

50376
4984
54

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Mohammed AZIZI



**SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS
A EFFET DOPPLER COMPENSE EN CAVITE LASER
ET EN CAVITE PASSIVE.
APPLICATION A L'ETUDE DES MOLECULES
DE SF₆ ET DE SiF₄ PAR LASER A CO₂.**



Soutenue le 5 juillet 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :	M. MACKÉ	Professeur à l'Université de Lille I	Président
	M. LEMAIRE	Professeur à l'Université de Lille I	Rapporteur
	M. HERLEMONT	Assistant à l'Université de Lille I	Rapporteur
	M. DEMAISON	Maitre de Recherche C.N.R.S. Lille I	Examineur
	M. DUXBURY	Professeur à l'Université de Strathclyde	Examineur
	M. JOURNEL	Professeur à l'Université de Lille I	Examineur

U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

*A mes parents, mes soeurs
Mes frères et Halima*

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 MACKÉ qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Arrivé au terme de ce travail, je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur LEMAIRE qui depuis mon entrée au Laboratoire n'a cessé de me prodiguer ses conseils.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur HERLEMONT qui a dirigé ce travail et en a suivi les différentes phases avec un intérêt continu et une minutieuse patience. Nos discussions quotidiennes et ses encouragements constants m'ont été précieux.

Messieurs les Professeurs DUXBURY et JOURNEL ont très aimablement accepté de faire partie du jury. Je leur en suis très reconnaissant.

Je remercie également Monsieur DEMAISON, Maître de Recherche au C.N.R.S. pour l'honneur qu'il me fait de se joindre au jury.

Je remercie enfin, Madame BOERERZ pour le soin apporté à la dactylographie de ce mémoire, et le personnel du service de photocopie de l'U.E.R. pour la reproduction.

Errata - references

reference : [1], [59] :	supprimer :	"présenter par Alfred Kastler"
" [14]	ligne 1	lire : "Non linear spectroscopy ..."
" [15]	" 2	" : "in laser spectroscopy, ed. by H. Walther ..."
" "	" 5	" : "RABINOWITZ" ...
" [17]	supprimer :	"saturated abs of C_2H_4 with a CO_2 wave-guide Laser."
" [17]	ligne 2	lire : "J. Mol. spectrosc ..."
" [18]	" 1	" : "A. JAVAN ..."
" [24], [38]	" 1	" : "P. Kelly and C.K. RHODES"
" [26]	" 1	" : "DI LIETO ..."
" [31]	" 1	" : "USPERI ..."
" [33]	" 1	" : "BLOEMBERGEN ..."
" [37], [69]	" 1	" : "GIACOBINO ..."
" [32], [47]	" 1	" : "CHEBOTAYEV ..."
" [44]	" 2	" : "CHANG, Principles of ..."
" [45]	" 1	" : "O.R. WOOD ..."
" [48], [49]	" 2	" : "J. Mol. Spectrosc ..."
" [51]	" 2	ajouter : p. 48

Errata

page 11	ligne 9	lire :	" s'approcher davantage
" 21	" 8	" :	" généralement ...
" 24	" 11	" :	" axiale
page 29	figure a,	lire :	" niveaux excités."
page 38	ligne 18	lire :	" les transitions de SF ₆ ...
page 39	ligne 5	lire :	" BeO ...
" 45	" 19	" :	" emmagasinée
" 48	" 17	" :	" effet de saturation ...
" 48	" 25	" :	" Silicium ...
" 50	" 27	" :	" Patterson ...
" 74	" 25	" :	" qu'on puisse
" 86	" 5	" :	" $\text{Im} [X^{(3)}(\omega_L + \delta) + X^{(3)*}(\omega_L - \delta)] \dots$
" 91	" 23	" :	" on m'observant

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS SANS EFFET DOPPLER

INTRODUCTION

- I-1 : Transition à deux photons sans effet Doppler
- I-2 : Suppression de l'effet Doppler
- I-3 : Transition à n photons, $n > 2$
- I-4 : Probabilité de transition à deux photons
- I-5 : Profil d'absorption d'une transition à deux photons
- I-6 : Forme de raie d'une transition à deux photons sans effet Doppler
- I-7 : Comparaison avec les autres techniques de spectroscopie à haute résolution.

CHAPITRE II : RAPPEL DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ANTERIEURS

INTRODUCTION

- II-1 : Spectroscopie à deux photons dans le domaine visible
- II-2 : Spectroscopie à deux photons dans le domaine infrarouge.

CONCLUSION

CHAPITRE III : DISPOSITION INTRACAVITE

INTRODUCTION

- III-1 : Description du laser à CO_2 guide d'onde
- III-2 : Performance du laser à CO_2 guide d'onde
- III-3 : Principe de l'absorption intracavité
- III-4 : Résultats expérimentaux
 - III.4.1 : Spectres à deux photons de la molécule de SF_6
 - III.4.2 : Spectres à deux photons de la molécule de SiF_4
- III-5 : Limites de la disposition intracavité

CHAPITRE IV : DISPOSITION EXTRACAVITE

- IV-1 : Installation expérimentale
 - IV.1.1 : Le laser classique à CO_2 , faible pression
 - IV.1.2 : Le résonateur Pérot-Fabry
 - IV.1.3 : Les éléments optiques pour découpler le résonateur de la source
 - IV.1.4 : La chaîne de détection du signal d'absorption
- IV-2 : Résultats expérimentaux
 - IV.2.1 : Conditions expérimentales conduisant à un meilleur compromis résolution-sensibilité
 - IV.2.2 : Observation de la forme d'absorption et de dispersion d'une transition à deux photons
 - IV.2.3 : Illustration de spectres à deux photons
- IV-3 : Avantages de la méthode d'absorption extracavité
- IV-4 : Difficultés de la méthode d'absorption extracavité
- IV-5 : Comparaison des spectres obtenus par les deux méthodes intra et extracavité

CONCLUSION

ANNEXE : BISTABILITE OPTIQUE DE DISPERSION

- 1) Saturation d'un effet linéaire pour créer la bistabilité
- 2) Transition à deux photons pour créer la bistabilité.

Introduction

La spectroscopie d'absorption à deux photons sans effet Doppler s'est considérablement développée durant ces dix dernières années avec l'apparition des lasers accordables, d'abord dans le domaine visible, ensuite dans le domaine infra-rouge où elle a permis d'aborder l'étude d'états rovibrationnels.

Son principe consiste à faire propager dans la cellule d'absorption contenant les molécules à étudier, deux rayonnements ayant même fréquence, même direction et se propageant en sens contraire. Les molécules peuvent alors absorber simultanément un photon de chaque onde en respectant les règles de sélection de type dipolaire électrique et effectuer ainsi une transition à deux photons. Compte tenu des sens de propagation opposés des deux rayonnements, l'effet Doppler se trouve compensé pour l'absorption des deux photons. La largeur spectrale des raies d'absorption est alors réduite de la contribution correspondante.

La théorie générale d'absorption à deux photons a été établie dès 1931 par Goeppert-Mayer [27]. Cependant le manque de sources de puissance élevée, indispensables pour induire ces transitions fut un obstacle pour le développement expérimental de ce type d'études. Il a donc fallu attendre l'apparition des lasers pour pouvoir les observer.

La première expérience mettant en évidence l'absorption à deux photons sans effet Doppler a été réalisée d'abord dans le domaine visible en 1973, sur une vapeur de sodium [20-21], puis dans le domaine infra-rouge en 1976, sur la molécule de CH_3F [24].

Nous avons expérimenté cette technique de spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé, sur les molécules d'hexafluorure de soufre (SF_6), de fréon 12 (CF_2Cl_2) et de tétrafluorure de silicium (SiF_4), qui présentent des bandes de vibration en coïncidence avec les émissions lasers à CO_2 . Pour cela, nous utilisons un laser à CO_2 guide d'onde comme source. Ce laser possède un accord en fréquence beaucoup plus important que les lasers à CO_2

classique et une pureté spectrale élevée. La cellule d'absorption est située à l'intérieur de la cavité optique du laser. Le gaz absorbant est donc soumis à une onde stationnaire. Les molécules peuvent alors transiter de l'état fondamental à un état excité de même parité en absorbant simultanément un photon de chaque onde progressive. Pour induire les transitions à deux photons nous exploitons la forte densité de puissance (jusqu'à 5 kw/cm^2) qui règne à l'intérieur de la cellule d'absorption parce que la probabilité de transition à deux photons est proportionnelle au carré de cette densité de puissance. La technique d'absorption intracavité nous a permis d'étudier le spectre d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler de la bande $0 \rightarrow 2\nu_3$ de la molécule de SF_6 (bande inaccessible en spectroscopie à un seul photon) et de la bande $0 \rightarrow 2\nu_3$ de la molécule de SiF_4 . La largeur totale à mi hauteur des raies observées est d'environ 100 kHz.

Dans le cas de la molécule de SF_6 , plus de trois cents transitions à deux photons sans effet Doppler ont été observées et mesurées. L'analyse a fourni un ensemble de paramètres moléculaires avec une précision élevée.

Les molécules de SF_6 et de SiF_4 permettent de réaliser des excitations multiphotoniques par laser à CO_2 . L'absorption de deux photons constitue le premier effet non linéaire de ces mécanismes de pompage multiphotonique. Son étude permet donc une approche spectroscopique haute résolution de ces excitations multiphotoniques.

La disposition intracavité de l'absorbant présente cependant quelques difficultés pour l'étude de ces spectres. Parmi ces difficultés, citons essentiellement la réduction de la gamme d'accord et l'effet conjoint des milieux absorbant et amplificateur qui conduit à la présence de bistabilité optique d'absorption.

Pour pallier partiellement à ces difficultés, nous avons développé une nouvelle méthode de spectroscopie infra-rouge où l'absorption à deux photons à effet Doppler compensé s'effectue dans une

cavité résonnante, Pérot-Fabry extérieure au laser source. Ceci nous permet de disposer d'une forte densité de puissance dans la cellule d'absorption comme en absorption intracavité. D'autre part, nous pouvons ajuster séparément les paramètres expérimentaux des deux milieux amplificateur et absorbant.

Le résonateur Pérot-Fabry (ou cellule d'absorption) est éclairé par un faisceau infra-rouge à faible puissance, d'environ 2 watts, issu d'un laser à CO_2 , à onde libre en émission continue. Les transitions à deux photons sans effet Doppler sont observées sur les résonances du Fabry-Pérot, en détectant le faisceau réfléchi ou transmis par la cellule d'absorption, grâce à une technique de double modulation.

Les premières expériences que nous avons effectuées pour tester le principe de fonctionnement de ce nouveau spectromètre, nous ont permis d'observer des transitions à deux photons à effet Doppler compensé et de mettre en évidence le terme de dispersion correspondant.

Cependant, il faut noter que notre but premier n'était pas de faire des mesures expérimentales, mais de situer d'abord les problèmes rencontrés afin de développer cette nouvelle technique de spectroscopie infra-rouge. Les expériences de faisabilité sont prometteuses et montrent que les limites de la méthode à l'heure actuelle sont dues essentiellement au dispositif expérimental réalisé avec les moyens disponibles au laboratoire (laser classique à CO_2 , de faible gamme d'accord, Pérot-Fabry instable ...) et non à son principe. Pour cela, nous avons également prévu des améliorations techniques du montage, afin de réaliser une installation expérimentale définitive.

Dans un premier chapitre, nous développons l'approche théorique relative à la spectroscopie d'absorption à deux photons sans effet Doppler : après avoir rappelé son principe et la manière de supprimer l'effet Doppler, nous étudions la probabilité de transition, le coefficient d'absorption et la forme d'absorption et de

dispersion d'une transition à deux photons sans effet Doppler. Ensuite, nous comparons la spectroscopie à deux photons avec les autres techniques spectroscopiques sans élargissement Doppler, plus particulièrement avec l'absorption saturée. Les possibilités de chaque méthode y sont discutées.

Dans un deuxième chapitre, nous rappelons brièvement les principaux résultats expérimentaux antérieurs concernant les transitions à deux photons : nous commençons d'abord par le domaine visible où nous présentons rapidement les expériences d'absorption à deux photons réalisées par Biraben et col. [22-22] et Giacobino et col. [23] respectivement sur les atomes de sodium et de néon. Ensuite, nous décrivons les extensions au domaine infra-rouge et nous situons nos expériences en absorption intracavité sur les molécules de SF₆ et SiF₄ par rapport à celles réalisées antérieurement par Bischel et col. [24] sur la molécule de CH₃F, Guccione Gush et col. [25] et Minguzzi et col. [26] sur la molécule de NH₃. Nous discutons également des possibilités et des limites d'utilisation de chaque technique.

Le troisième chapitre est consacré aux expériences réalisées avec la disposition intracavité. Nous décrivons d'abord le laser à CO₂ guide d'onde et ses performances, puis après une présentation sur le principe de l'absorption intracavité et son originalité, nous présentons des résultats expérimentaux obtenus sur les molécules de SF₆ et SiF₄, quelques spectres d'absorption à deux photons sont présentés en illustration. Nous terminons le chapitre par une discussion sur les avantages et les limites de la méthode.

Dans un quatrième chapitre, nous exposons la réalisation expérimentale relative à l'absorption extracavité que nous avons développée, ainsi que la technique de détection des transitions à deux photons. Nous présentons alors :

- Le laser à CO₂ classique utilisé comme source.
- Le résonateur Pérot-Fabry qui constitue la cellule d'absorption ainsi que la manière dont il est découplé de la source.

- La méthode de détection par double modulation de la fréquence laser, utilisée pour observer les signaux d'absorption et de dispersion à deux photons sans effet Doppler.

Ensuite nous relatons les effets expérimentaux observés : la forme d'absorption et de dispersion d'une transition à deux photons sans élargissement Doppler, les spectres enregistrés (la bistabilité optique de dispersion est présentée en annexe).

Dans une confrontation avec la méthode d'absorption intracavité, nous citons les avantages et les difficultés de la technique d'absorption extracavité et nous terminons le chapitre par les améliorations qu'il est souhaitable d'apporter à cette première réalisation expérimentale.

Chapitre 1.

Principe de la spectroscopie d'absorption
à deux photons sans effet Doppler

INTRODUCTION

La résolution spectrale en spectroscopie d'absorption infrarouge ou visible des milieux gazeux a été longtemps limitée par l'élargissement inhomogène, élargissement dû au fait que différentes classes d'atomes ou molécules interagissent avec les différentes fréquences du profil spectral de l'émission laser. C'est le cas par exemple de l'élargissement par effet Doppler, effet qui donne à la raie d'absorption une largeur de l'ordre de $(\Delta\omega_D/\omega) \approx 10^{-6}$ et qui se manifeste de la manière suivante : une molécule de vitesse \vec{V} qui interagit avec une onde de fréquence ω et de vecteur d'onde \vec{k} , voit une onde de fréquence $\omega + \vec{k} \cdot \vec{V}$. La fréquence d'absorption résonnante entre le gaz et l'onde est alors donnée dans un repère lié à la molécule par la condition $\omega_0 = \omega + \vec{k} \cdot \vec{V}$ (ω_0 est la fréquence de transition).

L'apparition de la spectroscopie d'absorption non linéaire a fourni différentes méthodes permettant d'éliminer l'effet Doppler. Les méthodes les plus expérimentées sont : la spectroscopie d'absorption saturée [1], les jets atomiques ou moléculaires [2], la résonance de croisement de fréquences [3], l'écho de photons [4], les franges de Ramsey [5], la spectroscopie d'absorption multiphotonique sans effet Doppler [6].

C'est cette dernière méthode qui nous intéresse dans ce mémoire et que nous étudierons plus en détail par la suite. Dans le présent chapitre, nous annonçons son principe dans le cas d'une transition à deux photons, la manière de compenser l'effet Doppler et l'extension au cas d'une transition à plus de deux photons. Ensuite nous discutons la probabilité de transition, le coefficient d'absorption et la forme d'absorption et de dispersion d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé.

Enfin, afin de comparer notre méthode aux autres techniques spectroscopiques permettant d'éliminer l'effet Doppler, nous donnerons brièvement un aperçu général sur ces dernières. Nous signalerons l'intérêt essentiel de chacune, ses possibilités et ses limites.

I - 1 : TRANSITION À DEUX PHOTONS SANS EFFET DOPPLER

Une molécule effectue une transition à deux photons sans effet Doppler, entre un niveau f et un niveau excité e , de même parité (Figure 1.a), lorsqu'elle absorbe simultanément deux photons, de fréquences égales, appartenant à deux ondes se propageant en sens contraire. L'effet Doppler qui élargit habituellement les transitions d'absorption vibrationnelles ou électroniques se trouve ainsi éliminé. Les deux transitions à un seul photon doivent être autorisées par les règles de sélection de type dipolaire électrique.

I - 2 : SUPPRESSION DE L'EFFET DOPPLER

Considérons une molécule de vitesse \vec{V} qui interagit avec deux ondes progressives de même fréquence ω et de sens contraire. Expérimentalement cette situation est réalisée exactement lorsque la cellule d'absorption est située à l'intérieur de la cavité optique du laser source ou dans un résonateur Pérot-Fabry (onde stationnaire) et approximativement lorsque la cellule d'absorption est irradiée par deux ondes de même fréquence et de sens opposé dont les directions sont légèrement désalignées.

Notons V_x la projection de la vitesse moléculaire \vec{V} sur la direction de propagation de l'onde stationnaire. Dans un repère lié à la molécule, cette dernière est soumise à deux ondes progressives de fréquences respectives $\omega(1 + \frac{V_x}{c})$ et $\omega(1 - \frac{V_x}{c})$ (voir figure 1.b). La résonance entre le gaz et le faisceau stationnaire est observée lorsque la molécule absorbe simultanément un photon de chaque onde progressive. La condition de résonance est alors donnée dans le repère de la molécule par l'expression suivante :

$$\hbar\omega\left(1 + \frac{V_x}{c}\right) + \hbar\omega\left(1 - \frac{V_x}{c}\right) = \hbar\omega_{ge}$$

ω_{ge} est la fréquence de transition à deux photons à effet Doppler compensé entre le niveau fondamental (g) et excité (e) (voir figure 1.a).

$$\text{soit} \quad 2\omega = \omega_{ge} \quad \forall \quad \vec{V} \quad (1)$$

Toutes les molécules interviennent dans le processus d'absorption à deux photons quelle que soit leur vitesse. L'effet Doppler du second ordre contribuant d'un élargissement résiduel relatif de l'ordre de $(\frac{V_x}{c})^2 \approx 10^{-12}$ est négligé.

Si les deux ondes ont des fréquences différentes ω_1 et ω_2 , la condition de résonance s'écrit :

$$\omega_1 + \omega_2 \pm (\Delta k) \cdot V_x = \omega_{ge} \quad \text{où} \quad \Delta k = |\vec{k}_1 - \vec{k}_2|$$

L'effet Doppler n'est que quasi compensé. Il en est de même pour deux ondes dont les directions font un angle θ différent de π .

Dans le cas où la molécule absorbe deux photons de même fréquence d'une seule onde progressive, la condition de résonance dans un repère lié à la molécule est donnée par :

$$2 \omega (1 \pm \frac{V_x}{c}) = \omega_{ge} \quad (2)$$

Nous remarquons que dans ce dernier cas, l'effet Doppler n'est plus compensé. L'absorption dépend encore de la vitesse de la molécule. L'élargissement inhomogène affecte ce type d'absorption à deux photons.

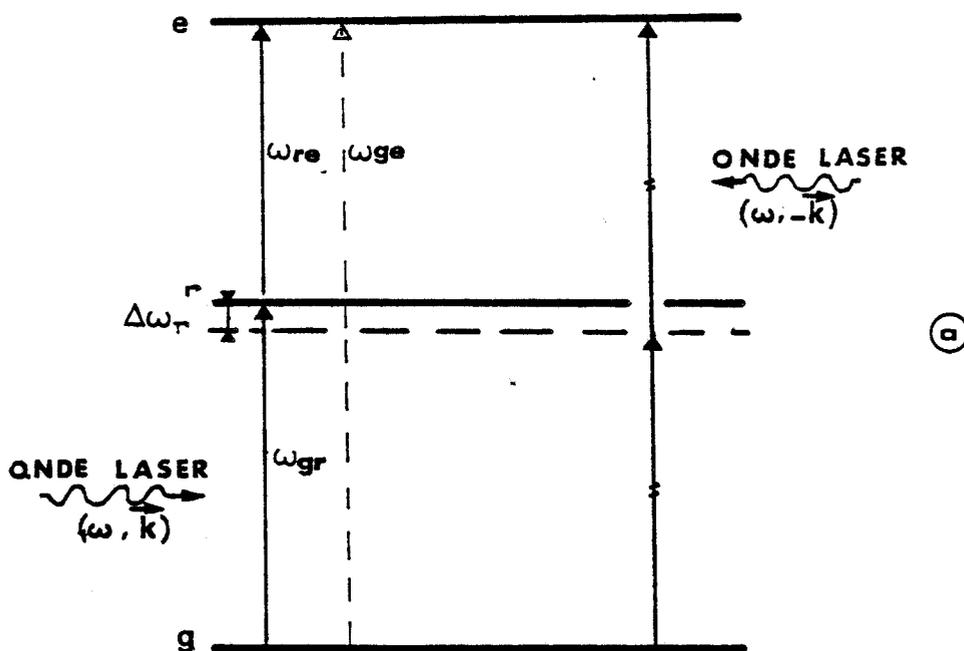
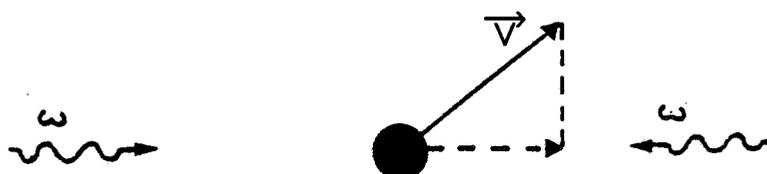


FIGURE 1 : a - Diagramme des niveaux d'énergie entre lesquels s'effectue une transition à deux photons à effet Doppler compensé. g , r et e sont respectivement les niveaux fondamental, intermédiaire (ou relais intervenant dans la probabilité d'absorption) et excité. Les transitions à un seul photon $g \rightarrow r$ et $r \rightarrow e$ sont autorisées par les règles de sélection de type dipolaire électrique. Tandis que celle de $g \rightarrow e$ est interdite (g et e ont même parité).



Dans un repère lié au laboratoire, la molécule de vitesse \vec{V} est soumise à deux ondes de même fréquence ω se propageant en sens contraire.



Dans son propre repère, la molécule est immobile. Elle est soumise à deux ondes progressives de fréquences $\omega(1 \pm \frac{V_x}{c})$.

I - 3 : TRANSITION A N PHOTONS, N > 2

Le principe précédent ne se limite pas uniquement au cas des transitions à deux photons, il peut être généralisé au cas des transitions à plus de deux photons. Leur intérêt majeur est la possibilité de supprimer l'effet Doppler en choisissant une configuration particulière pour les ondes lumineuses interagissant avec le gaz absorbant.

Supposons une molécule de vitesse \vec{V} soumise à plusieurs ondes progressives caractérisées par leurs vecteurs d'ondes \vec{k}_i ($|\vec{k}_i| = \frac{\omega_i}{c}$). Pour supprimer l'effet Doppler du premier ordre dans le cas général d'une transition à plusieurs photons, il faut donc trouver une configuration géométrique des faisceaux lumineux qui rende nulle la contribution de l'effet Doppler $\vec{V} \cdot \sum_{i=1}^n \vec{k}_i$ quelle que soit la vitesse de la molécule. Autrement dit, une configuration qui rend nulle l'impulsion totale d'un ensemble de photons absorbés simultanément par une molécule, soit :

$$\sum_{i=1}^n \vec{k}_i = 0 \quad \forall \quad \vec{V} \quad (3)$$

L'énergie des photons est entièrement utilisée à modifier l'énergie interne de la molécule. Il s'en suit que, l'impulsion de la molécule est conservée dans le processus d'interaction "molécule-photons". La condition de résonance entre le gaz et les faisceaux s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\sum_{i=1}^n \omega_i = \omega_{ge} \quad \forall \quad \vec{V} \quad (4)$$

ω_{ge} est la fréquence de transition à n photons sans effet Doppler. Toutes les molécules contribuent donc à l'absorption de n photons indépendamment de leur vitesse.

Nous remarquons que dans le cas d'une transition à deux photons, la disposition qui vérifie la condition (3) (c'est-à-dire qui permet de supprimer l'effet Doppler) est unique : $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$, deux ondes de même fréquence, parallèles et de sens contraire. La fréquence de travail est en conséquence imposée.

Par contre dans le cas d'une transition à plus de deux photons, les conditions (3) et (4) peuvent être réalisées facilement avec plusieurs choix de valeur de fréquences ω_i . Il est donc possible en ajustant les directions de propagation de s'approcher d'avantage des niveaux relais.

Expérimentalement, ces transitions à n photons nécessitent des puissances élevées à cause de leur faible probabilité de transition.

Nos expériences actuelles sont limitées aux transitions à deux photons avec compensation de l'effet Doppler. Jusqu'alors nous n'avons pas mis en évidence de transitions à quatre photons, mais il n'est pas impossible que, les caractéristiques de notre dispositif expérimental (forte densité de puissance, deux ondes progressives de même fréquence et se propageant en sens contraire) permettent d'observer de telles transitions.

Dans le domaine visible, la faisabilité de ces expériences à plus de deux photons a déjà été démontrée par Grynberg et col. [7]. Ces auteurs ont observé des transitions à trois photons entre le niveau $3S_{\frac{1}{2}}$ et $3P_{\frac{1}{2}}$ du Sodium.

I - 4 : PROBABILITÉ DE TRANSITION À DEUX PHOTONS

Dans un processus d'absorption à deux photons, trois probabilités de transitions par unité de temps doivent être distinguées [9]. Pour les expliciter, nous assimilons la molécule à un système

de trois niveaux (figure 1.a) et nous nous placerons dans les conditions suivantes :

- Les deux ondes aller et retour ont même fréquence et même intensité
- Les écarts $\Delta\omega_r = |\omega - \omega_{gr}|$ sont très grands devant la largeur homogène Γ_r des niveaux relais et devant la largeur Doppler kV_x :

$$\Delta\omega_r \gg \Gamma_r ; |kV_x|$$

- On ne tient compte ni de l'effet Doppler du second ordre ni de la dégénérescence des niveaux fondamental g et excité e.
- L'écart de fréquence à la résonance exacte $\delta\omega = 2\omega - \omega_{ge}$ est petit et peut s'annuler.

L'hamiltonien du système "molécule + rayonnement" se présente sous la forme de trois termes : $H = H_0 + H_r + V$.

H_0 est l'hamiltonien de la molécule isolée, ses états propres sont les états $|g\rangle, |r\rangle$ et $|e\rangle$ d'énergie respectivement $\hbar\omega_g, \hbar\omega_r$ et $\hbar\omega_e$.

H_r est l'hamiltonien de rayonnement, ses états propres sont notés $|N\rangle$ tel que $H_r|N\rangle = N.\hbar\omega|N\rangle$, N est le nombre de photons que contient le mode.

V est l'hamiltonien d'interaction entre la molécule et l'onde, il peut s'écrire à l'approximation dipolaire électrique sous la forme :

$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$, $\vec{\mu}$ est le vecteur moment dipolaire de la molécule.

$$\vec{E} = i \left(\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 L^3} \right)^{1/2} \cdot \vec{e}(a - a^\dagger) \quad \text{est le champ électrique exprimé en fonction}$$

du vecteur de polarisation (\vec{e}), de l'opérateur de création (a^\dagger) et d'annihilation (a).

Nous supposons la molécule initialement dans l'état $|g\rangle$ et nous calculons en utilisant la théorie de perturbation dépendant du temps au second ordre la probabilité $P_{g \rightarrow e}$ pour que la molécule soit excitée dans l'état $|e\rangle$ en absorbant deux photons [9] :

$$P_{g \rightarrow e} = \frac{N(N-1)}{4L^6 \cdot \epsilon_0^2 \hbar^2} \left| \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' e^{-i\omega(\tau+\tau')} \langle e | U_0(t, \tau) \vec{\mu} \cdot \vec{e} \cdot U_0(\tau, \tau') \times \right. \\ \left. \vec{\mu} \cdot \vec{e} \cdot U_0(\tau', 0) | g \rangle \right|^2 \quad (5-a)$$

$U_0(t, \tau)$ est l'opérateur d'évolution de la molécule isolée entre les instants τ et t .

Pour transformer la formule ci-dessus, nous supposons que le nombre de photons N que contient le mode est très grand, ce qui permet d'assimiler N à $N-1$ et que le niveau e a une largeur homogène Γ . Nous remarquons également que pour un faisceau laser de puissance P et de section S , la densité d'énergie par unité de volume est donnée par $\frac{N}{L^3} \cdot \hbar \cdot \omega = \frac{P}{S \cdot C}$. Compte tenu de ces conditions, en explicitant les opérateurs d'évolutions ($U_0(t, \tau)$, $U_0(\tau, \tau')$ et $U_0(\tau', 0)$) et en utilisant la relation de fermeture $\sum_r |r\rangle \langle r| = 1$, la formule (5-a) se transforme après intégration sur les variables temps t et τ , en probabilité de transition par unité de temps (P) sous la forme suivante [9] :

$$P = \frac{\left(\frac{P}{S}\right)^2}{2 \hbar^4 \cdot \epsilon_0^2 \cdot C^2} \left[\sum_r \frac{\langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e}_1 | r \rangle \langle r | \vec{\mu} \cdot \vec{e}_2 | g \rangle + \langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e}_2 | r \rangle \langle r | \vec{\mu} \cdot \vec{e}_1 | g \rangle}{\Delta \omega_r} \right]^2 \\ + \frac{\Gamma}{(\delta \omega)^2 + \Gamma^2} + \left[\sum_r \frac{\langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e}_1 | r \rangle \langle r | \vec{\mu} \cdot \vec{e}_1 | g \rangle}{\Delta \omega_r} \right]^2 \cdot \frac{\Gamma}{(\delta \omega - 2kV_x)^2 + \Gamma^2} + \left[\sum_r \frac{\langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e}_2 | r \rangle \langle r | \vec{\mu} \cdot \vec{e}_2 | g \rangle}{\Delta \omega_r} \right]^2 \cdot \frac{\Gamma}{(\delta \omega + 2kV_x)^2 + \Gamma^2} \quad (5-b)$$

avec $\vec{\mu}$: opérateur vectoriel moment dipolaire de la molécule
 $\vec{e}_{i=1,2}$: vecteur unitaire de polarisation de l'onde aller et retour
 $\frac{P}{S}$: densité de puissance par unité de surface de l'onde
 $\delta\omega$: écart en fréquence à la résonance exacte ($\delta\omega = 2\omega - \omega_{ge}$)
 Γ : taux de relaxation
 ϵ_0 : constante diélectrique du vide
 C : vitesse de la lumière
 \hbar : constante de Plank

Si les deux ondes ont même polarisation ($\vec{e}_1 = \vec{e}_2 = \vec{e}$), l'équation (5-b) se transforme en :

$$P' = \frac{\left(\frac{P}{S}\right)^2}{2\hbar^4 \cdot \epsilon_0^2 \cdot C^2} \left| \sum \frac{\langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | r \rangle \langle r | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 \left[\frac{4\Gamma}{(\delta\omega)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\delta\omega - 2kV_x)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\delta\omega + 2kV_x)^2 + \Gamma^2} \right] \quad (6)$$

Nous remarquons que le premier terme de l'équation (6) est indépendant de la vitesse de la molécule. Il représente la probabilité de transition à deux photons sans effet Doppler. Le deuxième et le troisième termes dépendent de la vitesse moléculaire. Ils représentent alors les probabilités d'absorption simultanée de deux photons d'une seule onde (onde aller ou retour). L'absorption se fait donc avec élargissement Doppler.

La probabilité de transition à deux photons sans effet Doppler est double de la probabilité totale avec effet Doppler.

Par la suite, nous nous intéressons uniquement à la probabilité d'absorption sans élargissement Doppler qui présente un intérêt majeur dans nos expériences (nous négligeons les deux derniers termes de l'équation (6)). Elle s'écrit alors sous la forme suivante :

$$P'' = \frac{2\left(\frac{P}{S}\right)^2}{\hbar^4 \cdot \epsilon_0^2 \cdot C^2} \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | r \rangle \langle r | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | g \rangle}{\Delta\omega_r^2} \right|^2 \frac{\Gamma}{(\delta\omega)^2 + \Gamma^2} \quad (7)$$

Nous considérons principalement l'influence de deux paramètres :

La densité de puissance $\frac{P}{S}$: la probabilité d'absorption (P'') est proportionnelle au carré de la densité de puissance. Il s'en suit que l'existence d'une forte densité de puissance à l'intérieur de la cellule d'absorption est très intéressante. Elle augmente considérablement l'intensité des transitions à deux photons et facilite alors leur détection. On note d'ailleurs l'intérêt de focaliser (d'une façon raisonnable) le faisceau laser dans la cellule d'absorption : pour une détection par fluorescence lorsque on diminue la section S du faisceau, le nombre de molécules excitées diminue proportionnellement à S , mais comme la probabilité de transition (P'') croît en $1/S^2$, le nombre de molécules qui contribue à l'absorption augmente finalement comme $\frac{1}{S}$. Par contre si on s'intéresse à la variation de l'intensité de la lumière qui a traversé le milieu absorbant (c'est le cas de nos expériences), il est préférable de prendre une longueur absorbant égale au paramètre confocal de la cavité ($b = (2\pi W_0^2)/\lambda$, W_0 est le Waist du faisceau) dont la position est symétrique par rapport à la ceinture du faisceau. On peut alors considérer que le diamètre ($2W_0$) du faisceau reste approximativement constant dans la cellule d'absorption, (il en est de même pour la section $S = \pi W_0^2$ du faisceau). Le nombre de molécules excitées est donc proportionnel au volume ($b.S$) qui est lui même proportionnel à S^2 . La probabilité de transition à deux photons est inversement proportionnelle au carré de la surface. Il s'en suit alors que l'absorption est indépendante de la surface de l'onde. Il est donc ainsi possible d'éviter l'effet du temps de transit des molécules à travers le faisceau qui provoque un élargissement des raies d'absorption.

L'écart de fréquence à la résonance par rapport au niveau relais

($\Delta\omega_r = (\omega - \omega_{gr})$) : L'existence d'au moins un niveau relais r à mi distance entre l'état fondamental g et excité e favorise énormément la

probabilité d'absorption à deux photons. Ce niveau relais doit être de parité opposée aux niveaux e et g.

La sommation porte sur tous les niveaux intermédiaires possibles entre g et e, mais en général seuls quelques niveaux r (pour lesquels l'écart de fréquence $\Delta\omega_r$ est petit) contribuent de façon importante à la probabilité de transition. Si un seul niveau contribue, on peut supprimer la sommation sur les niveaux r et expliciter les éléments de matrice de l'observable vectorielle moment dipolaire ($\vec{\mu}$) entre états rovibrationnels de type $|V,J,K,M\rangle$. Par exemple l'élément matriciel $\langle e|\mu|r\rangle$ s'écrit sous la forme :

$$\langle e|\mu|r\rangle = \langle J,K,M,V|\mu|V',J',K',M'\rangle = \sum_{g,F} \mu_g \langle J||\lambda||J'\rangle \cdot U_{KK'}^g \cdot U_{MM'}^F$$

où μ_g représente les trois composantes cartésiennes du moment dipolaire de la molécule dans un repère lié à la molécule ($g \in \{x,y,z\}$), $\langle J||\lambda||J'\rangle$ est l'élément réduit qui dépend des cosinus directeurs λ_{gF} de l'observable vectorielle polaire (\vec{T}_g) dans un repère lié au centre de gravité de la molécule ($F \in \{X,Y,Z\}$) et $U_{KK'}^g$, $U_{MM'}^F$ sont des facteurs tabulés dépendant des nombres quantiques J, K, M et de la symétrie de la molécule [8]. Le calcul de la probabilité d'une transition à plus de deux photons est largement discuté dans la référence [9].

I - 5 : PROFIL D'ABSORPTION D'UNE TRANSITION A DEUX

PHOTONS

L'expression du profil d'absorption d'une transition à deux photons s'obtient facilement à partir de l'équation (5-b) ou (6) en sommant sur toutes les vitesses possibles. Pour cela on prend une distribution Maxwellienne de vitesse :

$$f(V_x) = \frac{1}{U\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{V_x^2}{U^2}} \quad \text{avec } U^2 = \frac{2kT}{M}$$

où k : Constante de Boltzmann
 M : Masse moléculaire
 U : Vitesse la plus probable de la molécule
 T : Température absolue

On suppose que la largeur Doppler est très supérieure à la largeur par collision et on assimile la fonction Lorentzienne $\frac{\Gamma}{(\delta\omega - 2kV_x)^2 + \Gamma^2}$

à une fonction de Dirac $\pi\delta(\delta\omega - 2kV_x)$. Le profil d'absorption à deux photons s'écrit alors dans le cas de deux ondes se propageant en sens opposé, de même fréquence, même intensité et même polarisation, sous la forme suivante :

$$A_{(\delta\omega)} = \int_{-\infty}^{+\infty} P'(V_x, \delta\omega) \cdot f(V_x) \cdot dV_x \quad (8)$$

$$A_{(\delta\omega)} = \frac{\left(\frac{P}{S}\right)^2}{\hbar^4 \cdot \epsilon_0^2 \cdot c^2} \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | r \rangle \langle r | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 \left[\frac{2\Gamma}{(\delta\omega)^2 + \Gamma^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2kU} e^{-\left(\frac{\delta\omega}{2kU}\right)^2} \right]$$

Le profil d'absorption résultant, représenté sur la figure 2, est la superposition d'un profil Lorentzien Central étroit, de grande amplitude et de demi-largeur à mi-hauteur, la largeur homogène ($\delta\omega_h = \Gamma$) (il représente donc l'absorption de deux photons sans élargissement Doppler) et d'un profil Gaussien large de faible amplitude et de largeur à mi-hauteur la largeur Doppler $\Delta\omega_D = 4k \cdot U \sqrt{\log 2}$. Il traduit alors l'absorption de deux photons d'une même onde. En intégrant séparément les deux termes de l'équation (8), on trouve que la surface du profil Lorentzien est double de la surface du profil Gaussien.

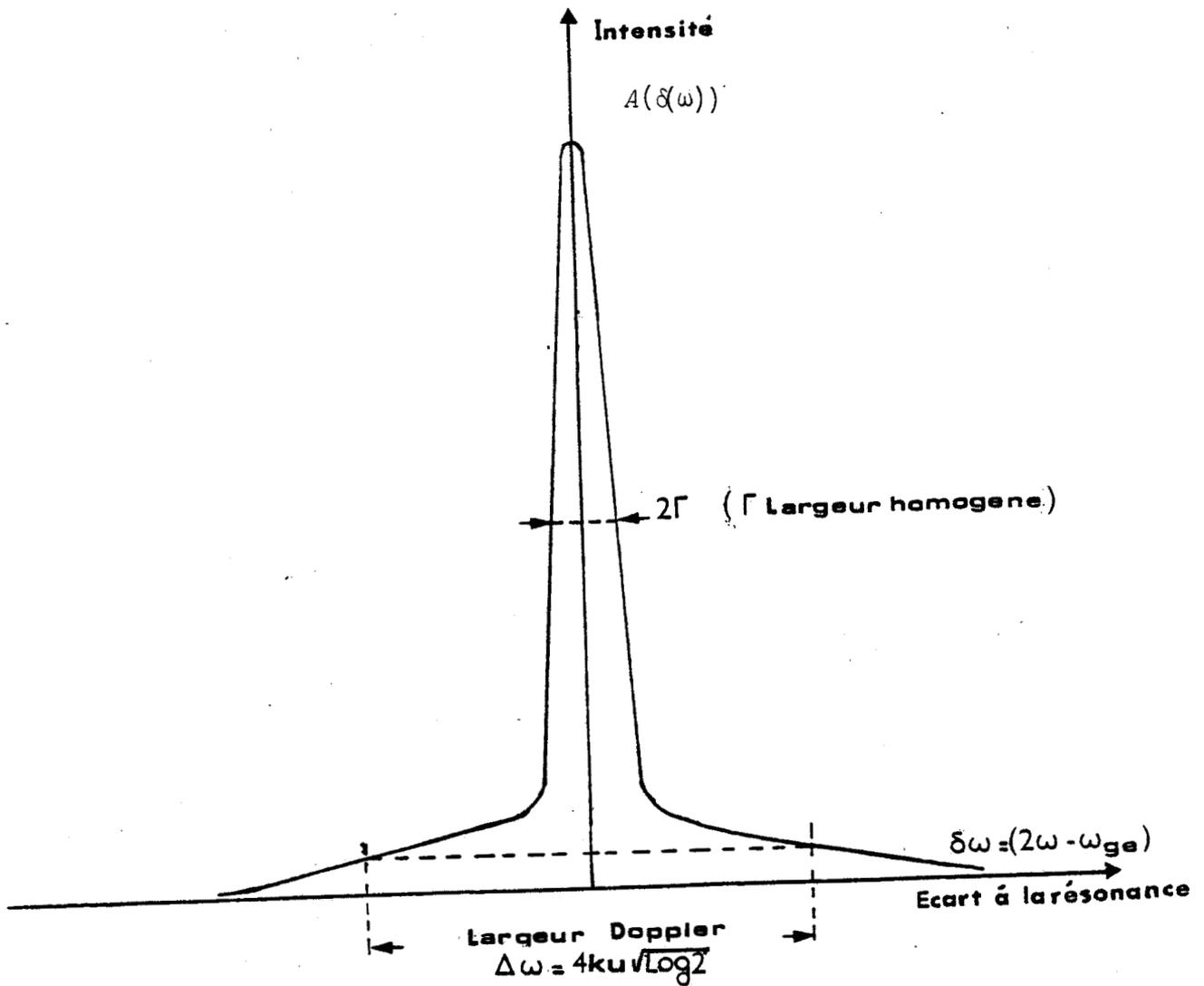


FIGURE 2 : Profil d'absorption à deux photons ($A(\delta\omega)$) en fonction de l'écart en fréquence à la résonance $\delta\omega = 2\omega - \omega_{ge}$, d'une molécule en interaction avec deux ondes progressives de même fréquence, même intensité et se propagent en sens contraire. La molécule peut absorber simultanément deux photons de sens opposés ou deux photons de même sens. On retrouve alors un profil Lorentzien (traduisant la largeur homogène) et un profil Gaussien (dû à la répartition des vitesses).

I - 6 : FORME DE RAIE D'UNE TRANSITION A DEUX PHOTONS A EFFET DOPPLER COMPENSÉ

Dans ce paragraphe nous présentons des résultats théoriques décrivant la forme d'absorption et de dispersion d'une transition à deux photons sans effet Doppler en présence de saturation éventuelle et de déplacement radiatif des niveaux d'énergie en jeu. Une première mise en évidence expérimentalement originale de l'effet de dispersion est décrite au chapitre IV.

L'étude théorique de la forme de raie d'une transition à deux photons a été d'abord présentée par Macke et Legrand [10] dans le cas de deux ondes différentes, de fréquences voisines, se propageant en sens inverse et en tenant compte de l'effet de saturation. L'étude prévoit des effets nouveaux sur l'indice. Ces effets sont liés à la variation de population des niveaux fondamental g et excité e entre lesquels s'effectue la transition à deux photons.

Récemment, ces effets nouveaux concernant l'indice du milieu ont été confirmés par Grynberg et col [11] dans le cas de deux ondes progressives de même fréquence et de même intensité.

La susceptibilité complexe χ d'un milieu non linéaire présentant des transitions à deux photons sans élargissement Doppler, s'exprime comme la somme de deux termes liés à la cohérence et au pompage à deux photons. Lorsque les conditions suivantes sont satisfaites :

$$|\omega - \omega_{gr}| \gg |2kV_x| \gg |\omega_{ge} - 2\omega| \quad ; \quad \Gamma \text{ (taux de relaxation à deux photons)}$$

Les expressions décrivant la dispersion χ' et l'absorption χ'' (partie réelle et imaginaire de la susceptibilité) sont données par les équations suivantes [11] :

$$\chi' = -\frac{N}{\epsilon_0} Q_{gg} + \frac{N|Q_{ge}|^2 \cdot |\epsilon|^2}{\epsilon_0} \cdot \frac{(\delta E - 2S \frac{\Gamma}{\Gamma_i})}{(\delta E)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 (1+a^2)} \quad (9) \quad \text{(dispersion)}$$

$$\chi'' = \frac{N}{\epsilon_0} |Q_{ge}|^2 \cdot |\epsilon|^2 \cdot \frac{\hbar \Gamma}{(\delta E)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 (1+a^2)} \quad (10)$$

(absorption)

avec : - $a = \frac{|Q_{eg}|^2 \cdot |\epsilon|^2}{\hbar \sqrt{\Gamma \Gamma'}}$: paramètre de saturation exprimé en fonction de l'amplitude du champ (ϵ avec $|\epsilon|^2 = \frac{P}{2\epsilon_0 S \cdot C}$), des taux de relaxation de la cohérence à deux photons (Γ) et des populations (Γ')

$$- Q_{eg} = \frac{1}{\hbar} \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | r \rangle \langle r | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | g \rangle}{\Delta \omega_r} \right| : \text{élément matriciel}$$

- N : Nombre de molécules par unité de volume.

- $\delta E = \hbar(\omega_{ge} - 2\omega) + 2S$: Ecart en énergie à la résonance à deux photons. S est l'effet Stark dynamique (light-shift) de la transition à deux photons [12] (S est proportionnel à $|\epsilon|^2$).

On remarque que, lorsque l'effet de saturation est négligeable, l'expression de χ'' se retrouve facilement à partir de l'équation (8) représentant le profil d'absorption (A) à condition de multiplier A par un facteur de proportionnalité ($N \cdot \frac{\hbar \cdot C}{2(P/S)}$) et de négliger le terme Gaussien (terme représentant l'absorption à deux photons avec effet Doppler).

La relation entre χ' et χ'' n'est plus la même que dans le cas d'un milieu présentant des transitions à un seul photon. χ' n'a pas la forme de dispersion classique. Il contient deux termes :

- Le premier représente la dispersion, d'un milieu linéaire (χ'_L) sans transition à deux photons. Il est souvent négligeable.

- Le second décrit la dispersion d'un milieu non linéaire (χ'_{NL}), il est lié à la cohérence optique qui donne une forme classique de dispersion et au pompage à deux photons qui contribue par un terme d'absorption de forme Lorentzienne [13]. Ce terme correctif d'absorption, qui est dû donc à la variation de population des niveaux g et e est proportionnel à S (light shift), il n'existe alors qu'en champ fort et disparaît en champ faible.

χ'' dépend uniquement de la cohérence optique à deux photons. Il conserve alors sa forme Lorentzienne habituelle.

La figure 3 montre le tracé de quelques courbes théoriques représentant la dispersion (χ') et l'absorption (χ'') en fonction de l'écart en fréquence $\frac{(\omega_g e^{-2\omega})}{2\pi}$ dans le cas d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé pour des valeurs de puissance différentes. On note en particulier que la valeur δE qui annule la dispersion χ'_{NL} ($\chi'_{NL} = 0$ pour $\delta E = 2S \frac{\Gamma''}{T}$) ne coïncide généralement pas avec celle qui donne le maximum de l'absorption (χ''_{max} pour $\delta E = 0$)

L'amplitude pic à pic de la courbe de dispersion croît constamment avec la saturation. Par contre l'amplitude de l'absorption augmente avec la saturation, passe par un maximum, puis décroît et tend vers zéro à très forte saturation.

L'utilisation du résonateur Pérot-Fabry a permis une première observation expérimentale simple de l'effet de dispersion associé à la transition à deux photons. La mise en évidence expérimentale de cet effet de dispersion est reportée au chapitre IV.

I - 7 : COMPARAISON AVEC LES AUTRES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

À HAUTE RÉOLUTION

Notre but est ici de comparer cette nouvelle méthode spectroscopique d'absorption à deux photons aux autres techniques de spectroscopie sans élargissement Doppler. Deux techniques nous intéressent plus particulièrement : l'absorption saturée et les jets atomiques ou moléculaires.

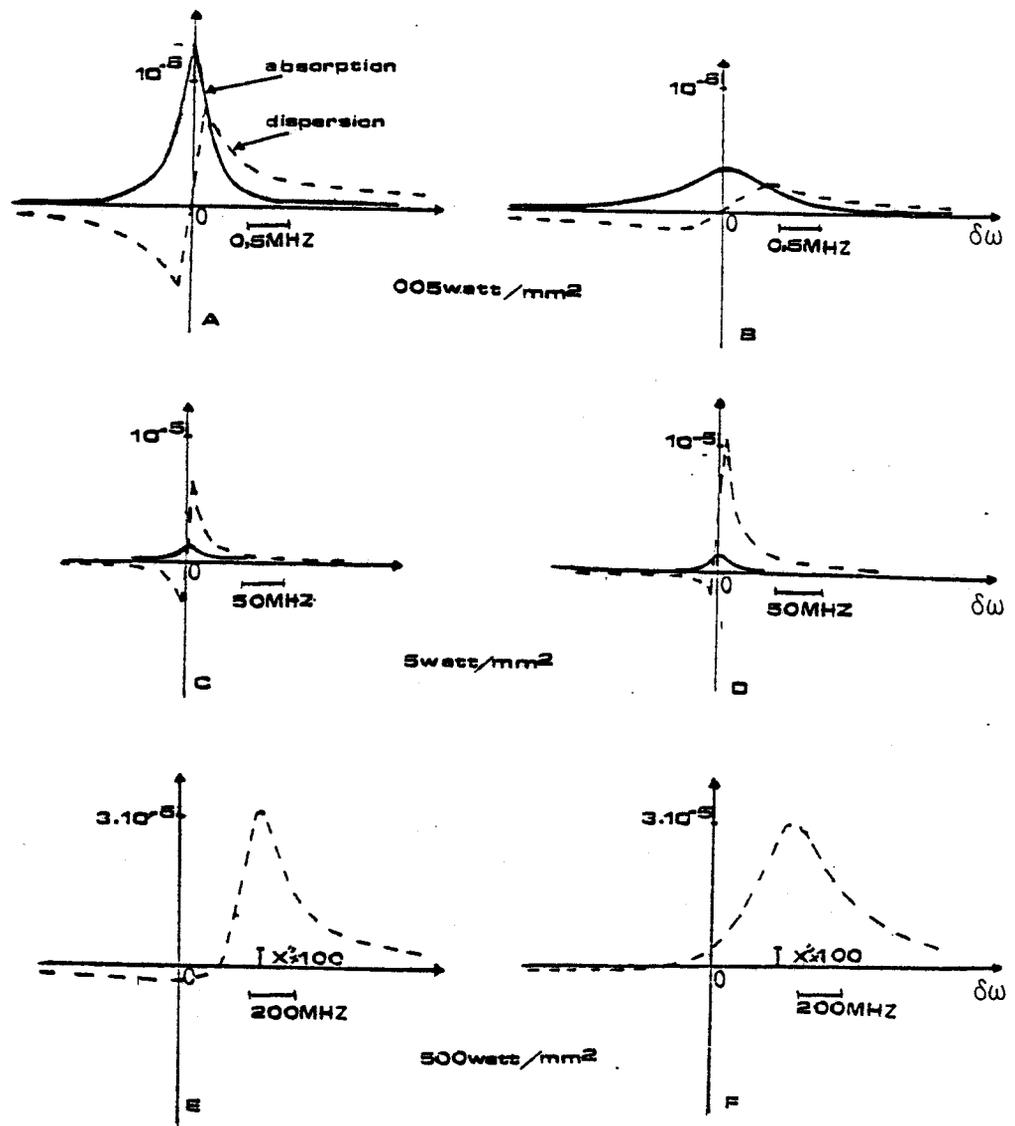


FIGURE 3 : Forme de raie d'absorption (χ'') (courbe continue) et de dispersion (χ') (courbe discontinue) d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé (cas de la transition $5S - 5D$ du Rb) en fonction de l'écart en fréquence à la résonance exacte $\delta\omega = (\omega_{de} - 2\omega)/2\pi$ pour différentes valeurs de la densité de puissance incidente (d'après Grynberg et col. [11]).
 Courbes A, C, E : le taux de relaxation de la cohérence à deux photons Γ est égal à $\Gamma'/2$ (Γ' est le taux de relaxation des populations)
 Courbes B, D, F : le taux de relaxation de la cohérence est double de celui des populations ($\Gamma = 2\Gamma'$).
 La forme d'absorption garde toujours la forme lorentzienne centrée à $\delta\omega = 0$. Son amplitude diminue en champ fort.
 La dispersion ne conserve pas en général la forme de dispersion habituelle à cause de la présence du terme correctif d'absorption dû à la variation des populations des niveaux fondamental et excité. Ce terme d'absorption existe en champ fort et disparaît en champ faible.

- L'ABSORPTION SATURÉE : le principe de la spectroscopie d'absorption saturée peut être compris de façon simple à partir du modèle du "Hole-burning" (figure 4). Un rayonnement monochromatique intense, appelé pompe, se propage à travers un gaz moléculaire absorbant. Il interagit non linéairement avec les molécules dont la vitesse \vec{V} satisfait la condition de résonance :

$$\omega_L = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{V}$$

ω_L = fréquence du laser

ω_0 = fréquence de la transition moléculaire

\vec{k} = vecteur d'onde

\vec{V} = vitesse de la molécule

Il s'en suit qu'un trou se crée dans la distribution des molécules en fonction de leur vitesse axiale.

Si le même faisceau est réfléchi sur lui-même, son nouveau passage à travers le gaz absorbant crée un deuxième trou dans la distribution pour les molécules de vitesse ($-\vec{V}$) telles que :

$$\omega_L = \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{V}$$

Lorsque la fréquence laser est balayée, le profil d'absorption totale en fonction de la fréquence laser est un profil Doppler sur lequel apparaît une diminution d'absorption centrée en $\omega_L = \omega_0$. Cette diminution d'absorption qui se situe à la fréquence centrale du profil Doppler est due au fait que, les deux ondes aller et retour interagissent avec les mêmes molécules dont la vitesse axiale est nulle. Elle est appelée "Lamb-Dip" [14] et n'est pas affectée par l'élargissement Doppler.

Les applications de la méthode d'absorption saturée sont nombreuses et variées. Cette méthode permet particulièrement l'étude de la structure fine et hyperfine des atomes ou molécules avec une haute résolution. Les transitions rovibrationnelles de nombreuses molécules telles que SF_6 [15], CH_3Br [16], C_2H_4 [17], NH_2D [18] ... ont été observées et analysées avec cette méthode. La meilleure résolution spectrale obtenue avec cette technique à l'heure actuelle est d'environ 1,5 kHz [19].

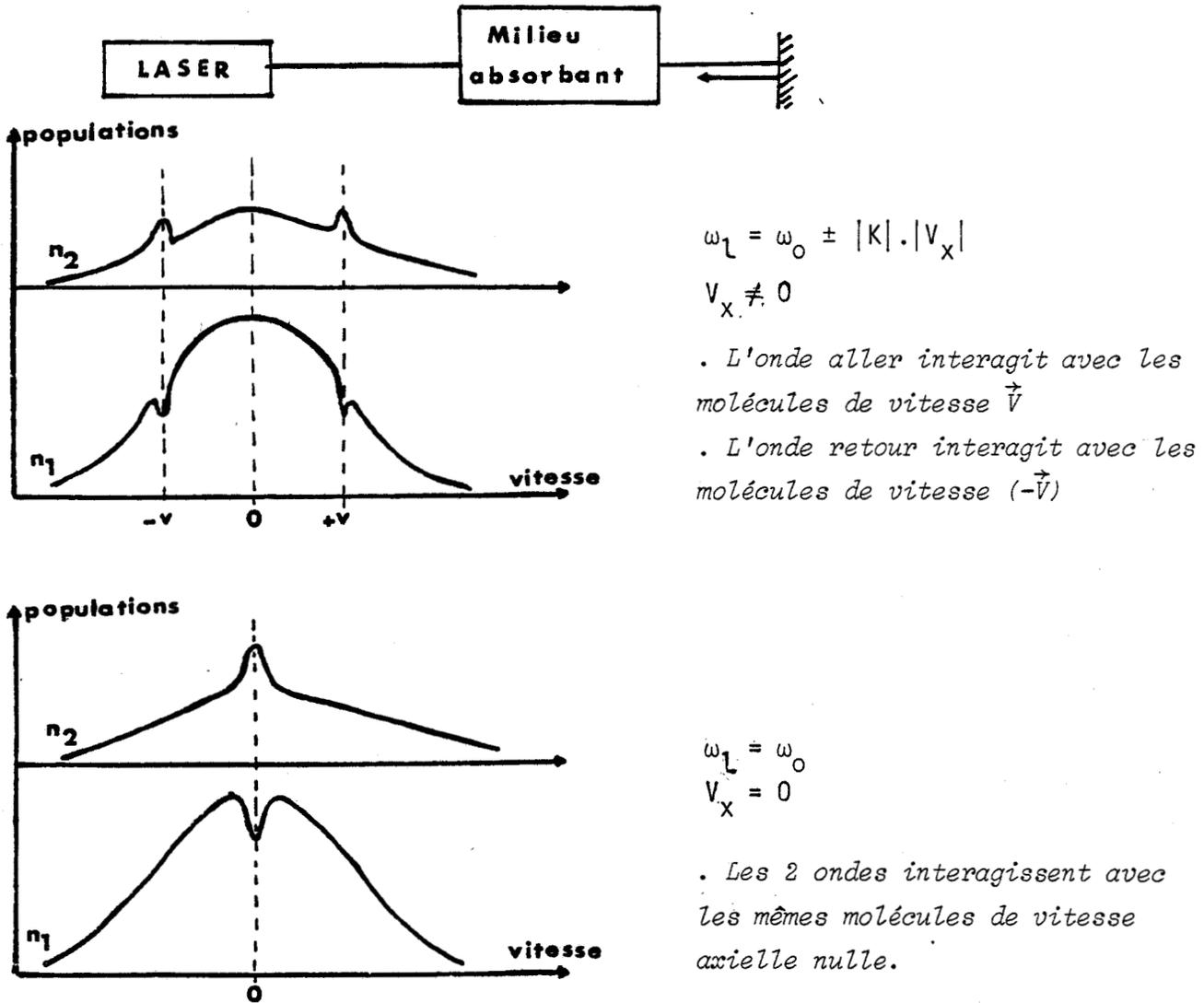


FIGURE 4 : Modèle du "Hole-Burning"

Par la suite nous comparerons la spectroscopie d'absorption saturée aux transitions à deux photons sans élargissement Doppler. Nous présenterons les avantages et les inconvénients de chaque méthode. On note alors que :

Le principe de l'absorption saturée repose sur une sélection en vitesse des molécules, seule la classe de molécules dont la projection de la vitesse sur l'axe de propagation du faisceau est nulle, entre en interaction avec le champ électromagnétique, tandis que en spectroscopie à deux photons, toutes les molécules entrent en interaction avec le champ et contribuent à l'absorption quelle que soit leur vitesse.

L'absorption saturée ne permet d'atteindre que des niveaux excités de parité opposée à celle du niveau de départ, tandis qu'une transition à deux photons est toujours observée entre deux niveaux de même parité. En infrarouge la spectroscopie d'absorption saturée est beaucoup plus développée que les études des transitions à deux photons sans effet Doppler. La meilleure résolution à l'heure actuelle est celle obtenue par absorption saturée.

LES JETS ATOMIQUES OU MOLECULAIRES : Un jet monocinétique permet d'obtenir une même vitesse de déplacement pour tous les atomes ou molécules. Il s'en suit donc un effet Doppler identique pour tous les absorbeurs. Lorsque l'onde lumineuse se propage perpendiculairement à la direction du jet, l'effet Doppler est nul. L'absorption est alors observée à la fréquence exacte de la transition. La technique des jets permet donc d'étudier les raies d'absorption sans élargissement Doppler. De plus, la densité des atomes ou molécules dans le jet est généralement faible, il n'y a alors pratiquement pas d'élargissement par collision.

La détection des résonances d'absorption s'effectue en analysant soit la variation de l'intensité de la lumière qui a traversé le jet perpendiculairement, soit de préférence l'intensité de la lumière de fluorescence émise.

Expérimentalement cette méthode nécessite des jets atomiques parfaitement collimatés et les résultats spectroscopiques qu'elle a permis d'obtenir sont encore relativement moins précis.

Chapitre 2.

Rappel des résultats expérimentaux
antérieurs

INTRODUCTION

Afin de situer la contribution de notre travail, il nous a semblé intéressant de rappeler brièvement dans ce paragraphe, les travaux antérieurs concernant la spectroscopie d'absorption à deux photons par ordre chronologique. Nous nous intéressons d'abord au domaine visible où nous rappellerons sans détailler les travaux de Biraben et col. [20,21,22] et Giacobino et col. [23] sur les atomes de sodium et de néon, à l'aide d'un laser à colorant continu, pompé par un autre laser à argon ionisé. Nous aborderons ensuite le domaine infrarouge où nous décrirons les expériences de Bischel et col. [24], Guccione-Gush et col. [25] et Minguzzi et col. [26] sur les transitions à deux photons à effet Doppler quasi-compensé des molécules de CH_3F et NH_3 .

Nous présenterons ensuite nos travaux sur les transitions à deux photons sans effet Doppler des molécules de SF_6 et SiF_4 réalisés à l'aide d'un seul laser à CO_2 , guide d'onde. Nous montrerons en particulier que notre technique est assez originale et présente certains avantages mais aussi certaines limites.

La théorie générale d'absorption de deux photons a été établie initialement par Göppert-Mayer en 1931 [27], mais le manque de sources lumineuses cohérentes et puissantes fut pendant un certain temps un obstacle à l'expérimentation de cette nouvelle technique. La naissance et le développement des sources monochromatiques cohérentes, de puissance relativement élevée, que sont les lasers, donna un nouvel essor aux études des transitions à deux photons. Elles ont été observées d'abord dans le domaine des radiofréquences par Brossel et col. [28] en 1953, Kusch [29] en 1954 et Winter [30] en 1959. Elles furent par la suite l'objet de nombreuses expériences dans le domaine visible à partir de 1960 [31] puis dans le domaine infrarouge à partir de 1975. Les expériences n'étaient pas faciles à réaliser avec les premiers lasers non accordables. Les coïncidences entre la source lumineuse et les transitions du gaz absorbant étaient fort peu nombreuses.

Ce n'est qu'en 1970 avec l'apparition des lasers accordables que le processus d'absorption à deux photons apparaissait comme technique puissante et originale. La possibilité de supprimer l'effet Doppler a été évoquée initialement par Vasilenko et col. [32] en 1970, puis développée par Cagnac et col. [7] en 1973. C'est sur ces bases qu'est née cette méthode spectroscopique de haute résolution permettant d'étudier les transitions entre niveaux atomique ou moléculaire avec une résolution limitée à la largeur naturelle des niveaux.

II - 1 : EXPERIENCES DANS LE DOMAINE VISIBLE

La première expérience mettant en évidence l'absorption de deux photons à effet Doppler compensé, dans le domaine visible a été réalisée en 1974 simultanément par plusieurs auteurs : Levenson et Loembergen [33], Biraben et col. [20,21] et Hansch et col. [34], à l'aide de lasers à colorants. L'expérience a été réalisée sur la transition $3S_{1/2} - 5S_{1/2}$ du sodium vapeur accessible par un laser à colorant, d'abord en régime pulsé [22,33], ensuite en régime continu [20,34] afin de gagner en résolution et en stabilité.

Techniquement, l'expérience effectuée par Biraben et col [20] sur le sodium est réalisée de la manière suivante (le schéma du montage expérimental utilisé est reporté sur la figure 5.a) : un faisceau laser traverse une cellule d'absorption contenant une vapeur de sodium. Un miroir concave le réfléchit sur lui-même. Les atomes de sodium transitent de l'état $3S_{1/2}$ à l'état $5S_{1/2}$ en absorbant deux photons de même fréquence, mais de vecteurs d'onde opposés. La détection des transitions se fait sur le signal de fluorescence entre l'état $5S_{1/2}$ et les niveaux $3P_{1/2}$, $3P_{3/2}$ (un schéma détaillé des niveaux d'énergie est donné dans l'article [9]).

Deux transitions de la structure hyperfine des états $3S_{1/2}$, $5S_{1/2}$ ont été observées quand la fréquence laser est balayée (l'enregistrement spectral de ces transitions est donné dans l'article [9]). Elles correspondent aux transitions : $3S, F = 1 \rightarrow 5S, F' = 1$ et $3S, F = 2 \rightarrow 5S, F' = 2$. Le moment orbital des états $3S$ et $5S$ est nul.

Seules les transitions qui vérifient la règle de sélection $F = F'$ [7] (où F est le moment cinétique total du niveau) sont autorisées entre états de type S. La largeur des raies observées est d'environ 10 MHz. Elle est due essentiellement à deux facteurs :

- L'instabilité du laser en fréquence (d'environ 7 MHz)
- Le temps de transit des atomes à travers le faisceau focalisé à l'intérieur de la cellule d'absorption.

Des études semblables ont été également faites sur la transition 3S - 4D du sodium [21]. Le montage expérimental utilisé est reporté sur la figure 5.a. Quatre transitions ont été observées entre la structure hyperfine de l'état 3S et la structure fine de l'état 4D (dont la structure hyperfine est négligeable). Elles ont permis de :

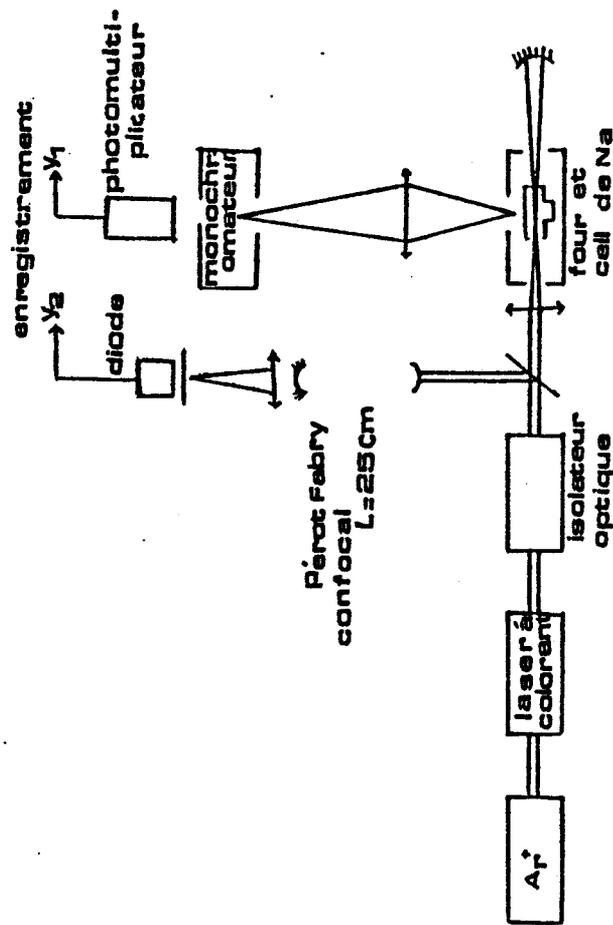
- mesurer avec précision l'écart entre les deux sous niveaux $J = \frac{3}{2}$ et $J = \frac{5}{2}$ de la structure fine de l'état 4D. Soit alors $\nu(4D_{3/2}) - \nu(4D_{5/2}) = 1028 \pm 3$ MHz

- mettre en évidence des élargissements et des déplacements par pression des transitions 3S - 4D. Le coefficient de déplacement est de (-7 ± 1) MHz/torr et le coefficient d'élargissement est de (32 ± 5) MHz/torr.

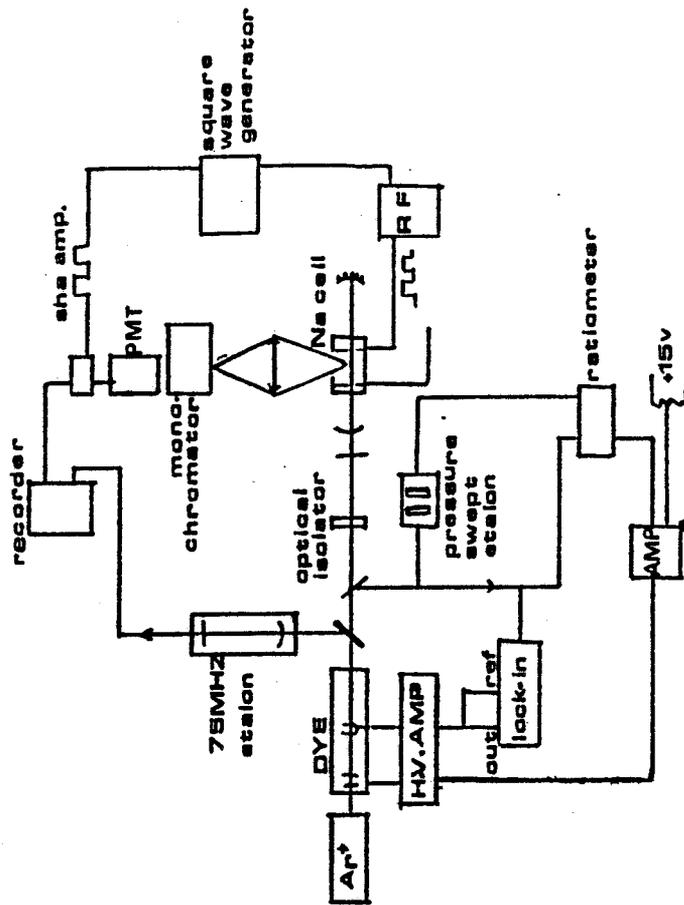
- observer la levée de dégénérescence par effet Zeeman des transitions à deux photons en présence d'un champ magnétique.

D'autres expériences ont été effectuées sur l'atome de Néon par Giacobino et col. [23], mais cette fois ci la cellule d'absorption est située à l'intérieur d'une cavité Pérot-Fabry accordée à la fréquence de l'onde excitatrice d'un laser émettant dans le visible (l'installation expérimentale utilisée est reportée sur la figure 5.b). Des transitions à deux photons à effet Doppler compensé ont été observées entre le niveau métastable 3S, $J = 2$ (peuplé par application d'une décharge dans la cellule d'absorption) et le niveau 4d' du néon. Elles sont détectées sur la lumière de fluorescence émise à partir du niveau excité 4d' vers le niveau 3P.

FIGURE 5 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier les transitions à deux photons dans le domaine visible.



a - Schéma du montage expérimental réalisé par Biraben et col. [20, 21] pour étudier les transitions à deux photons du sodium. La détection des transitions à deux photons s'effectue sur la lumière de fluorescence émise par les niveaux excités.



b - Montage expérimental réalisé par Giacobino et col. [23] pour étudier les transitions à deux photons du Néon. La cellule d'absorption est située à l'intérieur d'un résonateur Pérot-Fabry. Les transitions à deux photons sans effet Doppler sont détectées par la lumière de fluorescence émise par l'état excité $4d'$ vers l'état $3P$.

La structure fine de la sous configuration $4d'$ de l'isotope ^{20}Ne a été mesurée [35,36]. Les constantes d'interaction hyperfine de la même sous configuration ont été également déterminées dans le cas de l'isotope ^{21}Ne [37].

Les effets de la pression sur les raies d'absorption à deux photons ont été analysés. Les écarts isotopiques $^{20}\text{Ne} - ^{21}\text{Ne}$ et $^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$ ont été mesurés sur la transition aboutissant au niveau $4d'_{5/2}$, $J = 3$, ce qui a fourni les valeurs suivantes : $\omega(^{21}\text{Ne}) - \omega(^{20}\text{Ne}) = 1452 \pm 6.3 \text{ MHz}$ et $\omega(^{22}\text{Ne}) - \omega(^{20}\text{Ne}) = 2780 \pm 1.6 \text{ MHz}$ [35]

Ce résumé des résultats expérimentaux relatifs à la spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé dans le domaine visible illustre la puissance de cette méthode. Elle permet d'accéder à des structures fines et hyperfines non résolues en spectroscopie limitée à la largeur Doppler. Les possibilités d'études sont surtout limitées au nombre de transitions accessibles compte tenu des gammes d'accord des lasers et des spectres d'absorption en jeu.

II - 2 : EXPÉRIENCES DANS LE DOMAINE INFRAROUGE

L'extension de la spectroscopie d'absorption à deux photons au domaine infrarouge n'est pas sans poser de problèmes. Les principales difficultés que l'on rencontre sont les suivantes :

- Processus à deux photons généralement non détectables en fluorescence notamment lorsque une résolution sub-Doppler est recherchée. En spectroscopie moléculaire infrarouge, la relaxation collisionnelle l'emporte largement sur la relaxation radiative.
- Manque de sources de puissance largement accordables en infrarouge. Les diodes lasers possèdent une gamme d'accord importante, mais une puissance faible. Les lasers classiques à CO_2 offrent une puissance relativement élevée, mais leur gamme d'accord est limitée. Ce compromis puissance-gamme d'accord est partiellement résolu grâce à l'utilisation des lasers à CO_2 guide d'onde en spectroscopie moléculaire, notamment lorsque l'absorption s'effectue à l'intérieur de la cavité laser.

- Insuffisance des données spectroscopiques concernant les niveaux vibrationnels excités des systèmes moléculaires. Les transitions entre ces niveaux sont généralement de faible intensité. De ce fait, leur étude est peu abordée surtout dans des conditions de résolution sub-Doppler.
- Moments dipolaires relativement faibles des transitions infrarouges. Il faut donc choisir judicieusement des molécules possédant des fortes valeurs de forces d'oscillateur et des faibles écarts d'énergie $h\Delta\nu_p$, pour favoriser l'observation des transitions à deux photons.

Les expériences sur les transitions à deux photons à effet Doppler quasi-compensé réalisées dans le domaine infrarouge l'ont été par Bischel et col. [24] à l'aide de deux lasers classiques à CO_2 par Guccione-Gush. [25] à l'aide d'un laser à CO_2 et une diode laser, et Minguzzi et col. [26] à l'aide d'un laser à CO_2 et d'un laser guide d'onde. Nous examinons rapidement ces expériences pour tirer quelques conclusions afin de faire une comparaison entre ces expériences et nos travaux sur les molécules de SF_6 et SiF_4 réalisés avec un seul laser à CO_2 guide d'onde.

Pour observer des transitions de la bande $2\nu_3$ de la molécule de CH_3F (dont la transition $Q_R(1,1)$ de la bande fondamentale $0 \rightarrow \nu_3$, et la transition $Q_R(2,1)$ de la bande chaude $\nu_3 \rightarrow 2\nu_3$ coïncident presque avec les émissions du laser à CO_2 à $9 \mu\text{m}$). Bischel et col. [24] ont utilisé deux lasers classiques à CO_2 et une cellule Stark où se propagent en sens contraire les deux faisceaux infrarouges de fréquences différentes (le montage expérimental est représenté sur la figure 6.a). L'écart en fréquence ($\delta\omega = 139 \text{ MHz}$) entre la somme de fréquence des deux lasers et la fréquence de transition à deux photons est compensé en appliquant un champ Stark dans la cellule d'absorption. Bischel et col. ont ainsi pu déterminer le coefficient d'élargissement par pression de cette raie de la bande $2\nu_3$ de CH_3F , soit $\Delta\nu_h = 40.7 \text{ MHz/torr}$, et déterminer la fréquence de quelques transitions observées. La largeur

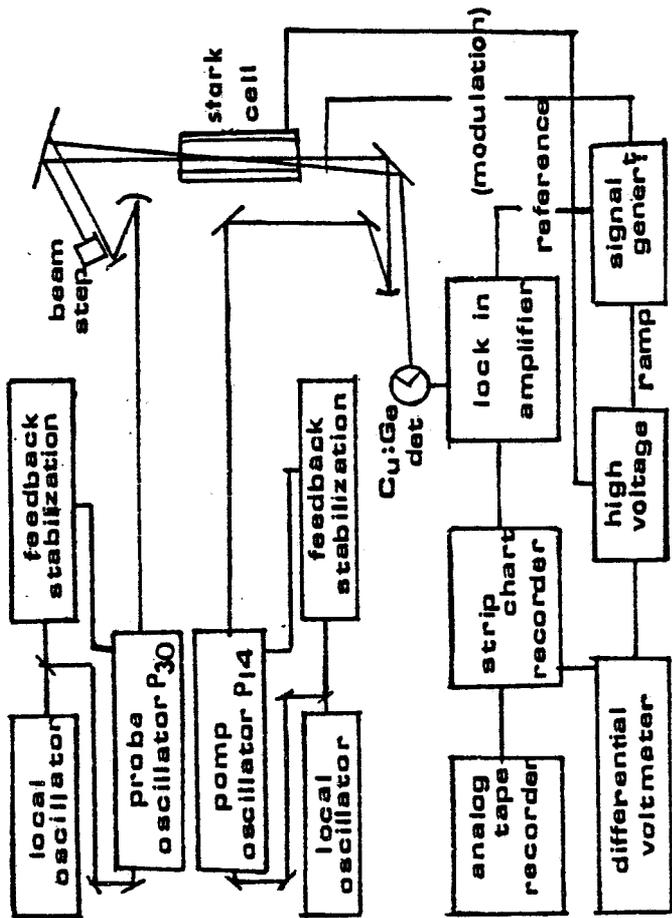
à mi-hauteur de ces transitions est d'environ 1 MHz. La contribution principale en est à l'effet Doppler résiduel ($\Delta\nu_{\text{Dop}} = 0.94$ MHz), mal compensé entre les deux faisceaux lasers de fréquences différentes.

La molécule d'ammoniac (NH_3) a été étudiée initialement par Bischel et col. en 1976 [38], puis par Guccione-Gush et col. en 1980 [25]. Afin d'obtenir une gamme d'accord importante, ces derniers auteurs ont utilisé une diode laser accordable (sonde) et un laser à CO_2 de puissance (pompe) fixe en fréquence pour observer les transitions à deux photons de NH_3 (figure 6.b). Les deux faisceaux lasers de sens opposé et de fréquences différentes sont focalisés à l'intérieur de la cellule d'absorption. La détection des transitions à deux photons à effet Doppler quasi-compensé se fait sur le faisceau sonde transmis par la cellule. La largeur des raies observées est de l'ordre de 10 MHz. Elle est due essentiellement aux facteurs suivants :

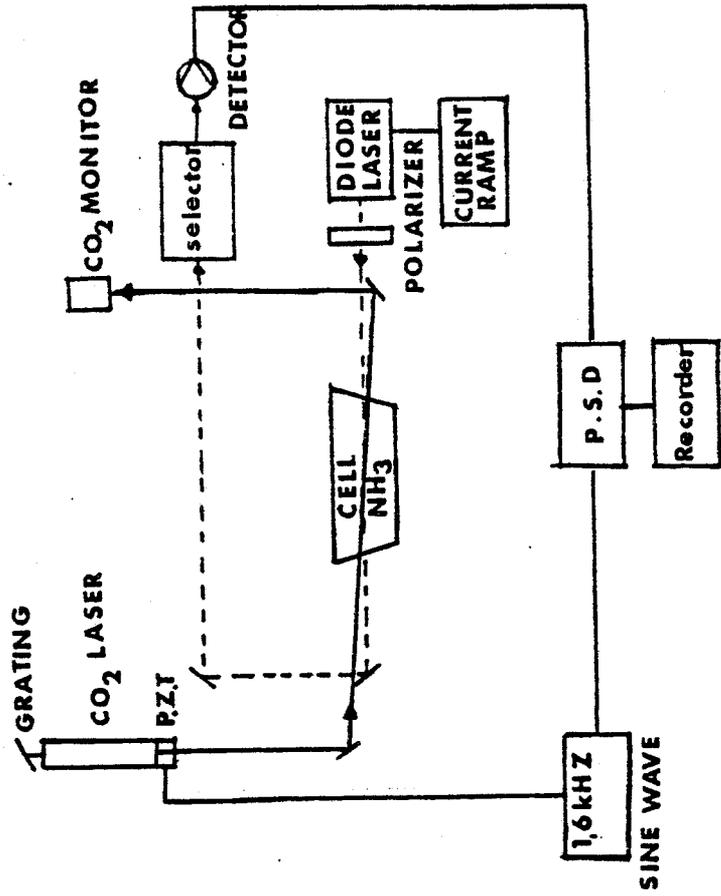
- Pression relativement élevée du gaz absorbant (100 → 400 mtorrs) à cause de l'insuffisance de la sensibilité de détection. La largeur homogène résultante est d'environ 6 MHz.
- Effet Doppler résiduel ($\Delta\nu_{\text{Dop}} \cong 3$ MHz) dû au fait que les deux fréquences laser sont différentes.
- Effet de temps de transit des molécules à travers les faisceaux qui contribue à un élargissement de raies de l'ordre de 1 MHz.
- Insuffisance de la pureté spectrale des diodes lasers (meilleur cas : 1 à 3 MHz).

Les transitions à deux photons de NH_3 ont été également étudiées par Minguzzi et col. [26], à l'aide d'une méthode de détection optoacoustique (figure 6.c). Deux faisceaux de fréquences différentes issus respectivement d'un laser classique et un laser guide d'onde à CO_2 , se propagent en sens opposé à l'intérieur d'une cellule d'absorption. Pour éviter les instabilités des sources, ces deux faisceaux sont légèrement désalignés (d'un angle $\theta \cong 1^\circ$). Le faisceau issu du laser guide d'onde est modulé en puissance et l'écart en fréquence à la résonance entre le gaz et les deux ondes laser est compensé par

FIGURE 6 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier les transitions à deux photons dans le domaine infrarouge.

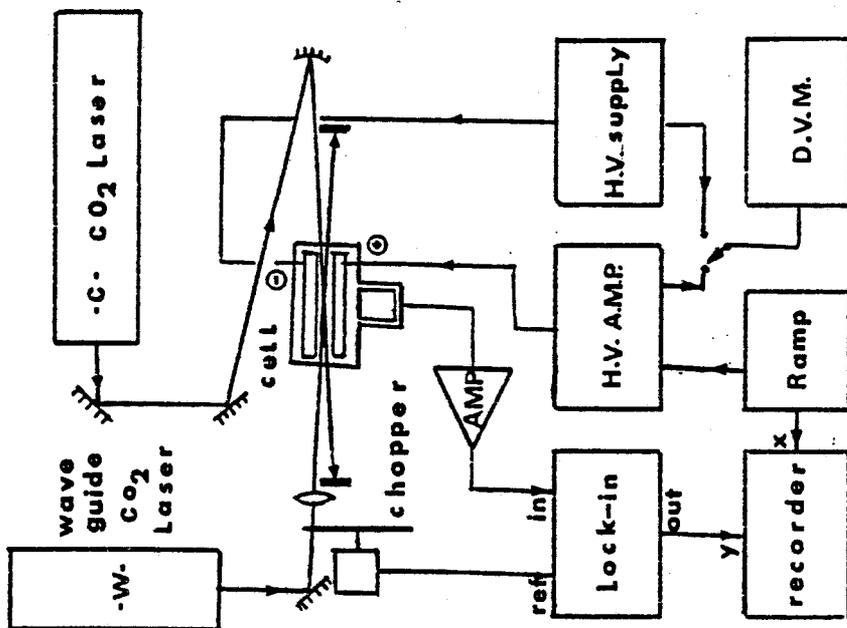


a - Montage expérimental réalisé par Bisichel et col. [24] à l'aide de deux lasers classiques à CO_2 de fréquences différentes. L'écart en fréquence à la résonance entre les lasers et le gaz est compensé par effet Stark.

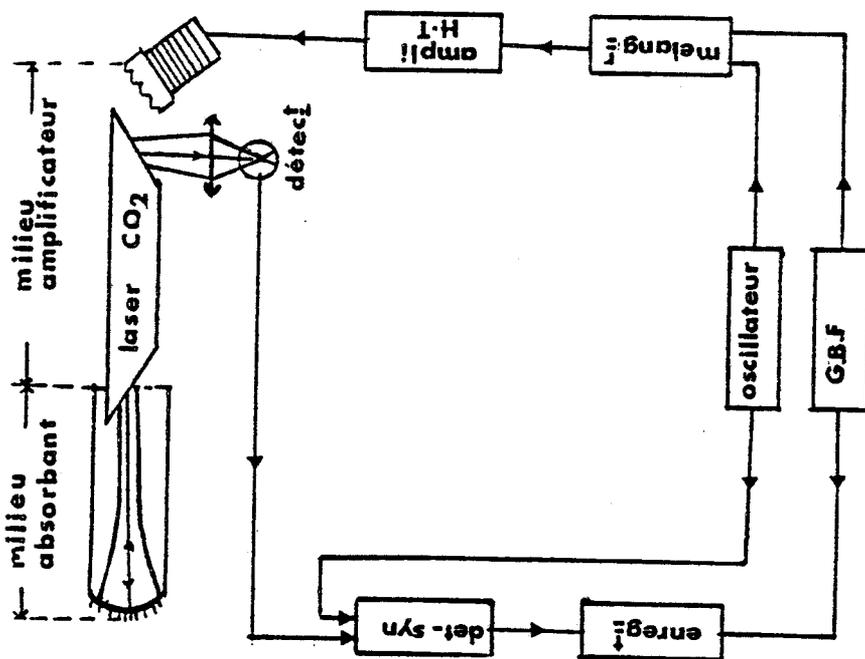


b - Montage expérimental réalisé par Guccione-Cush et col. [25]. Il est composé d'une diode Laser balayée en fréquence et d'un laser classique à CO_2 de puissance fixe en fréquence. La détection des transitions à deux photons se fait sur le faisceau sonde transmis par la cellule d'absorption.

FIGURE 6 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier les transitions à deux photons dans le domaine infrarouge.



c - Montage expérimental réalisé par Minguzzi et col. [26] à l'aide d'un laser guide d'onde à CO_2 et un laser classique à CO_2 . La détection des transitions à deux photons à effet Doppler compensé est basée sur une détection optoacoustique.



d - Montage expérimental réalisé dans notre laboratoire à l'aide d'un seul laser à CO_2 guide d'onde. L'absorption à deux photons sans effet Doppler s'effectue à l'intérieur de la cavité optique du laser. La détection des transitions est basée sur une technique de double modulation de la fréquence laser.

effet Stark. Les transitions à deux photons à effet Doppler quasi-compensé sont observées en détectant la variation de la pression du gaz absorbant à l'aide d'un détecteur acoustique : (microphone). La mesure de l'augmentation de pression donne un signal directement lié à la puissance absorbée. La largeur des raies observées est d'environ 5 MHz. Elle résulte essentiellement de la pression relativement élevée (60 → 200 mtorrs) nécessaire pour obtenir un signal optoacoustique (présence de transfert efficace $V - T/R$) ; et de l'effet Doppler résiduel entre les deux faisceaux de fréquences différentes.

Quelques conclusions doivent être tirées de ces études. Elles mettent en évidence une différence majeure entre ces expériences et nos travaux sur les molécules de SF_6 et SiF_4 . On note que :

- L'effet Doppler n'est que quasi-compensé dans ces expériences, car pour résoudre le problème de coïncidence et de niveau relais proche, on utilise deux rayonnements de fréquences différentes.

- Les dispositifs expérimentaux sont relativement complexes. Utilisation de deux lasers de fréquences différentes.

- La résolution spectrale est limitée à environ 1 MHz.

- L'écart en fréquence à la résonance exacte entre le gaz et les faisceaux lasers est souvent compensé par effet Stark, surtout dans le cas des lasers non accordables. Le nombre de transitions observées est souvent limité à quelques transitions et ne permet pas de faire une analyse de la bande d'absorption (calcul de constantes moléculaires par exemple).

Afin de positionner notre travail par rapport à ces expériences antérieures dans le domaine infrarouge, nous présenterons un résumé non détaillé de nos expériences d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler réalisées en absorption intracavité : nous signalons alors que plus de trois cents transitions à deux photons à effet Doppler compensé de la bande $0 \rightarrow 2\nu_3$ de la molécule de SF_6 ont été observées et mesurées. La largeur à mi-hauteur des raies enregistrées est d'environ 100 KHz. Elle est essentiellement d'origine collisionnelle.

L'analyse de cette bande a fourni un ensemble de paramètres moléculaires avec une précision élevée. Ces paramètres sont présentés dans le tableau 3, chapitre III.

Nous avons également enregistré une trentaine de transitions à deux photons sans élargissement Doppler de la molécule de SiF_4 et une dizaine dans le cas de la molécule de $\text{C F}_2 \text{ Cl}_2$.

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 6.d. Un seul laser à CO_2 guide d'onde permet d'observer les transitions à deux photons sans effet Doppler. Ce laser contient la cellule d'absorption dans sa cavité optique, là où nous disposons de deux ondes progressives de même fréquence qui se propagent en sens contraire et d'une forte densité de puissance d'environ 5 kW/cm^2 . Le principe de cette méthode ainsi que les enregistrements des spectres d'absorption à deux photons sont présentés dans le chapitre III. Dans le tableau 1, nous avons regroupé les différentes molécules étudiées dans le domaine infrarouge. Nous rappelons le nombre de transitions à deux photons observées, la résolution spectrale et l'accord de fréquence réalisé.

Molécule	Nombre de transitions observées	Résolution spectrale	Accord de fréquence	Référence
CH ₃ F	7	1 MHz	deux lasers classiques à CO ₂ , plus effet Stark	Bischel et col. [24]
NH ₃	1	"	"	Bischel et col. [38]
	4	10 MHz	une diode laser et un laser à CO ₂	Guccione-Gush et col. [25]
	6	5 MHz	un laser à CO ₂ et un laser guide d'onde plus effet Stark	Minguzzi et col. [26]
SF ₆	300 (les plus intenses)	50 KHz	un seul laser à CO ₂ guide d'onde	Herlemont et col. [39]
SiF ₄	30	~200 kHz	"	Herlemont et col. [40]
CF ₂ Cl ₂	10	~500 kHz	"	Herlemont et col. [41]
CD ₃ I	1	~200 kHz	"	"

TABLEAU 1 : Récapitulation des molécules étudiées dans le domaine infrarouge par spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé.

Chapitre 3.

Disposition intracavite

INTRODUCTION

Le développement de laser à CO_2 guide d'onde émettant dans le domaine infrarouge à $10 \mu\text{m}$ au laboratoire, a permis d'expérimenter une technique de spectroscopie moléculaire infrarouge, où l'absorption se fait à l'intérieur de la cavité optique du laser. Les transitions entre états vibrationnels sont détectées par les variations de puissance du laser.

Cette technique d'absorption "intracavité" a permis de réaliser la première expérience mettant en jeu l'absorption simultanée de deux photons infrarouges, de même fréquence, sans élargissement Doppler.

Les caractéristiques du laser guide d'onde, telles que : forte densité de puissance à l'intérieur de la cavité d'absorption (jusqu'à 5 kW/cm^2), pureté spectrale élevée, bonne stabilité en fréquence (la stabilité relative $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ est de l'ordre de 10^{-9}), et gamme d'accord relativement importante (jusqu'à 500 MHz pour les raies d'émission les plus intenses), nous ont permis d'étudier les transitions à deux photons sans effet Doppler des molécules de SF_6 et SiF_4 . La meilleure résolution obtenue correspond à une largeur totale de raie à mi-hauteur de 50 kHz.

Parmi les transitions du SF_6 mesurées quatre vingt une sont identifiées. L'analyse a fourni un ensemble de paramètres moléculaires de la bande $2\nu_3$. Cette bande est inaccessible en spectroscopie à un seul photon, car les transitions à deux photons s'effectuent entre niveaux de même parité. Pour résumer les résultats obtenus par spectroscopie intracavité auxquels nous avons contribué, nous présenterons d'abord la description de la source IR, nous expliquerons le principe de l'absorption intracavité et les conditions donnant un meilleur compromis résolution-sensibilité, ensuite, nous présenterons quelques spectres à deux photons sans effet Doppler des molécules de SF_6 et SiF_4 en illustration, et nous concluerons par une discussion sur les avantages et les limites de cette méthode.

III - 1 : DESCRIPTION DU LASER À CO₂, GUIDE D'ONDE

La réalisation expérimentale détaillée de ce laser à CO₂ guide d'onde, haute pression reporté sur la figure 7, est présentée ailleurs [16]. Nous précisons simplement qu'il est constitué par :

- Un tube amplificateur en oxyde de Béryllium (BeO) de 1,5 mm de diamètre intérieur et de 150 mm de longueur. Le choix de l'oxyde de Béryllium est lié principalement à sa bonne conductibilité thermique et à ses propriétés diélectriques. Le tube est fermé par deux fenêtres en chlorure de sodium (NaCl) placées sous incidence Brewstérienne. Ces deux lames assurent l'étanchéité avec l'extérieur et limitent le milieu amplificateur du laser. Le milieu amplificateur est un mélange gazeux de (CO₂, He, N₂) en écoulement, excité par deux décharges électriques continues, haute tension, par l'intermédiaire de quatre électrodes en tungstène. Ces dernières sont percées pour permettre l'entrée et la sortie du mélange gazeux.
- Une cavité optique constituée d'un côté par un réseau en silicium, de 150 traits/mm, blazé de façon à présenter un maximum d'efficacité à $\lambda = 10 \mu\text{m}$, lorsque l'onde est polarisée perpendiculairement à ses traits. Ce réseau placé à environ 10 mm de l'extrémité du tube amplificateur, est monté sur un empilement de 10 disques en céramique piézoélectrique. Le réglage d'orientation du réseau réalisé par l'intermédiaire de vis micrométriques, permet une sélection des différentes émissions du laser. De l'autre côté, la cavité optique est limitée par un miroir réfléchissant, concave, de 260 mm de rayon de courbure. Son centre de courbure coïncide avec l'extrémité du guide et son réglage est assuré par déformation d'un joint torique.
- Une cellule d'absorption constituée simplement d'un cylindre métallique creux de 260 mm de longueur, situé dans le prolongement du tube amplificateur.

L'étanchéité entre milieu amplificateur et milieu absorbant est assurée par la lame placée sous incidence de Brewster.

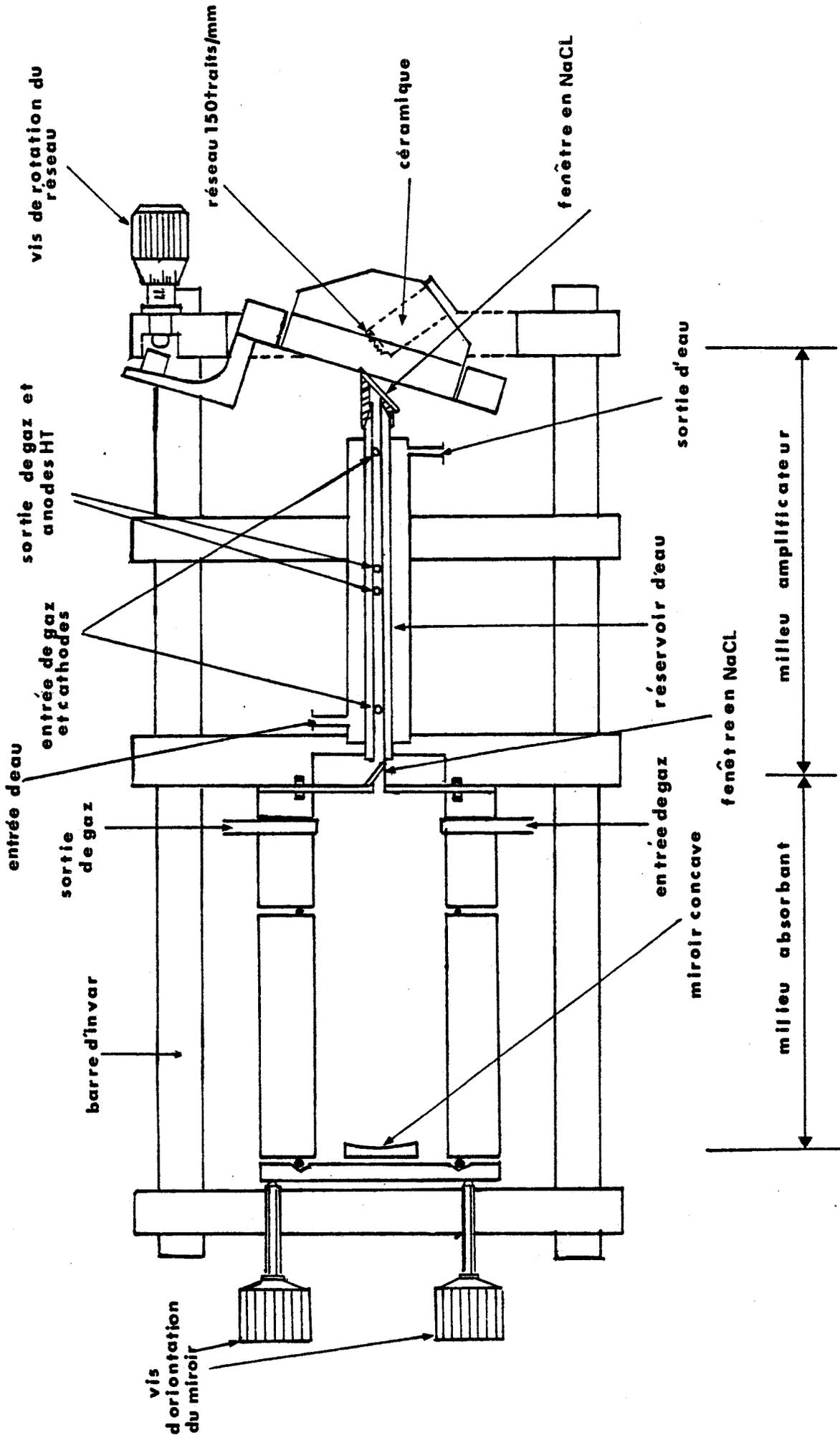


FIGURE 7 : Schéma détaillé du laser guide d'onde et de la cellule d'absorption "intracavité"

Ce cylindre contient deux ouvertures permettant l'entrée et la sortie du gaz absorbant, avec un débit réglable au moyen de vannes pointaux. La pression du gaz absorbant est mesurée en amont à l'aide d'une jauge de type Pirani.

III - 2 : PERFORMANCE DU LASER À CO₂, GUIDE D'ONDE

Deux caractéristiques essentielles nous intéressent plus particulièrement en spectroscopie moléculaire à haute résolution :

- la largeur de la gamme d'accord des émissions lasers
- la stabilité en puissance et en fréquence.

La gamme d'accord de notre laser est obtenue en accordant la longueur de sa cavité, par application d'une tension en dent de scie à la céramique piezoélectrique qui supporte le réseau. La largeur de la plage d'émission est d'environ 350 MHz. Elle est limitée par l'intervalle spectral libre ($\Delta\nu = \frac{c}{2L}$) entre modes longitudinaux adjacents de la cavité.

Avec ce laser à CO₂ guide d'onde, on peut obtenir environ trente raies d'émission sur chacune des branches P et R à 10.4 μm et une quinzaine sur chacune des branches P et R à 9.4 μm .

Il est souhaitable que les variations aléatoires de fréquences de la source soient nettement inférieures à la largeur spectrale des transitions que l'on désire observer. Compte tenu de la haute résolution qu'il est possible de réaliser avec la technique dont nous disposons, nous avons particulièrement soigné les facteurs intervenant dans la stabilité du laser guide d'onde. Le laser et la cellule d'absorption sont maintenus par quatre barres en invar supérieur, de très faible coefficient de dilatation thermique, pour stabiliser la longueur de la cavité .

Le laser est également protégé des turbulences de l'air ambiant et des vibrations acoustiques par des capots cloisonnants

les différents volumes. L'ensemble du laser est placé sur une table de granit montée sur un système pneumatique pour l'isoler des vibrations mécaniques.

La stabilité obtenue s'est avérée suffisante pour les expériences effectuées.

III - 3 : PRINCIPE DE L'ABSORPTION INTRACAVITÉ

Nous disposons à l'intérieur de la cavité optique du laser d'une onde stationnaire constituée par deux ondes progressives de fréquences identiques (ω_L) et de direction de propagation parfaitement opposées. On réalise ainsi la condition de spectroscopie à effet Doppler du premier ordre parfaitement compensé à deux photons de même fréquence ($\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$) donnée au chapitre I équation (3).

Les molécules dans la cellule d'absorption se trouvent donc dans la situation où elles peuvent absorber simultanément deux photons infrarouges de même fréquence et d'impulsion opposée. L'effet Doppler est totalement compensé.

Les transitions à deux photons sont détectées sur la puissance extraite du laser. Cette puissance est de l'ordre de quelques milliwatts. Elle est obtenue soit au niveau de la fenêtre limitant le tube amplificateur du côté réseau dont l'incidence est voisine de celle de Brewster soit au niveau du réseau en détectant le faisceau diffracté dans l'ordre zéro.

L'étude expérimentale des transitions à deux photons en absorption intracavité est tout à fait originale. Elle repose sur l'utilisation simultanée de deux types de non linéarité :

- La probabilité de transition à deux photons par unité de temps est une fonction croissante et non linéaire de l'intensité du champ infrarouge. La forte densité de puissance existant à l'intérieur de la cavité optique du laser à CO_2 guide d'onde permet donc d'induire facilement les transitions à deux photons.

- La non linéarité de la puissance du laser en fonction des pertes intracavité conduit à une forte sensibilité de détection lorsque le laser est amené à fonctionner près du seuil de bistabilité optique d'absorption. Cette bistabilité est due à la présence de l'absorbant saturable dans la cavité optique du laser guide d'onde. La figure 8 illustre ce phénomène de bistabilité optique d'absorption dans le cas d'un gaz dont le spectre d'absorption est relativement continu (par exemple SF_6).

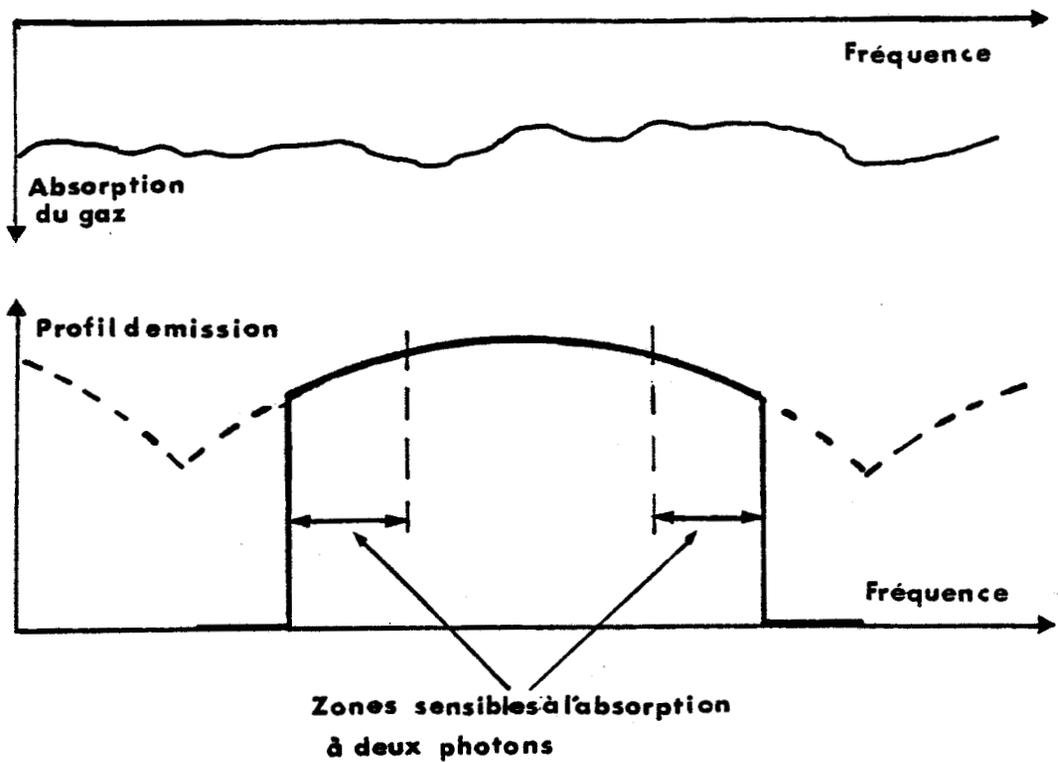


FIGURE 8 : Bistabilité optique d'absorption due à la présence d'un absorbant saturable dans la cavité optique du laser.

La présence de la bistabilité optique d'absorption peut s'expliquer de la façon suivante : dans le cas d'un milieu homogène, le coefficient d'amplification (ou gain) par unité de longueur du laser s'exprime en fonction de l'intensité de rayonnement à l'intérieur de la cavité optique du laser en présence de la saturation sous la forme suivante [44] :

$$g_S(I) = \frac{g_0}{1 + \frac{I}{I_S^+}}$$

g_0 : coefficient d'amplification en régime non saturé

I_S^+ : paramètre de saturation du milieu amplificateur.

La courbe qui décrit $g_S(I)$ pour une fréquence donnée est représentée sur la figure 9 (courbe (a)). La condition d'oscillation du laser sans absorbant intracavité est obtenue lorsque ce coefficient d'amplification ($g_S(I)$) est égal au coefficient d'atténuation de la cavité dû aux pertes optiques et ramené à l'unité de longueur. Il n'ya donc dans ce cas qu'un seul point de fonctionnement possible déterminé par l'intersection entre la courbe $g_S(I)$ et la droite horizontale qui caractérise l'amortissement de la cavité (point E, figure 9)

En présence d'un absorbant saturable (par exemple SF_6) à l'intérieur de la cavité optique du laser, on doit tenir compte des pertes saturables dues à l'absorption. Nous considérons alors le cas où le coefficient d'absorption en présence de saturation s'exprime en fonction de l'intensité de l'onde sous la forme suivante :

$$\beta_S(I) = \frac{\beta_0}{1 + \frac{I}{I_S^-}}$$

β_0 : coefficient d'absorption linéaire en absence de saturation

I_S^- : paramètre de saturation du milieu absorbant.

Le tracé de la fonction $\beta_S(I)$ est représenté par la courbe (b) de la figure 9.

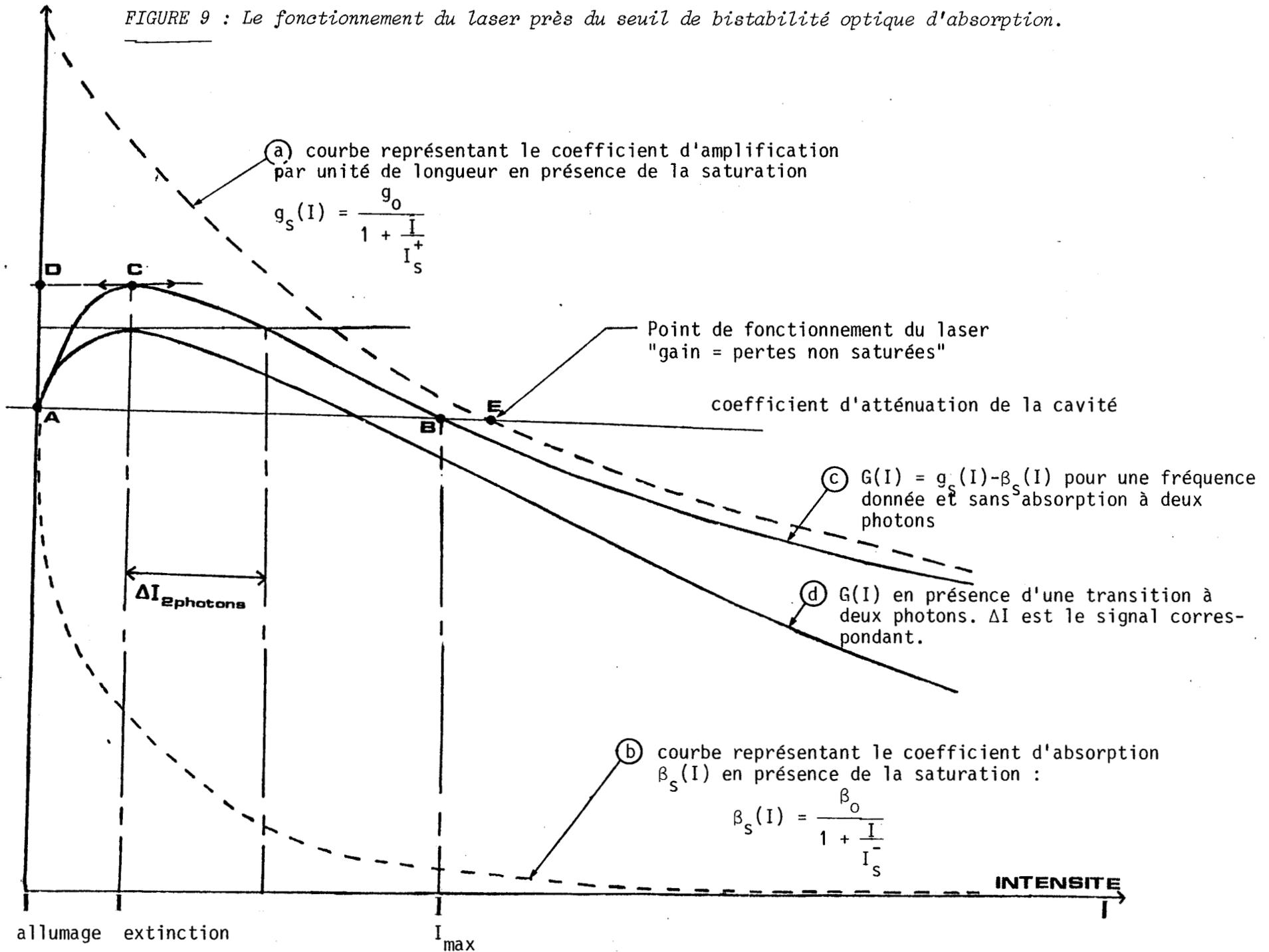
Nous nous intéressons par la suite à la fonction $G(I)$ qui représente le coefficient d'amplification par unité de longueur (g_S) moins le coefficient d'absorption (β_S) du milieu absorbant afin de tenir compte de la présence de ce dernier :

$$G(I) = g_S(I) - \beta_S(I) = \frac{g_0}{1 + \frac{I}{I_S^+}} - \frac{\beta_0}{1 + \frac{I}{I_S^-}}$$

Lorsque le milieu absorbant se sature plus facilement que le milieu amplificateur, la fonction $G(I)$ illustrée par la courbe (c) de la figure 9 pour une fréquence donnée, peut présenter deux points de fonctionnement possibles vérifiant la condition d'oscillation du laser (points A et B) : Initialement le laser est éteint (l'intensité I est nulle). Pour atteindre le seuil d'allumage, il faut baisser le niveau des pertes jusqu'à ce que la condition d'oscillation du laser (gain = pertes) soit réalisée pour $I = 0$ (point A). A partir de ce seuil, le gain augmente à cause de l'amplification. Il en est de même pour l'énergie emmagasinée dans la cavité optique du laser jusqu'à ce que la non linéarité des phénomènes limite l'accroissement de l'énergie. Le point de fonctionnement se déplace du point A qui est instable au point B de forte intensité.

Pour atteindre le seuil d'extinction (c), supposons que l'on augmente les pertes non saturables intracavité (coefficient d'atténuation de la cavité) par exemple en désalignant la cavité optique du laser. Le point de fonctionnement se déplace alors du point B vers le point C. Au delà du point C, les pertes deviennent supérieures au gain du laser. La condition d'oscillation n'est plus vérifiée. Le laser s'éteint

FIGURE 9 : Le fonctionnement du laser près du seuil de bistabilité optique d'absorption.



brutalement. Le seuil d'extinction dû à la bistabilité est alors obtenu au point C, c'est-à-dire là où la pente $\frac{dG}{dI}$ est nulle. Le cycle de bistabilité est décrit dans le sens A B C D (voir courbe (C), figure 9).

Lorsque la fréquence laser est balayée, le gain du milieu amplificateur décroît en s'éloignant de la fréquence centrale de l'émission du laser à CO_2 . Le profil d'émission présente alors une discontinuité en puissance liée à cette bistabilité optique d'absorption comme le montre la figure 8.

Le présence d'une transition à deux photons sans effet Doppler (dont le coefficient d'absorption varie avec le carré de l'intensité du champ, équation 8, chapitre I) à la fréquence considérée entraîne une augmentation des pertes par absorption et donc une variation de l'intensité de rayonnement. Cette variation d'intensité associée à la transition à deux photons est généralement faible. Elle est d'autant plus grande que la pente $\frac{dG}{dI}$ (à ν considérée) est faible. La pente la plus faible est obtenue près du seuil d'extinction du laser ($\frac{dG}{dI} \approx 0$; $I = I_{ext}$ figure 9, courbe (d)). C'est donc pour cette valeur de seuil d'extinction que la sensibilité aux pertes intracavité est la plus importante. Le rapport signal sur bruit est optimal.

Toutefois ce fonctionnement près du seuil de bistabilité d'absorption n'est pas nécessaire pour observer les transitions à deux photons. Certes il permet d'augmenter la sensibilité et donc la résolution, mais l'observation des transitions à deux photons peut être réalisée en exploitant uniquement la densité de puissance disponible à l'intérieur de la cavité optique du laser. On peut obtenir des signaux importants à forte puissance et loin du seuil d'extinction du laser, mais ces conditions de fonctionnement conduisent à des fluctuations aléatoires importantes de la puissance du laser (dus au bruit de décharge électrique apparaissant pour les fortes valeurs de gain du laser) et donc un rapport signal sur bruit moins important.

Tous les paramètres physiques relatifs à l'absorbant et à l'amplificateur ainsi qu'à la cavité optique interviennent pour définir un point de fonctionnement du système laser et absorbant intracavité.

Sans entrer dans le détail de l'influence de chacun de ces paramètres, nous pouvons dire que deux de ces paramètres contribuent directement à la largeur et à l'amplitude des signaux observés. Ce sont la pression d'absorbant et l'amplitude de modulation (le principe de cette modulation est expliqué au chapitre IV).

Nos expériences sont réalisées à de faibles pressions (de 10 à 30 mtorrs) afin de diminuer la largeur collisionnelle des transitions à deux photons. De ce fait, on évite également la réduction de la gamme d'accord du laser là où le gain est faible.

L'excursion en fréquence de la modulation appliquée au laser est généralement inférieure à 100 kHz. Elle permet de moduler presque totalement une transition à deux photons, parce que la largeur de cette dernière est généralement faible (100 kHz). Cette technique de faible amplitude de modulation nous permet alors de détecter principalement les transitions à deux photons et de remédier à l'apparition des Lamb-Dips inverses car ces derniers ne sont que partiellement modulés à cause de leur largeur importante (1 MHz) principalement due à l'effet de daturation. Le signal d'absorption des transitions à deux photons apparaîtra donc avec une intensité importante par rapport à celui des Lamb-Dips. L'élargissement par modulation des transitions à deux photons est également minimisé.

III - 4 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La bonne stabilité du laser à CO₂ guide d'onde, sa pureté spectrale et la forte densité de puissance existant dans la cellule d'absorption nous ont permis d'étudier les transitions vibration - rotation à deux photons sans élargissement Doppler des molécules de l'hexafluorure de soufre (SF₆) et de tétrafluorure de silicium (SiF₄). Le choix de ces molécules de type toupie sphérique résulte des considérations suivantes :

- Ces molécules possèdent des bandes de vibrations qui recouvrent les domaines d'émission du laser à CO₂, sur les bandes à $\lambda = 9,4$ et $10,4 \mu\text{m}$.

- Leurs moments dipolaires de transition sont relativement élevés (0,437 D pour la bande ν_3 de SF_6 [42] et 0,276 D pour celle de SiF_4 [43]). La probabilité d'absorption à deux photons est ainsi favorisée. Ceci nous a permis d'observer des transitions avec des défauts d'énergie $\Delta\omega_r$ (écart maximum à la résonance par rapport au niveau intermédiaire) d'environ 40 GHz.

- Il est possible de faire une excitation multiphotonique isotopiquement sélective de ces molécules. L'étude de leur spectre multiphotonique présente donc un réel intérêt.

Les caractéristiques de ces deux molécules sont rappelées dans le tableau suivant :

	bande d'absorption	coïncidence avec l'émission du CO_2	élargissement par pression	coefficient d'absorption	paramètre de saturation	moment dipolaire de transition
SF_6	ν_3 à 944 cm^{-1}	branche P à $\lambda \approx 10,4\ \mu\text{m}$	10 MHz/torr [44]	$0,55\text{ torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [45]		0,437 D [42]
SiF_4	ν_3 à $1048,8\text{ cm}^{-1}$	branche P à $\lambda \approx 9,4\ \mu\text{m}$	6 MHz/torr [46]	$0,16\text{ torr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la raie P_{30} du CO_2 [47]	$3,5\text{ W cm}^{-2} \cdot \text{torr}^{-2}$ [46]	0,276 D [43]

III.4.1 : SPECTRES A DEUX PHOTONS DE LA MOLECULE DE SF_6

Une partie du spectre à deux photons sans effet Doppler de la bande $2\nu_3$ de SF_6 , réalisée à l'aide de la technique d'absorption intracavité, est représentée sur les figures 10 à 18. L'enregistrement de ces spectres est obtenu lorsque la fréquence du laser est lentement balayée. Un balayage large gamme nous permet d'abord de repérer les différentes transitions (par exemple les plus intenses) ensuite pour augmenter la sensibilité et la résolution, on ramène le laser à fonctionner près du seuil d'extinction là où le rapport signal sur bruit est optimal.

Dans ce cas la gamme d'accord du laser est décrite partie par partie (voir le spectre enregistré sur la raie P_{14} du CO_2 , figure 10 et 11).

Les spectres des figures 10, 11, 12, 16, 17, 18 (respectivement 13, 14, 15) ont été enregistrés en détectant à la fréquence double (respectivement triple) de la fréquence de modulation.

Plus de trois cents transitions à deux photons à effet Doppler compensé ont été observées avec un rapport signal sur bruit supérieur à cinq.

Les spectres des figures 16, 17 et 18 obtenus sur la raie P 20 du CO_2 montrent bien la forte densité de raies que peut présenter la molécule de SF_6 dans certains domaines spectraux. La meilleure résolution obtenue avec notre spectromètre est de 50 kHz (largeur totale de raie à mi-hauteur). Elle a été évaluée sur le spectre de la figure 12 qui reproduit une partie du spectre d'absorption de SF_6 observé sur le profil de la raie 10 P₁₆ du laser à CO_2 . L'enregistrement est obtenu sur l'harmonique deux de la fréquence de modulation.

La mesure en fréquence des raies à deux photons est obtenue en comptant la fréquence du signal de battement entre le laser guide d'onde et un laser étalon à CO_2 . La fréquence du laser guide d'onde est asservie sur la transition à deux photons à mesurer. L'étalon est stabilisé sur le Lamb-dip du CO_2 , détecté en fluorescence, au centre du profil de la raie correspondante. Le temps de mesure a été choisi suffisamment long (1 à 10 s) pour moyennner convenablement la modulation résiduelle de fréquence des deux lasers. Les mesures ont été répétées plusieurs fois (avec une reproductibilité meilleure que 100 kHz) et pour chaque raie la valeur moyenne est retenue.

Parmi les transitions observées, quatre vingt une (dont le nombre quantique F associé au moment angulaire total est inférieur à 56) ont été identifiées. L'identification a été effectuée en collaboration avec Petterson [48] à partir d'informations provenant de l'étude de la bande $3\nu_3$ [49].

Les mesures des fréquences des transitions à deux photons, l'identification correspondante, la différence entre la fréquence

mesurée et calculée et l'écart en fréquence à la résonance par rapport au niveau intermédiaire pour les spectres présentés sont rassemblés dans le tableau 2.

L'analyse de ces résultats a fourni un ensemble de paramètres moléculaires de la bande $2\nu_3$ dont la précision est nettement meilleure que celle des constantes spectrales déduites de l'étude de la bande $3\nu_3$. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau 3.

On note que l'écart type obtenu est relativement élevé (d'environ 500 kHz). Il est probablement dû au modèle théorique utilisé. L'introduction de paramètres supplémentaires serait nécessaire. Cet écart type est cependant comparable à celui obtenu lors de l'étude par saturation de la bande ν_3 de SF_6 [15]

Transition de la bande $2\nu_3$	ν_{exp} (MHz)/CO ₂	ν_{calc} (MHz)/CO ₂	$\Delta\nu$ (MHz)	Intensité relative	Transition de la bande ν_3	Ecart/relais Δ (GHz)
<u>Raie laser : P(14) à 28,464,673.74 MHz^a</u>						
S(49) F ₂ (9)	- 93.9	- 94.30	0.40	0.98	R(49)	-28.6
S(48) F ₁ (1)	- 79.72	- 79.22	-0.50	0.98	R(48)	-27.8
S(48) E (0)*	- 77.06	- 76.52	-0.54	0.98	R(48)	-27.8
S(48) F ₂ (1)	- 74.38	- 73.86	-0.52	0.98	R(48)	-27.8
S(49) E (6)*	- 71.88	- 72.41	0.53	0.98	R(49)	-28.6
S(49) F ₁ (10)	- 51.48	- 53.07	1.59	0.98	R(49)	-28.5
S(50) F ₁ (3)	120.4	119.05	1.35	0.98	R(50)	-29.2
<u>Raie laser : P(16) à 28,412,589.75 MHz^a</u>						
Q(21) F ₁ (5)*	-171.7	-171.52	-0.18	0.79	Q(21)	- 5.1
Q(29) E (4)*	-162.42	-161.86	-0.56	0.88	Q(29)	- 3.1
R(47) F ₂ (7)	-159.62	-159.76	0.14	0.92	Q(47)	- 0.3
Q(24) F ₂ (0)*	-154.49	-154.52	0.03	0.82	Q(24)	- 4.4
R(48) E(2)*	-152.47	-151.87	-0.60	0.94	Q(48)	- 0.3
Q(27) F ₁ (6)*	-148.93	-148.90	-0.03	0.86	Q(27)	- 3.7
Q(14) F ₁ (0)*	-144.1	-144.07	-0.03	0.64	Q(14)	- 6.3
Q(30) A ₁ (0)*	-142.0	-141.14	-0.86	0.89	Q(30)	- 2.8
R(25) F ₂ (0)*	-131.8	-131.84	0.04	0.47	Q(25)	- 8.2
R(25) F ₁ (0)*	-131.51	-131.50	-0.01	0.47	Q(25)	- 8.2
Q(28) E (0)*	-127.27	-127.12	-0.15	0.87	Q(28)	- 3.4
Q(29) F ₁ (7)*	-103.51	-103.09	-0.42	0.88	Q(29)	- 3.1
Q(44) F ₁ (5)	- 81.09	- 80.93	-0.16	0.89	Q(44)	- 1.9
Q(26) E (0)*	- 78.45	- 78.71	0.26	0.85	Q(26)	- 3.9
Q(25) E (3)*	- 74.41	- 74.75	0.34	0.84	Q(25)	- 4.1
Q(18) F ₂ (0)*	- 60.81	- 60.23	-0.58	0.75	Q(18)	- 5.6
Q(27) F ₂ (6)*	- 52.00	- 52.23	0.23	0.86	Q(27)	- 3.6
Q(28) F ₂ (0)*	- 50.58	- 50.60	0.02	0.87	Q(28)	- 3.3
Q(22) E (0)*	- 50.48	- 50.38	-0.10	0.81	Q(22)	- 4.8
Q(23) E (3)*	- 38.42	- 38.65	0.23	0.82	Q(23)	- 4.6
R(46) A ₂ (1)*	- 33.63	- 34.32	0.69	0.92	Q(46)	- 0.8
Q(24) F ₁ (0)*	27.92	27.48	0.44	0.83	Q(24)	- 4.3
R(36) F ₁ (4)*	32.44	32.53	-0.09	0.24	Q(36)	- 3.9
Q(26) F ₂ (0)*	32.75	32.23	0.52	0.86	Q(26)	- 3.8
R(36) F ₂ (5)*	35.58	35.68	-0.10	0.24	Q(36)	- 3.9
Q(27) A ₂ (2)*	37.99	37.60	0.39	0.87	Q(27)	- 3.5
Q(19) E (2)*	49.45	49.85	-0.40	0.77	Q(19)	- 5.3
Q(20) E (0)*	70.47	70.63	-0.16	0.79	Q(20)	- 5.1
Q(25) F ₁ (6)*	72.94	72.37	0.57	0.85	Q(25)	- 4.0
R(44) F ₂ (5)	80.87	81.23	-0.36	0.89	Q(44)	- 1.8
Q(21) F ₂ (4)*	142.29	142.19	0.10	0.81	Q(21)	- 4.8
Q(23) F ₁ (5)*	153.10	152.66	0.44	0.83	Q(23)	- 4.4
<u>Raie laser : P(18) à 28,359,773.83 MHz^a</u>						
O(24) E (2)*	-130.6	-130.47	-0.13	0.87	P(24)	-16.7
O(24) F ₂ (4)*	-126.0	-126.06	0.06	0.87	P(24)	-16.7
O(24) A ₂ (1)*	-117.1	-117.11	0.01	0.87	P(24)	-16.7

a : référence [50]

* : utilisé dans la détermination des constantes moléculaires.

TABLEAU 2 : Mesures en fréquence et identifications des transitions

Transition de la bande $2\nu_3$	ν_{exp} (MHz)/CO ₂	ν_{calc} (MHz)/CO ₂	$\Delta\nu$ (MHz)	Intensité relative	Transition de la bande ν_3	Ecart/relais Δ (GHz)
Raie laser : P(20) à 28,306,224.91 MHz ^a						
Q(43) A ₂ (0)*						
F ₂ (1)						
E (0)	-147.9	-147.77	-0.13	0.91	P(43)	-29.6
Q(49) A ₂ (3)*	-135.4	-134.38	-1.02	0.19	P(49)	-22.7
Q(49) F ₂ (10)	-131.7	-130.51	-1.19	0.92	P(49)	-22.7
Q(49) F ₁ (11)	-127.2	-126.07	-1.13	0.94	P(49)	-22.7
Q(49) A ₁ (3)	-122	-120.67	-1.33	0.98	P(49)	-22.7
Q(49) F ₁ (10)	-67	-66.20	-0.80	0.08	P(49)	-22.1
Q(44) A ₁ (3)*						
E (7)						
F ₁ (10)	-63.5	-63.60	0.10	0.96	P(44)	-26.3
Q(49) E(6)*	-58.7	-57.93	-0.77	0.10	P(49)	-22.1
Q(49) F ₁ (10)	-54.1	-53.50	-0.60	0.82	P(49)	-22.1
Q(49) E(6)*	-51.2	-50.36	-0.84	0.13	P(49)	-22.1
Q(49) E (6)*	-45.6	-45.05	-0.56	0.76	P(49)	-22.0
Q(50) F ₂ (5)	-37.7	-37.35	-0.35	0.88	P(50)	-18.8
Q(50) F ₁ (5)	-36.8	-36.51	-0.29	0.86	P(50)	-18.8
Q(52) E (5)						
F ₂ (8)						
A ₂ (2)*	-19.2	-18.69	-0.51	0.92	P(52)	-13.0
Q(49) F ₂ (9)	-16.8	-16.63	-0.17	0.85	P(49)	-22.0
Q(53) E (2)						
F ₁ (4)						
A ₁ (1)*	-14.7	-14.08	-0.62	0.90	P(53)	-10.0
Q(51) E (3)	39.9	39.69	0.21	0.93	P(51)	-15.7
F ₁ (5)	39.9	39.72	0.18	0.93	P(51)	-15.7
A ₁ (1)*	39.9	39.77	0.13	0.93	P(51)	-15.7
Q(54) E (6)						
F ₂ (10)						
A ₂ (3)*	60.2	59.66	0.54	0.86	P(54)	-6.8
Q(49) A ₂ (2)*	61.3	60.99	0.31	0.03	P(49)	-21.3
Q(49) E (5)*	66.9	66.49	0.41	0.76	P(49)	-21.5
Q(49) F ₂ (8)*	67.3	66.91	0.39	0.20	P(49)	-21.5
Q(49) F ₂ (8)	70.5	70.20	0.30	0.63	P(49)	-21.5
Q(49) E (5)*	72.0	71.81	0.19	0.18	P(49)	-21.5
Q(49) A ₂ (2)*	75.1	74.72	0.38	0.88	P(49)	-21.3
Q(49) F ₂ (8)*	76.2	75.83	0.37	0.10	P(49)	-21.5
Q(49) A ₂ (2)*	89.5	89.40	0.10	0.08	P(49)	-21.2
Q(48) A ₁ (0)*	130.7	130.50	0.20	0.99	P(48)	-25.0
Q(48) F ₁ (0)	131.2	130.90	0.30	0.99	P(48)	-25.0
Q(48) F ₂ (0)	131.7	131.30	0.40	0.99	P(48)	-25.0
Q(48) A ₂ (0)*	132.4	131.70	0.70	0.99	P(48)	-25.0
Q(39) F ₁ (3)*	147.1	147.25	-0.15	0.60	P(39)	-40.2
Q(39) F ₂ (3)*	150.7	150.78	-0.08	0.60	P(39)	-40.2
Q(50) E (4)	154.0	154.20	-0.20	0.91	P(50)	-18.3
F ₂ (6)	154.0	154.35	-0.35	0.92	P(50)	-18.3
A ₂ (1)*	154.0	154.67	-0.67	0.94	P(50)	-18.3
Q(49) F ₂ (7)	175.15	174.80	0.35	0.66	P(49)	-21.1
Q(49) F ₁ (8)	175.4	175.05	0.35	0.78	P(49)	-21.0

TABLEAU 2 : Mesures en fréquence et identifications des transitions

TABLEAU 3 : Paramètres moléculaires de la bande $0 \rightarrow 2\nu_3$ de la molécule de SF_6 , en (cm^{-1}), déterminés à partir de l'analyse [48]

$(2\nu_3) = 1889.0137(10)$	$Z_{3s} = 9.059(4) \times 10^{-5}$
$G_{33} = 0.924986(13)$	$Z_{3t} = 3.7346(5) \times 10^{-5}$
$T_{33} = - 0.248651(2)$	$D_s \sim -D_s^0 = - 6.2(11) \times 10^{-10}$
$(B\zeta_3)^2 = 0.0629117(8)$	$D_t = 1.54(10) \times 10^{-10}$
$B_2 = 0.0908036(8)$	$D_t^0 = 1.814(13) \times 10^{-10}$
$B_0 = 0.0910686(8)$	$F_{3s} = 1.82(4) \times 10^{-8}$
$X_{33} = - 1.7456(5)$	$(B\zeta_3)^1 = 0.063019(4)$
$Y_3 = - 1.325(8) \times 10^{-4}$	
$M_{333} = 1.08(2) \times 10^{-4}$	

Constantes moléculaires de la bande ν_3 d'après [45] utilisées dans l'analyse

$Y_3 = - 1.3099(2) \times 10^{-4}$	$F_{3s} = 7.65 \times 10^{-8}$
$Z_{3s} = 9.167(5) \times 10^{-5}$	$(B\zeta_3)^1 = 0.063098$
$Z_{3t} = 3.751(3) \times 10^{-5}$	

Constantes moléculaires de la bande $3\nu_3$ d'après [49] utilisées dans l'analyse

$G_{33} = 0.918805(13)$	$Y_3 = - 1.3028(4) \times 10^{-4}$
$T_{33} = - 0.246351(3)$	$Z_{3s} = 9.285(9) \times 10^{-5}$
$X_{33} = - 1.74256$	$Z_{3t} = 3.6977(15) \times 10^{-5}$
$(B\zeta_3)^3 = 0.062804(2)$	$F_{3s} = - 6.3(20) \times 10^{-9}$
$B_0 = 0.091083(2)$	

Les nombres entre parenthèses sont dans l'unité de la dernière décimale et correspondent aux erreurs standards.

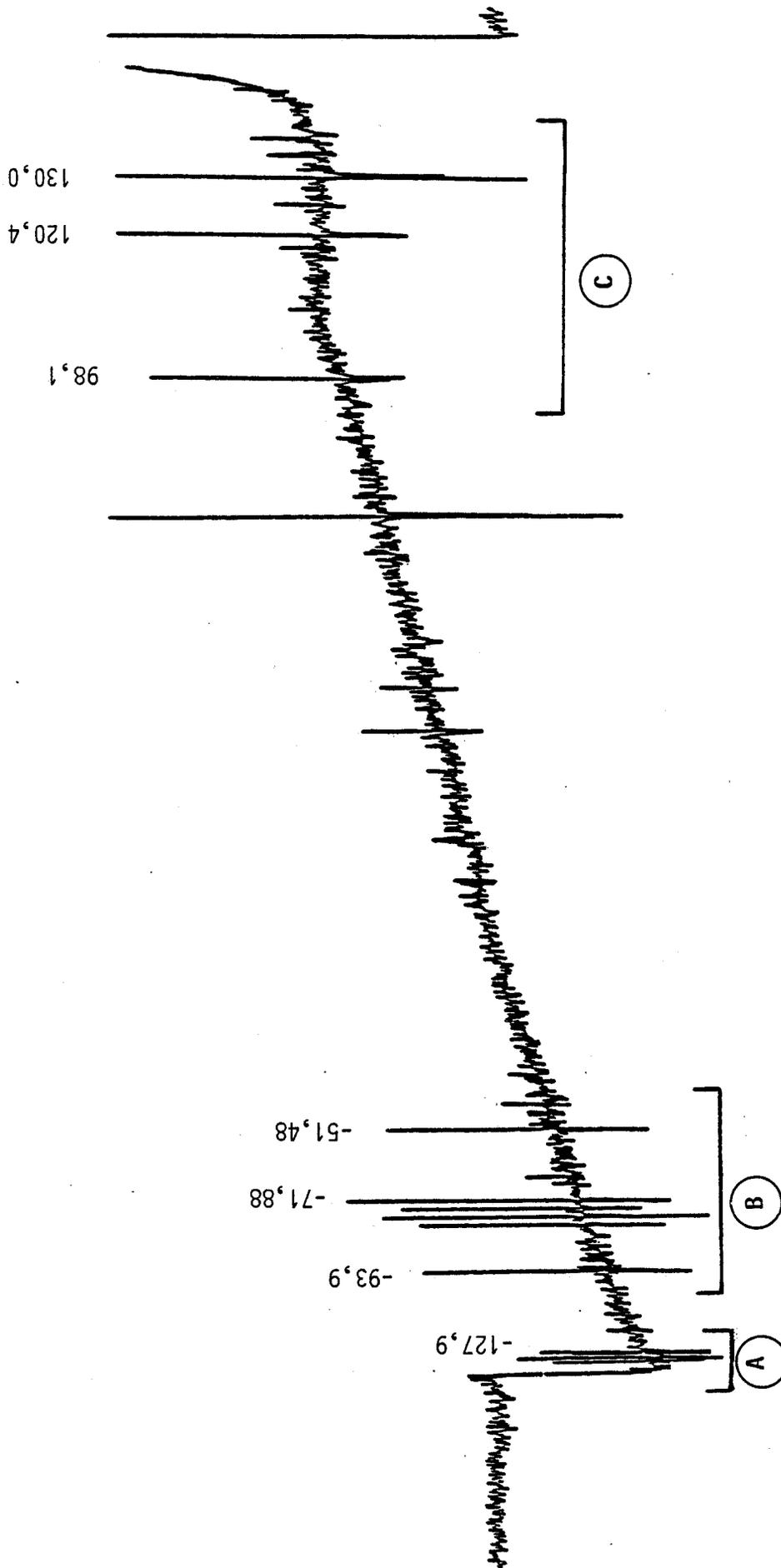
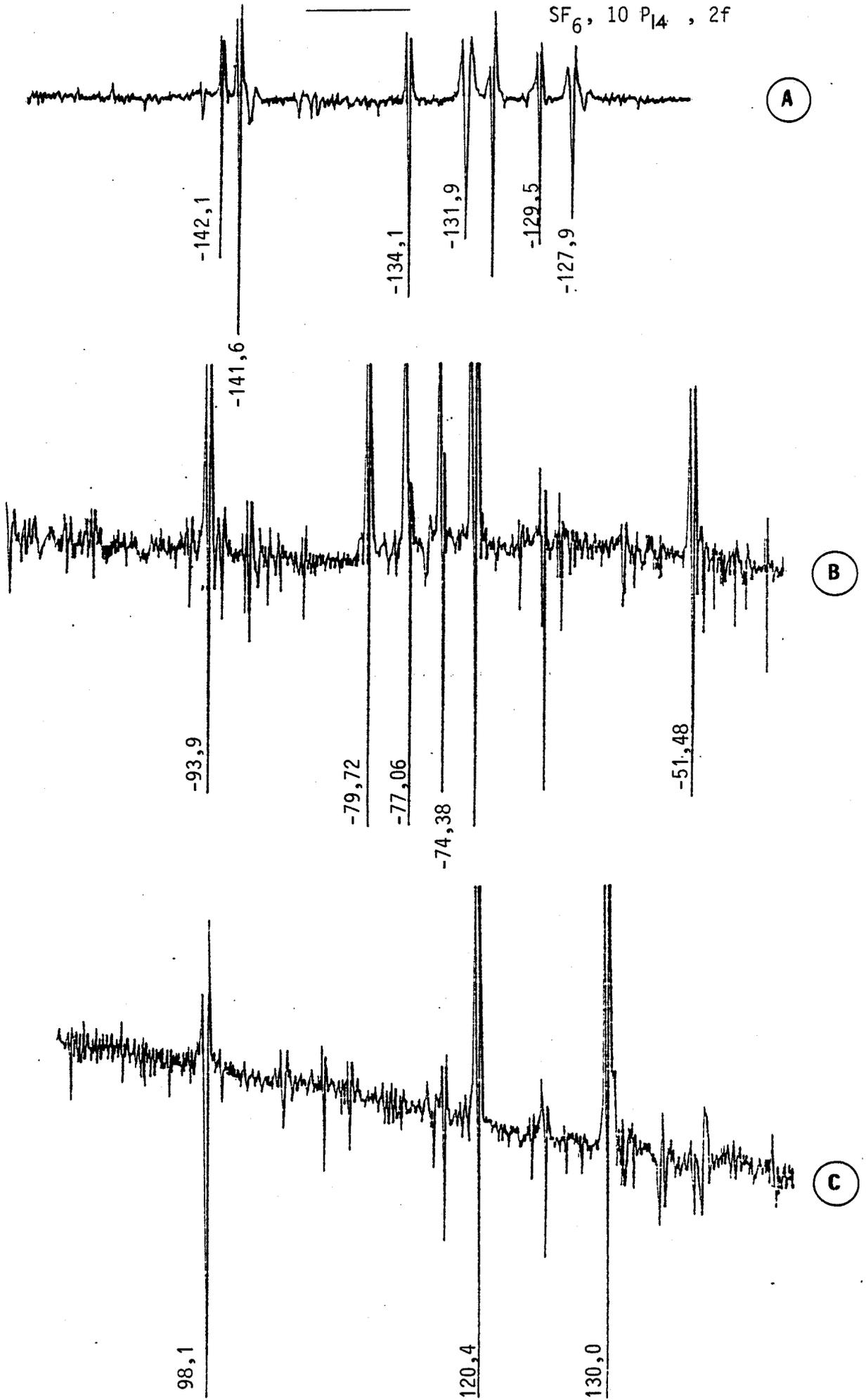


FIGURE 10 : Partie du spectre d'absorption à deux photons sans effet Doppler de la bande $2\nu_3$ de la molécule SF₆ en coïncidence avec la raie P 14 de l'émission laser à $\lambda = 10,4 \mu\text{m}$. La largeur de la plage balayée est d'environ 350 MHz. Les zones (A), (B) et (C) sont reportées sur la figure 11. L'enregistrement a été obtenu en détectant l'harmonique deux de la fréquence de modulation. La pression de SF₆ est d'environ 20 mTorr.

FIGURE 11

SF₆, 10 P₁₄, 2f



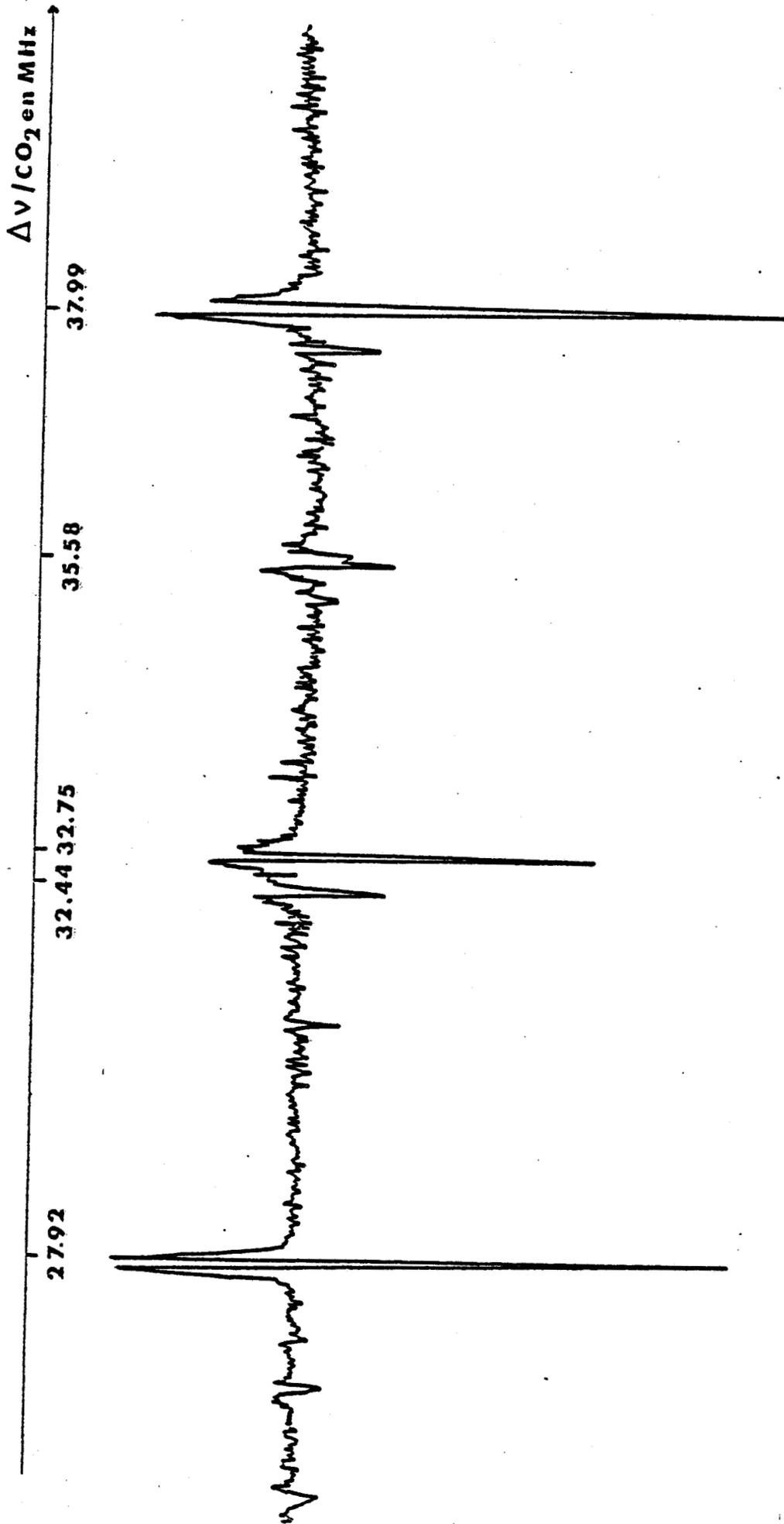


FIGURE 12 : Spectre d'absorption à deux photons sans effet Doppler de la bande $0 \rightarrow 2\nu_3$ de SF_6 enregistrée sur la raie P 16 de l'émission laser à $\lambda = 10 \mu\text{m}$. Il correspond à la meilleure résolution (50 kHz) obtenue avec la disposition intracavité.

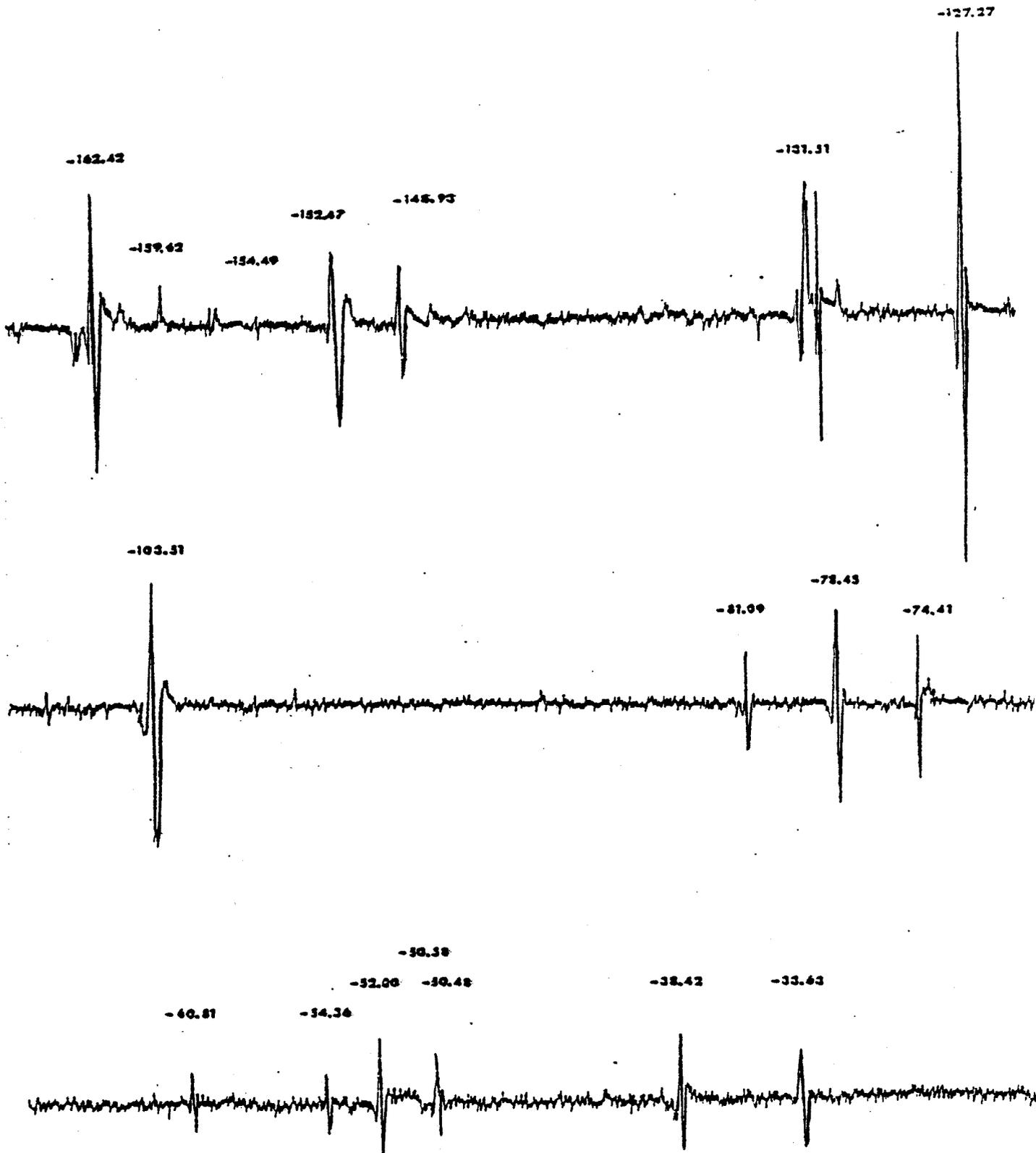


FIGURE 13 : Partie du spectre d'absorption à deux photons sans effet Doppler de la bande $0 \rightarrow 2\nu_3$ de SF_6 enregistrée sur la raie P 16 de l'émission laser à $\lambda = 10,4 \mu m$ (partie basse fréquence). La fréquence de détection est triple de la fréquence de modulation (la partie haute fréquence est reportée sur la figure 14).

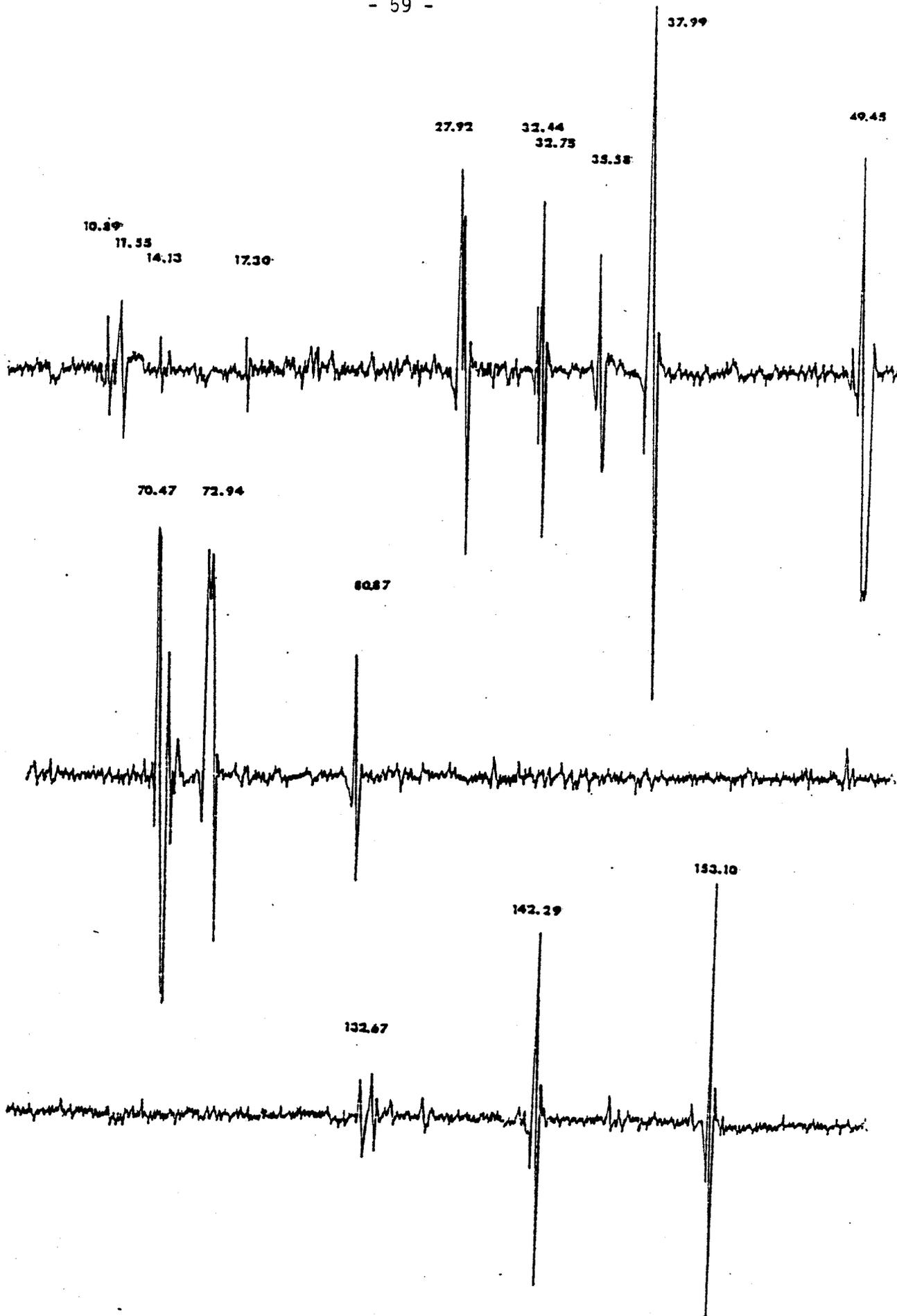


FIGURE 14 : Spectre à deux photons sans effet Doppler de la bande $0 \rightarrow 2v_3$ de SF₆ enregistré sur la raie 10 P 16 de l'émission laser à CO₂ en détectant l'harmonique trois de la fréquence de modulation

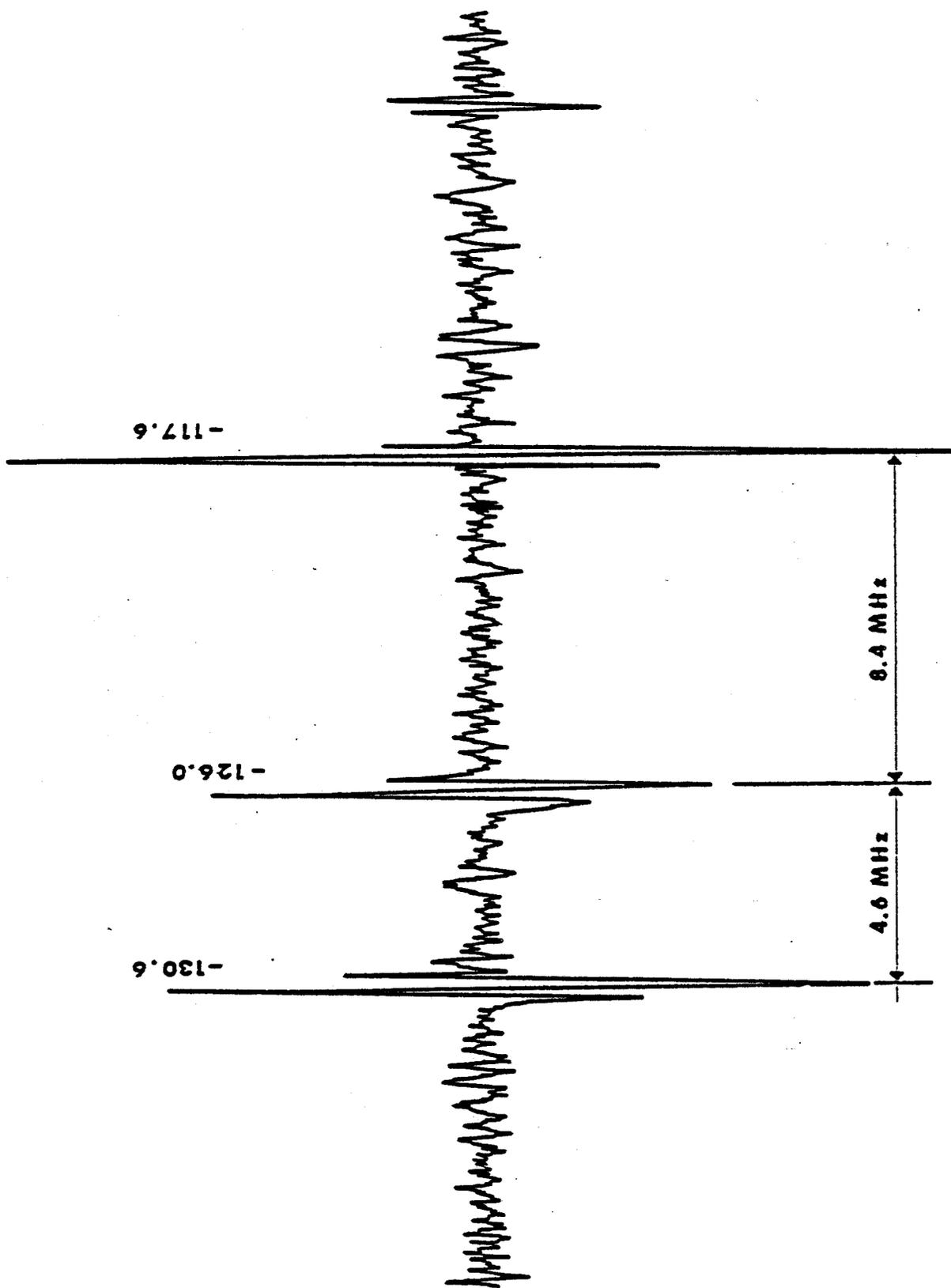


FIGURE 15 : Partie du spectre d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé de la bande $0 \rightarrow 2\nu_3$ de SF₆ enregistrée sur la raie P 18 de l'émission laser à CO₂ à 10,4 μ m en détectant l'harmonique trois de la fréquence de modulation.

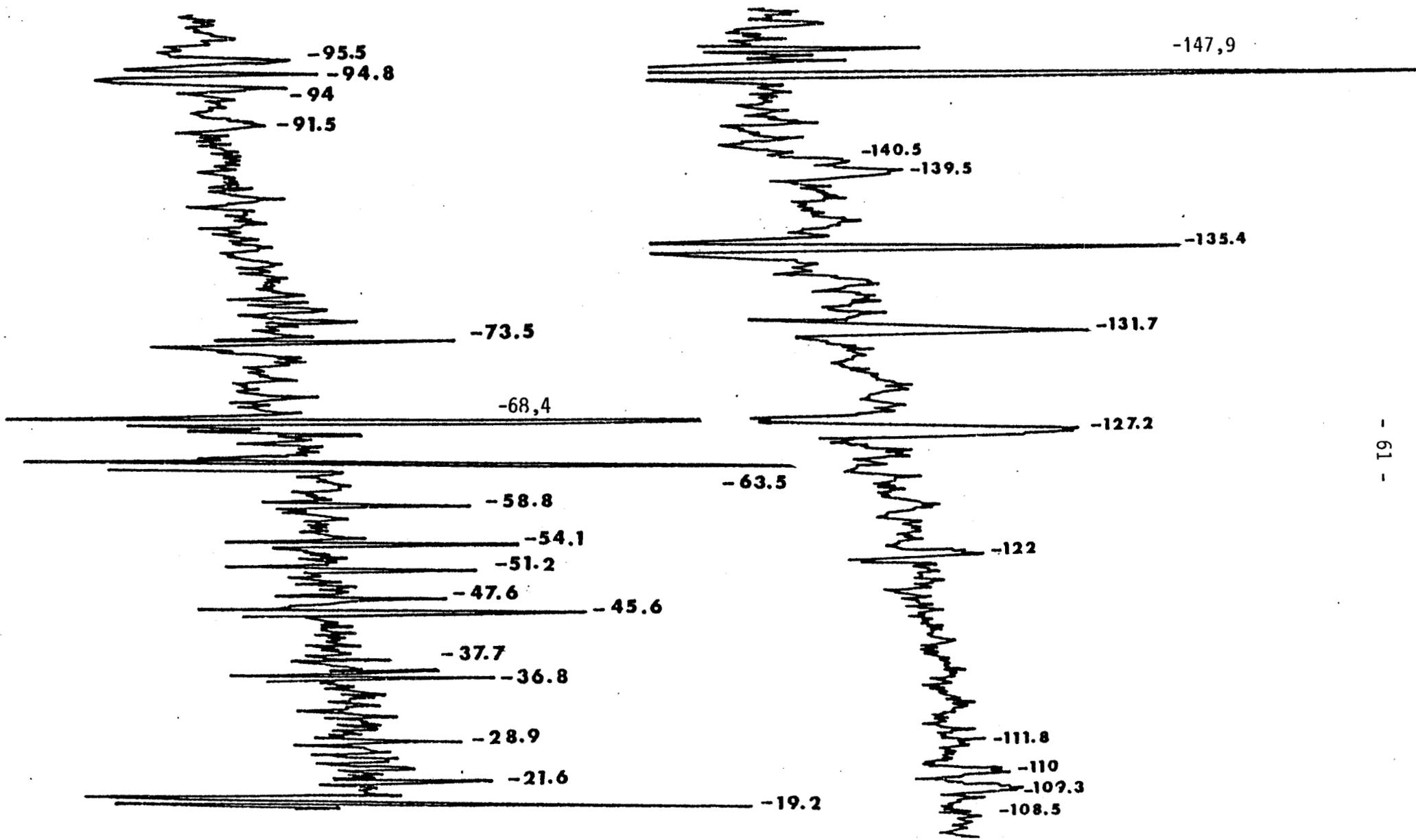


FIGURE 16 : Partie du spectre d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé de la bande $0 \rightarrow 2\nu_3$ de SF_6 enregistrée sur la raie P 20 de l'émission laser à CO_2 à $10,4 \mu m$. On note la forte densité de raies (partie basse fréquence).

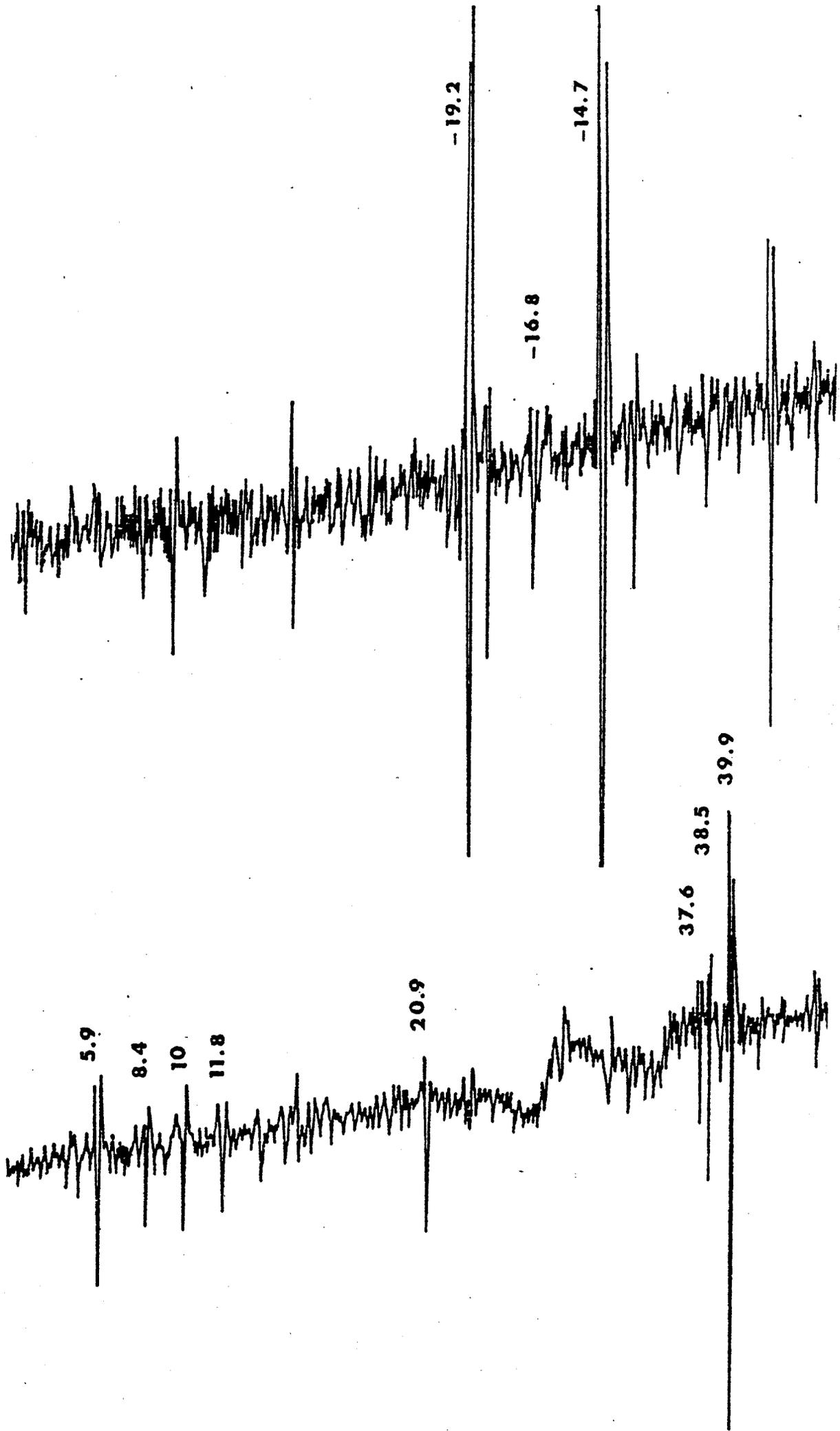


FIGURE 17 : Partie du spectre d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler de la bande $0 \rightarrow 2v_3$ de SF_6 en coïncidence avec la raie P 20 du CO_2 à $\lambda = 10,4 \mu m$ (partie haute fréquence)

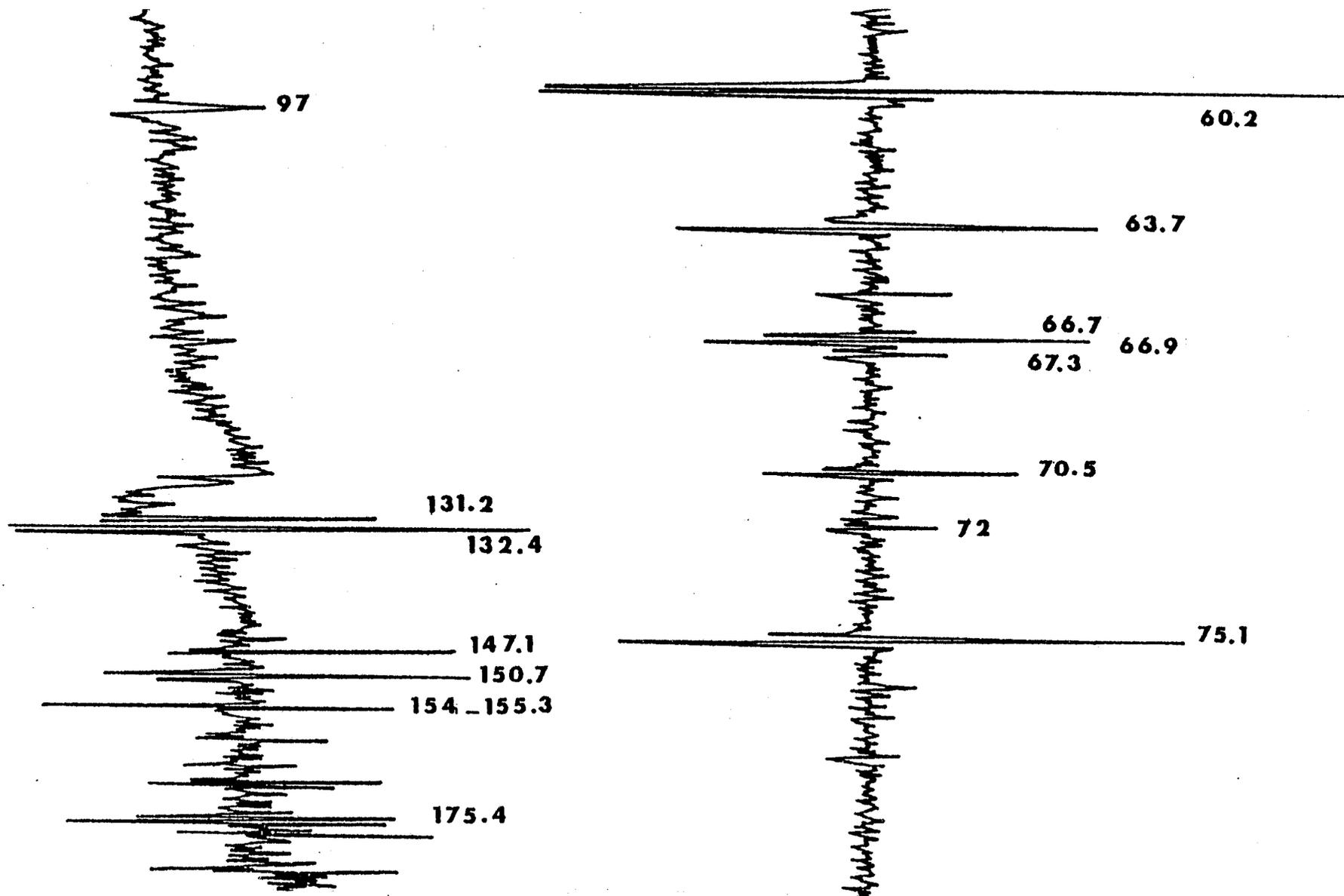


FIGURE 18 : Partie du spectre d'absorption à deux photons sans effet Doppler de la bande $0-2\nu_3$ de SF_6 en coïncidence avec la raie P 20 de l'émission laser à CO_2 à $\lambda = 10,4 \mu m$ (partie centrale du profil laser).

III.4.2 : SPECTRES A DEUX PHOTONS DE LA MOLECULE DE SiF₄

L'étude des transitions à deux photons sans effet Doppler de la molécule de SiF₄ est relativement difficile, car sa bande d'absorption (ν_3) coïncide avec la bande à 9,4 μm du CO₂, bande pour laquelle le gain du laser est plus faible qu'à 10,4 μm . Il en résulte un fonctionnement du laser à plus faible puissance et une gamme d'accord restreinte. De plus, la bande d'absorption (ν_3) n'est plus centrée sur la bande à 9,4 μm du CO₂, nous devons en conséquence utiliser des émissions lasers de J élevé (> 30).

Nous avons observé environ trente transitions à deux photons sans effet Doppler de cette molécule, une partie des spectres enregistrés est reportée sur les figures 19, 20, 21 et 22. La plage de fréquence, couverte est d'environ 50 MHz pour chaque raie d'émission laser. La fréquence croît de la gauche vers la droite. La largeur à mi-hauteur des transitions est d'environ (100 à 300 kHz) et la pression de SiF₄ dans la cellule d'absorption est de l'ordre de (10 à 30 mtorrs).

Le spectre de la figure 21 obtenu en détectant l'harmonique deux de la fréquence de modulation, illustre bien le rapport signal sur bruit important (d'environ 30) et la différence de forme entre les Lamb-Dips (forme de dispersion) et les transitions à deux photons (forme d'absorption).

L'enregistrement de ces transitions a été effectué d'une manière semblable à celles de SF₆, par contre compte tenu de la faiblesse des transitions à deux photons, les mesures en fréquence seront réalisées à l'aide d'une technique de "pilotage" en fréquence du laser source. Cette technique développée depuis quelques temps au laboratoire a été adaptée à l'utilisation du laser de référence asservi sur le signal de fluorescence. Son principe consiste à convertir la fréquence du signal de battement entre les deux lasers en tension, puis comparer cette dernière, à une tension de référence. L'écart entre ces deux tensions sert alors de signal d'erreur pour asservir la fréquence du laser guide d'onde.

La stabilité du laser étalon est ainsi transférée au laser guide d'onde. Celui-ci peut alors être stabilisé à long terme, en tout point du profil d'émission.

Les premières mesures en fréquence effectuées avec ce système pour tester le principe de son fonctionnement ont été réalisées avec une précision meilleure que 10 kHz.

Pour conclure, nous rappellerons quelques caractéristiques des études entreprises avec la technique intracavité dans ce chapitre. On note particulièrement que :

- Avec la disposition intracavité un seul laser est utilisé pour observer les transitions à deux photons dont l'effet Doppler est parfaitement compensé.
- Le problème de coïncidence entre le gaz et la source s'il reste posé n'est plus majeur, grâce à la gamme d'accord des lasers à CO_2 guide d'onde
- La bande d'absorption est échantillonnée de façon assez variée, puisque le spectre à deux photons correspondant est obtenu à l'aide de plusieurs émissions lasers. Il en résulte une diversité des valeurs des nombres quantiques des transitions observées, favorable à la détermination de paramètres moléculaires significatifs

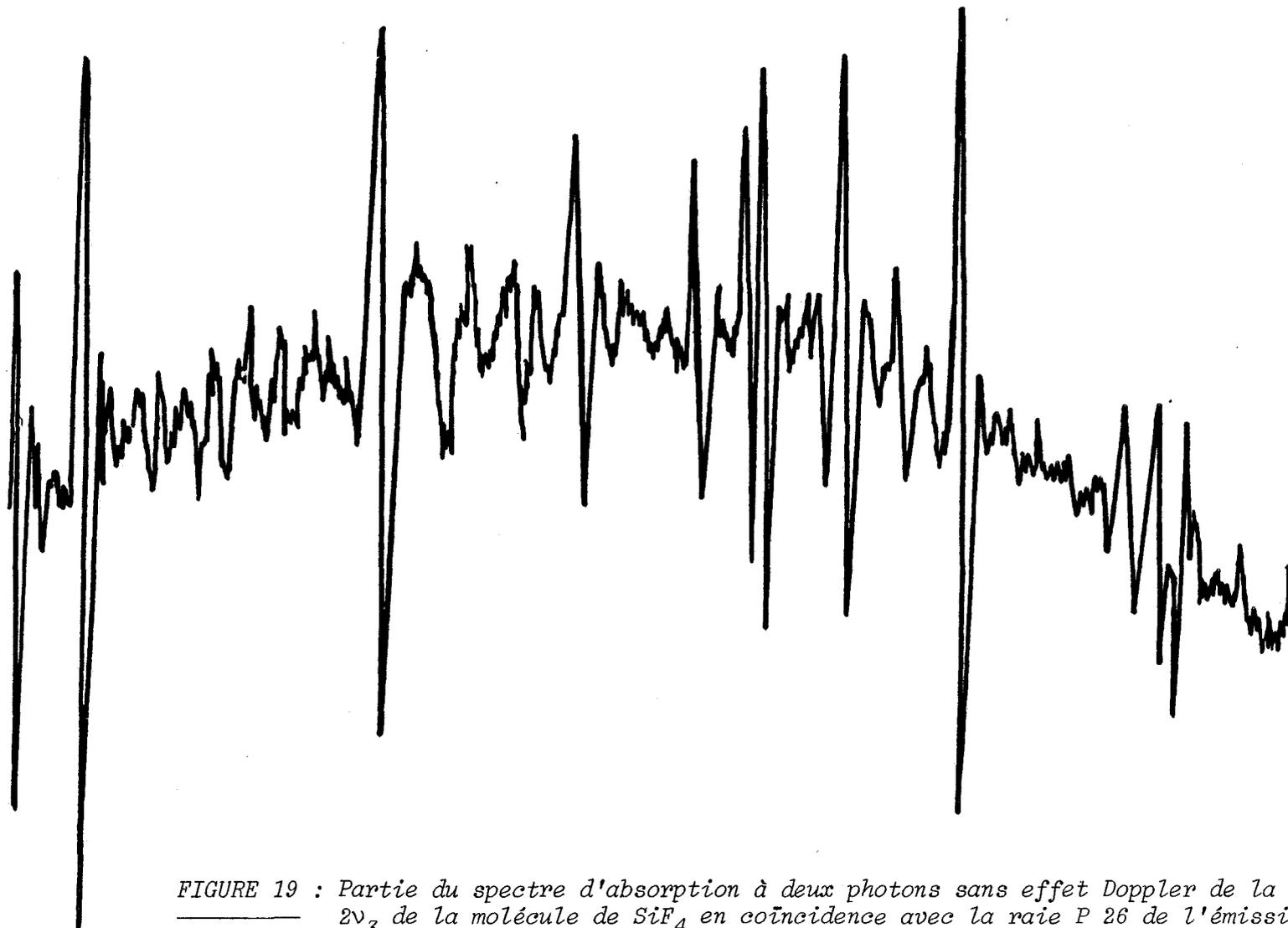


FIGURE 19 : Partie du spectre d'absorption à deux photons sans effet Doppler de la bande $2\nu_3$ de la molécule de SiF_4 en coïncidence avec la raie P 26 de l'émission laser à CO_2 à $\lambda = 9,4 \mu\text{m}$. L'enregistrement est réalisé à la fréquence triple de la fréquence de modulation (la fréquence laser augmente de la gauche vers la droite).

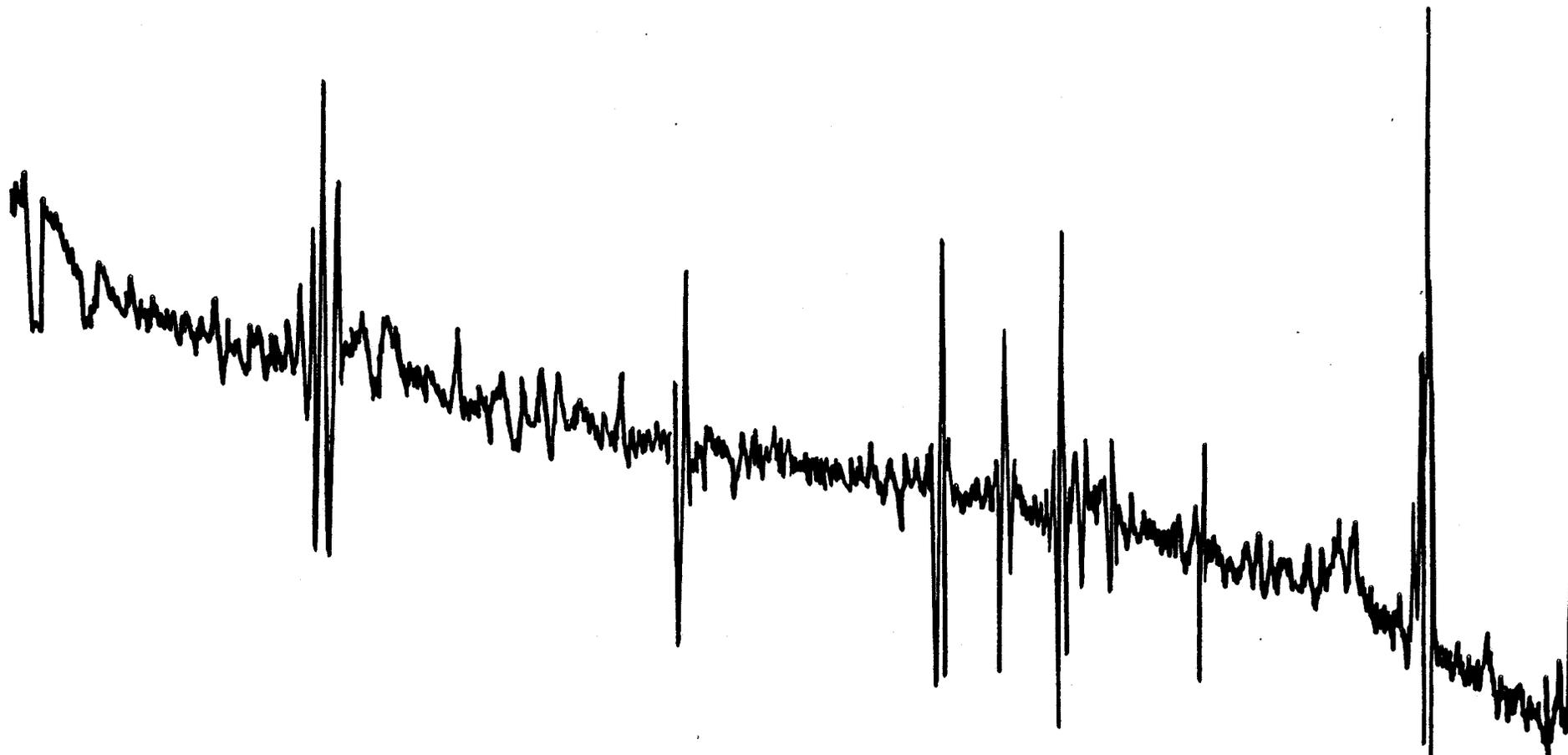


FIGURE 20 : Partie du spectre d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler de la bande $2\nu_3$ de SiF_4 enregistrée sur la raie P 32 de CO_2 à $\lambda = 9,4 \mu\text{m}$ en détectant l'harmonique trois de la fréquence de modulation (spectre large gamme d'environ 50 MHz).

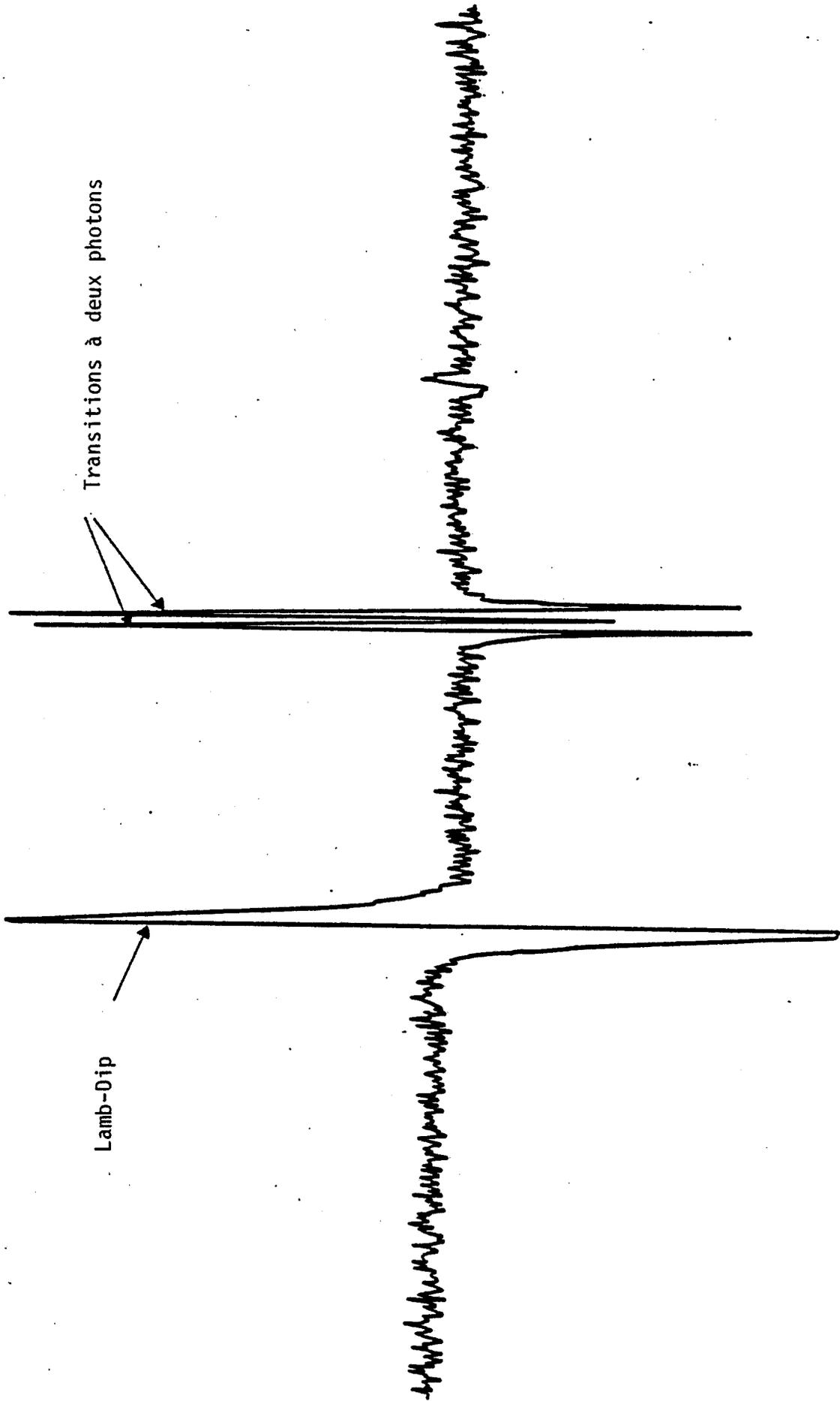


FIGURE 21 : Partie du spectre d'absorption à deux photons sans élargissement Doppler de la bande $0-2\nu_3$ de SiF_4 enregistrée sur la raie P 32 de l'émission laser à CO_2 à $\lambda \approx 9,4 \mu\text{m}$. La fréquence de détection est double de la fréquence de modulation. Le rapport signal sur bruit est d'environ 30. On note la différence de forme entre les transitions à deux photons (forme d'absorption, le doublet à deux photons est parfaitement résolu) et le Lamb-Dip (forme de dispersion élargi par saturation).

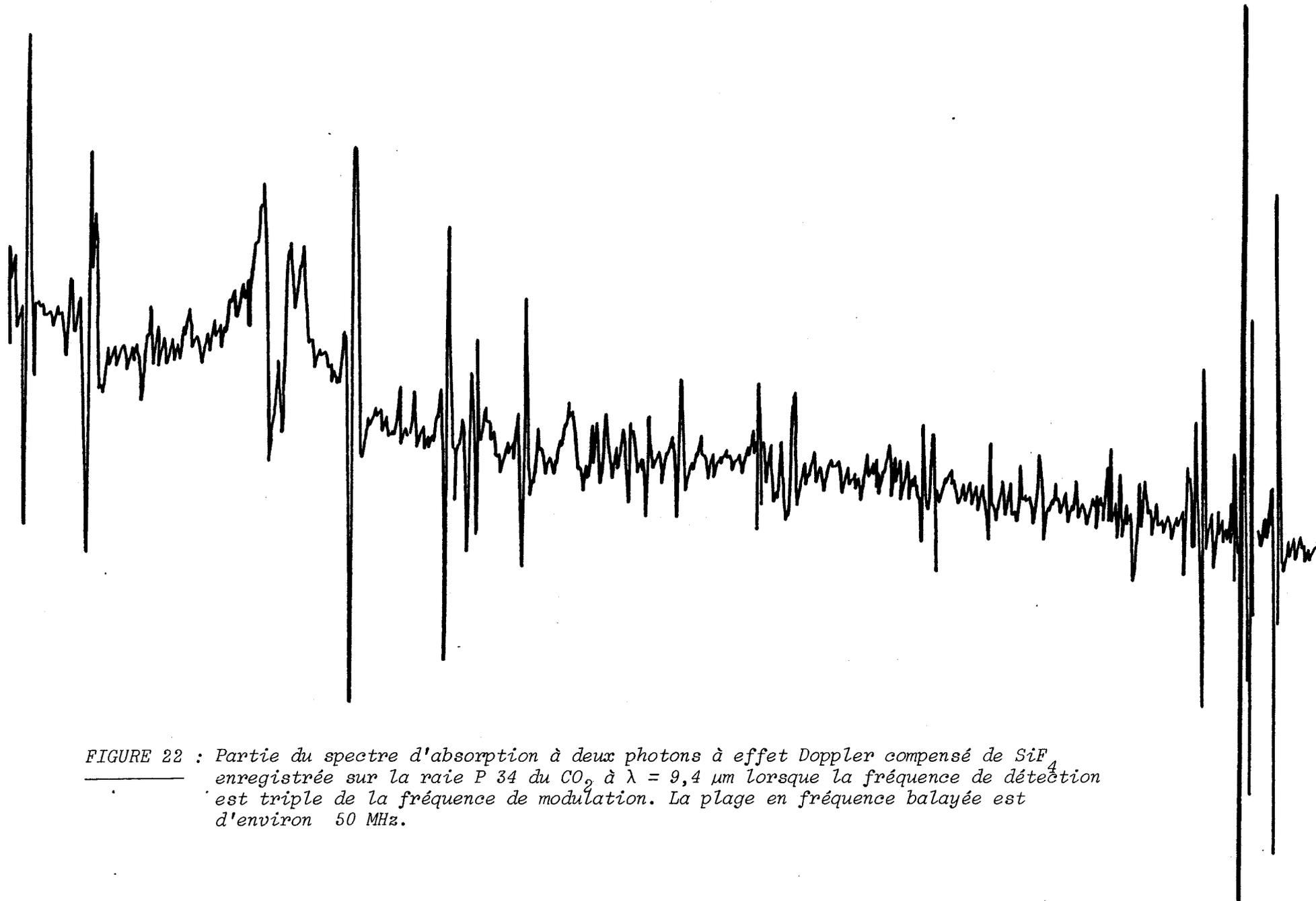


FIGURE 22 : Partie du spectre d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé de SiF_4 enregistrée sur la raie P 34 du CO_2 à $\lambda = 9,4 \mu\text{m}$ lorsque la fréquence de détection est triple de la fréquence de modulation. La plage en fréquence balayée est d'environ 50 MHz.

Chapitre 4.

Disposition extracavité

III - 5 : LES LIMITES DE LA DISPOSITION INTRACAVITÉ

Malgré ses avantages de simplicité et de sensibilité, la méthode d'absorption intracavité présente également des limites d'utilisation. Le fonctionnement près du seuil d'extinction conduisant à une sensibilité d'absorption élevée n'est pas toujours réalisable (condition de bistabilité à remplir). Expérimentalement il est très critique et rend le laser sensible aux perturbations extérieures (microphonie, bruit de décharge électrique ...).

Une bonne stabilité du laser nécessite que la pression du gaz absorbant intracavité soit constante. De plus la longueur d'absorbant limite la gamme d'accord du laser (facteur deux pour les raies intenses).

La polarisation de l'onde électromagnétique est fixe à l'intérieur de la cellule d'absorption. Elle est imposée par la présence des lames de Brewster limitant le milieu amplificateur (polarisation rectiligne) et par le réseau.

En spectroscopie intracavité, les paramètres du milieu amplificateur et absorbant contribuant simultanément à définir un état global du système. Cet effet conjoint des deux milieux ne permet pas de faire correctement une étude précise de certains phénomènes, en fonction d'un seul paramètre, comme par exemple, la forme de raie en fonction de l'intensité à pression constante. Au cours de nos expériences, nous avons remarqué que, selon le réglage de la cavité optique du laser, la forme des signaux d'absorption à deux photons peut ne pas être symétrique. Ce changement de forme peut être dû à une variation des paramètres du faisceau entre un aller et un retour à l'intérieur de la cellule d'absorption [51,52,53].

Afin de découpler la cellule d'absorption de la source et de pouvoir ajuster les paramètres expérimentaux de façon plus indépendante tout en continuant à avoir le gaz absorbant dans une cavité optique résonnante nous avons réalisé un nouveau dispositif expérimental "extracavité" pour étudier les transitions à deux photons à effet Doppler compensé. La description détaillée de ce dispositif et de sa mise au point, font l'objet du chapitre IV.

IV - 1 : INSTALLATION EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre, nous décrivons la disposition extracavité où l'interaction entre le gaz et le faisceau laser infrarouge se fait dans un résonateur Pérot-Fabry extérieur à la source laser.

L'installation expérimentale que nous avons réalisé pour observer les transitions à deux photons sans effet Doppler, dans le cas de la disposition extracavité, est constituée principalement des éléments suivants :

- Une source infrarouge constituée par un laser classique à CO_2 , de faible puissance (de l'ordre de 2 watts)
- Un interféromètre Pérot-Fabry utilisé comme cellule d'absorption, extérieur au laser.
- Des éléments optiques pour adapter la géométrie du faisceau laser à la cellule d'absorption et pour découpler le résonateur P.F. de la source.
- Une chaîne de détection pour observer le signal des transitions à deux photons sans effet Doppler.

IV.1.1. : LE LASER CLASSIQUE A CO_2 , FAIBLE PRESSION

La source infrarouge utilisée est un laser moléculaire à CO_2 , de deux mètres de longueur, fonctionnant avec un mélange de gaz carbonique, d'azote et d'hélium (CO_2 , N_2 , He), à basse pression. Ce laser a déjà été décrit ailleurs [54,55]. Il est utilisé comme étalon secondaire de fréquence pour effectuer la mesure de la fréquence du laser guide d'onde à CO_2 . Le principe de fonctionnement de ce laser est bien connu [54], nous rappelons simplement qu'il peut émettre sur une centaine de raies différentes correspondant aux transitions rovibrationnelles des bandes $(\nu_1, \nu_2^l, \nu_3) = (0,0^\circ,1 \rightarrow 1,0^\circ,0)$ et $(0,0^\circ,1 \rightarrow 0,2^\circ,0)$ du CO_2 à la longueur d'onde λ centrée respectivement à 9,4 et 10,4 μm .

Son résonateur optique est de type plan-concave. Il est formé par un réseau de 150 traits/mm fonctionnant suivant la disposition de Littrow, qui permet de sélectionner les raies d'émission et par une

lame concave semi réfléchissante en ZnSe de coefficient de transmission $T = 20 \%$, qui permet le couplage vers l'extérieur d'une partie de la puissance du laser. La puissance disponible en fonctionnement monomode et monoraie est de l'ordre de quelques watts en émission continue (1 à 5 watts pour le mode fondamental TEM₀₀). Cette puissance s'est révélée être suffisante pour observer des transitions à deux photons à l'aide du résonateur Pérot-Fabry.

Un diaphragme situé à l'intérieur de la cavité optique du laser permet de contrôler le fonctionnement monomode du laser en atténuant les modes transverses et éventuellement d'ajuster la valeur de la puissance de cette source.

Pour les raies d'émission les plus intenses, la gamme d'accord de ce laser est limitée par l'intervalle spectral libre $\Delta\nu = \frac{c}{2L} \approx 75$ MHz. Elle est obtenue en balayant la longueur de la cavité optique du laser par application d'une haute tension (± 500 volts) à une céramique piezo-électrique qui supporte la lame de couplage limitant la cavité.

IV.1.2 : LE RESONATEUR PEROT-FABRY

La cellule d'absorption représentée sur la figure 23 est constituée d'un interféromètre Pérot-Fabry réalisé à l'aide de deux lames concaves semi-réfléchissantes, l'une en Germanium (Ge) de rayon de courbure $R_1 = 120$ mm et de coefficient de transmission $T_1 = 3 \%$, l'autre en séléniure de Zinc (ZnSe), de rayon de courbure $R_2 = 140$ mm et de coefficient de transmission $T_2 = 1 \%$. Ces deux lames sont séparées d'une distance d'environ 260 mm. Nous avons choisi cette disposition quasi concentrique pour la raison suivante : Afin d'avoir une densité de puissance élevée dans la cellule d'absorption et donc une forte probabilité de transition à deux photons (d'après l'équation 7 chapitre 1), nous avons focalisé le faisceau infrarouge issu du laser à l'aide d'une lentille f_1 en ZnSe de 100 mm de focale (voir figure 24) de façon que le diamètre du faisceau au point de focalisation soit de l'ordre de 0,3 mm. Ainsi, on peut facilement avoir une densité de puissance jusqu'à 100 kw/cm^2 à l'intérieur de la cellule d'absorption pour une puissance de quelques watts du faisceau laser. deux configurations sont possibles

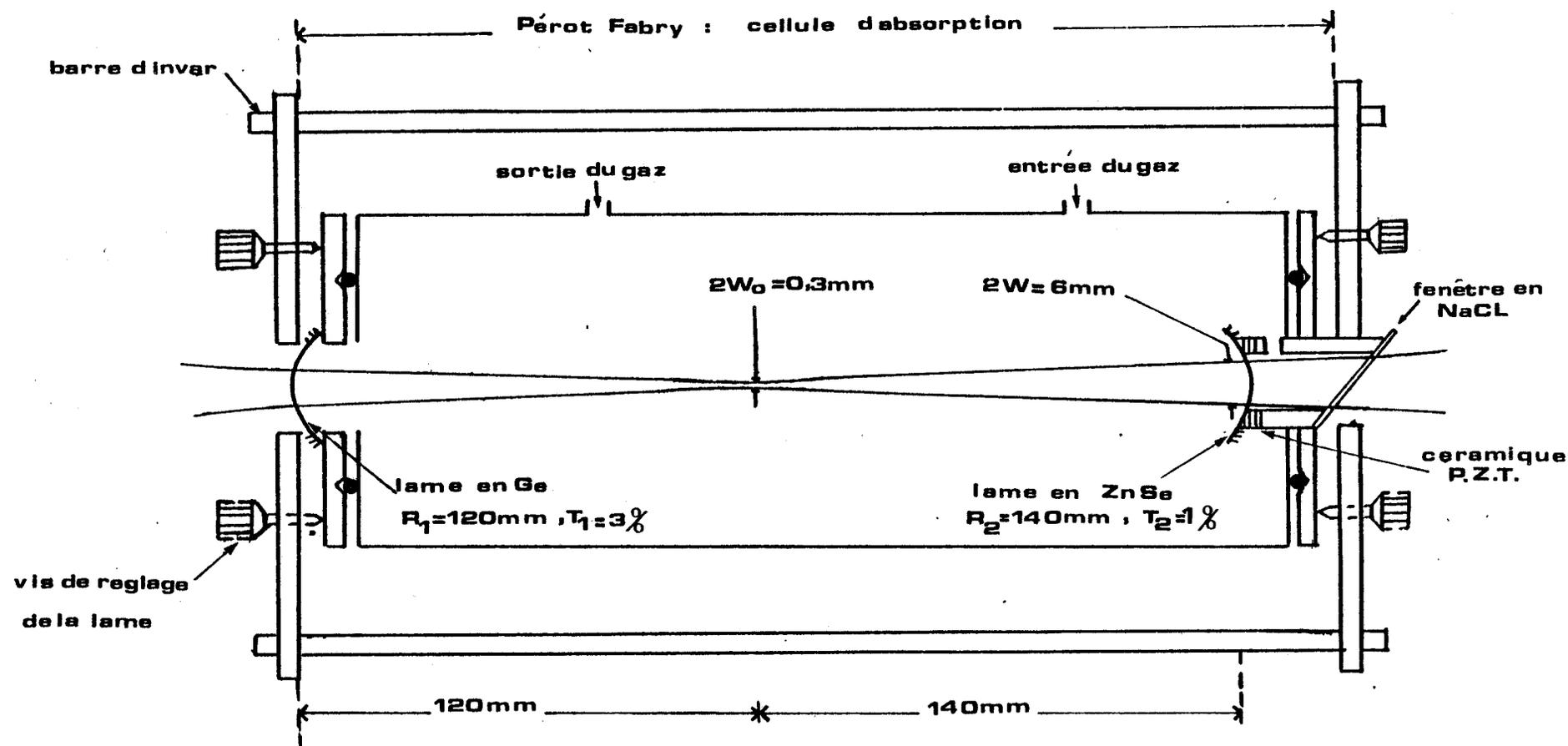


FIGURE 23 : Schéma détaillé du résonateur Pérot-Fabry utilisé comme cellule d'absorption. Il est constitué de deux lames semi-réfléchissantes séparées d'une distance de 260 mm et réglables par déformation de deux joints toriques. L'une des deux lames est montée sur un ensemble de dix disques de céramique piezoélectrique pour ajuster électriquement la longueur de l'interféromètre. Le faisceau infrarouge issu de la source est focalisé à l'intérieur de la cellule d'absorption afin d'avoir une forte densité de puissance indispensable pour induire les transitions à deux photons sans effet Doppler.

pour la cavité résonnante permettant d'avoir ce faible diamètre du faisceau, configurations pour lesquelles les deux réflecteurs sont adaptés à l'onde excitatrice (c'est-à-dire au niveau de chaque réflecteur le rayon de courbure de ce dernier est égal au rayon de courbure de front d'onde). La première configuration consiste à placer les deux lames semi-réfléchissantes à une distance z d'environ 3 mm du point de focalisation. Expérimentalement cette disposition n'est pas acceptable parce que la densité de puissance au niveau des deux réflecteurs est élevée et la longueur d'absorbant est très petite (≈ 6 mm). La deuxième solution est de placer les deux lames (respectivement de part et d'autre du point de focalisation) à une distance z approximativement égale à leur rayons de courbures. Cette seconde disposition permet alors d'avoir une longueur d'absorbant relativement importante (≈ 260 mm) et un diamètre de faisceau d'environ 6 mm au niveau de chaque réflecteur. La densité de puissance est donc faible au niveau des lames (≈ 350 W/cm²) ce qui évite leur dégradation.

La longueur du résonateur réalisé est ajustable électriquement grâce à une céramique piezoélectrique supportant l'une des deux lames.

Les deux cavités optiques (Pérot-Fabry et laser) peuvent être balayées simultanément à partir d'un même générateur basse fréquence. L'accord simultané de la fréquence de résonance du Pérot-Fabry sur la fréquence laser peut donc être conservé lors de l'accord en fréquence du laser. La variation relative de puissance transmise par la cellule d'absorption est de quelques pour cent sur l'intervalle spectral libre du laser (75 MHz). C'est la plus faible variation relative qu'on peut obtenir expérimentalement.

Lorsque l'on introduit un absorbant dans la cavité Pérot-Fabry l'indice du milieu intervient. Il tend à désaccorder le résonateur surtout au voisinage des fréquences de résonances du gaz absorbant (variation importante de l'indice). Il s'en suit un balayage non linéaire de la longueur optique du résonateur et une variation de la puissance transmise par la cellule d'absorption.

La largeur totale à mi-hauteur des résonances du Pérot-Fabry est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta\nu = \frac{c}{2\pi\ell} \frac{(1-R)}{\sqrt{R}}$$

c : célérité de la lumière

ℓ : longueur de la cavité résonnante

R : coefficient de réflexion des deux lames semi-réfléchissantes de la cavité supposées identiques

Dans notre cas, $\ell \cong 260$ mm, $R \cong 97$ % soit $\Delta\nu \cong 6$ MHz. Cette valeur est en accord avec la valeur expérimentale d'environ 7 MHz.

L'intervalle spectral libre $\Delta\nu_{\ell} = \frac{c}{2n\ell}$ est approximativement égal à 580 MHz.

Dans un premier temps, la longueur d'absorbant n'était pas limitée par les lames semi-réfléchissantes, mais par deux lames en ZnSe traitées anti-reflet situées à l'intérieur du Pérot-Fabry. De ce fait, les problèmes de vide et d'optique étaient découplés. Par contre les pertes optiques consécutives à la présence de ces lames se sont révélées trop importantes. C'est pourquoi nous avons abandonner cette solution.

IV.1.3 : LES ELEMENTS OPTIQUES REALISANT LE DECOUPLAGE ENTRE LE RESONATEUR ET LA SOURCE

En spectroscopie à haute résolution, on est souvent conduit à faire propager dans la cellule d'absorption deux ondes progressives de vecteurs d'onde opposés. Le découplage de la source avec la cellule d'absorption est alors nécessaire. Afin d'obtenir des polarisations rectilignes et parallèles pour les deux ondes, condition réalisée dans la configuration intracavité, il est possible d'effectuer le découplage optique des deux cavités en les désalignant légèrement. Cette solution très simple présente l'inconvénient de ne pas réaliser une excitation correcte du Pérot-Fabry et n'a pas été retenue.

Dans notre cas, le système d'isolation optique entre le laser et l'interféromètre est constitué d'un polariseur (P) et d'une lame quart d'onde ($\frac{\lambda}{4}$) (voir figure 24). Il évite que le fonctionnement du

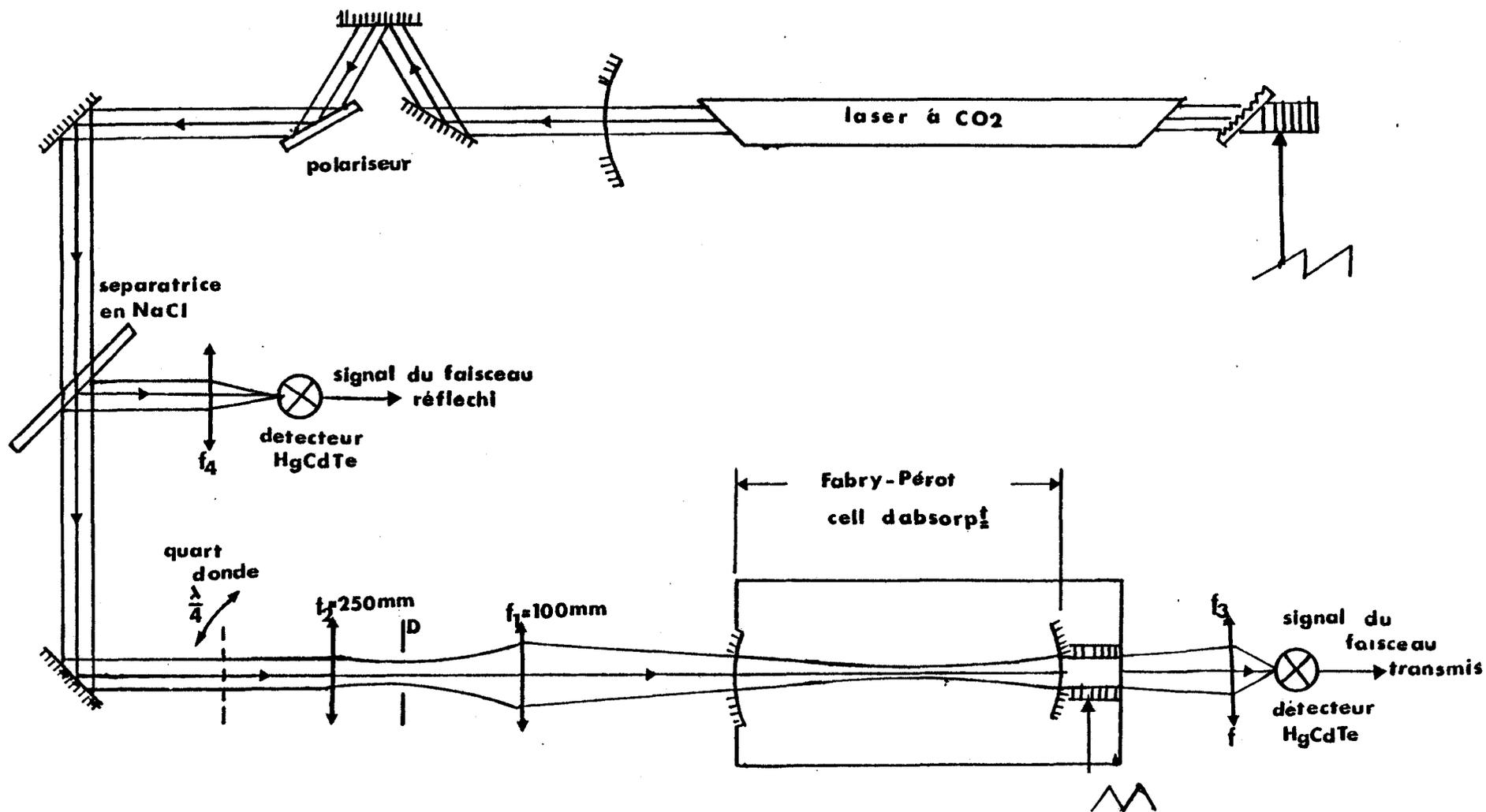


FIGURE 24 : Schéma détaillé de la disposition extracavité réalisée à l'aide des constituants suivants :

- . Un laser à CO₂ de faible puissance utilisé comme source infrarouge
- . Un résonateur Pérot-Fabry constitue la cellule d'absorption
- . Des éléments optiques pour découpler la cellule d'absorption de la source

L'observation des transitions à deux photons se fait sur le faisceau transmis ou réfléchi par la cellule d'absorption.

laser soit perturbé par l'onde retour, réfléchi par la cellule d'absorption. A la sortie du laser, le faisceau infrarouge est polarisé rectilignement et horizontalement. Il traverse le polariseur (en subissant une atténuation environ égale à 10 %), ensuite, il rencontre la lame quart d'onde dont les lignes neutres font un angle de 45° par rapport à sa polarisation. A l'entrée du résonateur, la polarisation de l'onde incidente est circulaire gauche. Elle devient circulaire droite après réflexion sur l'une des deux lames semi-réfléchissantes. Lorsque l'onde retour retransverse la lame quart d'onde, la polarisation redevient rectiligne mais verticale. L'onde retour se trouve alors dans le plan d'incidence de la lame de germanium placée à l'angle de Brewster et se trouve ainsi découplée de l'onde incidente. La méthode de découplage des résonateurs que nous venons de décrire brièvement, conditionne la polarisation de l'onde dans la cellule d'absorption, polarisation qui est circulaire mais de sens contraire pour les deux directions de propagation.

La méthode d'alignement optique des deux cavités est classique. Elle est rendue aisée par le contrôle de la puissance réfléchi par le résonateur et l'utilisation d'un diaphragme entre les lentilles f_1 et f_2 (voir figure 24).

La détection des transitions à deux photons à effet Doppler compensé peut être réalisée soit sur le faisceau transmis par la cellule d'absorption (qui est focalisé sur un détecteur Hg cd Te à l'aide d'une lentille f_3 de 60 mm de focale) soit sur le faisceau réfléchi par le Pérot-Fabry. Dans ce cas, il est détecté après réflexion partielle sur une lame séparatrice (S) en NaCl, placée à 45° sur le faisceau incident (figure 24). La focalisation sur ce deuxième détecteur infrarouge est réalisée par l'intermédiaire d'une lentille f_4 de 150 mm de focale.

Lorsque les transitions à deux photons sont détectées sur le faisceau transmis par exemple, le faisceau réfléchi est observé directement sur un oscilloscope pour contrôler le profil d'émission laser et réciproquement.

IV.1.4 : LA CHAÎNE DE DÉTECTION DU SIGNAL D'ABSORPTION

La détection des transitions à deux photons est basée sur une double modulation de la fréquence laser (le schéma du montage utilisé est représenté sur la figure 25). Elle consiste à superposer au balayage lent de la fréquence source, une modulation sinusoïdale rapide d'amplitude et de fréquence ajustables. Le balayage ainsi que la modulation sinusoïdale sont appliqués par l'intermédiaire d'un amplificateur haute tension (qui peut délivrer une tension de ± 600 V) à la céramique piezoélectrique qui fait varier la longueur optique de la cavité laser.

Les faisceaux infrarouges transmis et réfléchi par le résonateur Pérot-Fabry sont focalisés sur des détecteurs photovoltaïques Hg cd Te. Le signal électrique délivré par l'un de ces détecteurs est amplifié sélectivement à une fréquence multiple de la fréquence de modulation, puis démodulé par une détection synchrone. La tension continue en sortie de détection synchrone, correspondant au signal peut être visualisée sur un oscilloscope, enregistré sur une table traçante ou utilisée comme tension de correction pour l'asservissement du laser source.

La technique de double modulation semble bien adaptée à l'étude des spectres à deux photons. Elle a l'avantage d'être simple et sensible. Dans la limite de faible amplitude de modulation, elle permet de faire apparaître les dérivées du signal aux harmoniques successives de la fréquence de modulation [57]. L'ordre de la dérivée du signal correspond au rang d'harmonique choisi pour effectuer la détection.

Dans notre cas, la fréquence de détection synchrone est fixe, elle est égale à 5 kHz et c'est la fréquence de la modulation sinusoïdale que nous sélectionnons (cela permet d'utiliser un pré-amplificateur sélectif, faible bruit, accordé à la fréquence fixe de 5 kHz à la sortie du détecteur Hg cd Te). On peut ainsi enregistrer la dérivée première des signaux avec une fréquence de modulation de 5 kHz, la dérivée seconde avec une fréquence de modulation de $\frac{5}{2}$ kHz, la dérivée troisième avec une fréquence

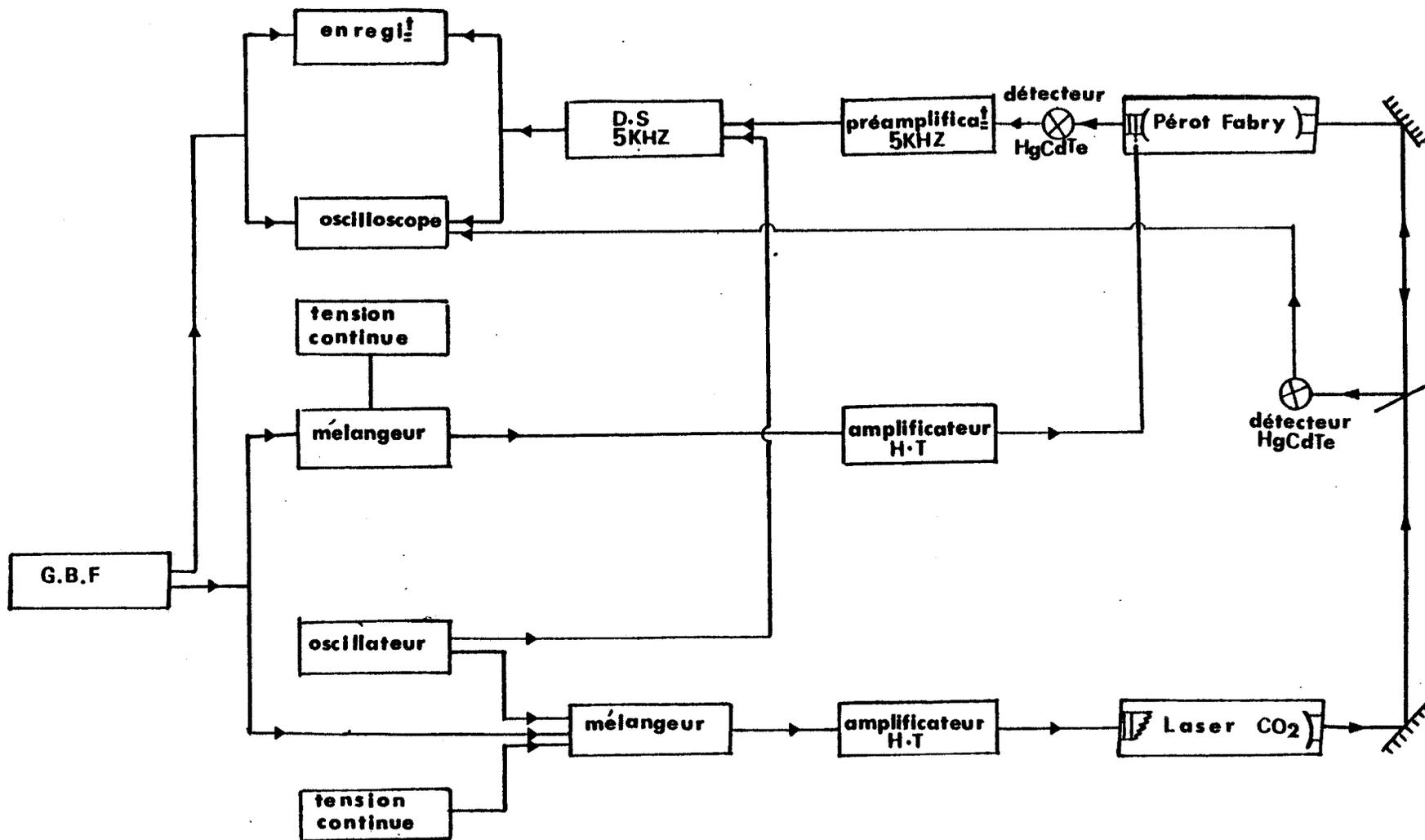


FIGURE 25 : Chaîne de détection des transitions à deux photons à effet Doppler compensé. La détection est basée sur une technique de double modulation de la fréquence laser. Le résonateur Pérot-Fabry et la source sont balayés simultanément d'un même générateur. Le schéma optique correspondant est représenté sur la figure 23.

de modulation de $\frac{5}{3}$ kHz... Nous signalons que, la détection à la fréquence fondamentale de modulation (5 kHz) présente l'inconvénient d'être limitée en sensibilité pour les faibles signaux (cette limitation est liée à l'existence d'une pente importante correspondant à la forme dérivée première du profil laser). C'est pourquoi nos enregistrements ont été réalisés en détectant à la fréquence double ou triple de la fréquence de modulation. Ce choix permet d'éliminer la pente résiduelle et d'obtenir un contraste important entre les signaux de faible largeur (transitions à deux photons) et les signaux larges (profil d'émission, Lamb-Dips). L'excursion en fréquence correspondante est de quelques dizaines de kilohertz.

IV - 2 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'installation expérimentale décrite précédemment dont le Pérot-Fabry constitue un élément de base, nous a permis de mettre en évidence des spectres à deux photons à effet Doppler compensé. Elle nous permet d'observer les termes d'absorption et de dispersion associés à ces transitions.

Pour tester les possibilités de spectroscopie à deux photons de ce dispositif, nous avons utilisé SF_6 comme gaz absorbant, parce que le spectre correspondant de ce gaz nous est bien connu suite aux études faites avec le dispositif intracavité. Nous savions donc qu'il était possible d'observer de telles transitions avec la gamme d'accord limitée du laser classique à CO_2 utilisé pour cette première réalisation.

IV.2.1 : LES CONDITIONS EXPERIMENTALES CONDUISANT AU MEILLEUR

COMPROMIS RESOLUTION-SENSIBILITE

Les conditions expérimentales les plus favorables à l'observation des transitions à deux photons reposent principalement sur l'ajustement de trois paramètres qui sont les suivants :

- La densité de puissance dans la cellule d'absorption
- L'amplitude de la modulation de fréquence appliquée à la source laser
- La pression du gaz absorbant.

Ces trois paramètres contribuent essentiellement à l'amplitude et à la largeur des raies d'absorption à deux photons. L'examen de l'évolution de la forme des signaux d'absorption détectés en fonction de ces trois paramètres (décrit ailleurs [58]) montre que le meilleur compromis "amplitude-largeur" est obtenu lorsque :

- La densité de puissance est la plus élevée possible, parce que l'amplitude d'absorption à deux photons est proportionnelle au carré de cette densité de puissance (d'après l'équation (9)). Dans notre cas par exemple, la forte densité de puissance d'environ 100 kW/cm^2 qui existe dans la cellule d'absorption nous a permis d'observer des transitions à deux photons directement sur le faisceau transmis par le résonateur Pérot-Fabry, à la sortie du détecteur Hg cd Te et sans passer par la chaîne de détection comme le montre la figure 26.

- L'amplitude de modulation correspondant à la tension appliquée à l'empilement de céramique piezoélectrique est celle minimale, qui permet de moduler la raie à deux photons (de largeur d'environ 100 kHz) sans contribuer à son élargissement de manière notable. L'intensité du signal est une fonction croissante de l'amplitude de modulation (ou de la pression) Il en est de même pour la largeur de la raie. Pratiquement le rapport signal sur largeur est optimal lorsque l'élargissement par modulation est environ égal à l'élargissement par collision.

- La pression du gaz absorbant est la plus faible possible tout en gardant un rapport signal sur bruit élevé. Dans le cadre de nos expériences la valeur de la pression est généralement inférieure à 30 mtorrs. L'élargissement par collision des signaux à deux photons est alors négligeable.

D'autres facteurs dictés par les conditions expérimentales contribuent également à la largeur des signaux d'absorption à deux photons, ce sont :

- L'effet de temps de transit des molécules à travers le faisceau Gaussien [9, 59]
- La mauvaise compensation de l'effet Doppler (due par exemple à un léger désalignement angulaire entre les directions des deux ondes progressives).

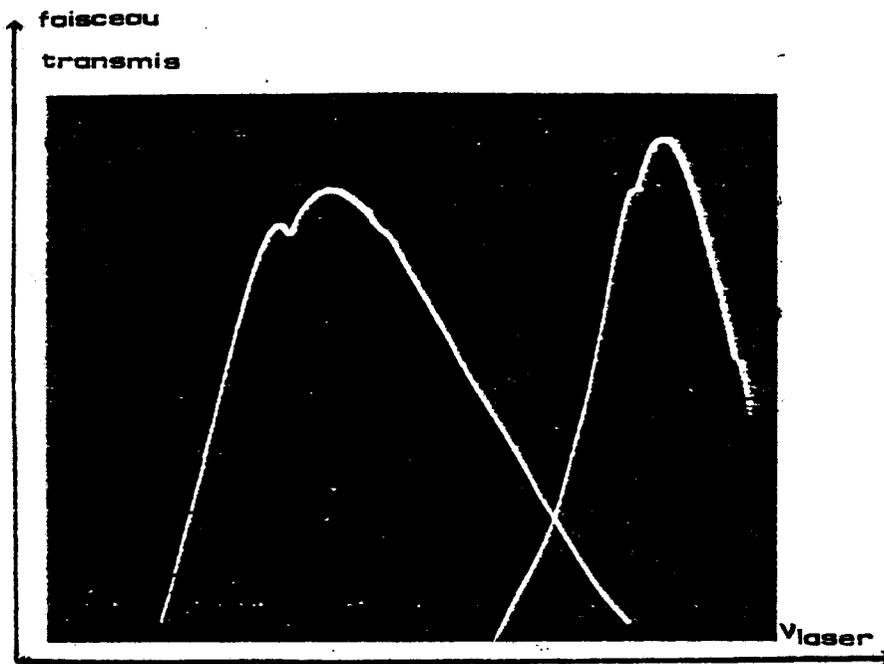


FIGURE 26 : Observation d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé au sommet d'une résonance du Pérot-Fabry. Cette observation est obtenue directement à la sortie du détecteur Hg cd Te éclairé par le faisceau transmis par le résonateur. Le laser émet sur la raie 10 P 16 une puissance d'environ 2 watts. Le gaz absorbant est SF_6 à une pression de 40 mtorrs. La longueur du Pérot-Fabry est fixe. La fréquence laser est balayée.

Pour tenir compte de ces différentes causes d'élargissement, nous prendrons comme valeur approximative de la largeur à mi-hauteur des transitions à deux photons l'expression suivante :

$$\Delta\omega = \left[\Delta\omega_{\text{collis}}^2 + \Delta\omega_{\text{modul}}^2 + \Delta\omega_{\text{resid}}^2 \right]^{1/2}$$

IV.2.2 : OBSERVATION DE LA FORME D'ABSORPTION ET DE DISPERSION

D'UNE TRANSITION A DEUX PHOTONS

Les absorptions à deux photons peuvent être détectées même lorsque l'accord de la cavité Pérot-Fabry n'est pas parfaitement réalisée. Ceci nous permet d'observer facilement la forme d'absorption ou celle de dispersion associée aux transitions à deux photons à effet Doppler compensé comme le montre la figure 27.

Lorsque la fréquence de résonance du Pérot-Fabry est centrée sur la fréquence de la transition à deux photons (voir figure 27(A)), seule l'absorption contribue au signal à deux photons. A la fréquence de résonance de la cavité, la transmission du Pérot-Fabry ne dépend pas de la variation d'indice associée à la présence de la transition à deux photons. La raie se présente alors sous une forme quasiment symétrique.

Par contre, si la résonance du Pérot-Fabry n'est plus centrée sur la transition à deux photons, l'effet de dispersion apparaît et se combine avec le terme d'absorption.

Sur la figure 27(B), le Pérot-Fabry est légèrement désaccordé par rapport à la transition, l'absorption et la dispersion contribuent simultanément au signal. La forme de raie est alors une forme composite.

Par contre sur la figure 27(C), le Pérot-Fabry est accordé sur un point de forte pente de la courbe de transmission. L'effet de l'absorption est négligeable. La dispersion contribue seule au signal. La raie présente une forme de dispersion pure asymétrique qui est caractéristique de la dispersion associée à la transition à deux photons non saturée.

transition à deux photons
sans effet Doppler

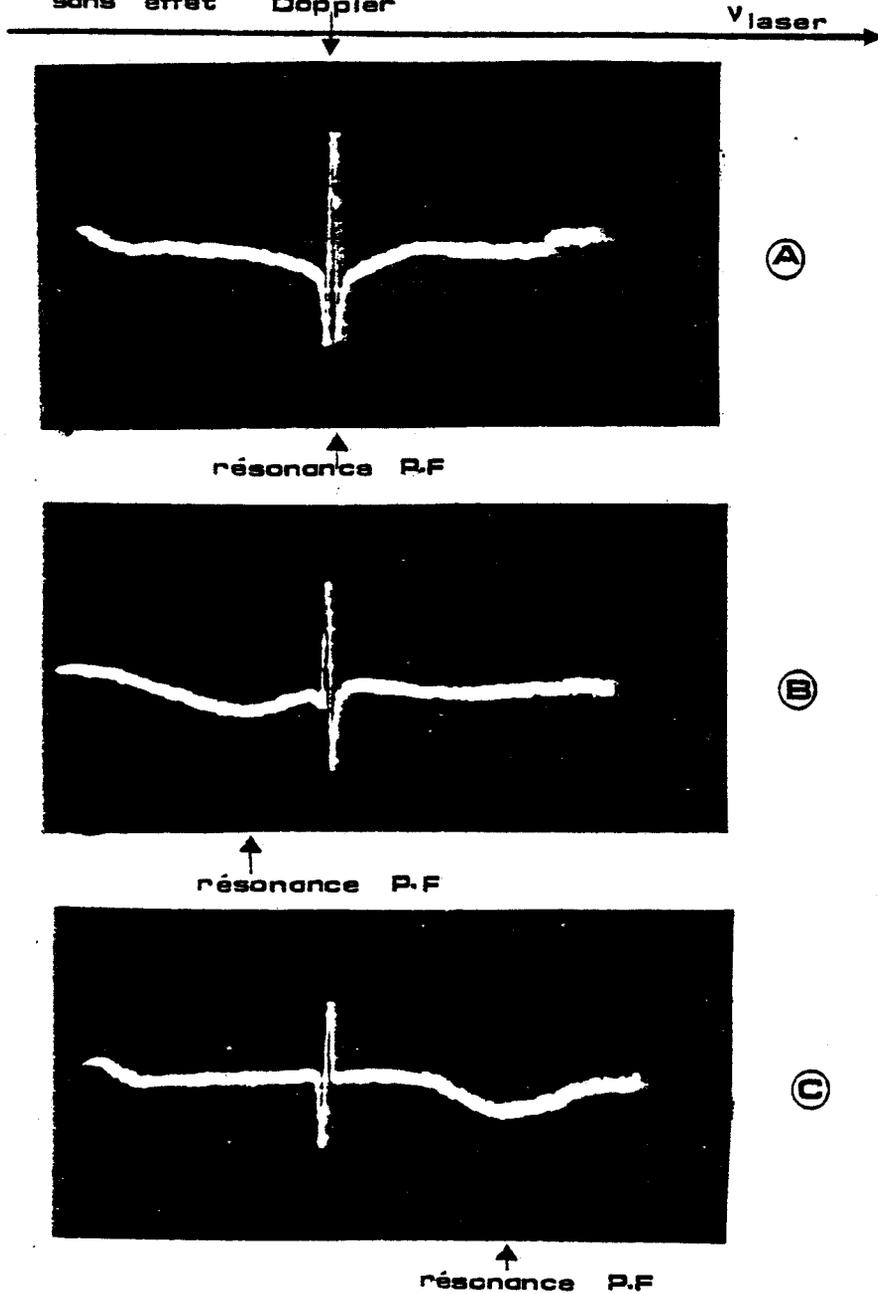


FIGURE 27 : Observation de l'effet d'absorption et de l'effet de dispersion d'une transition à deux photons sans effet Doppler. La détection a été réalisée sur le faisceau transmis par le résonateur P.F. La pression du gaz absorbant (SF_6) est de 15 mtorrs. La puissance laser est de 2 watts. La fréquence laser et la fréquence du résonateur P.F. sont balayées simultanément.

(A) La fréquence de résonateur est accordée sur la fréquence de la transition à deux photons. L'effet de la dispersion est nul. L'absorption contribue seule au signal à deux photons.

(B) Le Pérot-Fabry est légèrement désaccordé par rapport à la transition à deux photons. Le terme de dispersion est discriminé par la pente de la résonance et se superpose à l'absorption.

(C) Le P.F. est fortement désaccordé par rapport à la transition à deux photons. L'effet de l'absorption est négligeable. La dispersion contribue seule au signal. La forme de raie est alors une forme typique de dispersion.

L'inversion du sens de la courbe de dispersion entre (B) et (C) résulte simplement de ce que la fréquence de résonance du Pérot-Fabry sur la figure 27.c se trouve en haute fréquence par rapport à la transition à deux photons alors qu'elle était en basse fréquence sur la partie (B).

Selon la fréquence d'accord du résonateur Pérot-Fabry, il est donc possible d'obtenir soit l'absorption, soit la dispersion associée à une transition à deux photons. Nous signalons que la transition présentée ci-dessus (observée également en absorption intracavité) est selon toute vraisemblance une transition à deux photons, mais que, comme d'autres raies jusqu'alors elle n'est pas identifiée (seules les transitions de $J < 56$ ont été identifiées).

La disposition intracavité qui constitue un moyen fort puissant pour détecter le terme d'absorption, ne permet pas d'observer la forme de dispersion car la cavité dans laquelle se trouve l'absorbant est toujours accordée à la fréquence du laser.

Les techniques permettant l'étude de la dispersion à deux photons sont rares. Nous n'en connaissons qu'une seule [60] qui bien qu'elle exploite le terme de dispersion, ne permette pas de le déterminer d'une manière directe. Nous décrivons brièvement cette technique :

Elle consiste à irradier un gaz absorbant par deux faisceaux (pompe et sonde) issus d'un même laser et se propageant en sens inverse. La pompe modulée en amplitude et décalée en fréquence, comporte deux ondes à la fréquence $(\omega_L + \Delta \pm \frac{\delta}{2})$ de sens opposé à la sonde (ω_L) . (δ fréquence de modulation, Δ écart en fréquence, ω_L fréquence laser).

Le processus non linéaire d'émission conjuguée par mélange à quatre ondes dégénérées [61] engendre deux ondes conjuguées de fréquences $(\omega_L \pm \delta)$ qui interfèrent avec la sonde (ω_L) , pour créer un signal de battement hétérodyne à la fréquence (δ) , et dont l'amplitude est proportionnelle à la quantité $(i\chi^{(3)}(\omega_L + \delta) - i\chi^{(3)*}(\omega_L - \delta))$; $\chi^{(3)}$ est la susceptibilité non linéaire du milieu irradié, à la fréquence $(\omega_L \pm \delta)$,

qui nécessite pour son calcul, le troisième ordre de perturbation en fonction des champs incidents. Il est possible d'analyser séparément la partie réelle (la dispersion est proportionnelle à $\text{Re}[\chi^{(3)}(\omega_L + \delta) - \chi^{(3)*}(\omega_L - \delta)]$) et imaginaire (l'absorption est proportionnelle à $\text{Im}[\chi^{(3)}(\omega_L + \delta) + \chi^{(3)*}(\omega_L - \delta)]$) de la susceptibilité non linéaire fournies par le signal de battement hétérodyne en démodulant celui-ci à la fréquence δ [59].

Les susceptibilités $\chi^{(3)}(\omega_L + \delta)$ et $\chi^{(3)}(\omega_L - \delta)$ ne sont pas simultanément en résonance et la transition à deux photons apparaît comme un doublet sans élargissement Doppler séparé en fréquence de $\frac{\delta}{2}$.

A notre sens, la disposition extracavité que nous avons réalisée, constitue un moyen simple et original d'aborder l'étude directe du terme de dispersion d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé, mais on aura vraisemblablement des problèmes si on veut étudier ce terme en présence de saturation parce que pour saturer la transition, il est préférable de travailler au voisinage de la fréquence de résonance du Pérot-Fabry là où la densité de puissance dans la cavité est maximale, c'est-à-dire là où le terme d'absorption n'est plus négligeable et contribue également au signal à deux photons.

IV.2.3 : ILLUSTRATION DE SPECTRE A DEUX PHOTONS

La mise en oeuvre d'une cavité optique découplée du laser source a été entreprise dans le but d'explorer une nouvelle voie possible de spectroscopie infrarouge à haute résolution, de compléter l'étude expérimentale des transitions à deux photons des molécules de SF_6 et SiF_4 commencée en absorption intracavité et d'étendre les possibilités de spectroscopie moléculaire.

Les premières expériences effectuées pour tester les possibilités et la sensibilité de notre dispositif sont prometteuses et montrent que cette nouvelle technique est adaptée à l'étude des spectres infrarouges des molécules en champ fort. Les figures 28, 29 présentent une partie du spectre à deux photons à effet Doppler compensé de la bande $2\nu_3$ de la molécule SF_6 , réalisée en absorption extracavité. Le rapport signal sur bruit est supérieur à dix pour les raies les plus intenses et la résolution est environ de 500 KHz.

(A)

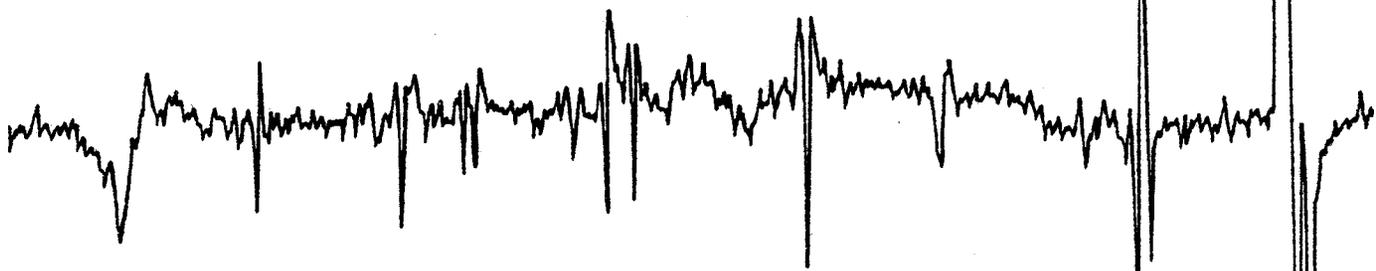


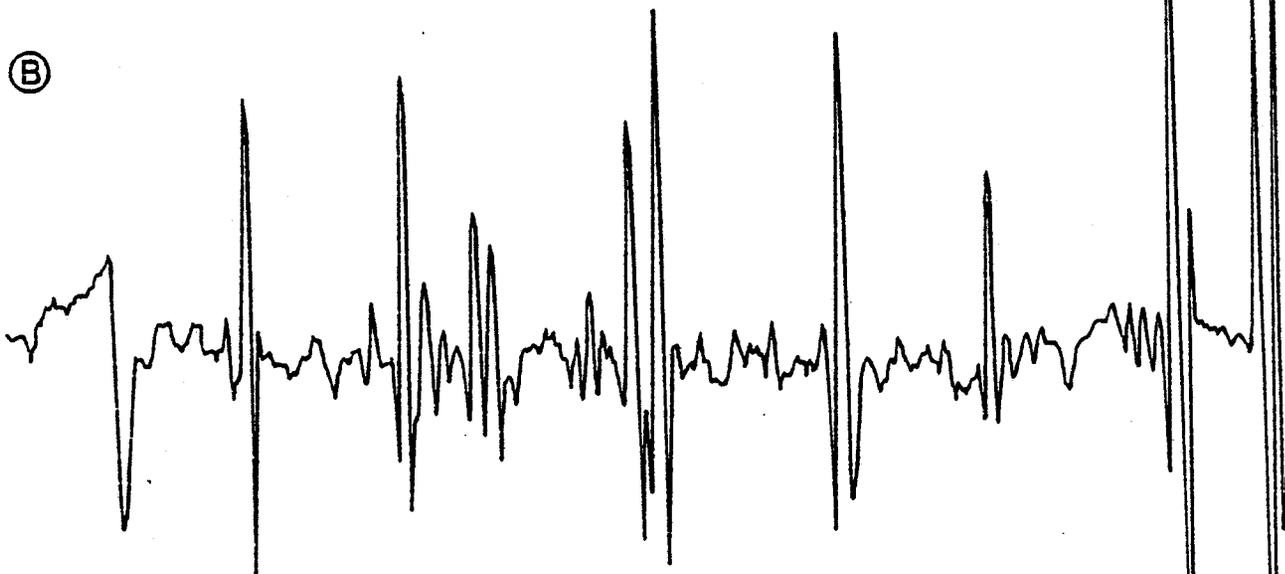
FIGURE 28 : Partie du spectre d'absorption à deux photons de la bande $2\nu_3$ de SF_6 en coïncidence avec la raie d'émission laser $10 P 20$. La pression du gaz absorbant est d'environ 20 mtorrs. La puissance extraite du laser est d'environ 2 watts. La détection est réalisée à la fréquence double de la fréquence de modulation (2,5 kHz). La résolution spectrale est de l'ordre de 500 kHz.

(A) spectre enregistré en détectant le faisceau réfléchi par le résonateur Pérot-Fabry

(B) spectre enregistré en détectant le faisceau transmis par le résonateur Pérot-Fabry

On note la complémentarité de phase entre les deux enregistrements.

(B)



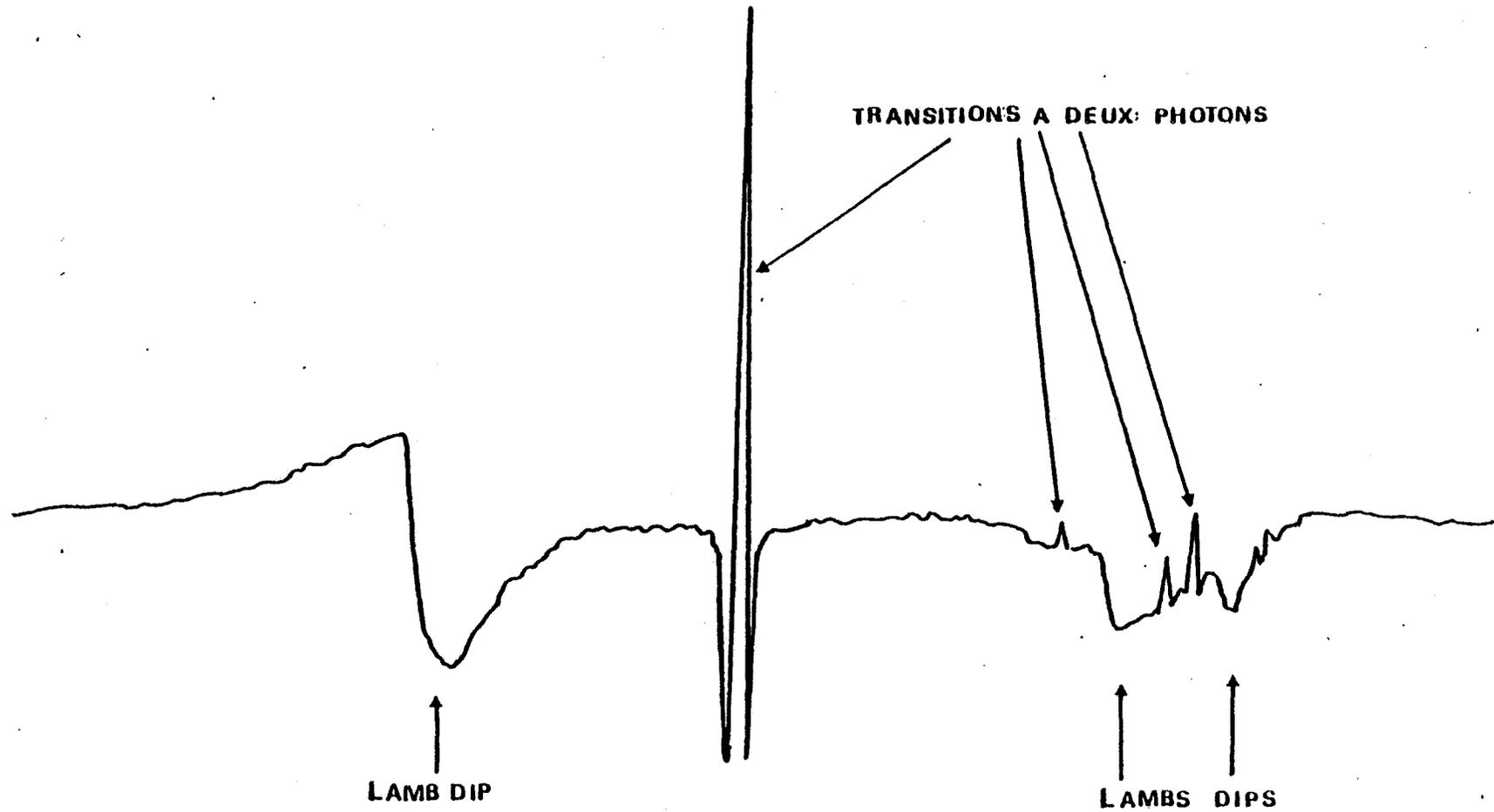


FIGURE 29 : Partie du spectre d'absorption à deux photons de la bande $2\nu_3$ de SF_6 en coïncidence avec l'émission laser 10 P 16, détectée sur le faisceau transmis par le Pérot-Fabry. La fréquence de détection est double de la fréquence de modulation. La pression du gaz absorbant SF_6 est d'environ 25 mtorrs. La puissance extraite du laser est d'environ 1,8 watts. On note le rapport signal sur bruit important et la présence des Lamb-Dips (élargis par saturation).

Ces enregistrements ont été réalisés en balayant simultanément la fréquence du laser source et la longueur du résonateur P.F., et en détectant l'harmonique deux de la fréquence de modulation. La pression du gaz absorbant (SF_6) est d'environ 20 mtorrs. L'amplitude de modulation sinusoïdale appliquée au laser est estimée à quelques centaines de kilohertz. La puissance extraite du laser est de 2 watts.

Sur le spectre de la figure 28, on remarque bien une inversion du signe (complémentarité de phase) entre les enregistrements (A) et (B) obtenus en analysant respectivement le faisceau réfléchi et transmis sans inversion de phase de la détection synchrone.

Le spectre de la figure 29 présente des transitions à deux photons (forme d'absorption) et des Lamb-Dips de saturation (forme de dispersion). Le montage expérimental réalisé permet donc de faire non seulement la spectroscopie infrarouge à deux photons, mais aussi celle d'absorption saturée. Nous remarquons que les Lamb-Dips sont élargis par saturation à cause du fort moment dipolaire de transition de SF_6 .

Jusqu'à présent, aucune autre étude d'absorption à deux photons infrarouges à effet Doppler compensé n'a été réalisée avec la technique extracavité. L'étude entreprise dans notre laboratoire constitue donc une première mise en oeuvre de cette méthode. Nous n'avons pas effectué d'analyses plus détaillées des effets observés parce que notre but premier était de situer les problèmes rencontrés en vue de développer cette nouvelle technique spectroscopique.

Les résultats des mesures préliminaires ont montré que les limites de la méthode sont actuellement liées au montage expérimental réalisé (laser à CO_2 classique de faible gamme d'accord, résonateur instable, composantes optiques disponibles non optimum, mécanique mal adaptée) et non à son principe.

Pour pallier à ces limitations, des améliorations techniques du système sont prévues. Elles consistent à réaliser un montage expérimental définitif avec un laser à CO_2 guide d'onde large gamme d'accord supérieure à 500 MHz et un nouveau résonateur de cavité plan concave, plus stable.

IV - 3 : AVANTAGE DE LA MÉTHODE D'ABSORPTION EXTRACAVITÉ

Le système mis au point et réalisé avec les moyens actuels permet d'aborder différemment les études spectroscopiques des transitions à deux photons. Son gros avantage par rapport à la disposition intracavité réside sur les points suivants :

- La gamme d'accord de la source laser est entièrement exploitée et ne dépend pas de la pression du gaz absorbant comme dans le cas de la disposition intracavité. Dans ce dernier cas il faut par exemple adapter la pression du gaz absorbant au gain du milieu amplificateur afin de ne pas trop réduire la gamme d'accord de la source.

Nos premières expériences ont été réalisées avec un laser à CO_2 classique dont la gamme d'accord n'est que de 75 MHz, par contre l'installation future qui comprendra un laser guide d'onde comme source, va nous offrir une gamme d'accord de 500 MHz de largeur.

- Les deux milieux émetteur et absorbeur sont complètement découplés. En conséquence l'optimisation de leurs paramètres peut se faire séparément. Il sera donc possible de faire une étude de l'intensité de la raie d'absorption en fonction de la puissance laser à pression constante du gaz absorbant. Ce n'était pas le cas en absorption intracavité où une variation de la puissance laser nécessite également une variation de la pression du gaz absorbant afin de garder toujours une bonne sensibilité de détection.

- Pour augmenter la résolution spectrale, il est possible d'allonger la cellule d'absorption et de travailler à faible pression du gaz absorbant. L'élargissement collisionnel des transitions à deux photons se trouve réduit d'avantage.

- L'utilisation d'un faisceau de grand diamètre est également possible sans avoir à modifier les conditions de fonctionnement du laser. Elle permet d'augmenter la durée d'interaction des molécules avec l'onde et de réduire la sphéricité des fronts d'onde sur une longueur importante.

Un nouveau résonateur Pérot-Fabry est en cours de montage, sa cavité est de type plan concave. Ce changement de la géométrie de la cavité résonnante permet d'avoir un paramètre confocal plus grand et donc une meilleure homogénéité longitudinale de champ dans la cellule d'absorption. Cette homogénéité est nécessaire pour analyser correctement les signaux à deux photons. Nous espérons qu'elle nous permettra d'étudier certains effets comme le déplacement radiatif, l'effet de saturation sur la forme de raie des transitions à deux photons, l'analyse de formes de raies et les structures fines.

IV - 4 : DIFFICULTÉ DE LA MÉTHODE

Parmi les problèmes rencontrés au cours de nos expériences effectuées à l'aide de la disposition extracavité, signalons :

- La difficulté de réaliser l'accord du résonateur Pérot-Fabry et l'alignement géométrique des faisceaux incident et retour.
- La présence des modes d'ordre supérieur du Pérot-Fabry : la configuration de la cavité Pérot-Fabry (réalisée à partir des éléments optiques disponibles) est proche de la disposition concentrique (voir paragraphe IV.1.2). Elle est à la limite de la stabilité [56] et n'assure donc pas la sélection des modes qui quel que soit leur ordre subissent pratiquement les mêmes pertes. Dans ces conditions, on conçoit que l'adaptation du Pérot-Fabry en fonction de la géométrie de l'onde excitatrice est importante. Par contre, la contribution au signal de ces modes d'ordre impair peut être facilement minimisée en observant avec le détecteur infrarouge que la partie centrale du faisceau
- La non linéarité du balayage de la longueur optique du résonateur. Pour avoir une forte sensibilité d'absorption, la détection des transitions à deux photons au sommet de la résonance du Pérot-Fabry est nécessaire, c'est-à-dire là où nous disposons du maximum de puissance dans la cavité, or les résonances sont étroites, un balayage simultané des cavités laser et Pérot-Fabry est indispensable lorsque on fait varier la fréquence laser. Mais à cause de la variation de l'indice du milieu

absorbant en fonction de la fréquence ou de l'intensité, le rattrapage de la longueur de l'interféromètre se fait d'une manière non linéaire. Cette non linéarité est détectée lors des enregistrements des spectres notamment sur les Lamb-Dips où la variation de l'indice est importante. Elle se manifeste par une variation de la puissance transmise par la cellule d'absorption.

- Le faible diamètre du faisceau dans la cellule d'absorption n'est pas si avantageux qu'on peut le penser. Certes, il permet d'avoir une forte densité de puissance à l'intérieur de la cellule d'absorption, mais il limite aussi fortement la résolution spectrale parce que lorsqu'on focalise le faisceau à l'intérieur de la cellule d'absorption, l'effet du temps de transit des molécules à travers la section du faisceau contribue également à l'élargissement des transitions.

IV - 5 : COMPARAISON DES SPECTRES OBTENUS PAR LES DEUX

MÉTHODES INTRA ET EXTRACAVITÉ

La comparaison des spectres d'absorption à deux photons de la molécule de SF₆ réalisés avec les deux méthodes intra et extracavité s'est avérée délicate. La difficulté provient du fait que pour la méthode extracavité nous ne disposons pas de mesures de fréquence pour calibrer les spectres enregistrés, de plus ces derniers contiennent plus de transitions (sur la raie 10 P 20 du CO₂ par exemple) que ceux obtenus avec la disposition intracavité (récemment identifiées). Nous pensons que ces transitions supplémentaires sont dues, soit à des transitions à quatre photons, soit à des transitions de bandes chaudes.

Conclusion

Le spectromètre que nous avons réalisé offre une nouvelle possibilité d'investigation des transitions rovibrationnelles en champ fort dans le domaine infrarouge à $10 \mu\text{m}$. Son avantage essentiel réside dans la possibilité de disposer à l'extérieur de la cavité laser une puissance utile similaire à celle disponible dans la méthode intracavité.

Le fonctionnement de ce dispositif expérimental est basé sur l'absorption simultanée de deux photons de même fréquence et d'impulsions opposées à l'intérieur d'un résonateur Pérot-Fabry. Un rayonnement laser de faible puissance suffit pour permettre l'observation des transitions d'absorption.

Les premiers tests de fonctionnement du dispositif expérimental ont été effectués sur les transitions à deux photons de la bande $2\nu_3$ de la molécule de SF_6 . Ils ont permis de mettre en évidence le terme de dispersion à deux photons. L'effet de la saturation sur ce terme de dispersion est prévu par la théorie, mais la vérification expérimentale n'a jamais été faite.

Les études expérimentales entreprises se poursuivent activement dans un double but :

- D'abord résoudre les difficultés expérimentales que nous avons rencontrées en réalisant une installation définitive plus stable, avec un laser guide d'onde à CO_2 , large gamme d'accord (supérieure à 500 MHz).
- Ensuite poursuivre l'étude des effets observés et affiner l'analyse spectroscopique des absorptions à deux photons à effet Doppler compensé.

Enfin, cette technique n'a pas été totalement explorée. Compte tenu du faible nombre d'études réalisées dans ce domaine, nous pensons qu'elle contribuera expérimentalement pour une part importante au progrès de la spectroscopie multiphotonique à haute résolution dans le domaine infrarouge.

ANNEXE

Bistabilité optique de dispersion

Les systèmes optiques bistables sont des systèmes qui pour une valeur unique d'un paramètre (appelé paramètre de contrôle) peuvent se trouver dans deux états stables différents.

Ces systèmes ont fait l'objet de nombreuses applications ces dernières années [62,63,64]. Leur principe est lié à la présence d'une non linéarité du milieu étudié. Le choix de l'origine physique de cette non linéarité, constitue la différence majeure d'une expérience à une autre. On distingue deux cas importants :

1) SATURATION D'UN EFFET LINEAIRE POUR CREER LA BISTABILITE OPTIQUE

La majorité des expériences de bistabilité exploitant l'effet de saturation pour créer la bistabilité optique utilise la technique d'un résonateur Pérot-Fabry contenant un milieu gazeux dont la transmission varie avec l'intensité incidente.

Pour donner une explication simple et qualitative de la bistabilité optique (d'absorption ou de dispersion) obtenue à l'aide d'un résonateur Pérot-Fabry, il suffit de tenir compte de la non linéarité du milieu absorbant dans les équations donnant la transmission de la cavité Pérot-Fabry.

Dans le cas de la bistabilité optique de dispersion, on considère que l'indice du milieu absorbant varie en fonction de l'intensité locale (I_c) dans le Pérot-Fabry, au premier ordre sous la forme suivante :

$$n(I_c) = n_0 + n_1 I_c$$

n_0 : Indice du milieu linéaire

n_1 : Constante rendant compte de la dépendance de l'indice avec l'intensité

I_c : Intensité locale dans le résonateur

L'intensité transmise par le Pérot-Fabry est donnée par la fonction d'Airy [65] :

$$I_t = \frac{I_i}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \cdot \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)} \quad (11)$$

où R est le coefficient de réflexion des lames semi réfléchissantes du Pérot-Fabry supposé identique pour les deux lames

$\phi = \frac{4\pi \cdot n \cdot \ell}{\lambda}$ est la différence de phase de l'onde lumineuse de longueur d'onde λ ayant parcouru un aller-retour dans la cavité de longueur ℓ (on néglige les éventuels changements de phase à la réflexion)

n est l'indice de réfraction du milieu dans la cavité.

Dans le cas d'un milieu linéaire, la phase $\phi = \frac{4\pi \cdot n \cdot \ell}{\lambda}$ est indépendante de l'intensité locale (I_c). Pour une valeur donnée de l'intensité incidente et de la longueur (ℓ), il n'y a qu'une seule valeur possible pour l'intensité transmise. Ceci est illustré sur la figure 30 qui représente (en trait plein) la transmission du Pérot-Fabry (I_t/I_i) en fonction de la phase ϕ .

Lorsque on tient compte de la dépendance avec l'intensité de l'indice du milieu remplissant le résonateur Pérot-Fabry, la phase ϕ s'exprime alors sous la forme suivante :

$$\phi = \phi_0 + \alpha\tau \quad \rightarrow \quad \tau = \frac{1}{\alpha} \phi - \frac{\phi_0}{\alpha} \quad (12)$$

avec

$$\phi_0 = \frac{4\pi \cdot n_0 \cdot \ell}{\lambda}$$

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot n_1 \cdot \ell}{\lambda} \cdot \frac{I_i}{T}$$

$$\tau = \frac{I_t}{I_i} : \text{Transmission de la cavité Pérot-Fabry}$$

T : coefficient de transmission de la lame de couplage avec l'extérieur

Les solutions donnant la variation de la transmission du système bistable doivent alors vérifier les équations (11) et (12). Les solutions peuvent être obtenues simplement par une résolution graphique (voir figure 30) en cherchant l'intersection de la courbe de transmission donnée par l'équation (11) avec des droites dont la pente est inversement proportionnelle à l'intensité incidente (I_i), données par l'équation (12)

A faible intensité incidente (la transmission du P.F. est également faible), il n'y a qu'une seule solution possible (point A). Lorsque l'intensité (I_i) croît de la valeur I_1 à la valeur I_3 (voir figure 30), la transmission augmente du point A jusqu'au point C. Le système suit alors dans ce cas la solution stable de la branche inférieure de la transmission. Au delà de I_3 , il n'existe plus de solution sur la branche inférieure et le système passe brusquement à la branche supérieure, la transmission passe alors du point C au point D.

Par contre, lorsque l'intensité incidente décroît de I_4 à I_2 , le système conserve d'abord les solutions de la branche supérieure (de E à F), ensuite il repasse brusquement à la branche inférieure dès que l'intensité incidente devient inférieure à I_2 . On voit ainsi apparaître le cycle d'hystérésis caractéristique de la bistabilité optique pour une intensité incidente variable et une longueur constante de la cavité. La largeur de ce cycle dépend de la valeur de ϕ_0 .

On aura un cycle d'hystérésis tout à fait analogue, lorsque on fait varier la longueur (ℓ) de la cavité et on garde fixe l'intensité incidente. Pour cela on cherche graphiquement l'intersection de la courbe d'Airy et d'un ensemble de droites parallèles et d'abscisse différente donnée par l'équation (12).

La figure 31 illustre clairement la présence de cette bistabilité optique de dispersion sur la courbe représentant la transmission du Pérot-Fabry en fonction de la longueur (ℓ) (ou en fonction de ϕ_0). Elle se manifeste par un passage brutal de la branche inférieure à la branche supérieure, ou réciproquement selon que la longueur croît ou décroît.

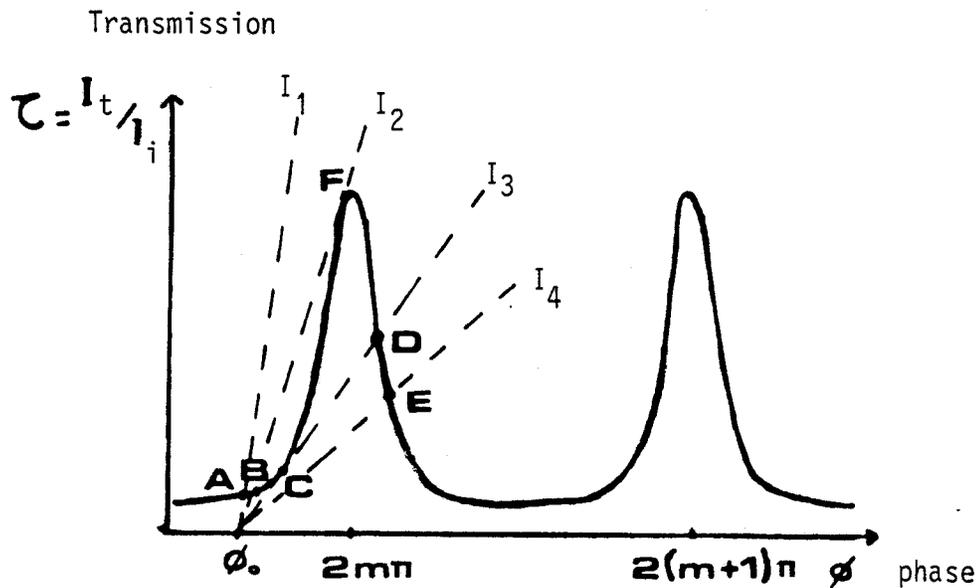


FIGURE 30 : Transmission d'une cavité Pèrot-Fabry contenant un milieu non linéaire. L'intersection entre la courbe d'Airy (donnée par l'équation 11) et les droites (dont la pente est inversement proportionnelle à l'intensité incidente (I_i) données par l'équation 12) peut définir un fonctionnement bistable. La longueur de la cavité est fixe et c'est l'intensité incidente qui varie. Pour des valeurs croissantes de l'intensité incidente (de 0 à I_3) le système suit la solution de la branche inférieure de la transmission (de A à C), ensuite il passe brusquement à la branche supérieure (point D) dès que l'intensité incidente I_i devient supérieure à I_3 . Lorsque l'intensité incidente décroît, le système conserve la solution de la branche supérieure jusqu'à la valeur I_2 (point F) puis il bascule brusquement vers la branche inférieure.

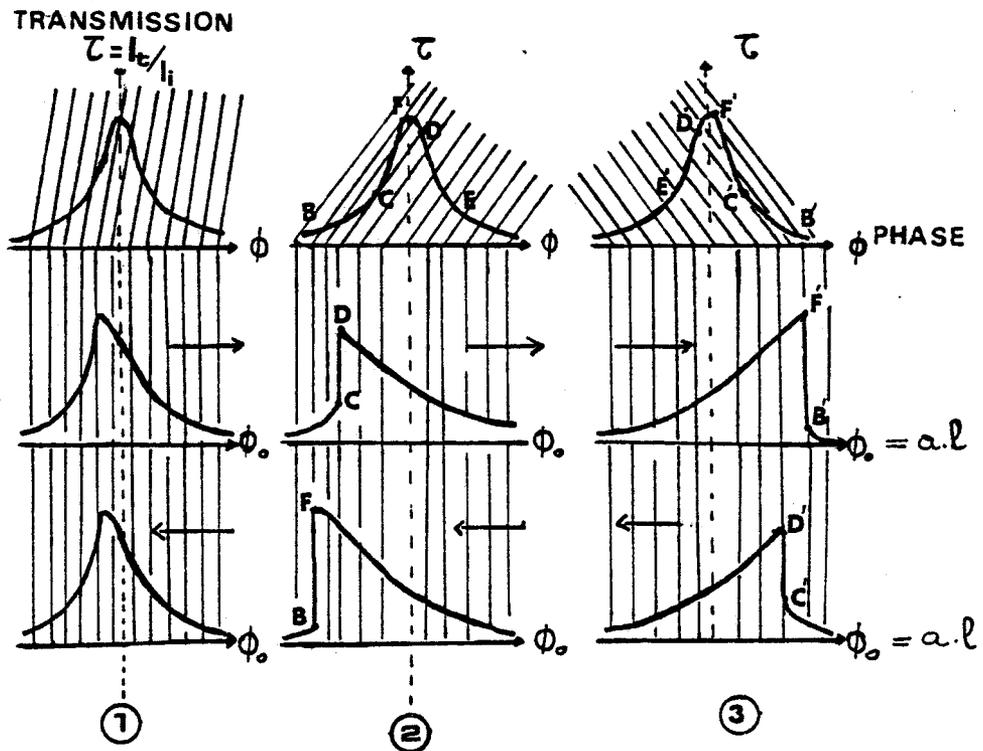


FIGURE 31 : Courbes théoriques représentant la transmission d'une cavité Pèrot-Fabry remplie avec un milieu non linéaire [69] et dont la longueur est variable. L'intersection entre la courbe d'Airy et les droites parallèles dont l'abscisse à l'origine dépend de la longueur de la cavité (l'intensité incidente est constante) peut définir un fonctionnement bistable.

- ① : Lorsque la pente des droites est très importante (obtenue avec des faibles intensités incidentes) la bistabilité apparaît peu, la courbe de résonance du P.F. devient simplement désymétrique.
- ② et ③ : La bistabilité optique de dispersion se manifeste par un passage brutal de la branche inférieure à la branche supérieure (ou réciproquement) selon que la longueur de la cavité augmente ou diminue (sens de la flèche).

Selon le signe de la constante n_1 , la pente des droites parallèles peut être positive ou négative.

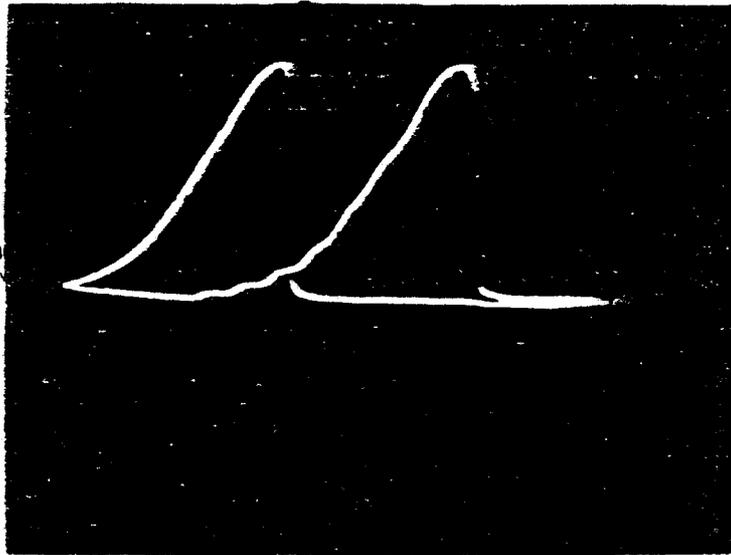
Ce comportement de bistabilité optique a été évoqué initialement par Szoke et col. en 1969 [66], puis analysé théoriquement par Mc Call en 1974 [67]. Expérimentalement, il a été d'abord observé dans le domaine visible par Gibbs et col. en 1976 [63] et Sandle et Alán Gallagher en 1981 [68] avec un Pérot-Fabry contenant du sodium (Na), puis dans le domaine microonde par Arimondo et col. en 1981 [64] sur l'ammoniac (NH_3) et finalement dans le domaine infrarouge à $\lambda = 10 \mu\text{m}$ par nous même sur SF_6 .

La figure 32 illustre cette bistabilité optique de dispersion observée sur le faisceau transmis par le Pérot-Fabry dont la longueur est fixe. La cavité contenait du SF_6 à la pression de 50 mtorrs et la fréquence laser était balayée.

Avec nos conditions expérimentales, nous avons observé uniquement la bistabilité optique de dispersion, mais non d'absorption. Cette dernière est souvent difficile à observer à cause d'un compromis entre la non linéarité du milieu, l'absorption du gaz et la transmission du Pérot-Fabry qu'il faut satisfaire (paramètre de bistabilité $k_0 = \frac{R}{T} \cdot \alpha_0 \cdot l$ doit être supérieur à 8 [66], α_0 est le coefficient d'absorption).



Intensité
transmise



ν laser

FIGURE 32 : Bistabilité optique de dispersion, observée sur le faisceau transmis par la cavité Pérot-Fabry, remplie avec un absorbant saturable (SF_6). Cette bistabilité est due à la non linéarité du milieu absorbant dont l'indice varie avec l'intensité locale dans le P.F. sous la forme $n(I_c) = n_0 + n_1 I_c$. La longueur du résonateur Pérot-Fabry est constante. La pression du gaz absorbant (SF_6) est de 50 mtorrs. La puissance incidente est de 2 watts. La raie d'émission laser est la 10 P 16. La figure présente deux résonances, l'une correspond à un accroissement de la fréquence laser, l'autre à une diminution de la fréquence. La séparation de ces deux résonances est due à l'hystérésis de la céramique piezoélectrique permettant de balayer la longueur de la cavité optique du laser. En comparaison avec la figure théorique (31 - ③), nous remarquons que, dans notre cas, les points D' et F' sont peu différents (de même pour les points B' et C'), ceci est dû simplement à la valeur de l'intensité incidente (I_i) utilisée expérimentalement ($\cong 2$ watts). C'est-à-dire à la pente des droites parallèles (données par l'équation 12) qui définit la position des points d'intersection B', C', D' et F', comme le montre la figure 33 suivante.

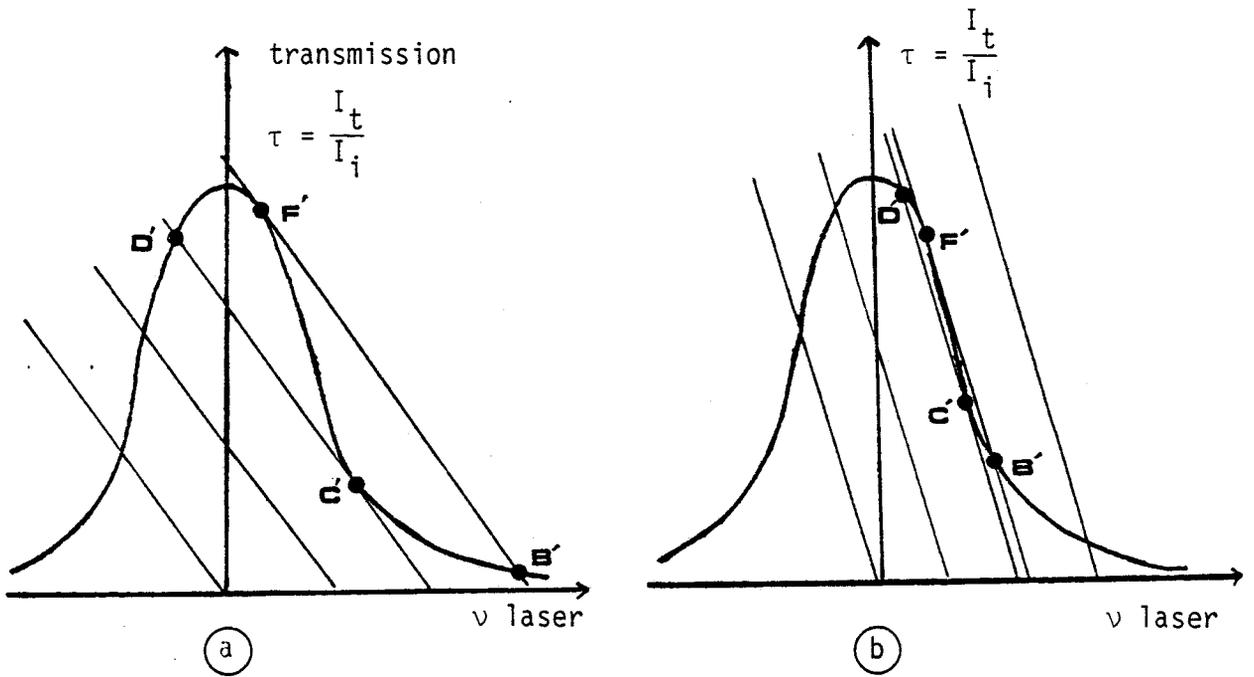


FIGURE 33 : Selon la valeur de la pente des droites parallèles, le point D' peut être au-dessous (courbe (a)) ou au-dessus (courbe (b)) du point F'.

2) TRANSITION A DEUX PHOTONS POUR CREER LA NON LINEARITE

Il est possible d'exploiter la transition à deux photons à effet Doppler compensé pour créer la bistabilité optique, car une transition à deux photons est un processus non linéaire même en absence de saturation, du fait que l'absorption et la dispersion associées à une transition à deux photons, dépendent du carré de l'intensité lumineuse (voir équation (10) (11)). Un milieu présentant des transitions à deux photons et donc un milieu non linéaire qui peut donner lieu à l'observation de la bistabilité optique.

L'expérience a été réalisée dans le visible par Giacobino et col. en 1980 [62] avec un Pérot-Fabry contenant une vapeur de rubidium. Comme le montre la figure 34, l'obtention du phénomène de bistabilité dispersive dépend de l'écart en fréquence à la résonance exacte à deux photons ($\delta\omega$) et de la pression du milieu. Cette pression est contrôlée au moyen de la température: Une forte température et un faible désaccord de fréquence ($\delta\omega$) rendent maximum le processus d'absorption et favorisent l'obtention d'une bistabilité dispersive.

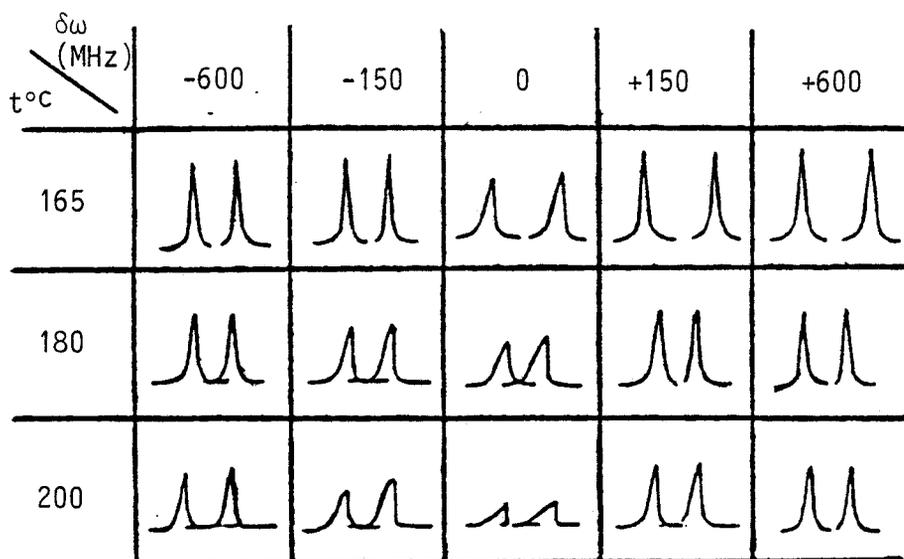


FIGURE 34 : Bistabilité optique de dispersion observée expérimentalement dans le visible, par Giacobino et col. [69] à l'aide d'un résonateur P.F. rempli avec une vapeur de rubidium en exploitant l'absorption à deux photons sans effet Doppler pour créer la non linéarité du milieu.

Les courbes de transmission ont été enregistrées à différentes valeurs de l'écart en fréquence à la résonance exacte à deux photons ($\delta\omega$) et à différentes températures ($t^{\circ\text{C}}$).

A chaque couple ($\delta\omega, t$) correspond deux résonances dont l'une est obtenue en augmentant la longueur du résonateur, l'autre en diminuant la longueur.

La bistabilité optique de dispersion apparaît d'avantage à forte température et à faible écart en fréquence ($\delta\omega$) (parce que l'indice croît avec la densité atomique qui est elle-même fonction croissante de la température et décroît avec l'écart en fréquence à la résonance à deux photons).

REFERENCES

- [1] C. BORDE (présenté par Alfred Kastler) C.R.Acad.Sci.Paris
Série B (1970) p.371

- [2] W. HARTING, H. WALTHER Appl.Phys. 1 (1973) p.171
W. LANGE, J. LUTHER, B. NOTTBECK and H.W. SCHROEDER. Optic.Comm. 8
(1973) p.157

- [3] A.C. LUNTZ, R.G. BREWER, K.L. FOSTER and J.D. SWATEN Phys.Rev.Lett.
V.23, N.17 (1969) p.951

- [4] R.G. BREWER and R.L. SHOEMAKER. Phys.Rev.Lett., V.27, N°10 (1971)
p.631

- [5] G. CAMY, Bulletin B.N.M., N°55 (1984) p.31

- [6] V.S. LETOKHOV, Sov.Phys. U.S.P., N°19, N°2 (1976) p.119

- [7] G. GRYNBERG, F. BIRABEN, M. BASSINI and B. CAGNAC, Phys.Rev.Lett.
37 (1976) p.283.

- [8] C.H. TOWNES and A.L. SHAWLOW, Microwave Spectroscopy, dover publica-
tions, I.N.C., New-York, p.96

- [9] E. GIACOBINO and B. CAGNAC, F. WOLF, progress in Optics XVII
North-Holland (1980) p.86
B. CAGNAC, G. GRYNBERG and F. BIRABEN, Journal de Physique t.34
(1973) p.845

- [10] B. MACKE and J. LEGRAND, Optics Commun. V.32, N°1, (1980) p.174

- [11] G. GRYNBERG, M. DEVAUD, C. FLYTZANIS and B. CAGNAC, J.Phys. 41
(1980) p.931

- [12] G. GRYNBERG, J.Phys. 40 (1979) p.657

- [13] B. MACKE, Appl.Phys. 13 (1977) p.271

- [14] V.S. LETOKHOV and V.P. CHEBOTAYEV, Non linear laser spectroscopie Edite par D.L. Mac ADAM, Springer Verlag Berlin (1977) p.74
W.E. LAMB, Phys.Rev. 134 A (1964) p.1429.
- [15] CH.J. BORDE, M. OUHAYOUM, A. VAN LERBERGHE, C. SALOMON, S. AVRILLIER, C.D. CANTRELL and J. BORDE in Laser Soectroscopy IV, ed. by H. WELTHER and K.W. ROTHE, Springer, Ser.Opt.Sci. 21 (Springer, Berlin, Heilidelberg, New-York) (1979) p.142
R. ROBINOWITZ, R. KELLER and J.T. LATOURELLE, Appl.Phys.Lett. 14 (1969) p.376
- [16] J. FLEURY, Thèse de 3ème Cycle, Lille (1980)
- [17] F. HERLEMONT, M. LYSZYK and J. LEMAIRE, Satured abs of C_2H_4 with a CO_2 waveguide laser, J.Molecu.Spectrosc. 94 (1982) p.305
- [18] R.G. BREWER, M.J. KELLY and A. JOWAN, Phys.Rev.Lett. 23 (1969) p.559
- [19] CH. SALOMON, CH. BREANT, A. VAN LERBERGHE, G. CAMY and CH.J. BORDE Appl.Phys. B 29, N°3 (1982) p.153
- [20] F. BIRABEN, B. CAGNAC and G. GRYNBERG, Phys.Lett. 49 A (1974) p.71
- [21] F. BIRABEN, B. CAGNAC and G. GRYNBERG, Phys.Lett. 48 A (1974) p.469
- [22] F. BIRABEN, B. CAGNAC and G. GRYNBERG, Phys.Rev.Lett. 32 (1974) p.643
- [23] E. GIACOBINO, F. BIRABEN, G? GRYNBERG and B. CAGNAC, J. de Phys. 38 (1977) p.623
- [24] W.K. BISCHEL , P. KELLY and CHARLES, K. RHODES, Phys.Rev.A. V.13, N°5 (1976) p.1817
- [25] R. GUCCIONE-GUSH, H.P. GUSH, R. SHIEDER, K. YAMADA and G. WINNEWISSER Phys.Rev.A., V.23, N°5 (1981) p.2740
- [26] P. MINGUZZI, S. PROFETI, M. TONELLI and A. DILIETO, Opt.Commun. V.42 N°4 (1982) p.237

- [27] M. GOPPERT-MAYER, Ann.Phys. 9 (1931) p.273
- [28] J. BROSSEL, B. CAGNAC and A. KASTLER, C.R.Acad.Sci. (Paris) (1953) 237, 984 ; J.Phys. 15 (1954) 6.
- [29] P. KUSCH, Phys.Rev. (1954) 93, 1022 ; Phys.Rev. (1956) 101, 627.
- [30] J.M. WINTER, Ann.Phys. 4 (1959) p.745
- [31] A.M. BONCH BRVEVICH and V.A. KHODOVOI, Sov.Phys. VSp (1965) 85, 3
J.M. WORLOCK, Laser Handbook, T.II, North Holland, Amsterdam (1972)
p.1323
- [32] L.S. VASILENKO, V.P. CHEBOTAEYV and A.V. SHISHAEV, J.E.T.P. Lett.
12 (1970) p.113
- [33] M.D. LEVENSON and N.B. LOEMBERGEN, Phys.Rev.Lett. 32 (1974) p.645
- [34] T.W. HANSCH, K.C. HOUVEY, G. MEISEL and A.L. SCHAWLOW, Opti.Commun 11
(1974) p.50
- [35] F. BIRABEN, E. GIACOBINO, G. GRYNBERG, Phys.Rev. A 12 (1975) p.2444
- [36] F. BIRABEN, G. GRYNBERG, E. GIACOBINO, J. BANCHE, Phys.Lett.18
(1976) p.374
- [37] G. GRYNBERG, F. BIRABEN, E. GIOCOBINO, B. CAGNAC, Optic Commun 18
(1976) p.377
- [38] W.K. BISCHEL, P. KELLY and CHARLES, K. RHODES, Phys.Rev. A, V.13
N°5 (1976) p.1829
- [39] F. HERLEMONT, M. LYSZYK and J. LEMAIRE, Applied Phys. 24 (1981) p.369
- [40] F. HERLEMONT, M. AZIZI and J. LEMAIRE (unpublished)
- [41] F. HERLEMONT and J. LEMAIRE (unpublished)

- [42] K. KIM, R.S. Mc. DOWELL and W.T. KING, J.Chem.Phys. 73 (1980) p.36
- [43] K. FOX and W.B. PERSON, J.Chem.Phys. 64 (1976) p.5218
- [44] S. AVRILLIER, Thèse de Doctorat d'Etat - Paris (1978)
Chang. principes of quantum-electronics (1969).
- [45] O.R. WOORD, P.L. GORDON and S.E. SCHWARZ, IEEE J.Quantum electron
Q.E.-5 (1969) p.502
- [46] J. NELLAR, Appl.Phys.Lett., V.23, N°10 (1973) p.568
- [47] I.M. BETEROV, L.S. VASILENKO, V.A. GANGARDT and V.P. CHEBOTAEV
Sov.J.Quant.Electron. V.4, N°4 (1974) p.535
- [48] C.W. PATTERSON, F. HERLEMONT, M. AZIZI and J. LEMAIRE, Journal of
Molecular Spectroscopy (à paraître)
- [49] A.S. PINE and A.G. ROBIETTE, J.Molec.Spectrosc. 80 (1980) p.388
C.W. PATTERSON, B.J. KRON and A.S. PINE, J.Molec.Spectrosc. 88 (1981)
p.133
- [50] C. FREED, L.C. BRADLEY and R.G. O' DONNELL, IEEE J.Quantum.Electron.
Q.E.-16 (1980) p.1195
- [51] A. FLOCH, R. le NAOUR, J.M. LENORMAND and J.P. TACHE, Phys.Rev.Lett.
V.45, N°7 (1980) ; Optics Lett., V.6, N°1 (1981).
- [52] G. STEPHAN and H. TALEB, J.Phys. 42 (1981) p.1623 ; J.Phys. 43 (1982)
p.255.
- [53] J.L. HALL and C.J. BORDE, Appl.Phys.Lett., V.29, N°12 (1976) p.788
C.J. BORDE, J.L. HALL, C.V. KUNASZ and F.G. HUMMER, Phys.Rev. 14
(1976) p.236
- [54] J. HOURIEZ, Thèse de 3ème Cycle, Lille (1971)
- [55] J. THIBAUT, Thèse de 3ème Cycle, Lille (1971)

- [56] H. KOGELNIK and T. LI, IEEE 54 (1966) p.1312
- [57] J. REID and D. LABRIE, Appl.Phys. B 26 (1981) p.203
- [58] M. AZIZI, D.E.A., Lille (1982)
- [59] CH. BORDE présenté par A. KASTLER, C.R.Acad.Sci. Paris t.282
Série B (1976) p.341
- [60] D. BLOCH, M. DUCLOY and E. GIACOBINO, J.Phys.B At.Mol.Phys. 14 (1981)
L 819 ; M. DUCLOY, Optics Letters V.7, N°9 (1982) p.432
- [61] M. DUCLOY and D. BLOCH, J.Phys. 42 (1981) p.711 ; J.Phys.43 (1982)
p.57
- [62] E. ABRAHAM and S.D. SMITH, Rep.Prog.Phys. 45 (1982) p.815
- [63] H.M. GIBBS, S.L. Mc CALL and T.N.C. VENKATESAN, Phys.Rev.Lett. V.36
N°19 (1976) p.1135
- [64] E. ARIMONDO, E.A. GAZZINI, Edited by M. CHARLES, Browden Mickael
ciftan and R. HERMAN, Robl, Proc.Int.Conf. in Optical Bist,
New-York (1981) p.151
- [65] M. BORN and E. WOLF, Principle of optics (Pergamon press) (1964).
- [66] A. SZOKE , V. DONEV, J. GOLDHAR and N.A. KURNIT, Appl.Phys.Lett.
V.15, N°11 (1969).
- [67] S.L. Mc CALL , Phys.Rev. A9 (1974) p.1515
- [68] W.T. SANDLE and ALAM GALLAGHER, Phys.Rev. A, V.24, N°4 (1981)
- [69] E. GIACCOBINO, M. DEVAUD, F. BIRABEN and G. GRYNBERG, Phys.Rev.Lett.
V.45, N°6 (1980) p.434



MOTS CLES : Spectroscopie sans effet Doppler - Absorption multiphotonique - Laser guide d'onde CO₂ - Spectroscopie intracavité - Transition 2 photons. Laser IR - Résonateur Fabry-Pérot - Dispersion.

RESUME : La spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé constitue une méthode puissante pour étudier les états vibrationnels excités des molécules. Son principe repose sur l'exacte compensation de l'effet Doppler lorsque la molécule absorbe simultanément deux photons de même fréquence se propageant dans des directions opposées. Nous avons adapté cette méthode à l'étude de la bande $0 \rightarrow 2\nu_3$ de la molécule de SF₆ et de SiF₄.

L'étude expérimentale a été réalisée dans un premier temps à l'aide d'un laser à CO₂ guide d'onde contenant la cellule d'absorption dans sa cavité optique. Dans le cas de la molécule de SF₆ plus de trois cents transitions ont été observées et mesurées avec une résolution d'environ 100 kHz. L'identification de ces transitions a abouti à la détermination précise d'un ensemble de paramètres moléculaires.

Récemment nous avons réalisé un nouveau spectromètre infrarouge où l'absorption à deux photons sans élargissement Doppler s'effectue dans une cavité résonante Pérot-Fabry extérieure au laser source. Cette nouvelle disposition nous a permis de mettre en évidence l'effet de dispersion d'une transition à deux photons sans effet Doppler, ainsi que le phénomène de bistabilité optique de dispersion dans le domaine infrarouge.