5 mb	$\text{N}_2$
12 mb	He

Dans ces conditions la tension continue aux bornes de l'alimentation est de 16 kV pour un courant de décharge de 22 mA.

Le gain et la puissance de sortie peuvent être accrus par l'augmentation de la pression du mélange gazeux, la limite est alors fixée par la tension d'amorçage de la décharge qui atteint le maximum de l'alimentation haute tension (30 kV) pour notre optimum de puissance.

La puissance de sortie du laser est à l'optimum de 6 W pour un coefficient de transmission de la lame de couplage de 10 % ; avec l'utilisation d'un réseau (150 traits/mm.) la puissance de sortie reste assez importante (4 W sur la raie 10 R 20 du CO<sub>2</sub>), il permet de couvrir la gamme de longueur d'onde 9 μm - 10 μm depuis J = 4 à J = 40.

Le laser semi scellé est différent du laser à écoulement gazeux : tandis que dans le laser CO<sub>2</sub> à écoulement les gaz chauds sont rapidement évacués, dans un tube scellé, le mélange gazeux qui dans des conditions normales de température et de pression ne réagit pas chimiquement, devient extrêmement corrosif. On remarque en effet des dépôts brunâtres de cyanures polymérisés qui se sont formés sur la cathode, le mélange se transformant par réaction chimique (Morgan et Fisher, 1977) la plus gênante est certainement



Cette transformation des gaz empêche l'amorçage de la décharge 24 heures après le remplissage. De tels phénomènes nous ont conduit à introduire dans le mélange une quantité de monoxyde de carbone (1,5 mb) afin de modifier le point d'équilibre de la réaction. Cette adjonction de CO n'a pas modifié les performances évoquées plus haut. Elle a porté à plus de 100 heures la durée de vie du mélange sans décroissance notable de la puissance de sortie. Le vieillissement du mélange gazeux se caractérise après 100 heures, par un fonctionnement instable du laser.

Cette première approche du laser scellé à CO<sub>2</sub> nous a permis d'envisager la construction d'un laser scellé à CO.

## B) LASER CO SCELLE

Les raies d'émission du CO proviennent de plusieurs niveaux de vibrations. Le gain du milieu amplificateur étant plus faible que celui du laser  $\text{CO}_2$ , on doit apporter un plus grand soin pour minimiser les pertes à l'intérieur de la cavité. La puissance de sortie peut aussi être augmentée par un refroidissement efficace des gaz. A cette fin il est prévu d'ajouter au mélange, une quantité de Xenon utilisé comme gaz tampon qui permet la désexcitation des molécules excitées. L'adjonction de Xenon permet en plus de diminuer la tension d'amorçage de la décharge.

Le refroidissement du mélange est assuré par un groupe frigorifique qui maintient une circulation de méthanol à  $-80^\circ\text{C}$  dans la gaine de refroidissement du tube laser. La descente en température est assurée par un compresseur qui permet de refroidir la cuve contenant 50 l de méthanol, de  $+20^\circ\text{C}$  à  $-40^\circ\text{C}$  en 100 heures environ. A cette température le reste de la descente en température est réalisé par une circulation d'azote liquide ( $-196^\circ\text{C}$ ) dans un serpentin plongeant dans la cuve ; la température de  $-80^\circ\text{C}$  est atteinte en une heure de fonctionnement. L'ensemble du dispositif est isolé afin d'éviter les pertes de frigories. La capacité calorifique de l'ensemble (laser + canalisation inox) est faible devant celle de la cuve. Dans les conditions normales de fonctionnement, la perte thermique due aux déperditions dans les canalisations représente  $3^\circ\text{C}$  entre l'entrée et la sortie de la cuve.

Les essais effectués avec le tube utilisé pour le laser  $\text{CO}_2$  se sont révélés infructueux, l'oxydation des électrodes étant responsable en grande partie de cet échec. Un nouveau tube a donc été conçu ; la réserve de gaz du modèle précédent a été supprimé, les électrodes ont été usinées dans un barreau de cuivre électrolytique OHFC de pureté 99.991 %, ce métal fournit les meilleures performances du

laser CO (Browne et Smith, 1975), enfin le diamètre du tube central a été réduit afin de permettre un refroidissement plus efficace des gaz.

## ANNEXE 2

DÉPLACEMENT BLOCH SIEGERT DE LA  
TRANSITION PRINCIPALE AUX ORDRES SUPÉRIEURS\*

-----

Le calcul de l'effet Bloch Siegert tel qu'il est réalisé par la méthode de la résolvente se révèle insuffisant pour des valeurs importantes du paramètre de saturation  $x$  ; en effet les termes en  $\frac{x^4}{\omega_0^4}$ ,  $\frac{x^6}{\omega_0^6}$  fournissent des contributions qui ne peuvent plus être négligées. Nous traiterons le problème en deux étapes. Le champ RF qui habille les niveaux de la molécule couple fortement les états  $|1, n+1\rangle$  et  $|2, n\rangle$  par diagonalisation dans les sous espaces quasidegénéralisés, on obtient deux états indépendants (cf paragraphe III-B) notés par convention dans ce calcul  $|a, n\rangle$  et  $|b, n\rangle$ . On calcule ensuite par un développement les corrections d'énergie dues aux couplages avec d'autres états n'appartenant pas au sous espace quasidegénéralisé.

1) CALCUL DE LA CORRECTION D'ENERGIE AU SECOND ORDRE

Les éléments de matrice de  $V$  entre les états  $|a, n\rangle$  et  $|b, m\rangle$  se calculent aisément à partir du développement des kets  $|a, n\rangle$  et  $|b, m\rangle$  (cf paragraphe III-B).

$$\begin{aligned}
 \langle a, n | V | a, n' \rangle &= \hbar x \cos\theta \sin\theta & \text{si } n' &= n \pm 2 \\
 \langle a, n | V | b, m' \rangle &= \hbar x \cos^2\theta & \text{si } m' &= n + 2 \\
 \langle a, n | V | b, m' \rangle &= -\hbar x \sin^2\theta & \text{si } m' &= n - 2 \\
 \langle b, m | V | b, m' \rangle &= -\hbar x \cos\theta \sin\theta & \text{si } m' &= m \pm 2
 \end{aligned}$$

Les énergies des niveaux à l'ordre zero sont données par

$$E_{a,n}^{(0)} = \hbar\gamma + n \hbar \omega$$

\* Ce calcul s'applique au cas de  $D_2CO$  où l'approximation du système à 2 niveaux d'énergie est satisfaisante ( $\omega_0 = 17$  MHz) bien différentes des autres fréquences de transition permise.

$$E_{b,m}^{(0)} = -\hbar\gamma + m \hbar \omega$$

On peut noter que le paramètre de saturation  $x$  intervient d'une manière explicite dans les éléments de matrice et d'une manière implicite par l'intermédiaire du paramètre  $\theta$  de la molécule habillée, ce qui se traduit par l'apparition de termes en  $\frac{x^4}{\omega_0^4}$ ,  $\frac{x^6}{\omega_0^6}$  ... dans le développement de la correction d'énergie au second ordre de perturbation. La correction d'énergie du niveau  $|a,n\rangle$  au second ordre de perturbation s'écrit :

$$E_{a,n}^{(2)} = \frac{\hbar x^2}{2(\gamma^2 - \omega^2)} \left[ \frac{\gamma}{2} (3 + \cos 4\theta) + 2 \omega \cos 2\theta \right]$$

En utilisant la relation  $\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2x}{\alpha}$  ( $\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$ ) on obtient

$$E_{a,n}^{(2)} = \frac{\hbar x^2}{4\gamma(\gamma^2 - \omega^2)} [\alpha^2 + 2x^2 + 2\omega\alpha]$$

Nous recherchons à priori une solution dans le domaine  $\alpha \ll x \ll \omega$  qui sera justifiée par le résultat ainsi obtenu.

La correction d'énergie au second ordre prend alors la forme

$$E_{a,n}^{(2)} \approx \frac{\hbar x(x^2 + \omega\alpha)}{-4 \omega^2}$$

On calcule de la même manière la correction d'énergie au second ordre de l'état  $|b,n\rangle$

$$E_{b,n}^{(2)} = - E_{a,n}^{(2)}$$

La différence d'énergie corrigée au second ordre entre les niveaux  $|a,n\rangle$  et  $|b,n\rangle$  s'écrit

$$E_{a,n} - E_{b,n} = 2 \hbar \gamma - \frac{\hbar x(x^2 + \omega\alpha)}{2 \omega^2}$$

La probabilité maximale de transition entre  $|b,n\rangle$  et  $|a,n\rangle$  est obtenue pour l'anticroisement des niveaux d'énergie i.e. lorsque  $E_{a,n} - E_{b,n}$  est minimum ; cette condition peut s'écrire

$$\omega - \omega_0 - \frac{x^2(2\omega - \omega_0)}{\omega^2} + \frac{2x^2(x^2 + \omega^2 - \omega_0\omega)}{\omega^3} = 0$$

En considérant que  $\omega$  reste voisin de  $\omega_0$ , nous pouvons chercher une solution du type  $\omega = \omega_0 + \varepsilon$  avec  $\varepsilon \ll \omega_0$ .

Le calcul s'effectue aisément et on obtient

$$\varepsilon = \left( -\frac{x^2}{\omega_0} - \frac{2x^4}{\omega_0^3} \right) \left( 1 + \frac{2x^2}{\omega_0} - \frac{4x^4}{\omega_0^4} \right)^{-1}$$

En utilisant un développement en  $\frac{x}{\omega_0}$ , la fréquence de la transition  $|\bar{a},n\rangle \leftrightarrow |b,n\rangle$  s'écrit donc au second ordre en  $x/\omega_0$

$$\omega = \omega_0 \left( 1 + \frac{x^2}{\omega_0^2} \right)$$

On retrouve évidemment le déplacement Bloch Siegert identique à celui trouvé au paragraphe III-C-2 par la méthode de la résolvante.

## 2) CALCUL DU TERME D'EFFET BLOCH SIEGERT A L'ORDRE 4.

La correction à l'ordre 4 intervient par l'intermédiaire de deux contributions. Un terme à l'ordre 4 apparaît dans le développement du paragraphe précédent car, comme on l'a remarqué plus haut, le paramètre de saturation  $x$  intervient en plus implicitement dans les éléments de matrice calculés au début du paragraphe 1.

Un terme à l'ordre 4 intervient également lorsqu'on calcule les couplages à l'ordre 4 dans la théorie des perturbations, il s'écrit pour le niveau  $|a,n\rangle$  sous la forme d'une somme de huit termes dont le regroupement s'effectue de la façon suivante

$$\begin{aligned}
E_{a,n}^{(4)} &= \frac{\hbar x^4 \gamma \sin^2 2\theta' (11\omega^2 - 2\gamma^2)}{128 (\gamma^2 - \omega^2) \omega^2 (\gamma^2 - 4\omega^2)} \\
&+ \frac{\hbar x^4 \sin^2 2\theta}{32 (\gamma^2 - 4\omega^2)} \left[ \cos 2\theta \left( \frac{\gamma}{\omega^2} \right) + \frac{2(\gamma^2 + 2\omega^2)}{\omega(\gamma^2 - \omega^2)} + \frac{2\omega(\omega^2 + \gamma^2)}{(\gamma^2 - \omega^2)^2} + \frac{2}{\omega} \right. \\
&\left. + (3 + \cos 4\theta) \left[ \frac{3\gamma}{2(\gamma^2 - \omega^2)} + \frac{\gamma(\gamma^2 + 5\omega^2)}{4(\gamma^2 - \omega^2)^2} \right] \right]
\end{aligned}$$

Ce terme peut alors être développé en puissance de  $\frac{x}{\omega}$ . On obtient alors la correction à l'ordre suivant :

$$E_{a,n}^{(4)} = \frac{\alpha \hbar x^3}{128 \omega^3}$$

Pour la correction d'énergie  $E_{b,n}^{(4)}$  sur le niveau  $|b,n\rangle$  on obtient le résultat

$$E_{b,n}^{(4)} = -E_{a,n}^{(4)}$$

La fréquence de la transition corrigée à l'ordre 4 et établie à partir des deux contributions, peut alors se mettre sous la forme

$$\omega = \omega_0 \left( 1 + \frac{x^2}{\omega_0^2} - \frac{3x^4}{\omega_0^4} - \frac{x^4}{32\omega_0^4} \right)$$

Le terme en  $\frac{x^4}{32\omega_0^4}$  apparait lorsqu'on tient compte des couplages à l'ordre 4 dans le développement en perturbation, on constate qu'il est 100 fois plus petit que le terme  $\frac{3x^4}{\omega_0^4}$  provenant du développement des couplages à l'ordre 2, on peut donc en première approximation utiliser la fréquence de transition définit par

$$\omega = \omega_0 \left( 1 + \frac{x^2}{\omega_0^2} - \frac{3x^4}{\omega_0^4} \right)$$

Les termes d'ordre supérieur interviennent pour des puissances plus élevées car les expériences réalisées montrent que la fréquence de la transition tend vers une valeur asymptotique.

## ANNEXE 3

## CALCUL DES ÉTATS PROPRES ET DE L'INTENSITÉ DES BANDES LATÉRALES

## DANS LE CAS D'UN EFFET STARK LINÉAIRE

-----

L'hamiltonien réduit au sous espace  $\{|j, n\rangle\}$  s'écrit

$$H_j = E_j + \hbar \omega a^+ a + \mu\lambda (a + a^+) \text{ avec } j = a \text{ ou } b$$

qui peut encore se mettre sous la forme

$$H_j = E_j + \hbar\omega \left(a^+ + \frac{\mu\lambda}{\hbar\omega}\right) \left(a + \frac{\mu\lambda}{\hbar\omega}\right) - \frac{\mu^2\lambda^2}{\hbar\omega}$$

le dernier terme est proportionnel à  $\frac{1}{\hbar}$ , il est donc négligeable devant les autres.

On définit les opérateurs  $a'^+$  et  $a'$  qui vérifient les mêmes règles de commutation  $a^+$  et  $a$  par

$$a'^+ = a^+ + \frac{\mu\lambda}{\hbar\omega} \quad a' = a + \frac{\mu\lambda}{\hbar\omega}$$

L'hamiltonien  $H_j$  s'écrit alors

$$H_j = E_j + \hbar \omega a'^+ a'$$

L'énergie peut être écrite

$$E(\overline{j, n}) = E_j + n \hbar \omega$$

L'opérateur unitaire  $D(\rho) = \exp(-\rho(a^+ - a))$  vérifie les propriétés suivantes

$$D(\rho) a D^+(\rho) = a + \rho \quad D^+(\rho) a^+ D(\rho) = a^+ + \rho$$

En posant  $\rho = \frac{\mu\lambda}{\hbar\omega}$ , on obtient les kets propres du hamiltonien perturbé

$$|j,n\rangle = \exp\left(\frac{\mu\lambda}{\hbar\omega} (a^+ - a)\right) |j,n\rangle$$

L'intensité  $I_{ab}(q)$  de la transition entre les niveaux  $|b,n\rangle$  et  $|a,n-q\rangle$  est proportionnelle au module au carré de l'élément de matrice  $\langle b,n | a,n-q \rangle$

$$I_{ab}(q) = |\langle n | \exp\left(\frac{\lambda}{\hbar\omega} (\mu_a - \mu_b) (a^+ - a)\right) |n-q\rangle|^2$$

Dans la limite des grands nombres quantiques\*, en développant l'opérateur exponentiel, l'intensité se met sous la forme :

$$I_{ab}(q) = (J_q \left[ 2 \frac{(\mu_a - \mu_b)}{\hbar\omega} E \right])^2$$

\* B. MACKÉ et J. LEGRAND

J.Phys.B. : Atom.Molec.Phys., 7, 685 (1974).

## RÉFÉRENCES

-----

- M. ALLEGRIANI, E. ARIMONDO et A. BAMBINI  
Phys.Rev.A. 15, 718, (1977).
- E. ARIMONDO et G. MORUZZI  
J.Phys.B : Atom.Molec.Phys. 6, 2382, (1973).
- E. ARIMONDO, P. GLORIEUX et T. OKA  
Phys.Rev.A. 17, 1375, (1978).
- E. ARIMONDO et P. GLORIEUX  
Phys.Rev.A. 19, 1067, (1979).
- C.H. AUTLER et C.H. TOWNES  
Phys.Rev. 78, 340, (1950).
- C.H. AUTLER et C.H. TOWNES  
Phys.Rev. 100, 703, (1955).
- N.G. BASON et B.D. OSIPOV  
Opt.Spektrosk. 4, 795, (1954).
- I. BIALYNICKI-BIRULA et Z. BIALYNICKA-BIRULA  
Phys.Rev.A. 8, 3146, (1973).
- F. BLOCH et A. SIEGERT  
Phys.rev. 57, 522, (1940).
- C. BORDE et L. HENRY  
I.E.E.E. Journal of Quantum Electronics, QE 4 n°11, 874, (1968).
- P.G. BROWNE et A.L. SMITH  
Journal of Physics E : Scientific Instruments 8, 870, (1975).
- C.S. CHANG et P. STEHLE  
Phys.Rev.A. 4, 641, (1971).
- C. COHEN-TANNOUDJI  
Cours de D.E.A., Paris, (1966).

C. COHEN-TANNOUDJI

Ecole d'été de physique théorique de Cargèse, Italie  
ed, M. Levy (New York : Gordon et Breach, 1968).

C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOE

Mécanique quantique tome II, 1084 et 1275, Hermann (1973).

C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT ROC et C. FABRE

J.Phys.B. 6, 214, (1973).

C. COHEN-TANNOUDJI

Frontiers in Laser Spectroscopy Vol.1, Les Houches 1975, session XXVII,  
ed. par R. Balian, S. Haroche et S. Liberman  
(North Holland, Amsterdam, 1977).

R.F. CURL, T. OKA et D.S. SMITH

J.Mol.Spectr. 46, 518, (1973).

D. DANGOISSE, B. DUTERAGE et P. GLORIEUX

I.E.E.E. J.Quantum Electron., QE 16, 296, (1980).

H. DREIZLER, W. SCHREPP et R. SCHWARZ

Z.Naturforsch, 34a, 571, (1979).

C. FREED et A. JAVAN

Appl.Phys.Lett. 17, 53, (1970).

S. FREUND et T. OKA

Appl.Phys.lett. 21, 60, (1972).

J.C. GILLE, P. DECAULNE et M. PELEGRIN

Théorie et calcul des asservissements linéaires, DUNOD, (1971).

R.J. GLAUBER

Phys.Rev. 131, 2766, (1963).

M.W. GOLDBERD et R. YUSECK

Appl.Phys.Lett. 18, 135, (1971).

Y. GONTIER, N.K. RAHMAN et M. TRAHIN

Phys.Lett. 54A, 341, (1975).

S. HAROCHE

Ann.Phys. Paris, 6, 189, (1971).

V. HUGHES et L. GRABNER

Phys.Rev. 79, 829, (1950).

R. KARPLUS et J. SCHWINGER

Phys.rev. 73, 1020, (1948).

T. KATO

Prog.Theor.Phys. 4, 154, (1949).

H. KOGELNIK et T. Li

Proc. I.E.E.E. 54, 1312, (1966).

P. KUSCH

Phys.Rev. 93, 1022, (1954).

W.E. LAMB Jr

Pjys.Rev. 134A, 1429, (1964).

J. LEMAIRE, J. HOURIEZ et J.M. LAPAUW

Revue de Physique Appliquée 7, 323, (1972).

A. MESSIAH

Mécanique Quantique, Dunod (Paris), (1964).

B.R. MOLLOW

Phys.Rev. 188, 1969, (1969).

W.L. MORGAN et E.R. FISHER

Phys.Rev.A. 16, 1186, (1977).

W.R.C. ROWLEY et D.C. WILSON

Nature 200, 735, (1963).

S.S. SCHWEBER

J.Math.Phys. 3, 831, (1962).

H.J. SEGUIN, J. TULIP et B. WHITE

Canadian Journal of Physics 49, 2731, (1971).

F. SHIMIZU

Phys.Rev.A. 10, 950, (1974).

S. STENHOLM

J.Phys.B. 5, 876, (1972).

J.Phys.B. 6, L240, (1973).

J.A. STRATTON

Théorie de l'électromagnétisme, Dunod (1961).

S. SWAIN

J.Phys.A. 8, 1277, (1975).

C.H. TOWNES et F.R. MERRIT

Phys.Rev. 72, 1266, (1947).

C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW

Microwave Spectroscopy (Mc Graw-hill, New York, 1955).

H. WALTHER

Atomic fluorescence under monochromatic excitation, Proc. 2nd Int. laser Spectroscopy. Conf ed S. Haroche, J.C. Debay-Peyroula, T.W. Hansch et S.H. Harris (Springer, Belin, 1975).

D.C. WILSON et W.R.C. ROWLEY

Journal of Scientific Instruments 43, 314, (1966).

J. WINTER

Ann.Phys. Paris 4, 745, (1959).

F.Y. WU, R.E. GROVE et S. EZEKIEL

Phys.Rev.Lett. 35, 1426, (1975).

S. YEH et P. STEHLE

Phys.Rev.A. 15, 213, (1977).

