Une nouvelle méthode pour la modulation de l'absorption moléculaire dans la spectroscopie microondes : étude de la transition J=0-1 du OCS

Autor(en): **Battaglia, A. / Gozzini, A. / Polacco, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **13 (1960)**

Heft 9: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738567

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Une nouvelle méthode pour la modulation de l'absorption moléculaire dans la spectroscopie microondes Etude de la transition J = 0 — 1 du OCS

par A. Battaglia, A. Gozzini et E. Polacco

Istituto di Fisica dell' Università di Pisa

1. Des expériences ont été faites pour étudier l'effet produit sur une résonance par la saturation d'une autre résonance, les deux résonances ayant un niveau commun [1]. Dans ces expériences on a irradié du gaz OCS

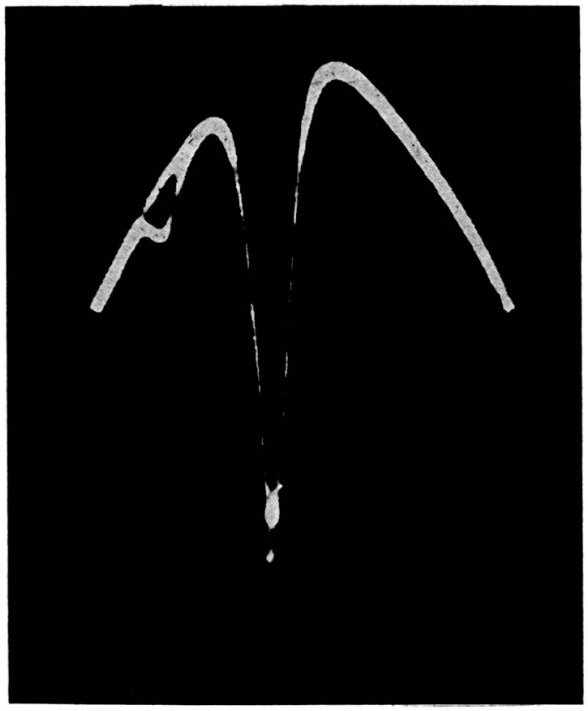

Fig. 1.

Absorption en fonction de la fréquence du gaz OCS dans la région de 36490 Mc/s (transition J = 2 → 3).

Deux oscillogrammes superposés, l'un en présence, l'autre en l'absence de la radiation de fréquence $\nu_1 = \nu_{12} + 2\text{MHz} = 24328$ MHz. Dans le premier cas on observe une raie supplémentaire, à la fréquence $\nu_2 = \nu_{23} - 2$ MHz = 36487 MHz. Celle-ci est due aux transitions entre les états J — 1 et J + 1 dans lesquelles sont absorbés un photon de fréquence ν_1 et un photon de fréquence ν_2.

avec des ondes de fréquences ν_1 et ν_2 voisines respectivement des fréquences $\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_2$ de deux transitions rotationnelles adjacentes. Dans certaines conditions d'intensité des ondes et de pression du gaz, on observe une absorption si la condition $\nu_1 + \nu_2 = \bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2$ est satisfaite (ν_1 et ν_2 étant différentes de $\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_2$ respectivement).

Cette absorption est due aux transitions directes entre les niveaux J — 1, J + 1 produites par l'absorption simultanée de deux photons, un pour chacune des fréquences.

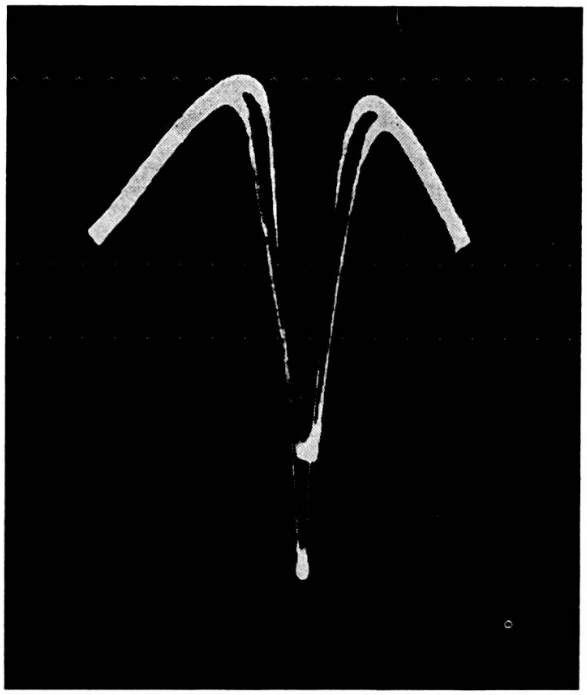

Fig. 2.
Même expérience que dans le cas de figure 1, mais avec $\nu_1 = \nu_{12} = 24326$ MHz. En présence du champ saturant la résonance ν_{12} la courbe d'absorption à la fréquence ν_{23} est élargie. L'absorption est diminuée au centre et augmentée aux ailes.

La figure 1 montre l'effet observé dans le cas des résonances $J = 1 \rightarrow 2$ et $J = 2 \rightarrow 3$ du OCS. Si $\nu_1 = \bar{\nu}_1$ et si la résonance $\bar{\nu}_1$ est appréciablement saturée, l'absorption à la fréquence ν_2 est modifiée, diminuée à la résonance et augmentée dans les ailes de la courbe d'absorption (fig. 2).

La théorie de ce phénomène a été donnée par Di Giacomo [2] qui a calculé le coefficient d'absorption du gaz en fonction des fréquences et des intensités des deux champs.

Le coefficient d'absorption, pour les différentes composantes d'une raie rotationnelle J — J + 1, en présence des champs de fréquences ν_1 et ν_2 voisines respectivement des fréquences $\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_2$ des transitions J — 1 → J et J → J + 1, vaut donc:

$$\Gamma_M(\nu_2) = \frac{16\,\pi^3\,N}{c\,k\,T\sum_{J=0}^{J=\infty}\exp(-E_J/KT)}\,\frac{|P_{J,\,J+1\,M}|^2}{\Delta_M}\,\frac{\nu_2}{\tau}\times$$

$$\times\left[\gamma_M\,\nu_1\left\{3\left[(\alpha+\beta)^2+\frac{1}{\tau^2}+\gamma_M+\vartheta_M\right]-(2\alpha+\beta)(2\beta+\alpha)\right\}+\right.$$

$$\left.+\,\nu_2\left\{\left[(\alpha+\beta)^2+\frac{1}{\tau^2}+\gamma_M+\vartheta_M\right]\left[\alpha^2+\frac{1}{\tau^2}+4\,\gamma_M+\vartheta_M\right]-\vartheta_M(2\alpha+\beta)^2\right\}\right]$$

ou

$$\alpha = 2\,\pi\,(\nu_1-\bar{\nu}_1) \qquad \beta = 2\,\pi\,(\nu_2-\bar{\nu}_2)$$

$$\gamma_M = \frac{E_1^2\,|P_{J-1,\,J\,M}|^2}{4\,\hbar^2} \qquad \vartheta_M = \frac{E_2^2\,|P_{J,\,J+1\,M}|^2}{4\,\hbar^2}$$

$$\Delta_M = \left[\alpha^2+\frac{1}{\tau^2}+4\,\gamma_M+\vartheta_M\right]\left[\beta^2+\frac{1}{\tau^2}+4\,\vartheta_M+\gamma_M\right]\left[(\alpha+\beta)^2+\frac{1}{\tau^2}+\gamma_M+\vartheta_M\right]+$$

$$-\gamma_M(\alpha+2\,\beta)^2\left[\alpha^2+\frac{1}{\tau^2}+4\,\gamma_M+\vartheta_M\right]-\vartheta_M(2\alpha+\beta)^2\left[\beta^2+\frac{1}{\tau^2}+4\,\vartheta_M+\gamma_M\right]-$$

$$-\,9\,\gamma_M\,\vartheta_M\left[(\alpha+\beta)^2+\frac{1}{\tau^2}+\gamma_M+\vartheta_M\right]+6\,\gamma_M\,\vartheta_M\,(\alpha+2\,\beta)(2\alpha+\beta)$$

τ = temps de relaxation.

E_1 et E_2 = intensité du champ électrique pour les radiations de fréquences ν_1 et ν_2.

A la résonance, pour les deux ondes, $\alpha = \beta = 0$. Si la raie, en l'absence du champ à la fréquence ν_1, n'est pas saturée, on peut négliger δ devant $1/\tau^2$, et on obtient:

$$\Gamma_M = \Gamma_{0\,M}\,\frac{1+\gamma\,\tau^2}{1}\left[1+3\,\frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2}\,\frac{\gamma\,\tau^2}{1+4\,\gamma\,\tau^2}\right]$$

$\Gamma_{0\,M}$ étant le coefficient d'absorption à la fréquence $\bar{\nu}_2$ en l'absence du champ saturant la transition J — 1 → J.

Pour $$\frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2} < 1\,,\ \Gamma_M < \Gamma_{0\,M} \quad \text{si} \quad \gamma\,\tau^2 > \frac{1}{2}$$

l'absorption totale est $\Sigma_M\,\Gamma_M$; les composantes M = ± J ne sont pas perturbées par le champ à la fréquence $\bar{\nu}_1$, car celui-ci produit les transitions

seulement entre les niveaux J — 1, JM (M = — (J — 1) ... + (J — 1.) Néanmoins la contribution à l'absorption totale des composantes M = ± J est moins importante que la contribution des autres composantes, car, pour les transitions rotationnelles, les probabilités des transitions sont plus petites pour les composantes M = ± J [3].

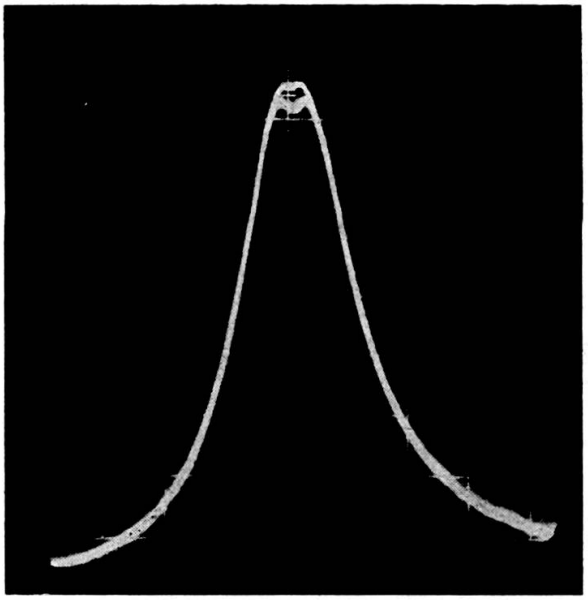

Fig. 3.

Comme dans la figure 2, mais dans le cas des résonances 0 → 1 et 1 → 2 du OCS. L'expérience est faite en cavité. On observe seulement la fréquence ν_2. Deux oscillogrammes superposés:: un des oscillogrammes montre la courbe de résonance d'une cavité renfermant du OCS, accordée à la fréquence de ν_{12} = 24326 MHz. On voit la résonance du gaz. La cavité peut résonner en même temps à la fréquence de 12163 MHz = ν_{01}. Dans l'autre oscillogramme, la cavité est excitée en même temps aux fréquences ν_{01} et ν_{12}. La saturation importante de la raie 0 → 1 fait diminuer considérablement la courbe d'absorption à la fréquence ν_{12}.

En conclusion, à la résonance pour les deux ondes, le coefficient d'absorption à la fréquence $\bar{\nu}_2$ diminue, et cette diminution dépend du facteur de saturation $\gamma\,\tau^2$ de la résonance à la fréquence $\bar{\nu}_1$. Il s'ensuit que l'effet est observable aussi dans le cas où le coefficient d'absorption à la fréquence $\bar{\nu}_1$ est petit. Dans une cavité, on peut obtenir aisément des saturations importantes de la transition J — 1 → J et faire presque disparaître l'absorption à la fréquence $\bar{\nu}_2$ (voir fig. 3).

2. Un spectromètre a été réalisé, dont le schéma est donné dans la figure 4, et dont le principe de fonctionnement est le suivant:

Dans le guide renfermant le gaz peuvent se propager les deux fréquences ν_1 et ν_2; seulement la puissance à la fréquence ν_2 est détectée par le cristal, logé dans un guide cut-off pour la fréquence plus basse ν_1. Le klystron oscillant à la fréquence ν_1 peut être modulé en fréquence ou en amplitude; la fréquence de l'autre klystron est variée en agissant sur la polarisation du réflecteur et sur la cavité d'accord. Le cristal détecteur est connecté à un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence de la modulation.

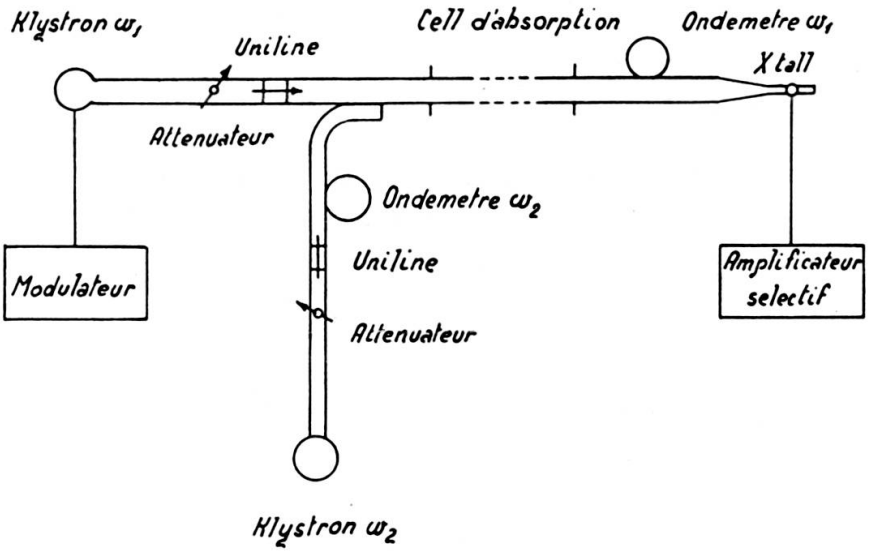

Fig. 4.

On commence la recherche des résonances en modulant en fréquence le klystron oscillant à ν_1 et en variant la fréquence ν_2. Si ν_2 est voisin de $\bar{\nu}_2$, et $\bar{\nu}_1$ est compris dans l'intervalle de fréquences exploré par le klystron de fréquence ν_1, on module l'absorption à la fréquence ν_2 par saturation de la raie à la fréquence ν_1, et on obtient sur le cristal détecteur un signal à la fréquence de la modulation. Ce signal est maximum si $\nu_2 = \bar{\nu}_2$ et on peut ainsi déterminer $\bar{\nu}_2$.

Pour déterminer la fréquence $\bar{\nu}_1$, le klystron à la fréquence ν_2 étant réglé sur $\bar{\nu}_2$, on coupe la modulation de fréquence et on module en amplitude l'onde ν_1. ν_1 étant voisin de $\bar{\nu}_1$, on obtient encore sur le cristal un signal à la fréquence de la modulation. Diminuant la puissance de l'onde ν_1, le signal diminue. Agissant sur la polarisation du réflecteur, on varie ν_1 et le signal passe par un maximum pour $\nu_1 = \bar{\nu}_1$. En diminuant encore la puis-

sance de l'onde ν_1, on peut rendre l'effet très sélectif en fonction de ν_1 et déterminer $\bar{\nu}_1$ avec une bonne précision.

3. On a étudié avec la technique décrite la transition $J = 0 \rightarrow 1$ du OCS, qui n'a pas encore été étudiée. On a employé une modulation de 1000 cycles et un amplificateur à 1000 cycles et 15 cycles de bande passante.

La raie $O \rightarrow 1$ a été détectée avec un rapport signal/bruit > 100, dans les conditions de très faible saturation de la raie $0 \rightarrow 1$ qui ont permis une bonne précision dans la détermination de $\bar{\nu}_1$.

On peut obtenir une augmentation importante du signal (au prix d'une moindre précision dans la détermination des fréquences), en augmentant la puissance du champ ν_1.

On a observé directement la raie $0 \rightarrow 1$ en utilisant l'appareil comme spectromètre video, soit en utilisant seulement le klystron à la fréquence ν_1 (s Varian X 13) balayé en fréquence autour de 12200 Mc/s et en remplaçant le récepteur par un récepteur pour 12200 Mc/s suivi d'amplificateur à basse fréquence.

La raie a été observée avec un rapport signal/bruit de l'ordre de dix, dans les conditions les meilleures.

On a obtenu pour la fréquence de résonance de la transition $J = 0 \rightarrow 1$ [1]

$$\nu_{01} = \frac{\nu_{12}}{2} + (11{,}5 \pm 5) \text{ khz} = 12162{,}97 \text{ Mhz}$$

et pour l'intensité (mesurée avec le spectromètre video) [2]

$$\alpha_{01} = (6{,}7 \pm 0{,}4)\, 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

4. *Conclusions.*

Les expériences préliminaires décrites ont montré que la méthode de double irradiation permet de réaliser des spectromètres de sensibilité élevée, en utilisant le principe de la modulation de l'absorption.

[1] Comme standard de fréquences on a utilisé la fréquence de la raie $J = 1 \rightarrow 2$, mesurée par plusieurs auteurs, $\nu_{12} = 24325{,}92$ Mc/s, en doublant avec un cristal la fréquence ν_{01}.

[2] Dans ces expériences on a mesuré aussi les intensités des raies $J = 1 \rightarrow 2$ ($\nu_{12} = 24.325{,}92$ Mc/s) et $J = 2 \rightarrow 3$ ($\nu_{23} = 36498$ Mc/s) et on a trouvé

$$\alpha_{12} = (5{,}1 \pm 0{,}2) \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$
$$\alpha_{23} = (1{,}59 \pm 0{,}1) \,.\, 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

l'intensité α_{12} étant en accord avec les résultats qu'on trouve dans la littérature [4]. Pour α_{23} on a trouvé une valeur plus grande que valeur $\alpha_{23} = 4.6 \times 10^{-5}$ cm^{-1} reportée dans la littérature [5].

Les avantages d'un tel spectromètre sur les spectromètres à modulation Stark résident dans la simplicité de la technique, du fait qu'on peut utiliser de longues cellules d'absorption sans être gêné par la capacité de la cellule, du fait qu'on détecte deux résonances à la fois.

L'inconvénient principal, pour la recherche des résonances, est qu'on doit connaître auparavant la position approximative des résonances adjacentes.

Des recherches sont en cours, théoriques et expérimentales, pour étudier le cas où les deux résonances ne sont pas des résonances rotationnelles.

BIBLIOGRAPHIE

1. Battaglia, A., A. Gozzini, E. Polacco, *N. Cim.*, *14*, 1959, 1076.
2. Di Giacomo, A., *N. Cim.*, *14*, 1959, 1082.
3. Gordy, W., W. V. Smith, R. F. Trambarulo, *Microwave Spectroscopy*. J. Wiley, N.Y., 1953, 202.
4. Townes, C. H., A. N. Holden, F. R. Merritt, *Phys. Rev.*, *74*, 1948, 1113.
   Dynamus, A., *Physica*, *25*, 1959, 859.
5. Kisliuk, P. et C. H. Townes, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, *44*, 1950, 611, citation d'après:
   Strandberg, M. W. P., T. Wenrink Jr., R. L. Kyhl, *MITRLE Rept.*, *59* (1948).