



HAL
open science

Transitions induites par deux impulsions - Spectroscopie par transformée de Fourier

J. Chardon, C. Genty

► **To cite this version:**

J. Chardon, C. Genty. Transitions induites par deux impulsions - Spectroscopie par transformée de Fourier. Journal de Physique II, 1993, 3 (2), pp.209-215. 10.1051/jp2:1993123 . jpa-00247824

HAL Id: jpa-00247824

<https://hal.science/jpa-00247824v1>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

33.20B — 33.80 — 34.10

Transitions induites par deux impulsions — Spectroscopie par transformée de Fourier

J. C. Chardon et C. Genty

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne et d'Electronique, U.F.R. des Sciences et des Techniques, La Bouloie, 25030 Besançon Cedex, France

(Reçu le 21 mai 1992, accepté dans sa forme finale le 19 octobre 1992)

Résumé. — Nous étudions la probabilité de transition induite entre deux niveaux d'énergie par deux impulsions de champ électrique. Les expériences sont réalisées avec un appareil à jet moléculaire (formaldéhyde). Nous montrons que le spectre est la transformée de Fourier (TF) du signal de probabilité de transition obtenu par balayage de l'écart entre les deux impulsions. Cette méthode dérive de celle de Ramsey des champs séparés ; la fréquence de la porteuse étant nulle, il n'y a pas de déplacement Bloch Siegert. Lorsque les impulsions ne sont pas rectangulaires, nous montrons que dans l'approximation soudaine la méthode est encore applicable.

Abstract. — The transition probability induced between two energy levels, by two electrical pulses, is studied. The experimental method uses a H_2CO molecular beam apparatus. It is shown that the spectrum is the Fourier Transform (TF) of the transition probability obtained by scanning the delay between both pulses. This method is an extension of the Ramsey method of separated fields ; because the carrier frequency is zero, there is no Bloch Siegert shift. When the pulses are not rectangular, it is shown that the method is still applicable in the sudden approximation.

1. Introduction.

Récemment nous avons développé une méthode de spectroscopie [1] dont l'originalité réside dans l'irradiation de molécules d'un jet par des impulsions de champ électrique, en bande de base. Dans les expériences décrites ci-dessous, les molécules dont les niveaux d'énergie sont des doublets, sont soumises à deux impulsions rectangulaires, identiques, d'amplitude E et de durée τ (Fig. 1). Par balayage de l'écart T entre les deux impulsions nous enregistrons un signal de probabilité de transition $P(T)$. Ce signal $P(T)$ et le spectre moléculaire se correspondent par TF. Pratiquement nous faisons varier T de manière discrète par programmation d'un générateur d'impulsions. Le signal enregistré est défini par $N = 2^m$ points que nous traitons par F.F.T.

Cette technique présente des points communs avec les méthodes de spectroscopie de type Ramsey [2-5] et d'interférométrie par impulsions laser [6, 7] : les molécules sont soumises à deux impulsions de champ électrique. Toutefois, dans les méthodes traditionnelles, les impulsions sont modulées par un signal sinusoïdal (porteuse) à la pulsation ω ; la particularité

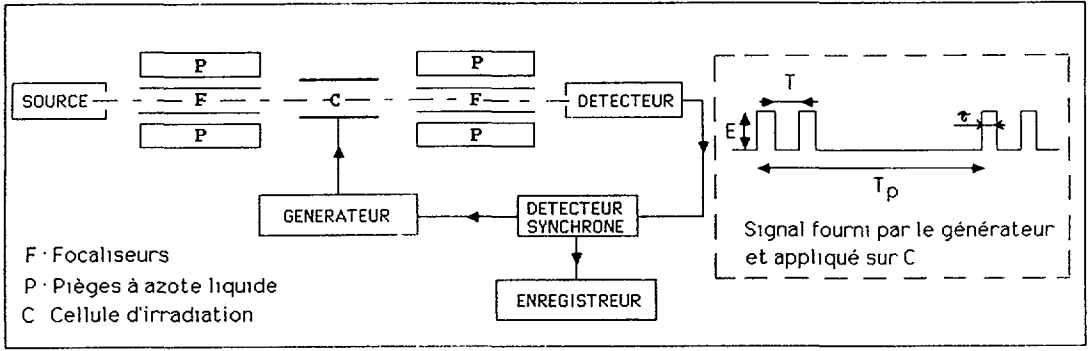


Fig. 1. — Schéma du spectromètre.

[General view of the spectrometer.]

de nos expériences est que $\omega = 0$. Dans la technique des champs séparés de Ramsey, T est fixe, le spectre est obtenu par balayage de ω . Dans les méthodes d'interférométrie, c'est T qui varie et le spectre est obtenu après traitement du signal par TF. La méthode présente aussi une analogie avec une expérience d'écho de photon [8] dans laquelle le signal, observé en fonction du retard entre les deux impulsions, est modulé à des fréquences correspondant aux écarts entre les niveaux d'énergie des atomes.

Lorsque le champ est oscillant, il se décompose en deux composantes tournantes dont l'une, non résonnante, produit un déplacement radiatif Bloch-Siegert [3, 9] qui, en spectroscopie basse fréquence, est gênant. En appliquant des impulsions en bande de base, puisque la pulsation $\omega = 0$, ce déplacement est nul.

En réalité les impulsions ne sont pas parfaitement rectangulaires, c'est la raison pour laquelle nous avons étendu les calculs à des signaux de forme différente, à la condition toutefois que l'approximation soudaine soit valide.

2. Principe de la méthode.

Nous considérons un système à deux niveaux d'énergie p et q (d'écart $\hbar\omega_{pq}$), soumis à une impulsion dipolaire double, d'amplitude $V_{pq} = b\hbar$. Les calculs sont analogues à ceux de Ramsey (Réf. [3], pp. 127 et 128) relatifs à sa méthode des champs séparés, en posant $\omega = 0$. En ce cas, la probabilité de transition $P_{pq}(T)$ induite entre les deux niveaux d'énergie peut s'écrire sous la forme :

$$P_{pq}(T) = P_2[1 - \cos(\omega_{pq}T - 2\psi)] \quad (1)$$

où $\text{tg } \psi = (\gamma/\omega_{pq}) \cotg(\gamma\tau/2)$, $\gamma = (\omega_{pq}^2 + 4b^2)^{1/2}$, $P_2 = 2P_1(1 - P_1)$. P_1 est la probabilité de transition $(4b^2/\gamma^2) \sin^2(\gamma\tau/2)$ induite par une seule impulsion [1]. La relation (1) est obtenue sans approximation, ni du champ tournant, ni de champ faible.

Le paramètre T n'apparaît que dans le terme $\cos(\omega_{pq}T - 2\psi)$ qui peut s'interpréter comme un effet d'interférence [4] des amplitudes de probabilités de transition des deux impulsions. Le signal $s_{pq}(T) = P_2 - P_{pq}(T)$ est sinusoïdal de période $2\pi/\omega_{pq}$. Le spectre est relié à la TF de $s_{pq}(T)$, soit :

$$S_{pq}(f) = (P_2/2)[\delta(f - f_{pq})e^{-i2\psi} + \delta(f + f_{pq})e^{i2\psi}] \quad (2)$$

$\delta(f)$ est la distribution de Dirac. P_2 dépend de l'amplitude des impulsions : si $b \gg \omega_{pq}$ (champ fort) on a $P_2 \approx (1/2) \sin^2(2b\tau)$, si $b \ll \omega_{pq}$ (champ faible) alors $P_1 \ll 1$ et $P_2 \approx 2P_1$.

En réalité, le signal est de durée finie ; par balayage de T dans l'intervalle $[T_1, T_2]$, on a :

$$s'_{pq}(T) = P_2 \cos(\omega_{pq} T - 2\psi) \text{rect}[(T - T_0)/T_{12}] \quad (3)$$

où $T_{12} = T_2 - T_1$, $T_0 = T_1 + (T_{12}/2)$. Par TF nous obtenons :

$$S'_{pq}(f) = [T_{12} P_2/2] \left\{ \text{sinc}[T_{12}(f - f_{pq})] e^{-i[2\pi(f - f_{pq})T_0 + 2\psi]} + \text{sinc}[T_{12}(f + f_{pq})] e^{-i[2\pi(f + f_{pq})T_0 - 2\psi]} \right\} \quad (4)$$

A chaque transition correspond une raie en sinc () et le spectre est obtenu par sommation sur toutes les fréquences f_{pq} des doublets. En définissant la largeur Δf des résonances comme la moitié de l'écart qui sépare les deux premiers zéros des fonctions sinc (), on obtient $\Delta f = 1/T_{12}$.

3. Dispositif expérimental.

L'appareillage (schéma synoptique Fig. 1) est identique à celui déjà décrit à la figure 2 de la référence [1]. Nous avons testé la méthode sur un jet de formaldéhyde parce que son spectre est bien connu [11, 12] et qu'il présente peu de raies intenses en basse fréquence. Les niveaux d'énergie de rotation sont caractérisés par les nombres quantiques J, K, M . Nous observons des transitions dipolaires électriques entre les composantes des doublets K [13].

Les molécules sont irradiées à l'aide d'un générateur d'impulsions programmable (Lecroy 9100) qui est relié aux bornes d'une cellule d'irradiation placée suivant l'axe du jet entre deux focaliseurs. La cellule est constituée de deux plateaux distants de 0,4 cm et de longueur $L = 6$ cm. Les impulsions sont doubles, d'écart T ; leur période de répétition T_p est supérieure au temps de transit τ_i des molécules dans la cellule afin que les molécules ne soient irradiées que par ces deux impulsions. On a $\tau_i = (L/V) \approx 0,1$ ms.

4. Résultats.

Puisque nous devons calculer la TF de $s'_{pq}(T)$, le signal est directement échantillonné à l'enregistrement en faisant varier de manière discrète T avec un pas T_e , par programmation du générateur d'impulsions. Le nombre d'échantillons est $N = (T_{12}/T_e) = 2^m$. Nous calculons la transformée de Fourier discrète [14] à l'aide de l'algorithme de Cooley et Tuckey [15]. Le spectre échantillonné est exploré dans l'intervalle $[0, F]$ avec $F = 1/(2T_e)$, il comporte $N/2$ échantillons dont le pas $1/T_{12}$ est égal à Δf .

Un exemple d'enregistrement de signaux est représenté sur la figure 2 ; les raies correspondent aux transitions J_K [10, 11] entre les composantes des doublets K de H_2CO . La dégénérescence en M des niveaux d'énergie ne « perturbe » pas les raies spectrales (ni décomposition, ni élargissement) car la probabilité de transition (1) moyennée sur les états M reste une fonction sinusoïdale de T . On constate que la courbe $P(T)$ résulte effectivement d'une somme d'oscillations sinusoïdales (relation (1)) dont les fréquences correspondent à celles des diverses transitions.

L'intensité des raies dépend de P_2 donc de la valeur de l'élément de matrice b par rapport à ω_{pq} . Aux fréquences élevées, l'amplitude du signal $s'_{pq}(T)$, de l'ordre de $8(b/\omega_{pq})^2$, devient faible. Pour des champs E de l'ordre de 40 V/cm, et un moment dipolaire de 1 Debye, on a $b/(2\pi) \approx 20$ MHz. Par ailleurs les calculs supposent des impulsions rectangulaires à fronts raides. En fait, les temps de montée et de descente t_r limitent les fréquences f_{pq} observables parce que le passage des molécules dans le champ des impulsions devient adiabatique [16, 17]

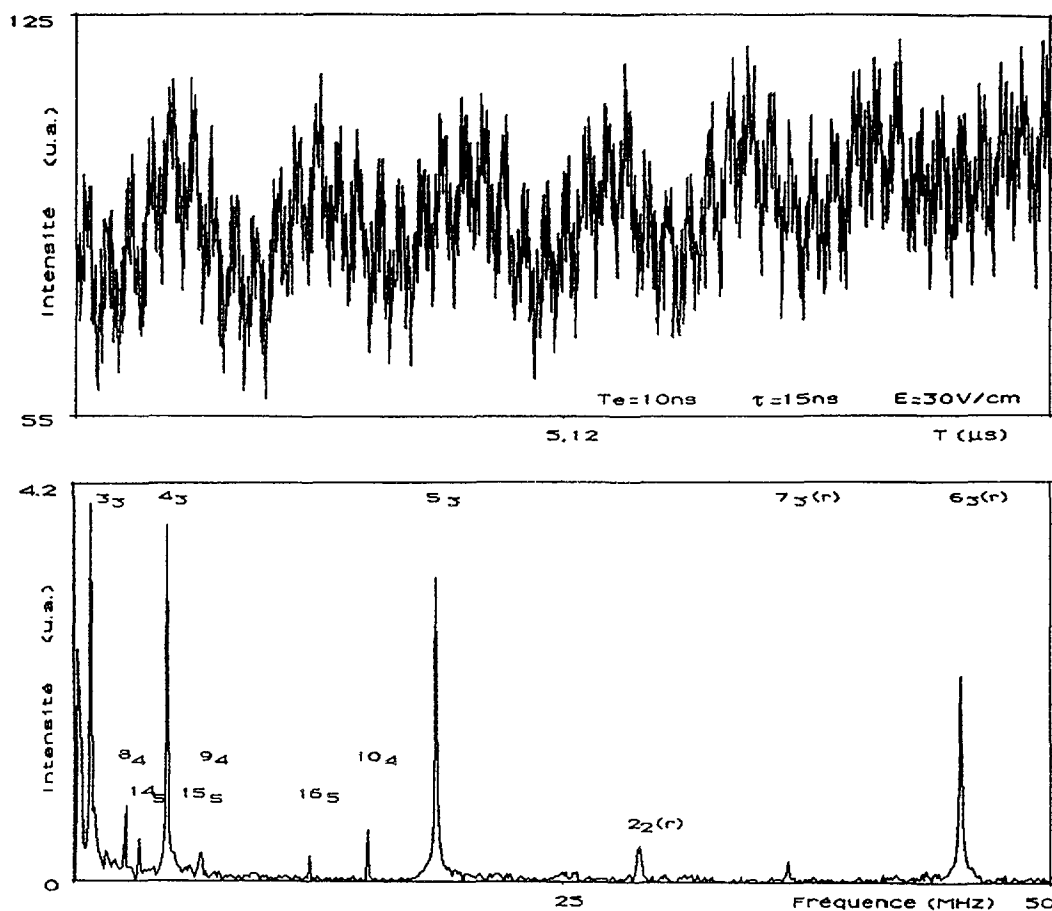


Fig. 2. — Exemple de signal de probabilité de transition et spectre correspondant. La TF est calculée en prenant une fonction fenêtre rectangulaire. Les raies affectées d'un indice (r) sont dues au repliement du spectre.

[Example of transition probability and spectrum.]

aux fréquences élevées. Donc afin d'augmenter la limite supérieure des transitions observables, il faut d'une part diminuer le temps de montée, d'autre part augmenter l'amplitude des impulsions ; avec $E \approx 40\text{ V/cm}$ et $t_r \approx 1\text{ ns}$, la méthode s'applique aux transitions de fréquences inférieures à environ 1 GHz.

Le spectre est obtenu après traitement du signal, par F.F.T. [18, 19]. Pour une transition donnée de période T_{pq} , il s'agit de calculer la TF discrète d'un signal sinusoïdal tronquée : c'est une fonction $\text{sinc}(\)$ échantillonnée dont les zéros sont distants de $1/T_{12}$ (égal au pas d'échantillonnage Δf). Par conséquent, et en posant $T_{12} = kT_{pq}$ (Réf. [18], pp. 142 et 143) :

— pour k entier, le spectre discret comporte un seul échantillon non nul (raie unique sans ondulation) car les autres points d'échantillonnage correspondent aux zéros de la fonction $\text{sinc}(\)$;

— pour k non entier, les échantillons sont décalés par rapport aux zéros de la fonction $\text{sinc}(\)$, il en résulte un élargissement de la raie. Cet effet peut être atténué en choisissant une

fonction fenêtre différente de la fonction $\text{rect}(\)$ de manière que sa TF présente des ondulations plus faibles.

Le traitement par F.F.T. conduit au repliement du spectre au-dessus de la fréquence de Nyquist. Le recouvrement spectral ne constitue pas un défaut rédhibitoire pour les raisons suivantes. Nous pouvons augmenter l'excursion de fréquence $[0, F]$ en diminuant T_e (avec notre matériel $T_e \text{ min} = 1 \text{ ns}$). A défaut nous pouvons filtrer les basses fréquences en modifiant le temps de montée t_r des impulsions ; de cette façon nous réalisons un filtrage passe-bas à fréquence de coupure variable commandé par t_r , ce qui permet d'identifier les raies dues au repliement du spectre.

Lorsque la précision des mesures est un facteur essentiel, nous apportons une correction due au mouvement des molécules. Les molécules entrantes et sortantes de la cellule d'irradiation pendant la durée T entre les deux pulses ne sont soumises qu'à une impulsion ; en supposant le jet monocinétique, nous mesurons une probabilité de transition $P(T)$ qui s'écrit :

$$P(T) = 2 P_1(T/\tau_1) + P_{pq}[1 - (T/\tau_1)] \quad (5)$$

De cette relation nous déduisons P_{pq} en mesurant en outre P_1 la probabilité de transition induite par une seule impulsion.

La largeur des raies Δf conduit à un pouvoir de résolution $f/\Delta f = fT_{12}$. puisque $T_{12}(= NT_e)$ doit rester inférieur au temps de transit τ_1 , le pouvoir de résolution est limité à $f\tau_1 = R$. A longueur de cellule identique, R est donc du même ordre de grandeur que par la méthode classique [3] pour laquelle le balayage est en fréquence. Dans le cas du spectre de la figure 2, $T_{12} \approx 10 \mu\text{s}$ soit $\Delta f \approx 100 \text{ kHz}$.

L'appareillage est analogue à celui utilisé dans la méthode classique, seul le type d'irradiation est modifié. Dans les deux cas, le signal est proportionnel à la probabilité de transition et à la population des états ; il est affecté d'un bruit indépendant du mode d'irradiation. Le bruit est aussi traité par TF, il introduit des composantes parasites étalées dans la bande d'analyse $[0, F]$: par conséquent le rapport signal sur bruit (et la sensibilité) dépend de l'allure du spectre de bruit, dans notre cas on peut s'attendre à une amélioration de ce rapport, le signal étant sinusoïdal. Sur la figure 2 on constate que le spectre de bruit n'est pas continu, au voisinage de 20 MHz le rapport signal sur bruit est de l'ordre de 150 ; par la méthode classique, dans les mêmes conditions expérimentales il est voisin de 50.

5. Impulsions non rectangulaires.

Quand les deux perturbations b_1 et b_2 , de durée τ_1 et τ_2 , ne sont pas rectangulaires on peut trouver une expression analytique de P lorsque l'approximation soudaine est respectée [16], soit $t_r < f_{pq}^{-1}$. L'amplitude de probabilité de transition (juste avant la deuxième impulsion) est égale à [20] :

$$C_p(\tau_1 + T) = -i [\sin A_1] e^{-i\omega_p(\tau_1 + T)} \quad (6)$$

où $A_1 = \int_0^{\tau_1} b_1 dt$ est l'intégrale d'action correspondant à la première impulsion. Cette amplitude, associée à $C_q(\tau_1 + T)$, détermine les conditions initiales en ce qui concerne le deuxième pulse. La probabilité de transition induite par l'ensemble des deux impulsions est alors donnée par :

$$P_{s2} = \cos^2 A_1 \sin^2 A_2 + \sin^2 A_1 \cos^2 A_2 + (1/2) \sin 2 A_1 \sin 2 A_2 \cos [\omega_{pq}(\tau_1 + T)] \quad (7)$$

où $A_2 = \int_{\tau_1 + T}^{\tau_1 + T + \tau_2} b_2 dt$. A la condition $t_r < f_{pq}^{-1}$, on constate que P_{s2} varie sinusoïdalement en

fonction de T indépendamment de la forme des impulsions. Nous l'avons vérifié expérimentalement par la méthode décrite en référence [21] où nous avons montré que dans l'approximation soudaine la probabilité de transition induite par une seule impulsion est $P_{s1} = \sin^2 \left(\int_0^{\tau} b dt \right)$.

Comme dans le cas de deux pulses rectangulaires, en passage soudain la probabilité de transition induite par deux impulsions décalées de T comporte un terme sinusoïdal dû à l'interférence des amplitudes de probabilité de transition et on peut donc transposer la méthode par TF décrite précédemment.

6. Conclusion.

L'originalité de la méthode réside dans l'application de deux impulsions sans porteuse sinusoïdale et dans l'enregistrement du signal de probabilité de transition par balayage de T comme dans les méthodes d'interférométrie. Nous pouvons obtenir l'image du spectre jusqu'à environ 1 GHz. Les avantages sont les suivants :

- i) l'intensité des impulsions intervient sur l'amplitude des signaux sinusoïdaux $s_{pq}(T)$ sans introduire d'effets de saturation ni de déplacement Bloch Siegert ;
- ii) le résultat d'une mesure contient des informations sur l'ensemble des éléments spectraux.

L'intérêt de cette méthode dont la mise en œuvre ne présente pas de difficulté particulière, est d'associer précision, cohérence des résultats de mesure pour le spectre étudié et traitement numérique des données. La partie haute fréquence du spectre peut être obtenue (sous forme repliée) en appliquant des impulsions à fronts très raides et suffisamment intenses.

Nous avons calculé la probabilité de transition dans le cas d'impulsions non rectangulaires en passage soudain et nous avons montré que sa variation en fonction de T reste sinusoïdale.

Nous étudions actuellement l'effet de trains de 3, . . . , N pulses dont l'amplitude peut être modulée [22]. Les premiers résultats montrent que les spectres comportent des harmoniques.

Nous avons entrepris ces expériences aussi dans le but de « simuler » le champ électrique de deux collisions successives [21] et pour montrer l'existence d'effets de mémoire entre deux chocs. Nous poursuivons dans cette voie afin de mettre en évidence de tels effets de corrélation dans des expériences de collisions moléculaires.

Remerciements.

Nous remercions M. J. C. Labrune pour sa participation à des expériences.

Bibliographie

- [1] CHARDON J. C., GENTY C., LABRUNE J. C., *J. Phys. France* **51** (1990) 2777.
- [2] RAMSEY N. F., *Phys. Rev.* **76** (1949) 996.
- [3] RAMSEY N. F., *Molecular Beams* (Oxford University Press London, 1956).
- [4] RAMSEY N. F., *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990) 541.
- [5] CLAIRON A., SALOMON C., GUELLATI S., PHILLIPS W. D., *Europhys. Lett.* **16** (1991) 165.
- [6] SHERER N. F., CARLSON R. J., MATRO A., DU M., RUGGIERO A. J., ROMERO-ROCHIN V., CINA J. A., FLEMING G. R., RICE S. A., *J. Chem.* **95** (1991) 1487.
- [7] CHEBOTAYEV V. P., ULYBIN V. A., *Appl. Phys.* **B 50** (1990) 1.
- [8] LEVENSON M. D., KANO S. S., *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy* (Academic Press, 1988) p. 227.
- [9] BLOCH F., SIEGERT A., *Phys. Rev.* **57** (1940) 522.
- [10] TAKAMI M., *J. Phys. Soc. Jpn* **24** (1968) 372.

- [11] CHARDON J. C., GUICHON D., *J. Phys. France* **34** (1973) 791.
- [12] GENTY C., GILLET D., THEOBALD J. G., *C.R. Acad. Sc. série B* **268** (1969) 1499.
- [13] TOWNES C. H., SCHAWLOW A. L., *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [14] DA SILVA PASSOS, *Méthodes Mathématiques du Traitement Numérique du Signal* (Eyrolles, Paris, 1989).
- [15] COOLEY J. W., TUCKEY J. W., *Math. Comput.* **19** (1965) 297.
- [16] SCHIFF L., *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [17] CHARDON J. C., GENTY C., LABRUNE J. C., *Can. J. Phys.* **69** (1991) 1416.
- [18] BRIGHAM E. O., *The Fast Fourier Transform* (Prentice-Hall, New Jersey, 1974).
- [19] KUNT M., *Traitement Numérique des Signaux* (Dunod, 1981).
- [20] OKA T., *Adv. At. Mol. Phys.* **9** (1973) 127.
- [21] CHARDON J. C., GENTY C., LABRUNE J. C., *Europhys. Lett.* **4** (1987) 541.
- [22] MILONNI P. W., ACKERHALT J. R., GOGGIN M. E., *Phys. Rev. A* **35** (1987) 1714.