

50376  
1989  
155

50376  
1989  
155

N° d'ordre: 407

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE  
FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

**Discipline : Physique de la matière et du rayonnement**

par

**Jacky SKRZYPCZAK**



**CONTRIBUTION A LA REALISATION DE SPECTROMETRES  
DE SATURATION ET D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS PAR  
LASER A CO<sub>2</sub> GUIDE D'ONDE - APPLICATION AUX MOLECULES  
DE SiH<sub>4</sub> ET SF<sub>6</sub>**

Soutenue le 15 septembre 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

M. B. MACKÉ  
M. J. DEMAISON

Professeur à l'Université de Lille I  
Directeur de Recherche CNRS  
à l'Université de Lille I

Président  
Rapporteur

M. A. FAYT

Professeur à l'Université de  
Louvain-la-Neuve (Belgique)

Rapporteur

M. P. NIAY

Professeur à l'Université de Lille I  
Maître de Conférences à l'Université  
de Lille I

Examineur  
Directeur de  
Recherche

M. F. HERLEMONT

U.F.R. DE PHYSIQUE

*Ce travail a été effectué à l'U.F.R. de Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, laboratoire associé au CNRS, dirigé par Monsieur le Professeur B. Macke qui a accepté de présider le Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Monsieur le Professeur J. Lemaire m'a accueilli dans son équipe ; il n'a jamais cessé de me guider et de me conseiller efficacement, même quand la cruelle maladie qui l'a emporté se manifestait par ses effets destructeurs. C'est avec une immense tristesse que j'ai ressenti sa disparition ; arrivé au terme de ce long travail, je dédie cette thèse à sa mémoire.*

*Ma reconnaissance va tout spécialement à Monsieur F. Herlemont qui a proposé et dirigé ces recherches avec la plus haute compétence et qui me fait le plaisir de participer au jury.*

*Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur A. Fayt, professeur à l'Université de Louvain-la-Neuve et Monsieur J. Demaison, directeur de recherche CNRS à l'Université de Lille I, d'avoir accepté de rapporter sur ce travail. J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le professeur P. Niay qui a accepté de se joindre au jury pour examiner les études présentées.*

*Je remercie également Monsieur G. Pierre de l'Université de Dijon pour sa précieuse collaboration.*

*Par l'intermédiaire de Messieurs Lapauw et Maillet, je remercie l'ensemble des personnels des ateliers d'électronique et de mécanique pour la qualité de leur travail ainsi que pour leur diligence.*

*Comment pourrais-je ne pas associer à ces remerciements tous mes amis du laboratoire et en particulier Messieurs Chevalier, Martin, Lizoret, Bekkali, Depannemaecker, Sebboua et Melle Dargier ?*

*Je remercie également Melle Emmanuelle Burie, Mesdames B. Dupont et C. Parsy pour le soin apporté à la dactylographie de ce mémoire.*

*Je remercie enfin M. Raffaud qui s'est chargé du graphisme et M. Fauquembergue qui en a assuré le tirage.*

# SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DANS LA BANDE D'EMISSION DES LASERS A CO <sub>2</sub> .....	3
INTRODUCTION .....	4
I.1 - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION LINEAIRE .....	5
I.1.1 - Par laser à CO <sub>2</sub> guide d'onde .....	5
I.1.2 - Par diode laser .....	7
I.1.3 - Par transformée de Fourier .....	9
I.2 - SPECTROSCOPIE DE SATURATION .....	11
I.2.1 - Principe .....	11
I.2.2 - Rappels des résultats théoriques .....	12
I.2.3 - Etudes antérieures en spectroscopie de saturation .....	14
I.2.3.1 - Disposition intra cavité .....	14
I.2.3.1.a - Par laser à CO <sub>2</sub> guide d'onde .....	14
I.2.3.1.b - Par effet Stark .....	14
I.2.3.2 - Disposition extracavité .....	15
I.2.3.2.a - Par laser à CO <sub>2</sub> guide d'onde .....	15
I.2.3.2.b - Par effet Stark .....	17
I.2.3.2.c - Par laser à CO <sub>2</sub> accordable dans la bande 9-11 μm .....	17
I.3 - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS SANS EFFET DOPPLER .....	18
I.3.1 - Principe général .....	18
I.3.2 - Elimination de la largeur Doppler .....	20
I.3.3 - Probabilité de transition à deux photons .....	21
I.3.4 - Profil d'absorption .....	22
I.3.5 - Susceptibilité $\chi$ au voisinage d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé .....	25
I.3.6 - Etudes antérieures dans l'infrarouge en spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé .....	28
I.3.6.1 - Disposition en cavité laser .....	29
I.3.6.2 - Disposition hors cavité laser .....	29
CONCLUSION .....	32

CHAPITRE II	SPECTROSCOPIE DE SATURATION DU SILANE .....	34
INTRODUCTION .....		35
II.1 - DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE .....		37
II.1.1 - Les sources infrarouges .....		37
II.1.2 - Les éléments optiques .....		39
II.2 - MESURE DES FREQUENCES DE TRANSITIONS .....		43
II.2.1 - Détection des résonances de saturation .....		43
II.2.2 - Asservissement des lasers .....		45
II.2.3 - Méthode d'étalonnage en fréquence .....		45
II.3 - PERFORMANCES DU SPECTROMETRE DE SATURATION EXTRACAVITE .....		46
II.4 - ETUDE DE LA DIADE $\nu_2/\nu_4$ DU SILANE .....		48
II.4.1 - Généralités sur la molécule de $\text{SiH}_4$ .....		48
II.4.2 - Résultats antérieurs dans l'infrarouge .....		48
II.4.3 - Rappels théoriques .....		49
II.4.4 - Résultats expérimentaux .....		51
CHAPITRE III	SPECTROSCOPIE PAR LASER A $\text{CO}_2$ A L'AIDE D'UN RESONATEUR OPTIQUE PASSIF.....	56
INTRODUCTION.....		57
III.1 - LIMITES DU MONTAGE EXPERIMENTAL ANTERIEUR.....		59
III.2 - NOUVELLE INSTALLATION EXPERIMENTALE.....		61
III.2.1 - Pilotage en fréquence de la source.....		61
III.2.2 - Le Résonateur optique.....		64
III.2.2.1 - Description et justification de la géométrie retenue.....		64
III.2.2.2 - Caractéristiques essentielles de notre Pérot-Fabry.....		68
III.2.2.3 - Problèmes posés par l'alignement de la cavité résonante.....		70
III.2.2.4 - Mesure de la largeur de la résonance.....		76
III.2.3. - Résultats spectroscopiques expérimentaux et début d'analyse.....		80
III.2.3.1 - Le Bromure de Méthyle $\text{CH}_3\text{Br}$ .....		81
III.2.3.2 - Le Iodure de Méthyle $\text{CH}_3\text{I}$ .....		83
III.2.3.3 - le Iodure de Méthyle $\text{d}_3 \text{CD}_3\text{I}$ .....		83
III.2.3.4 - L'Hexafluorure de Soufre $\text{SF}_6$ .....		86
III.2.3.4.a - Absorption et dispersion saturée.....		86
III.2.3.4.b - Absorption et dispersion à deux photons.....		96
III.2.3.5 - Influence de la susceptibilité du gaz sur la transmission du résonateur.....		106

III.2.3.5.a - Réponse linéaire du gaz.....	107
III.2.3.5.b - Réponse non linéaire du gaz.....	107
CONCLUSION.....	115
CONCLUSION GENERALE.....	116
ANNEXE.....	117
BIBLIOGRAPHIE.....	120

# INTRODUCTION

## INTRODUCTION

Depuis la première utilisation en 1964 du laser en spectroscopie, le gain en sensibilité et en résolution des spectromètres a suivi la courbe de développement des sources lasers pour les régions spectrales allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. La disponibilité d'une très grande variété de lasers a ouvert de nouvelles perspectives en spectroscopie. De nouvelles techniques telles que la spectroscopie d'absorption multiphotonique par exemple, impossible avec des sources lumineuses conventionnelles, sont désormais réalisables.

De par ses caractéristiques, le laser à CO<sub>2</sub> reste un des outils les plus performants pour l'exploration et l'étude des bandes d'absorption des molécules vers 10 μm de longueur d'onde. Les perfectionnements des diverses sources infrarouges (en puissance, gamme d'accord et surtout stabilité) ainsi que la multiplicité des méthodes de spectroscopie offertes actuellement, contribuent à l'essor de la spectroscopie haute résolution dans l'infrarouge ; ces améliorations permettent d'atteindre maintenant un niveau de résolution de l'ordre d'une fraction de kHz.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous présentons les différentes méthodes de spectroscopie dans la bande d'émission du laser à CO<sub>2</sub>. Nous y décrivons d'abord les principales techniques utilisées en spectroscopie d'absorption linéaire : spectroscopie par diode laser, par laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde et par transformée de Fourier. Dans ce cas, la résolution est limitée à la largeur Doppler. La basse résolution obtenue est toutefois compensée par la zone spectrale couverte qui est importante et qui augmente donc le nombre de transitions d'absorption observées. Une seconde partie est ensuite consacrée à la spectroscopie Subdoppler par le biais de la spectroscopie de saturation mais également d'absorption à deux photons ; nous y précisons les aspects théoriques et pratiques. Les avantages et les inconvénients propres à chaque méthode seront discutés et résumés dans un tableau récapitulatif à la fin de ce chapitre.

La spectroscopie du Silane avait été entreprise en plaçant ce gaz dans la cavité du laser. Dans ces conditions, des formes de raies mal définies sont fréquemment observées et ont limité cette étude. Nous avons donc mis en place un spectromètre de saturation extracavité par laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde. L'application de cette technique à l'étude de la diade  $\nu_2/\nu_4$  du Silane fait l'objet du second chapitre.

La spectroscopie d'absorption à deux photons sans effet Doppler reste fort peu répandue dans l'infrarouge et constitue une voie de recherche encore nouvelle.

Au laboratoire, nous avons expérimenté avec succès une technique exploitant les divers avantages de la disposition intracavité de l'absorbant dans le laser sur les molécules d'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ), de fréon ( $\text{CF}_2 \text{Cl}_2$ ) et de tétrafluorure de Silicium ( $\text{SiF}_4$ ). De nombreuses transitions atteignant directement le niveau  $v_3 = 2$  ont pu être observées et mesurées sur  $\text{SF}_6$ . Néanmoins, certaines difficultés propres à ce dispositif (réduction de la gamme d'accord du laser, effet conjoint des milieux absorbant et amplificateur conduisant à la présence de bistabilité optique d'absorption), limitent l'étude de ces spectres et l'analyse des signaux en fonction d'un seul paramètre. L'emploi d'une cavité passive en spectroscopie permet de s'affranchir de certains de ces problèmes. Le chapitre trois décrit en détail un nouveau type de spectromètre, développé et conçu au laboratoire. Son principe, basé autour de l'utilisation d'un résonateur optique extérieur au laser source, permet de découpler l'émetteur de l'absorbant tout en conservant les avantages associés à la présence du gaz dans une cavité résonante. Nous présentons une première caractérisation spectroscopique qui offre la possibilité d'apprécier ses performances. Nous verrons ainsi qu'il peut permettre la spectroscopie de saturation et la spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler totalement compensé. Les principaux effets expérimentaux que nous avons observés seront décrits.

Nous envisagerons ensuite les limites de ce nouveau montage et les améliorations que l'on pourrait y apporter.



# CHAPITRE I

*Spectroscopie infrarouge dans la  
bande d'émission des lasers à  
CO<sub>2</sub>*

## **INTRODUCTION**

L'infrarouge couvre une étendue spectrale assez vaste comprise dans la fenêtre de longueur d'onde 1  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$ . Dans cette plage s'étendant du visible au submillimétrique, les techniques de spectroscopie pour explorer les bandes de rotation - vibration des molécules sont nombreuses et variées.

Nous décrivons dans cette partie différentes méthodes de spectroscopie. Nous nous limiterons toutefois à la région spectrale couvrant la bande d'émission des lasers à  $\text{CO}_2$  vers 10  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde. Notre objectif principal sera de souligner les difficultés inhérentes à chacune de ces méthodes et de comparer le nombre d'informations recueillies sur les bandes étudiées par ces différents procédés, sans négliger cependant les résolutions et les précisions atteintes. Les expériences décrites n'ont pas la prétention de présenter un catalogue exhaustif des travaux de spectroscopie à 10  $\mu\text{m}$ .

## I - 1. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION LINEAIRE

Elle consiste à éclairer une cellule d'absorption où l'on a placé le gaz à étudier, et à mesurer le flux transmis au travers de la cellule en fonction de la longueur d'onde de la source d'émission. Dans le cadre de la spectroscopie d'absorption linéaire, l'intensité transmise est proportionnelle à l'intensité incidente.

### I - 1.1. Par laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde

Cette technique, très simple à mettre en oeuvre, est assez limitative. En effet, les lasers à CO<sub>2</sub> ne couvrent qu'une plage étroite d'accord autour de chaque raie de vibration-rotation du CO<sub>2</sub> (50 MHz pour les lasers à onde libre, 600 MHz pour les lasers guide d'onde). Ce faible facteur de remplissage (quelques centaines de MHz tous les 50 GHz) restreint fortement le nombre de coïncidences avec les transitions de vibration-rotation des molécules absorbant vers 10  $\mu\text{m}$  (l'utilisation d'un laser à onde libre est totalement exclue si l'on n'accorde pas les fréquences d'absorption par un effet Stark). D'autre part, les absorptions étant observées sur le profil d'émission du laser, la précision sur la mesure de la fréquence centrale, estimée à partir des variations de puissance détectées par le cristal d'HgCdTe, est bien sûr limitée à une fraction de la largeur Doppler des raies (quelques dizaines de MHz typiquement).

Néanmoins, cette méthode constitue une première approche des spectres infrarouges en autorisant une estimation du nombre de transitions observables dans une fenêtre encadrant chaque raie d'émission, ainsi qu'une évaluation des coefficients d'absorption. Les renseignements recueillis indiquent les éventuelles possibilités d'une étude ultérieure en spectroscopie de saturation.

Dans notre laboratoire, dès la réalisation des premiers lasers guide d'onde, des études en spectroscopie linéaire ont été menées avec succès sur les molécules d'OCS, SO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> {1}, de CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, NH<sub>3</sub> et (H<sub>2</sub>CO)<sub>3</sub> {2}. Le spectre de l'éthylène a pu également être relevé à l'aide de lasers guide d'onde à CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O par Herlemont et col. {3} permettant d'attribuer les transitions les plus intenses à la bande  $\nu_7$  de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et d'observer les bandes chaudes de cette molécule.

Les observations les plus récentes par ce procédé concernent le Silane ; à titre d'exemple, la figure I-1 montre quelques transitions d'absorption observées sur ce gaz. Les résultats acquis nous ont incités à continuer son étude en absorption saturée extra cavité ; le deuxième chapitre sera consacré à la description de cette étude.

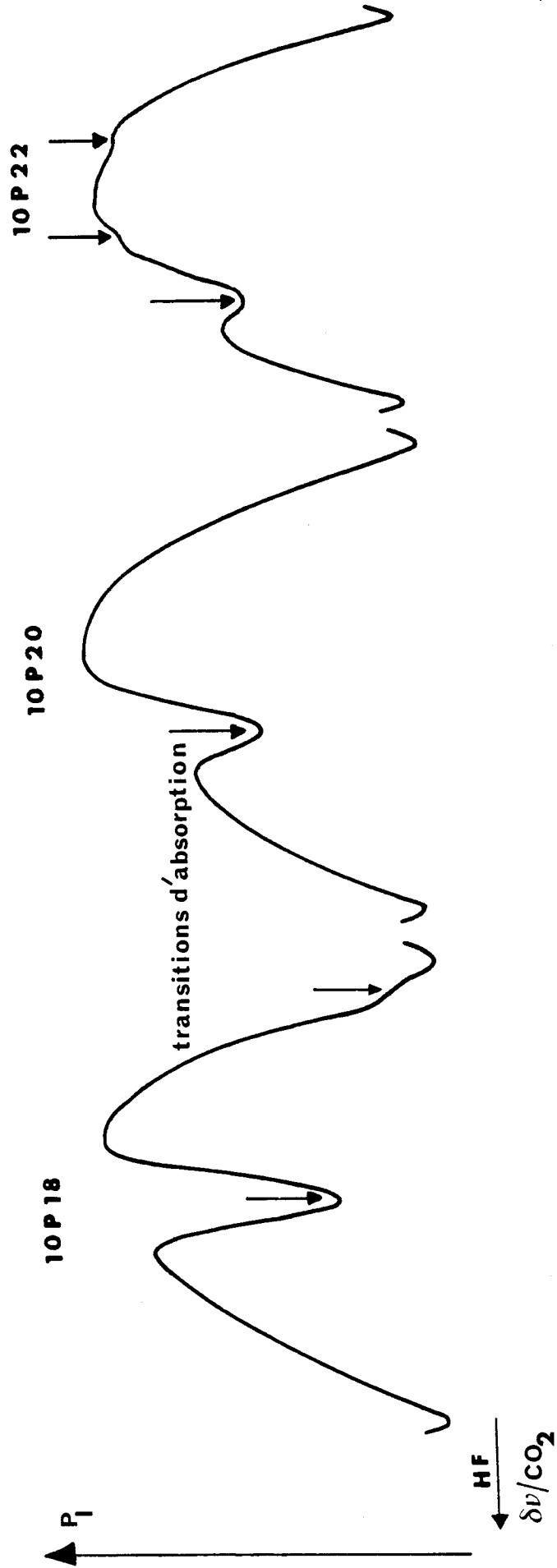


Figure I-1. : Observation de transitions d'absorption du Silane en spectroscopie linéaire à l'aide d'un laser CO<sub>2</sub> guide d'onde. Largeur en fréquence des profils d'émission, environ 680 MHz.

## 1 - 1. 2 . Par diode laser

L'utilisation de sources continûment accordables offre la possibilité de mesurer la fréquence de nombreuses raies d'absorption d'une même bande de vibration - rotation. Les lasers à semi-conducteurs appartiennent à cette famille de sources accordables sur de larges gammes ; par exemple, les diodes actuellement en place au laboratoire couvrent des plages de quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  autour de  $910 \text{ cm}^{-1}$  et  $1095 \text{ cm}^{-1}$ . Leur pureté spectrale est néanmoins nettement moins bonne que celle des lasers monomodes à  $\text{CO}_2$  et leur puissance de sortie très faible (inférieure au mW), pose quelques problèmes pour l'alignement des faisceaux et limite essentiellement leur emploi à la spectroscopie linéaire. De plus, le rayonnement cohérent émis uniquement dans la zone active de la jonction ( $100 \text{ }\mu\text{m} \times 30 \text{ }\mu\text{m} \times 20 \text{ }\mu\text{m}$ ) est fortement divergent à cause de la dimension de cette jonction. Le balayage en fréquence de la diode sur des plages de nombres d'ondes atteignant  $1 \text{ cm}^{-1}$  est obtenu en faisant varier le courant injecté dans la jonction p-n. L'émission est ainsi caractérisée par des régions où l'accord de fréquence est continu sur une plage de l'ordre de 30 GHz de large ; ces régions sont séparées par des sauts de modes discontinus et ces plages peuvent être déplacées dans la gamme d'émission de la diode (de l'ordre de  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) en modifiant la température. L'émission est pratiquement toujours multimode, les fréquences de ces modes étant parfois très proches les unes des autres. La principale difficulté d'utilisation de ces lasers réside donc dans la sélection d'un mode déterminé mais également dans la connaissance très précise de la fréquence d'émission. Lorsque l'écart spectral entre modes est important, leur sélection est assurée par un monochromateur qui joue le rôle de filtre de fréquences {6, 7, 9}. La calibration absolue est réalisée en utilisant les raies de référence ( $\text{OCS}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , , ...) déjà mesurées au moyen d'autres méthodes (absorption saturée...) dans les fenêtres d'absorption considérées. Malheureusement ces raies de référence ne couvrent pas toujours la zone d'intérêt et il est nécessaire de réaliser une interpolation pour déterminer la fréquence des transitions étudiées. L'interpolation en fréquence du spectre est rendue possible en créant des franges d'interférences dans la zone spectrale utile grâce à un étalon Pérot-Fabry en Germanium thermostaté {4-5-9} (utilisable dans la bande 2-15  $\mu\text{m}$ ) ou grâce à une cavité sphérique confocale {8-10} offrant une meilleure précision sur le repérage en fréquence des raies.

L'emploi de ces lasers est donc relativement délicat et la résolution obtenue, limitée par la largeur Doppler, est dans le meilleur des cas, d'une vingtaine de MHz {4} ; mais le nombre de raies mesurées est réellement impressionnant (environ 1200 pour chaque isotope du carbone de la molécule  $\text{CF}_3\text{I}$  dans les branches P et R de la bande  $\nu_4$  pour la référence {4} ). Disposer d'un tel nombre de données permet l'analyse rotationnelle détaillée des bandes en jeu, comme par exemple :

CF<sub>3</sub>I entre 1140 et 1200 cm<sup>-1</sup> {4}

CF<sub>3</sub>Cl dans la région des 1000 cm<sup>-1</sup> {12}

CH<sub>3</sub>I entre 900 et 925 cm<sup>-1</sup> {11}

H<sub>3</sub>SiCl autour de 950 cm<sup>-1</sup> {19}

(HNO<sub>3</sub>) entre 853 et 892 cm<sup>-1</sup> {14}

WF<sub>6</sub> entre 711,5 et 716,6 cm<sup>-1</sup> {15}

BF<sub>3</sub> entre 650 et 740 cm<sup>-1</sup> {16}

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> autour de 674 cm<sup>-1</sup> {17}\*

Les progrès récents acquis dans les techniques d'hétérodynage permettent d'obtenir des précisions de mesure sur les fréquences des transitions de l'ordre de 1,3 MHz {18}. Deux méthodes sont possibles.

Pour la première, on réalise un battement entre une diode et un laser CO<sub>2</sub> (ou N<sub>2</sub>O) stabilisé en fréquence, un détecteur HgCdTe de grande bande passante (1 GHz) servant de mélangeur. Cette technique donne des références de largeurs très fines mais elle ne permet pas d'obtenir des marqueurs lorsque la différence de fréquences des deux lasers est supérieure à 9 GHz { 68 } ; la deuxième méthode utilise un cristal détecteur en mode varactor. Comme précédemment, la photodiode réalise le battement mais on polarise la jonction par un rayonnement hyperfréquence : la photodiode effectue alors le mélange entre le signal de battement et les harmoniques du signal hyperfréquence. Cette technique rend l'étalonnage possible en tout point du spectre d'émission et réduit les incertitudes liées à l'interpolation de mesure { 68 } .

Pour exploiter les diodes lasers infrarouges, soit en spectroscopie subdoppler, ou encore en tant qu'oscillateur local pour étudier les transmissions atmosphériques, il devient souhaitable de stabiliser leur fréquence d'émission afin de limiter le bruit de fréquence

-----

\* Liste volontairement limitée.

assez élevé de ces sources ; ainsi, Reich et col. {19} contrôlent l'accord en fréquence au moyen d'un interféromètre Pérot-Fabry Confocal, et réduisent l'instabilité en fréquence de la diode à 1 MHz (facteur 10 par rapport à un système non asservi).

Depuis peu, A. Valentin et col. {20} ont adapté une méthode développée d'abord pour la spectroscopie par transformée de Fourier afin de contrôler précisément le nombre d'onde émis. Le faisceau de sortie de la diode laser est dirigé vers un interféromètre de Michelson dont la différence de marche  $D$  (qui peut atteindre 1 m) est vérifiée pas à pas au moyen d'un HeNe stabilisé (un pas correspond à un intervalle de différence de marche  $\Delta D = 79,1$  nm). La fréquence de la diode est verrouillée sur une frange d'interférence en contrôlant le courant de polarisation de la jonction. Lorsque la différence de marche varie, le courant injecté dans la jonction change et préserve ainsi l'ordre d'interférence du faisceau infrarouge. Pour chaque valeur de pas, la fréquence de la diode est rigoureusement déterminée. De plus le bruit fréquentiel se trouve sensiblement réduit car la stabilité de l'HeNe est transférée à la diode. Des enregistrements du spectre de  $N_2O$  sur des zones couvrant  $1,7 \text{ cm}^{-1}$  ont été réalisés avec cette méthode.

L'étude des largeurs et des intensités de raies {9, 7} par diode laser présente un autre pôle d'intérêt pour les spectroscopistes et les physiciens de l'atmosphère. Les améliorations apportées aux mesures de fréquence de diodes lasers et à la pureté spectrale de ces sources permettront de résoudre les problèmes qui se posent pour obtenir des mesures précises de largeurs et d'intensité de raie.

### I - 1.3 - Par transformée de Fourier

Bien que la résolution obtenue soit généralement inférieure à la résolution atteinte en spectroscopie laser, l'avantage essentiel de cette méthode est la plage importante explorable. Il est alors possible d'étudier simultanément plusieurs bandes de vibration - rotation difficilement accessibles par d'autres moyens, et donc d'obtenir un grand nombre de raies en un seul enregistrement. Ainsi Mc Kellar et col. observent le spectre infrarouge du Radical libre  $FO_2$  {21} et mesurent avec une résolution comprise entre 90 MHz et 1,5 GHz des transitions pour six bandes couvrant un domaine s'étendant de 578 à 2980  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse rotationnelle simultanée de cinq d'entre elles est possible pour la première fois.

Cependant, la forte densité de certains spectres (bandes très serrées) peut être gênante, car elle entraîne localement des recouvrements partiels de largeurs de raies rendant difficilement exploitables certaines parties de ces spectres.

La spectroscopie par transformée de Fourier est une technique relativement puissante et complémentaire d'autres méthodes de spectroscopie infrarouge {9,13} ; elle a conduit à une interprétation des spectres observés, notamment dans les cas suivants :

propyne  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$  entre  $900$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  {34}

$\text{HCN}$  entre  $460$  et  $3650\text{ cm}^{-1}$  {22}

$\text{CF}_3\text{Cl}$  dans la région de  $1200\text{ cm}^{-1}$  {23}

$\text{H}_3\text{SiCl}$  autour de  $950\text{ cm}^{-1}$  {13}

$\text{O}_3$  autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  {24}

$\text{SiH}_4$  entre  $840$  et  $1040\text{ cm}^{-1}$  {25}

$\text{O}_3\text{O}_4$  entre  $930$  et  $985\text{ cm}^{-1}$  {26}\*

Un des spectromètres à transformée de Fourier le plus performant actuellement est celui du laboratoire de spectrométrie Moléculaire de Paris (A. Valentin et L. Henry) ; il comporte un interféromètre de Michelson capable de créer une différence de marche de  $20\text{ m}$ . La résolution est limitée à la largeur Doppler, mais compte tenu du rapport signal sur bruit généralement élevé des spectres par transformée de Fourier, il est possible de déterminer les positions des absorptions bien plus précisément que cette largeur Doppler, et ceci du proche infrarouge jusqu'à  $200\text{ }\mu\text{m}$  de longueur d'onde. Par exemple, le relevé des spectres de  $\text{O}_3\text{O}_4$  a été effectué {26} avec une résolution de  $45\text{ MHz}$  qui correspond à la largeur Doppler, et la précision relative de pointé des raies est estimée à  $3\text{ MHz}$ . Les mêmes ordres de grandeur sont obtenues avec la diade  $\nu_2$  et  $\nu_4$  du Silane {25}. Une étude très fine de l'énergie de vibration - rotation des molécules est alors possible.

-----

\* liste volontairement limitée.



## I - 2. SPECTROSCOPIE DE SATURATION

### I - 2.1. Principe

Les techniques de spectroscopie de saturation font intervenir en général deux faisceaux laser. Le premier (rayonnement pompe) interagit de façon résonante avec les molécules dont la projection de la vitesse sur la direction de propagation du faisceau est fixée. Il creuse un trou dans la distribution de la population du niveau fondamental des molécules en fonction de leur vitesse axiale. Un deuxième faisceau (la sonde) de fréquence et de direction adéquate interagit avec les mêmes molécules ; il peut s'agir du même faisceau, qui, réfléchi sur lui-même, passe à nouveau dans la cellule d'absorption. Il se produit un deuxième trou dans la distribution de population des molécules pour la classe de vitesse axiale opposée à celle concernée par la pompe. Au cours de l'accord en fréquence du laser, les deux classes de vitesse se recouvrent et il apparaît sur le profil Doppler une diminution d'absorption centrée sur la fréquence de la transition moléculaire qui résulte de la non linéarité de l'interaction. Ce creux d'absorption communément appelé "Lamb-dip" n'est pas affecté par l'élargissement Doppler.

Cette méthode permet donc d'obtenir une résolution subdoppler (jusque 1,36 kHz avec  $O_3O_4$  {30} ) et conduit à une détermination très précise de la fréquence de la transition infrarouge. Elle nécessite cependant des sources d'une bonne stabilité et de grande pureté spectrale. Une forte densité de puissance permet la spectroscopie de saturation de transitions ayant des faibles moments dipolaires. Les lasers guide d'onde haute pression, accordables discrètement sur des gammes pouvant atteindre 600 MHz, sont bien adaptés à l'observation de ces effets non linéaires. L'utilisation des lasers à gaz à onde libre (basse pression) est également envisageable ; dans ce cas, l'accord de fréquence est effectué avec l'effet Stark sur l'absorbant et non plus sur la source.

Expérimentalement, l'absorption saturée est généralement réalisée à l'extérieur de la cavité du laser. Cette disposition "extracavité" sera développée dans la seconde partie de cette thèse où nous décrivons notre réalisation.

On peut également placer le gaz à l'intérieur de la cavité laser. Cette disposition de l'absorbant appelée "intracavité" exploite l'onde stationnaire disponible dans la cavité du laser ainsi que la forte densité de puissance présente à l'intérieur.

Dans tous les cas, le phénomène de saturation apparaîtra lorsque l'on réalise la condition {27} :

$$\frac{\mu E}{\hbar} \geq \frac{1}{\tau} : \text{RELATION (1)}$$

où  $E$  est l'amplitude du champ infrarouge

$\mu$  est l'élément de matrice du moment dipolaire de la transition concernée

$\tau$  est le temps de relaxation des niveaux d'énergie.

La relation (1) montre que l'amplitude de champ infrarouge permettant de lutter contre le processus de relaxation des niveaux dépend du moment dipolaire de la transition observée. Ainsi la disposition intra cavité est bien adaptée aux molécules possédant de faibles moments dipolaires de transition ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  ...). La spectroscopie d'absorption saturée par laser à  $\text{CO}_2$  permet souvent de résoudre les structures hyperfines des transitions étudiées à l'intérieur des largeurs Doppler. On détermine précisément les fréquences d'absorption infrarouges et on en déduit alors des termes d'ordre élevé dans le développement de l'énergie rovibrationnelle.

### 1 - 2.2. - Rappels des résultats théoriques

L'existence des Lamb-dips est liée à la non linéarité de l'interaction dipolaire électrique d'un milieu inhomogène avec deux ondes se propageant en sens inverse. La théorie des perturbations à l'ordre trois en champ électrique permet de rendre compte de ces effets non linéaires dans un milieu inhomogène.

Ce traitement, réalisé par LAMB en 1964 dans le cadre de l'émission des lasers à gaz [28], reste encore valable dans le cas d'un milieu absorbant. Le milieu est assimilé à un ensemble de systèmes quantiques à deux niveaux animés de vitesses différentes et soumis à l'action d'une onde plane stationnaire. En utilisant le formalisme de la matrice densité, la théorie des perturbations développée à l'ordre trois en champ, donne pour la partie imaginaire de la susceptibilité [27] :

$$\chi'' = \chi_1'' \left( 1 - \frac{\tau x^2}{2\gamma} \left( 1 + \frac{\gamma^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \right) \right)$$

$\chi_1''$  est la partie imaginaire de la susceptibilité du milieu à l'ordre un de la théorie des perturbations (approximation linéaire).

$$x = \frac{\mu E}{\hbar} \text{ est la pulsation de Rabi}$$

$$\tau = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right) \text{ est le temps de relaxation longitudinal}$$

où  $\gamma_{1,2}$  : taux de désexcitation du niveau 1,2 résultant des collisions moléculaires.

$\gamma = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$  représente le taux de relaxation transverse.  
 $\omega_0$  est la fréquence du centre de la raie d'absorption.

Cette relation met en évidence autour de  $\omega = \omega_0$  une diminution d'absorption de forme Lorentzienne et de demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma$  ( $\gamma \ll \Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} (2 \ln 2 \frac{RT}{M})^{1/2}$  largeur Doppler). Cette diminution d'absorption est appelée "Lamb dip". Cette théorie n'est valable que dans le cas où le milieu est soumis à une onde plane, uniforme, de faible intensité conduisant à une saturation faible ; elle ne met donc pas en évidence l'élargissement du dip par la saturation. En champ fort, il faut résoudre les équations de la matrice densité par d'autres méthodes qui donnent pour le signal d'absorption saturée une forme analytique complexe. On peut cependant retenir les formes approchées suivantes pour l'amplitude et la demi-largeur à mi-hauteur du signal de saturation (29) :

$$A(G) = \frac{1}{\sqrt{1+G}} - \frac{1}{\sqrt{1+2G}} \text{ et } L(G) = \gamma \sqrt{1+G}$$

$G$  est un paramètre qui caractérise le degré de saturation ; il est égal à  $\frac{\tau}{\gamma} x^2$ .

$A(G)$  est l'amplitude du signal de saturation ; elle correspond à la variation relative d'absorption résultant de la résonance de saturation et présente un maximum pour une valeur de  $G$  voisine de 1.4.

$L(G)$  représente la demi-largeur et permet d'estimer l'influence de la saturation sur la largeur de raie.

Des effets supplémentaires (particulièrement effets liés à la géométrie du faisceau laser) interviennent en contribuant à l'élargissement des résonances de saturation et imposent une limite à la résolution. Ils concernent :

- les dimensions transversales du faisceau dans la cellule : la durée de l'interaction des molécules avec le rayonnement est limitée par le temps de transit à travers le faisceau (régime de vol libre) ; la demi-largeur à mi-hauteur de la raie de saturation peut se mettre sous la forme (30) :

$$\Delta\nu = \frac{1}{8} \frac{u}{w} \quad \text{où} \quad u \text{ est la vitesse la plus probable } (u = \sqrt{\frac{2kT}{M}}, M \text{ étant la masse molaire).}$$

$w$  est le rayon du faisceau Gaussien.

- la sphéricité des fronts d'onde résultant de l'extension naturelle du faisceau (l'effet de courbure est équivalent à un effet Doppler résiduel élargissant la résonance de saturation) : cet élargissement peut être pris en compte en remplaçant  $w$  par

$w_{\text{eff}} = (w^2 + w_R^2)^{-1/2}$  {29} dans l'expression précédente ( $w_R = \frac{R\lambda}{\pi w}$  où  $R$  est le rayon de courbure de l'onde).

Pour des études en ultra haute résolution {30} d'autres causes d'élargissement nettement plus faibles doivent cependant être prises en compte, comme l'effet de recul et l'effet Doppler du second ordre.

Expérimentalement, les principaux facteurs sur lesquels il est possible d'agir pour réduire la largeur de raie sont la pression, la puissance et l'amplitude de modulation. Les meilleures conditions d'étude seront donc obtenues en ajustant ces trois paramètres, et en se fixant un rapport signal sur bruit minimal pour tendre vers la limite imposée par les effets géométriques.

### 1 - 2.3. Etudes antérieures en spectroscopie de saturation

#### 1 - 2.3.1. Disposition intracavité

##### a) Par laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde

L'introduction de l'absorbant dans la cavité du laser offre de nombreux avantages. Cette disposition utilise implicitement les deux ondes aller et retour se propageant dans la cavité ; elle bénéficie aussi d'une densité de puissance importante et d'un alignement facile. De plus, les réactions du système "laser plus absorbant" peuvent conduire à des sensibilités de détection très élevées. Cette méthode est bien adaptée au cas des molécules dont la bande d'absorption est d'intensité faible (CH<sub>3</sub> Br, CH<sub>3</sub> Cl, CH<sub>3</sub> I, OCS...).

Au laboratoire, Herlemont et col. {31} ont observé à l'aide d'un laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde une centaine de transitions sur le CH<sub>3</sub> Br, résolvant dans de nombreux cas la structure hyperfine de ces transitions de rotation-vibration. En combinant les mesures effectuées avec des données provenant d'autres expériences (spectroscopie Stark, microonde et submillimétrique), les constantes moléculaires de la bande  $\nu_6$  ont été déterminées et notamment les termes d'ordre sextique de la distorsion centrifuge.

##### b) Par effet Stark

Les lasers à CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O à onde libre ne disposent que d'une faible gamme d'accord (75 MHz au maximum) ; les coïncidences entre les fréquences d'émission qui sont discrètes et les fréquences d'absorption sont évidemment rares. Leur utilisation en spectroscopie pour une étude détaillée de spectres ainsi que pour l'analyse d'une bande de vibration n'est concevable que si on déplace les fréquences de transitions, par exemple par effet Stark (cette méthode est pratiquement restreinte aux molécules

possédant un moment dipolaire permanent). Des études en spectroscopie subdoppler peuvent être menées avec cette technique ; elles nécessitent cependant une bonne homogénéité du champ électrique appliqué pour déplacer les fréquences sans apporter d'élargissement notable par inhomogénéité spatiale du champ. L'homogénéité dépendra de la planéité et du parallélisme des deux plaques métalliques constituant le condensateur placé dans la cellule d'absorption. J.G. Lahaye et col. {32} ont mis au point une cellule Stark performante permettant d'utiliser des amplitudes de champ de 100 kV/cm avec des plateaux distants de deux mm. Des champs Stark importants sont effectivement nécessaires pour réaliser l'accord en fréquence des transitions de valeurs J élevées. L'uniformité du champ  $\frac{\Delta E}{E}$  estimée à partir des largeurs de raies de OCS est meilleure que  $5 \cdot 10^{-5}$ . Pour augmenter la sensibilité de détection, cette cellule peut être placée dans la cavité d'un laser CO<sub>2</sub> à onde libre stabilisé en fréquence par la méthode de FREED et JAVAN {69}. En comparaison avec une disposition extracavité, la sensibilité est multipliée par un facteur 100. Par contre, la précision sur la fréquence du laser estimée à 100 kHz, a diminué d'un facteur trois car les conditions pour la détection du signal de fluorescence ne sont pas optimales en même temps que celles du signal utile. Le fonctionnement du laser près de son seuil d'émission permet également d'obtenir une très forte sensibilité de détection. Cependant, lorsque la puissance intracavité est faible (de l'ordre de 300 mW), il n'est plus possible de saturer l'absorption du CO<sub>2</sub> dans la cellule de fluorescence et le Lamb-dip du CO<sub>2</sub> disparaît. Dans ce cas, il est nécessaire d'augmenter l'amplitude de la modulation et la pression du CO<sub>2</sub> pour stabiliser le laser au sommet du signal de fluorescence. La précision ne dépasse alors pas 300 kHz.

Avec ce spectromètre Stark {33}, 126 composantes de la molécule OCS ont été mesurées avec une grande précision. Ces résultats ont conduit à la détermination des moments dipolaires des états 00<sup>0</sup>0 et 01<sup>1</sup>0. Leurs valeurs représentent les meilleures références actuelles pour la calibration des spectres Stark.

### 1 - 2.3.2. Disposition extracavité

#### **a) Par laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde**

Certaines résonances de saturation observées intracavité montrent parfois une asymétrie {60, 70} ; elle résulte de la superposition d'un terme d'absorption et d'un terme de dispersion. Cette forme intermédiaire se trouve ainsi mal définie ce qui limite la précision des mesures de fréquences. Pour augmenter la résolution des spectres, accroître la précision des mesures et s'affranchir de ces formes de raies mal définies, il est préférable de placer le gaz absorbant à l'extérieur de la cavité du laser. Cette méthode présente en outre l'avantage de pouvoir ajuster les paramètres expérimentaux de façon plus indépendante

et donc d'optimiser plus facilement les conditions expérimentales (comme la géométrie des faisceaux, la puissance ou la polarisation). Ainsi il est possible de réduire l'élargissement par saturation en dosant soigneusement la puissance de l'onde aller et l'onde retour ; un faisceau sonde non saturant permet aussi d'obtenir un meilleur contraste de Lamb-dip. Les techniques de dépolariation utilisent le dichroïsme et la biréfringence induits par la pompe dans le milieu pour éliminer le fond Doppler et observer le Lamb-dip sur un fond noir. Elles résolvent en partie les problèmes liés aux bruits d'amplitude des lasers [71, 72]. On peut gagner en résolution en utilisant un faisceau de grand diamètre de même qu'une grande longueur d'absorbant. Cette dernière offre la possibilité de travailler à faible pression tout en gardant une absorption importante.

Le spectromètre de saturation par laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde de Villetaneuse [30] est certainement celui qui offre la meilleure résolution à  $\lambda = 10 \mu\text{m}$ . Une des cuves d'absorption d'une longueur de 18 m et d'un diamètre de 70 cm exploite les propriétés de coins de cube rétro réflecteurs pour créer un trajet optique dans la cellule d'une longueur de 108 m. Le gaz est étudié à très basse pression, entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  Torr ; le faisceau laser a un diamètre de 11 cm et sa puissance atteint quelques microwatts. Ce spectromètre possède un pouvoir de résolution supérieur à  $10^{10}$  ; il a permis de mettre en évidence les structures fines, superfines, superhyperfines dans la bande  $\nu_3$  de la molécule SF<sub>6</sub> et les structures hyperfines quadripolaires électriques dans la bande  $\nu_3$  de la molécule O<sub>3</sub> O<sub>4</sub>. Grâce à ce montage, les largeurs des raies sont uniquement limitées par le temps de vol des molécules à travers le faisceau. La meilleure résolution obtenue dans ce cas est de 1,36 kHz pour O<sub>3</sub> O<sub>4</sub> et 4,2 kHz pour <sup>15</sup>NH<sub>3</sub> (largeur totale à mi-hauteur).

Le fonctionnement en spectromètre à ultra-haute résolution nécessite des lasers d'une bonne stabilité et d'une très grande pureté spectrale. Le laser de référence est un laser à onde libre asservi en fréquence sur une transition d'absorption saturée. Il a une pureté spectrale meilleure que 10 Hz pour un temps d'intégration de 1s.

Le laser source est un laser guide d'onde de 550 MHz de plage d'accord qui est décalé en fréquence et verrouillé en phase par rapport au laser de référence. Cette technique consiste à asservir le battement entre les deux lasers (étalon et guide d'onde) sur la fréquence d'un synthétiseur radiofréquence balayable (0-1 GHz). Cette méthode est particulièrement précieuse avec les lasers guide d'onde car ils sont relativement bruyants en fonctionnement libre. Elle autorise le transfert de la stabilité du laser de référence sur le laser décalé en fréquence (laser source).

Ce spectromètre se situe au tout premier plan mondial pour la spectroscopie à ultra-haute résolution à  $\lambda = 10 \mu\text{m}$ . Cette technique met en œuvre un appareillage complexe. Les alignements sur de longs trajets avec des faisceaux infrarouges de faible

puissance sont fastidieux ; les conditions de stabilité très sévères qui sont nécessaires rendent certainement son utilisation délicate. Un tel niveau de résolution exige également un contrôle de l'environnement du spectromètre.

Notre expérience de spectroscopie de saturation extracavité (chapitre II) réalisée avec un laser CO<sub>2</sub> guide d'onde sur le Silane est plus "traditionnelle".

### **b) Par effet Stark**

Pour la plupart des études {35, 36, 37, 38}, la résolution obtenue par la spectroscopie Stark extracavité est limitée par la largeur Doppler de résonances Stark de sorte qu'il est parfois impossible de résoudre les structures quadripolaires hyperfines (spectroscopie d'absorption linéaire).

Le perfectionnement des appareillages expérimentaux et la conception de cellules Stark possédant une géométrie bien adaptée, fournissent le moyen de faire de la spectroscopie de saturation avec une très bonne sensibilité {32} ; une cellule multipassage type Shimizu est capable de produire une onde quasi-stationnaire tout en évitant un "retour" sur le laser {39}. Avec une disposition extracavité il devient possible de stabiliser le laser CO<sub>2</sub> sur le Lamb-dip de fluorescence avec une précision de 20 kHz {32}.

Cette technique réalise donc un bon compromis entre le nombre de raies observées et la précision de la mesure effectuée ; elle est couramment associée à d'autres méthodes pour analyser les bandes infrarouges. Ainsi Duxbury et col. ont combiné des mesures effectuées en spectroscopie Stark subdoppler extracavité à d'autres données ayant des origines diverses (diode laser et transformée de Fourier) pour étudier le spectre très perturbé de CH<sub>2</sub>NH autour de  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  {40}.

### **c) Par laser à CO<sub>2</sub> accordable dans la bande 9-11 $\mu\text{m}$**

Les développements récents de la spectroscopie subdoppler exploitent maintenant les propriétés des modulateurs ultra-rapides pour lasers infrarouges. On peut atteindre une très haute résolution spectrale avec des sources quasi continûment accordables dans la fenêtre 9-11  $\mu\text{m}$  {43}.

Il est possible d'obtenir une source infrarouge accordable en réalisant le mélange d'une onde Gaussienne de fréquence  $\nu_1$  issue d'un laser à CO<sub>2</sub>, avec une onde microonde de fréquence variable ( $\nu_m$ , 12-18 GHz), dans un cristal non linéaire de CdTe placé dans un guide d'onde en métal {44}. Grâce à l'effet électrooptique, les caractéristiques du faisceau incident sont conservés ; si le laser est stabilisé en fréquence, les deux bandes latérales engendrées ( $\nu_1 \pm \nu_m$ ) possèdent une grande pureté spectrale (de l'ordre de 10 kHz {44}).

Leur fréquence peut être ajustée par l'accord de la fréquence de la source microonde. Avec 3 W infrarouges et 20 W microondes, il est possible d'atteindre une puissance de 2 mW pour chaque bande latérale, ce qui est suffisant pour observer des Lamb-dips, par exemple dans une cellule de White à réflexions multiples.

Ces nouvelles techniques sont en pleine expansion [41, 43, 44] ; elles permettent la détermination des constantes de structures quadripolaires [45], l'observation des structures hyperfines [46]. Au laboratoire, J.M. Chevalier a mis au point un spectromètre large bande utilisant la technologie du modulateur en barreau. La résolution est pour l'instant limitée à la largeur Doppler. Il a ainsi pu redéfinir les paramètres de vibration-rotation de l'état  $v_6 = 1$  du  $\text{CH}_3 \text{Br}$  avec plus de précision, deux d'entre eux étant même définis pour la première fois [42]. On peut penser que cette nouvelle technologie sera, dans un avenir proche, l'élément de base d'une méthode puissante de spectroscopie infrarouge réalisant un excellent compromis entre l'accordabilité et la précision.

### I - 3. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS SANS EFFET DOPPLER

#### I - 3. 1. Principe général

Notre étude concerne des transitions pour lesquelles la molécule absorbe simultanément deux photons de fréquence égale et de vecteurs d'onde opposés, réalisant de ce fait la compensation totale de l'effet Doppler du premier ordre. La disposition des niveaux d'énergie entre lesquels s'effectue cette transition est représentée sur la figure I.2. Nous nous limitons aux transitions dipolaires électriques où le niveau relais (r) possède une parité opposée aux deux niveaux e (niveau excité) et g (niveau fondamental), ce qui interdit donc la transition directe entre les deux niveaux de même parité e et g. En vertu du principe d'incertitude ( $\Delta t \cdot \Delta \omega_r < 1$ ) et si le niveau relais r n'est pas résonant, la molécule ne peut demeurer dans cet état virtuel intermédiaire que pendant un temps  $\Delta t$  très court, de l'ordre de l'inverse du défaut d'énergie divisé par  $\hbar \Delta \omega_r$  ( $\Delta t$  est très petit vis-à-vis de tous les temps décrivant l'évolution de la molécule). Il est donc impératif que le champ électromagnétique soit très intense pour saturer fortement la transition (l'intensité de l'onde doit être d'autant plus grande que  $\Delta \omega_r$  est grand), et pour que la molécule ait une chance d'absorber un deuxième photon pendant le temps très court où elle reste sur le niveau relais virtuel. La probabilité d'effectuer de telles transitions a été calculée par MARIA GOPPERT MAYER au début de la mécanique quantique dès 1931 [47] : c'était une des premières



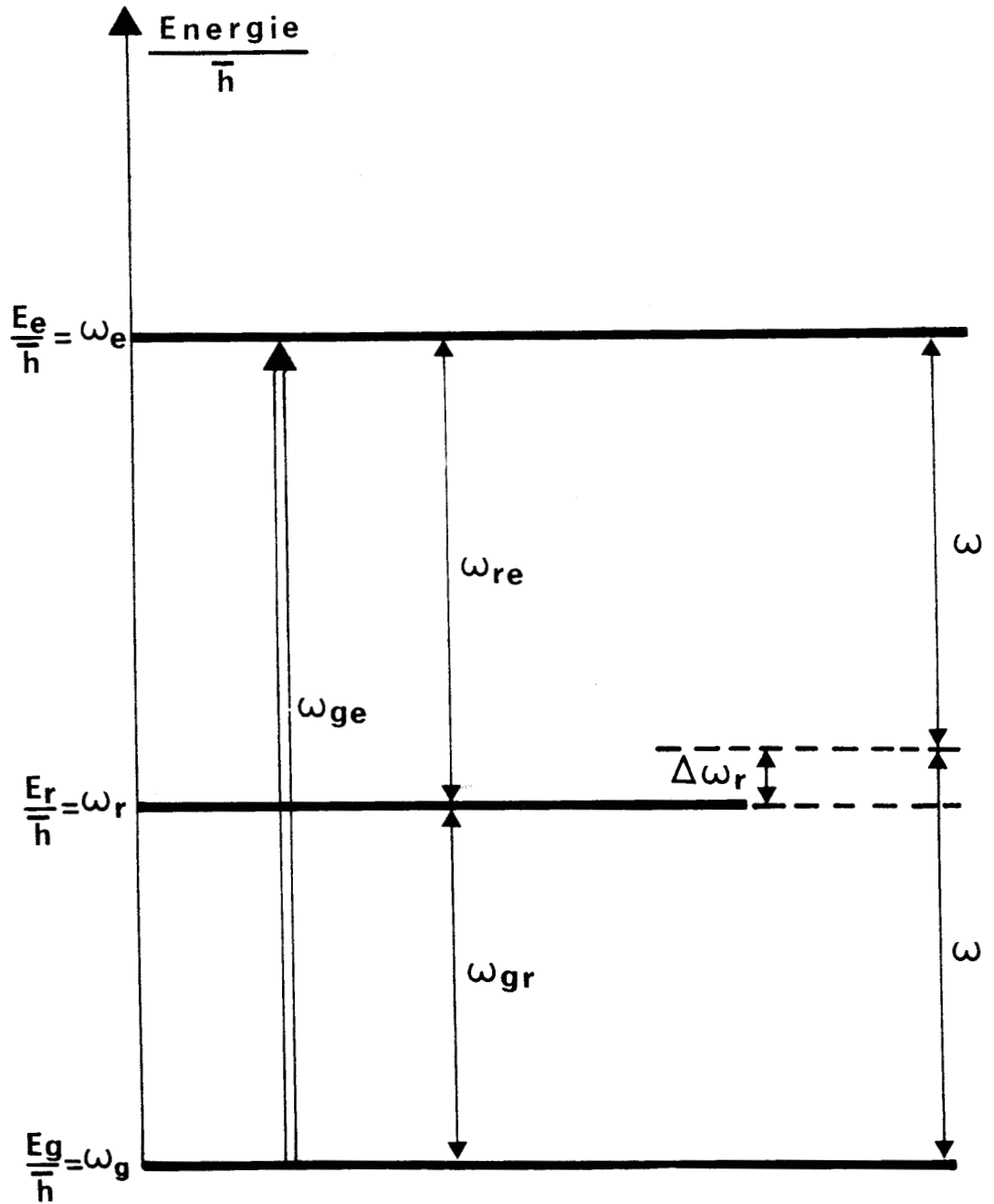


Figure I-2. : Disposition des niveaux d'énergie entre lesquels s'effectue une transition à deux photons à effet Doppler compensé ; g, r et e sont respectivement les niveaux fondamental, relais et excité.

applications de la théorie des perturbations. Les résultats du calcul de cette probabilité sont précisés dans le paragraphe I.3.3.

### I - 3.2. Elimination de la largeur Doppler

La spectroscopie d'absorption à deux photons est un outil très puissant en spectroscopie haute résolution car elle permet d'éliminer l'élargissement Doppler. Ce dernier détermine la largeur spectrale des raies dans le visible et l'infrarouge, et limite la précision des mesures spectroscopiques. Cette technique fournit également le moyen d'observer des transitions normalement "interdites" pour les transitions de type dipolaire électrique (transitions entre états de même parité).

La largeur Doppler résulte de l'agitation thermique des molécules ; cette agitation provoque un écart entre la fréquence du rayonnement mesurée dans le référentiel du laboratoire et celle vue par les molécules dans leur propre référentiel.

Considérons le cas où la molécule est placée dans une cavité laser ou dans un résonateur optique. Cette molécule est en interaction avec une onde stationnaire dont la pulsation angulaire est  $\omega$  dans le repère du laboratoire. Notons  $v_x$  la composante de la vitesse de la molécule suivant la direction de propagation du faisceau, toujours dans le repère du laboratoire. Dans le référentiel lié à la molécule, cette dernière est immobile, et interagit avec deux ondes de directions opposées dont les pulsations sont  $\omega (1 - \frac{v_x}{c})$  et  $\omega (1 + \frac{v_x}{c})$ . Si la molécule absorbe un photon de chaque onde progressive, la loi de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\hbar\omega (1 - \frac{v_x}{c}) + \hbar\omega (1 + \frac{v_x}{c}) = E_e - E_g = \hbar\omega_{ge}.$$

$E_e - E_g$  représentant la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental. Les termes dépendant de la vitesse  $v_x$  disparaissent dans l'équation précédente ; nous avons négligé l'effet Doppler du second ordre qui contribue à un élargissement résiduel relatif de l'ordre de  $\frac{v^2}{2c^2} \approx \frac{3}{2} \frac{kT}{Mc^2} \sim 10^{-12}$ .

La condition de résonance est vérifiée lorsque la fréquence du laser est égale à la moitié de la fréquence de la transition  $g \rightarrow e$ . Toutes les molécules contribuent au processus d'absorption à deux photons quelle que soit leur vitesse, contrairement au phénomène d'absorption saturée qui repose sur une sélection en vitesse des molécules.

Si les deux ondes ont des fréquences différentes et des directions opposées, la relation de résonance est modifiée de la sorte :

$$\hbar(\omega_1 + \omega_2) \pm \hbar \Delta k v_x = \hbar \omega_{ge} \quad \text{avec} \quad \Delta k = \frac{\omega_1 - \omega_2}{c}$$

Dans ce cas l'effet Doppler n'est que quasi compensé et il subsiste un effet Doppler résiduel proportionnel à  $\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2}$

De même si les deux ondes ont la même fréquence mais si leurs directions de propagation font un angle  $\theta$  différent de  $\Pi$ , la compensation de l'effet Doppler est imparfaite ; on peut montrer qu'il est multiplié par un facteur  $\sqrt{\frac{1}{2}(1 + \cos \theta)}$ .

### 1- 3. 3. Probabilité de transition à deux photons

Le calcul de la probabilité peut être mené en traitant la molécule comme un système à trois niveaux d'énergie et en supposant la validité des hypothèses suivantes :

- l'onde aller et l'onde retour ont la même pulsation  $\omega$ , la même polarisation et la même intensité.
- la différence entre l'énergie des photons incidents et l'énergie nécessaire pour atteindre le niveau relais  $|r\rangle$  en partant de l'état fondamental ( $\Delta \omega_r = \omega - \omega_{gr}$ ) est grande devant la largeur homogène du niveau relais et le déplacement Doppler  $kv_x$ .
- l'écart à la résonance ( $\delta\omega = 2\omega - \omega_{ge}$ ) est petit et peut même s'annuler.
- la vitesse réduite des molécules permet de négliger les termes d'ordre deux de l'effet Doppler.
- les niveaux  $|g\rangle$  et  $|e\rangle$  ne sont pas dégénérés.

Dans ces conditions, en utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps au second ordre, plusieurs auteurs ont écrit la probabilité de transition par unité de temps du niveau  $|g\rangle$  vers le niveau  $|e\rangle$  sous la forme {48, 49} :

$$P_{g \rightarrow e} = \frac{(P/S)^2}{2\varepsilon_0^2 c^2 \hbar^4} * \left\{ \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | r \rangle \langle r | \vec{\mu} \cdot \vec{e} | g \rangle}{\Delta \omega_r} \right|^2 \right. \\ \left. * \left( \frac{4\Gamma}{\delta\omega^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\delta\omega - 2kv_x)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\delta\omega + 2kv_x)^2 + \Gamma^2} \right) \right\} \quad \text{RELATION (2)}$$

avec  $\vec{\mu}$  : opérateur vectoriel moment dipolaire de la molécule

$\vec{p}$  : vecteur unitaire de polarisation commun aux deux ondes

$\frac{P}{S}$  : densité de puissance par unité de surface

$\Gamma$  : taux de relaxation

L'expression obtenue est la somme de trois probabilités.

$$\mathcal{P}_{g \rightarrow e} = \mathcal{P}_1(\delta\omega) + \mathcal{P}_2(\delta\omega) + \mathcal{P}_3(\delta\omega)$$

Le premier terme, indépendant de la vitesse, correspond à la probabilité d'absorption de deux photons se propageant en sens inverse (effet Doppler compensé).

Les deux autres termes dépendent de la vitesse de la molécule et représentent les probabilités d'absorption de deux photons de la même onde progressive (absorption avec élargissement Doppler).

On remarquera que la probabilité d'absorption est proportionnelle au carré de la densité de puissance ; l'observation de ces transitions est donc facilitée par l'emploi de sources très puissantes.

Il faut également noter que l'existence du niveau relais  $r$ , accessible par des transitions respectant les règles de sélection de type dipolaire électrique, est une condition nécessaire mais non suffisante pour observer des transitions à deux photons. En effet, dans certains cas, la sommation sur les niveaux  $r$  peut entraîner des interférences quantiques destructives.

#### I - 3. 4. Profil d'absorption

L'expression de la forme de la raie d'absorption  $A(\delta\omega)$  est obtenue en moyennant la relation (2) sur la distribution de vitesses  $f(v_x)$  des molécules :

$$A(\delta\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) \mathcal{P}_{g \rightarrow e}(\delta\omega) dv_x$$

Nous supposons que la distribution est Maxwellienne :

$$f(v_x) = \frac{1}{u\sqrt{\pi}} e^{-\frac{v_x^2}{u^2}} \text{ avec } u^2 = \frac{2kT}{M}$$

Le premier terme de la relation (2), indépendant de la vitesse, ne pose pas de problèmes d'intégration. En ce qui concerne les deux autres termes, et compte tenu du fait que dans notre cas la largeur homogène  $2 \Gamma$  est très petite devant la largeur Doppler, on assimile la Lorentzienne  $\frac{\Gamma}{(\delta\omega \pm 2k v_x)^2 + \Gamma^2}$  à la fonction de DIRAC  $\Pi \delta(\delta\omega \pm 2k v_x)$ .

Le profil d'absorption peut alors se mettre sous la forme {49} :

$$A(\delta\omega) = \frac{(P/S)^2}{\epsilon^2_0 c^2 \hbar^4} * \left\{ \left| \sum_r \frac{\langle e | \vec{p} \cdot \vec{e} | r \rangle \langle r | \vec{p} \cdot \vec{e} | g \rangle}{\Delta\omega_r} \right|^2 \right. \\ \left. * \left[ \frac{2 \Gamma}{\delta\omega^2 + \Gamma^2} + \frac{\sqrt{\Pi}}{2ku} \exp - \left\{ \frac{\delta\omega}{2ku} \right\}^2 \right] \right\}$$

Ce profil est représenté sur la figure 1.3. Il est la superposition d'un profil Gaussien de faible amplitude dont la largeur à mi-hauteur est la largeur Doppler  $\Delta\omega_D = 4 ku \sqrt{\text{Log}2}$ , et d'une Lorentzienne centrale étroite de grande amplitude et de largeur à mi-hauteur  $2 \Gamma$ . La probabilité de transition sans effet Doppler est double de la probabilité de transition avec élargissement Doppler. Ceci apparaît clairement avec le facteur 4 présent au numérateur du premier terme de la relation (2). Il en résulte que la surface du profil Lorentzien est double de la surface de la Gaussienne.

Comme nous l'avons déjà vu, la probabilité de transition dépend du carré de la densité de puissance. Pour favoriser les observations, il est donc possible de focaliser le faisceau ; ceci a pour effet de diminuer le temps de vol de la molécule à travers le faisceau et provoque un élargissement des raies d'absorption. Dans ce cas, on limite également la longueur du trajet sur lequel a lieu l'interaction.

L'influence de la géométrie du faisceau sur le profil de raie d'absorption à 2 photons a été étudiée par BORDE et par BIRABEN et col. {50}. En introduisant la variation de l'amplitude et de la phase du champ vu par la molécule au cours de son vol à travers le faisceau, et en moyennant le signal sur la distribution des trajectoires, on peut montrer que le profil d'absorption est proportionnel à l'intégrale suivante :

$$A(\omega) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma}{(\Omega - \omega_{ge})^2 + \Gamma^2} \exp \left\{ - \frac{|\Omega - 2\omega|}{\delta} \right\} d\Omega$$

où  $\Omega$  est le spectre de champ vu par la molécule à la fréquence de la transition totale et  
 où  $\delta = \frac{u}{w_0}$  avec  $w_0$  waist du faisceau.

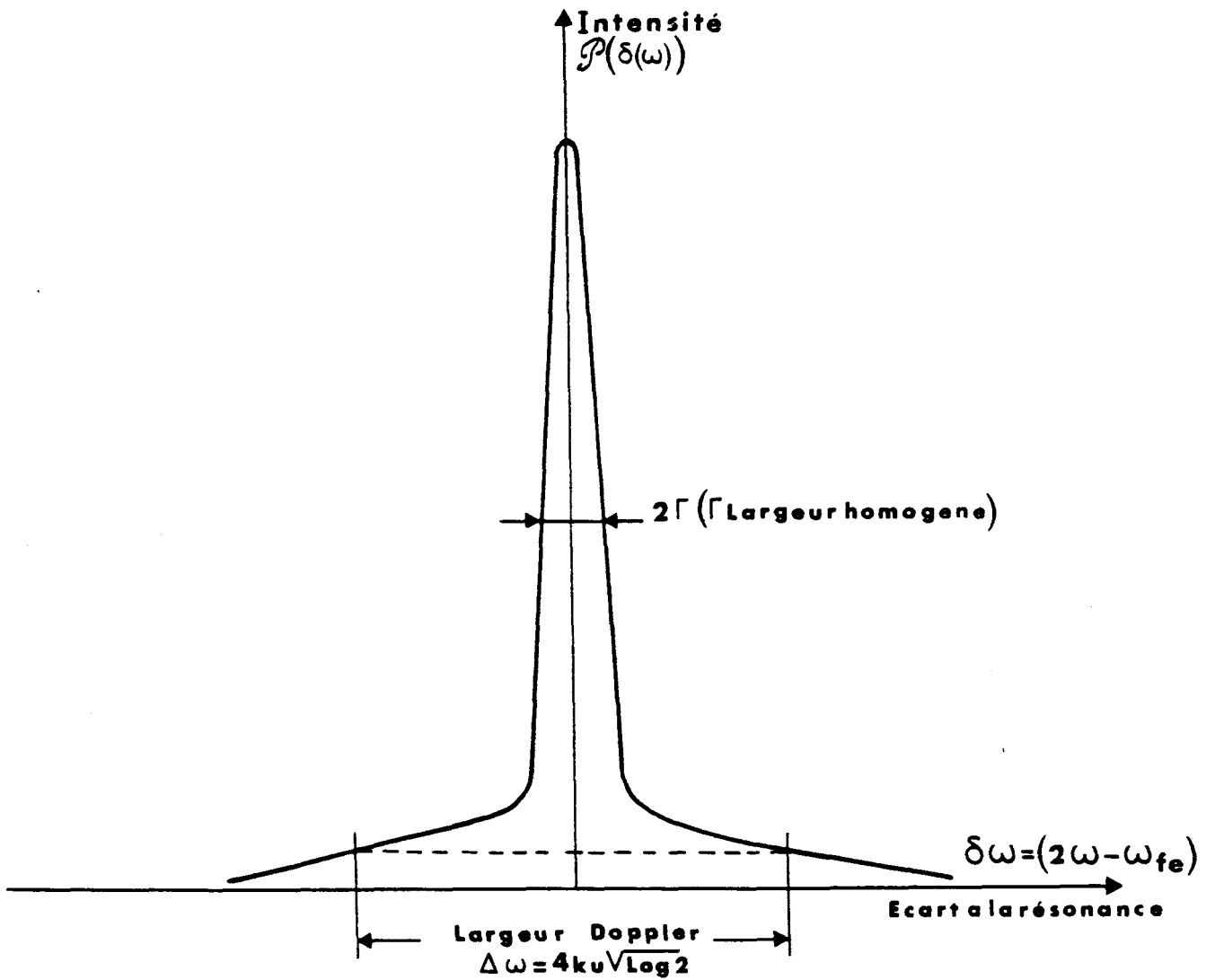


Figure I-3. : Profil d'absorption à deux photons d'une molécule en interaction avec deux ondes progressives de même fréquence, même intensité et se propageant en sens contraire.

Ce profil est la convolution d'une Lorentzienne de largeur  $2\Gamma$  qui caractérise l'élargissement collisionnel, avec une fonction exponentielle de largeur  $2\delta \ln 2$  qui caractérise l'élargissement lié au temps de transit à travers le faisceau laser. Il est symétrique et varie continûment entre la forme de Lorentz en régime collisionnel ( $\Gamma \gg \delta$ ), et la forme exponentielle en régime de vol libre ( $\delta \gg \Gamma$ ), en fonction de l'importance relative du temps de vol à travers le faisceau et des relaxations moléculaires.

### 1 - 3. 5. Susceptibilité $\chi$ au voisinage d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé

Nous rappellerons ici la forme d'absorption et de dispersion d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé en tenant compte de la saturation éventuelle du milieu, et du déplacement des niveaux d'énergie causé par le champ laser (effet Stark dynamique ou light Shift). Expérimentalement on peut observer le terme d'absorption mais aussi le terme de dispersion. Les résultats obtenus et les conditions dans lesquelles les expériences ont été menées seront développés dans la troisième partie de ce mémoire.

B. Macke et J. Legrand ont calculé pour la première fois le profil d'une transition à deux photons en présence de saturation lorsque les deux ondes en interaction avec le milieu non linéaire ont des fréquences voisines [52]. L'étude prévoit des effets nouveaux sur l'indice du milieu.

Parallèlement, Grynberg et col. utilisaient un système à deux niveaux d'énergie pour déterminer la susceptibilité complexe du milieu. Ils confirmaient les résultats précédents dans le cas de deux ondes progressives de même fréquence, de même intensité et se propageant en sens inverse [53].

La susceptibilité non linéaire  $\chi$  se présente comme la somme d'un terme  $\chi'$  lié à la dispersion de la transition à deux photons (partie réelle de la susceptibilité), et d'un deuxième terme  $\chi''$  attaché à l'absorption de la transition (partie imaginaire de la susceptibilité).

Lorsque les inégalités suivantes sont vérifiées :

$|\omega - \omega_{gr}| \gg |2k v_x| \gg |\omega_{ge} - 2\omega|$ ,  $\Gamma$  (taux de relaxation de la cohérence à deux photons) les expressions de ces termes sont données par les équations [53] :

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

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

où :

-  $\Gamma$  est le taux de relaxation des populations.

-  $a = \frac{|Q_{eg}|^2 |\mathcal{E}|^2}{\hbar \Gamma \Gamma'}$  représente le paramètre de saturation ; il est exprimé en fonction

de l'amplitude du champ infrarouge ( $|\mathcal{E}|^2 = \frac{2P}{\epsilon_0 S c}$ ) et de l'élément matriciel

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

-  $N$  est le nombre de molécules par unité de volume.

-  $s = \frac{1}{4} (Q_{ee} - Q_{gg}) |\mathcal{E}|^2$  est le déplacement induit par l'effet Stark dynamique de la transition  $g - e$ .

-  $\delta E = \hbar (\omega_{ge} - 2\omega) + 2s$  représente l'écart d'énergie à la résonance.

La figure 1.4 montre le tracé de quelques courbes théoriques représentant la partie réelle de la susceptibilité  $\chi'$  (terme de dispersion en pointillés) et la partie imaginaire de la susceptibilité  $\chi''$  (terme d'absorption en traits pleins), en fonction de l'écart en fréquence  $\frac{\omega_{ge} - 2\omega}{2\pi}$ , pour des valeurs croissantes de la densité de puissance. Elle concerne la transition à deux photons 5S-5D du Rb pour une température de 200°C [53].

On constate que l'absorption  $\chi''$  garde toujours sa forme Lorentzienne, le maximum se situant à  $\omega_{\max} = \frac{\omega_{eg}}{2} + \frac{s}{\hbar}$ . Son amplitude augmente avec le paramètre de saturation  $a$ , passe par un maximum et tend vers zéro à forte saturation.

On peut réécrire la dispersion sous la forme  $\chi' = - \frac{N}{\epsilon_0} Q_{gg} + \chi'_{NL}$

Le premier terme (souvent négligeable) représente la dispersion d'un milieu linéaire sans transition à deux photons ; le deuxième, lié à la cohérence optique et au pompage à deux photons, traduit la non linéarité du milieu.

$\chi'_{NL}$  comporte également deux termes ; le premier, proportionnel à  $(\delta E)$ , change de signe au centre de la résonance : on obtient ainsi la forme classique de dispersion. Le second (de forme Lorentzienne) est proportionnel à  $s$  et ne contribue qu'en champ fort ; il traduit les variations de population des niveaux  $g$  et  $e$ .



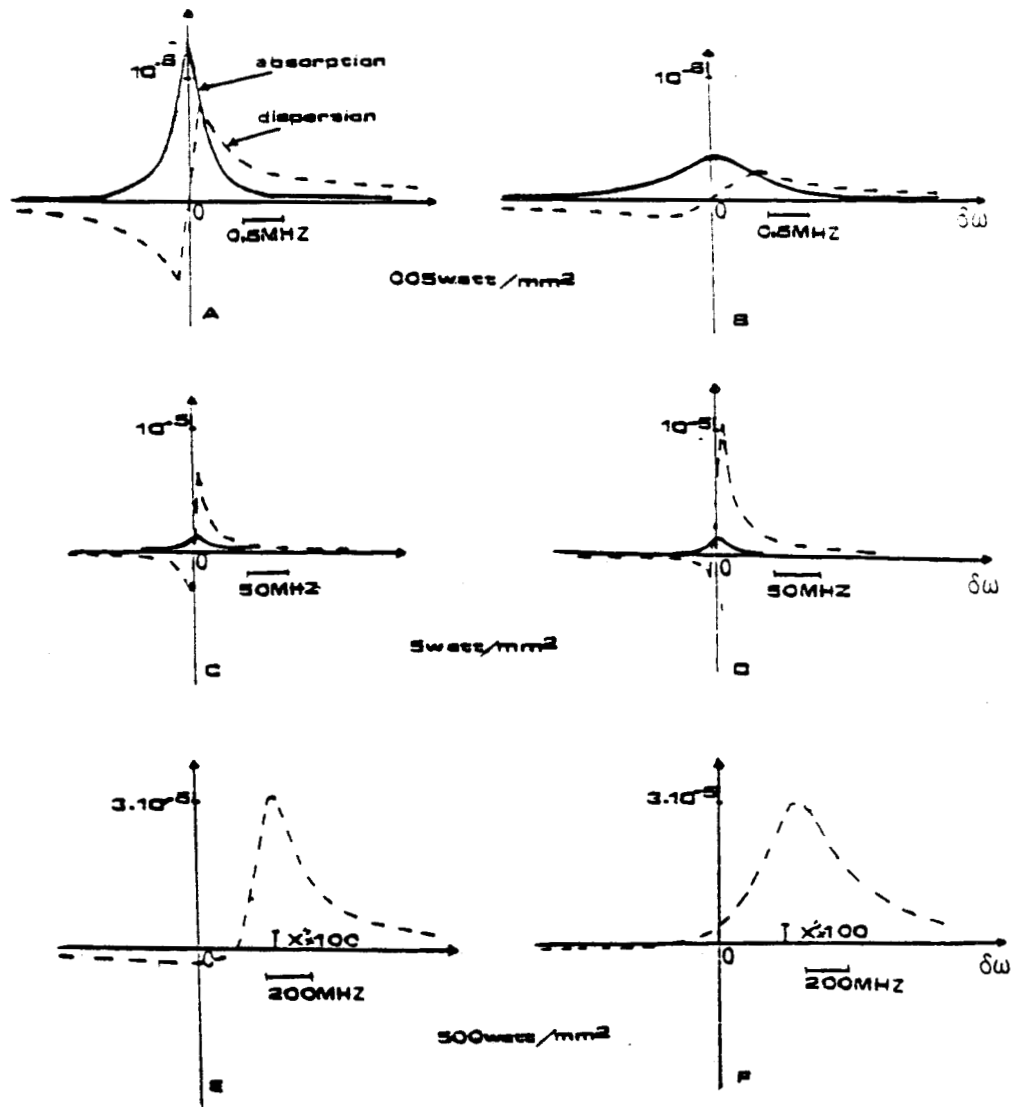


Figure I-4.: Forme de raie d'absorption ( $\chi''$ ) (courbe continue) et de dispersion ( $\chi'$ ) (courbe discontinue) d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé (cas de la transition 5S-5 D du Rb) pour différentes valeurs de la densité de puissance incidente (d'après Grynberg et col. {53}). Courbe A, C, E : le taux de relaxation de la cohérence à deux photons  $\Gamma$  est égal à  $\frac{\Gamma'}{2}$  ( $\Gamma'$  est le taux de relaxation des populations)  
Courbe B, D, F :  $\Gamma = 2\Gamma'$ .

L'amplitude pic à pic de la courbe de dispersion augmente constamment avec la saturation. En général, la valeur de  $\omega$  qui annule le terme de dispersion  $\chi'_{NL}$  est différente de celle pour laquelle l'absorption est maximum et qui correspond à  $\omega_{max}$ .

### 1 - 3. 6. Etudes antérieures dans l'infrarouge en spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé

Le développement de la spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé s'est surtout effectué dans le domaine du visible grâce aux propriétés des lasers à colorants ; ils sont en effet capables de fournir de forte puissance, sont largement accordables et possèdent une pureté spectrale suffisante pour étudier les niveaux moléculaires avec une résolution de l'ordre de la largeur naturelle des niveaux d'énergie (quelques MHz). Les premières observations de transitions à deux photons ont donc été faites dans ce domaine [54, 55] ; l'extension de cette méthode de spectroscopie au domaine infrarouge est plus tardive [56]. Elle n'est pas sans poser quelques problèmes. Les principales difficultés qui ont limité son utilisation dans l'infrarouge sont les suivantes :

- Dans ce domaine spectral on ne dispose pas de sources puissantes largement accordables. Les diodes lasers émettent une puissance trop faible et les lasers classiques à CO<sub>2</sub> ont une gamme d'accord trop limitée. Ce problème puissance-gamme d'accord est partiellement résolu avec l'emploi des lasers guide d'onde, particulièrement lorsque l'absorption a lieu dans la cavité laser.

- Les moments dipolaires des transitions infrarouges sont relativement faibles. L'étude des transitions à deux photons est donc limitée aux molécules qui possèdent de fortes forces d'oscillateur et dont l'écart d'énergie  $\hbar\Delta\omega_r$  avec le niveau relais est petit.

- Les données spectroscopiques concernant les niveaux vibrationnels excités sont insuffisantes. En effet, les transitions entre ces niveaux étant de faible intensité, leur étude est très peu abordée surtout avec une résolution subdoppler. Ce manque de données rend la prédiction des spectres à deux photons assez délicate, mais l'intérêt de leur étude n'en est que plus important.

- En spectroscopie moléculaire infrarouge la relaxation collisionnelle est bien plus importante que la relaxation radiative. En conséquence, le processus d'absorption à deux photons n'est généralement pas détectable en fluorescence.

La spectroscopie à deux photons à effet Doppler compensé présente de nombreuses complications dans l'infrarouge qui en font une technique très épineuse ; c'est

pourquoi elle est encore fort peu répandue dans la bande d'émission des lasers à CO<sub>2</sub>. La suite de ce paragraphe est consacrée à la description des principales expériences réalisées avec cette méthode.

### I - 3. 6. 1. Disposition en cavité laser

Herlemont et col. ont relevé pour la première fois des spectres à deux photons à effet Doppler compensé sur la molécule de SF<sub>6</sub> {57}. Le dispositif expérimental utilisé était composé d'un seul laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde contenant une cellule d'absorption dans sa cavité optique. Le gaz absorbant est donc soumis à une onde stationnaire de forte intensité pouvant induire des transitions entre l'état fondamental et un état excité de même parité. Les transitions à deux photons sont détectées sur la puissance extraite du laser car elle reflète la perturbation apportée par l'absorbant. Afin d'accroître la sensibilité, ils utilisent une technique de double modulation de la fréquence source. Près de 300 transitions ont été observés et mesurées avec une précision d'environ 100 kHz. Les plus intenses (81) ont été identifiées et l'analyse a permis la détermination des paramètres moléculaires de la bande  $0 \rightarrow 2\nu_3$  de SF<sub>6</sub> {58}. La meilleure résolution spectrale obtenue était de 50 kHz.

En relevant le spectre Stark de la molécule de CD<sub>3</sub>Cl à l'aide d'un laser à CO<sub>2</sub>, J. Dupré-Maquaire et col. ont observé la structure hyperfine de trois transitions à deux photons sans effet Doppler avec l'émission 9P38 dans la région des bandes  $\nu_6$  et  $\nu_5$  {59}. Le spectromètre qui a permis cette mise en évidence est constitué d'une cellule Stark disposée dans la cavité d'un laser à CO<sub>2</sub> à onde libre {32}. Il est décrit dans le paragraphe I - 2. 3. 1. b relatif à la spectroscopie de saturation. Les identifications de ces transitions sont très utiles même si les informations recueillies sont peu fournies ; elles devraient permettre d'aborder pour la première fois l'étude de la bande  $\nu_2 + \nu_5$  centrée à 2069,5 cm<sup>-1</sup>.

D'autres études de spectres infrarouges par la technique de spectroscopie de saturation intracavité ont donné lieu à des observations fortuites de transitions à deux photons. Herlemont a signalé une transition sur CD<sub>3</sub>I avec l'émission 10P22 du laser à CO<sub>2</sub> {60}. TAKAGI a également observé une transition à deux photons sur PH<sub>3</sub> par spectroscopie Stark avec l'émission 10P18 du laser à CO<sub>2</sub> {61}.

### I - 3. 6. 2. Disposition hors cavité laser

Dans l'infrarouge, les premières expériences de spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé ont été réalisées avec des cellules d'absorption situées à l'extérieur de la cavité des lasers à CO<sub>2</sub>.

Ainsi, Bischel et col. observent les transitions de la bande  $2\nu_3$  de la molécule de  $\text{CH}_3\text{F}$  {56}. Ils utilisent deux lasers à  $\text{CO}_2$  à onde libre et une cellule Stark où se propagent en sens contraire les deux faisceaux infrarouges de fréquences différentes. L'accord en fréquence entre la somme des fréquences des deux lasers et la fréquence de la transition à deux photons, est obtenu en appliquant un champ Stark dans la cellule d'absorption. Bischel et col. ont de cette façon déterminé le coefficient d'élargissement par pression grâce à une raie de la bande  $2\nu_3$  de  $\text{CH}_3\text{F}$ , et ont mesuré la fréquence de quelques transitions à deux photons. Cependant, l'effet Doppler étant mal compensé avec cette méthode, la résolution spectrale atteinte n'est que d'environ 1MHz. La molécule d'ammoniac a également été étudiée avec le même dispositif par cette équipe {63}.

Le dispositif avec lequel Guccione-Gush et col. ont étudié la molécule d'ammoniac est différent {64} ; il est composé d'un laser classique à  $\text{CO}_2$  (pompe) délivrant une quinzaine de Watts, fixe en fréquence, et d'une diode laser (sonde) d'une puissance de 1 mW, balayée en fréquence pour réaliser l'accord. Là encore, l'effet Doppler n'est pas totalement compensé. De plus, les deux faisceaux sont focalisés à l'intérieur de la cellule et sont légèrement désalignés. La plus faible largeur de raie observée est de 10 MHz.

La méthode utilisée par Minguzzi et col. reprend celle de Bischel et col. mais avec un laser conventionnel et un laser guide d'onde à  $\text{CO}_2$ . Ils observent des transitions à deux photons à effet Doppler quasi-compensé de  $\text{NH}_3$  {65}. La détection du signal est obtenue par un effet optoacoustique dans la cellule Stark. L'obtention d'un signal optoacoustique nécessite des pressions relativement élevées (de 60 à 200 mT) qui limitent la résolution (environ 5 MHz).

G. Millot et col. ont observé huit transitions à deux photons à effet Doppler quasi-compensé sur le Silane avec une technique de double résonance infrarouge - infrarouge {73, 74}. Ces transitions s'effectuent entre les états  $\nu = 0$  du niveau fondamental et les états  $\nu_4 = 2$  de la triade ( $2\nu_2, \nu_2 + \nu_4, 2\nu_4$ ). Pour cela, un laser TEA est utilisé pour pomper les niveaux de la diade ( $\nu_2, \nu_4$ ) et une diode laser accordable sonde les transitions diade→triade.

Un dispositif expérimental original a également été développé au laboratoire {66} ; l'interaction entre l'absorbant et le faisceau issu d'un laser classique à  $\text{CO}_2$  d'une puissance de 2 W a lieu dans un résonateur Pérot-Fabry. Sa géométrie concentrique procure une densité de puissance de  $100 \text{ kW/cm}^2$  au point de focalisation à l'intérieur de la cellule d'absorption. En jouant sur l'accord de fréquence de cette cavité passive, il est possible de mettre en évidence de manière simple le terme d'absorption et/ou de dispersion associé à une transition d'absorption à deux photons.

Dans le cadre de ce travail, une version plus élaborée de ce montage a été réalisée avec un laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde de 600 MHz de gamme d'accord. Les détails expérimentaux ainsi que les résultats obtenus font l'objet du chapitre III de ce mémoire. A notre connaissance, aucune autre étude spectroscopique en absorption à deux photons avec un tel dispositif n'a été publiée.

## **CONCLUSION**

En spectroscopie linéaire, la résolution reste généralement limitée à la largeur Doppler des raies (environ 40 MHz à 10  $\mu\text{m}$ ).

L'étendue spectrale explorable avec la transformée de Fourier est très large (des milliers de  $\text{cm}^{-1}$ ) ; il est ainsi possible d'étudier simultanément plusieurs bandes de vibration-rotation, mais la plupart du temps, avec une très basse résolution (de l'ordre du GHz).

Avec les diodes laser, une résolution supérieure peut être atteinte, mais avec une excursion moins large de la zone spectrale que pour la transformée de Fourier. Leur utilisation reste toujours délicate.

La spectroscopie laser Stark offre un bon compromis entre l'accordabilité et la résolution mais ne peut être appliquée qu'aux molécules polaires.

Les méthodes de spectroscopie subdoppler nécessitent des sources d'une grande pureté spectrale. L'absorption saturée permet l'étude de la structure fine et hyperfine des molécules avec une haute résolution. La meilleure résolution spectrale obtenue avec cette technique est actuellement d'environ 1,4 kHz {30}.

La spectroscopie d'absorption à deux photons et à effet Doppler compensé est également bien adaptée à la mesure précise des fréquences des transitions infrarouges et à la résolution des structures hyperfines. De plus, elle autorise l'étude des bandes interdites pour les transitions dipolaires directes des molécules ( $\Delta v = 2$ ). Une puissance élevée est cependant indispensable pour induire des transitions à deux photons.

Compte tenu des précisions d'analyse des spectres, il est généralement souhaitable de faire appel à différentes techniques spectroscopiques pour aboutir à une étude assez complète d'une bande de vibration {67}.

Le Tableau I.1 regroupe les méthodes utilisées en spectroscopie infrarouge autour de la bande d'émission des lasers à  $\text{CO}_2$  avec leurs principales caractérisations. On voit que les techniques existantes sont tout à fait complémentaires.

METHODE DE SPECTROSCOPIE		ETENDUE SPECTRALE EXPLORABLE	RESOLUTION SPECTRALE MOYENNE	AVANTAGE DE LA METHODE	INCONVENIENT DE LA METHODE
S P E C T R O S C O P I E  L I N E A I R E	PAR TRANSFORMEE DE FOURIER	large (des milliers de $\text{cm}^{-1}$ )	1 GHz	possibilité d'étudier simultanément plusieurs bandes de vibration-rotation	résolution moyenne
	PAR DIODE LASER	continûment $1 \text{ cm}^{-1}$ (cette zone peut être déplacée dans la gamme d'émission de la diode ( $50 \text{ cm}^{-1}$ ) en modifiant la température)	30 MHz	possibilité d'enregistrer un grand nombre de raies d'une même bande de vibration-rotation	source peu puissante, l'accordabilité sur toute la gamme d'émission de la diode est délicate
	PAR LASER A $\text{CO}_2$ GUIDE D'ONDE	de l'ordre de 500 MHz autour de chaque raie d'émission	30 MHz	mise en oeuvre très simple	informations recueillies trop peu nombreuses
	PAR LASER STARK	déplacement des composantes Stark autour de $10 \mu\text{m}$ suivant le champ appliqué	30 MHz	augmentation du nombre de coïncidences observées	résolution généralement limitée à la largeur Doppler
SPECTROSCOPIE DE SATURATION		limitée par la gamme d'accord des lasers à $\text{CO}_2$ utilisés. Possibilité d'utiliser un effet Stark pour déplacer les fréquences des transitions	50 kHz	mesure très précise des fréquences des transitions infra-rouges	l'accord de fréquence est discret (possibilité d'obtenir une émission pratiquement accordable dans le domaine $9-11 \mu\text{m}$ avec un modulateur électro optique)
SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION A DEUX PHOTONS A EFFET DOPPLER COMPENSE		limitée par la gamme d'accord des lasers à $\text{CO}_2$ utilisés. Possibilité d'utiliser un effet Stark pour déplacer les fréquences des transitions	50 kHz	possibilité d'étudier des bandes interdites (transition dipolaire $\Delta v=2$ )	nécessité de disposer <u>à la fois</u> de fortes puissances, de gamme d'accord et d'une grande pureté spectrale

Tableau I.1: Résumé des techniques utilisées en spectroscopie infrarouge dans la bande d'émission des lasers à  $\text{CO}_2$

# CHAPITRE II

*Spectroscopie de saturation du  
Silane*



## INTRODUCTION

Au laboratoire, les études les plus récentes sur le Silane par spectroscopie de saturation ont été réalisées avec l'installation expérimentale où l'on place l'absorbant dans la cavité du laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde. Les spectres relevés présentent cependant des formes de raies mal définies, interdisant une détermination précise des fréquences de résonance. La figure II-1 illustre ainsi le spectre enregistré avec l'émission 10P12 du laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde. On y distingue trois transitions ; celle qui se trouve en haute fréquence apparaît sous forme dispersive quasi-pure alors que la transition située au milieu du spectre montre une forme d'absorption. L'asymétrie présentée par la résonance placée en basse fréquence sur le spectre résulte de la superposition d'un terme d'absorption et d'un terme de dispersion.

Les effets pouvant donner lieu à l'observation d'asymétrie dans le signal de saturation sont discutés en détail dans les références {75, 76, 77, 78}. Ces asymétries ont également été observées avec la disposition intracavité par Herlemont {60} qui a montré qu'elles sont à associer au fait que l'absorption est forte. Un tel dispositif est donc mal adapté à l'étude du Silane qui possède un moment dipolaire de transition relativement élevé. Ces dissymétries ne sont pas encore bien interprétées ; leur étude est actuellement envisagée au laboratoire.

La disposition intracavité est néanmoins bien adaptée à l'étude des transitions rovibrationnelles à faible moment dipolaire électrique. Cette méthode de spectroscopie subdoppler, basée sur la présence d'une forte densité de puissance à l'intérieur de la cavité laser, a été développée et appliquée pour la première fois à la molécule de CH<sub>3</sub>Br dans notre laboratoire {79}. Elle a notamment permis l'analyse de la bande vibrationnelle  $\nu_6$  du bromure de méthyle {31}. Lorsque les bandes d'absorption sont relativement intenses (comme pour le Silane où l'intensité intégrée vaut  $1600 \text{ Atm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ), la spectroscopie de saturation à l'extérieur de la cavité du laser s'impose. Cette technique permet d'augmenter la résolution mais aussi d'accroître la précision des mesures. Après un premier relevé en spectroscopie linéaire {3}, le spectre de l'éthylène a été observé par spectroscopie de saturation extracavité à l'aide d'un laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde ; les résonances de saturation les plus intenses avaient été mesurées avec une précision de l'ordre de 200 kHz {80}. Ces données ont permis de déterminer très précisément les constantes de rotation du niveau fondamental et l'analyse des niveaux de  $\nu_4$ ,  $\nu_7$  et  $\nu_{10}$  se trouva améliorée. Nous avons mis en place un spectromètre de saturation extracavité très classique pour étudier de la même façon le Silane.

Cette étude fait l'objet du chapitre II. Nous y avons regroupé la description de l'installation expérimentale et l'essentiel des résultats obtenus.

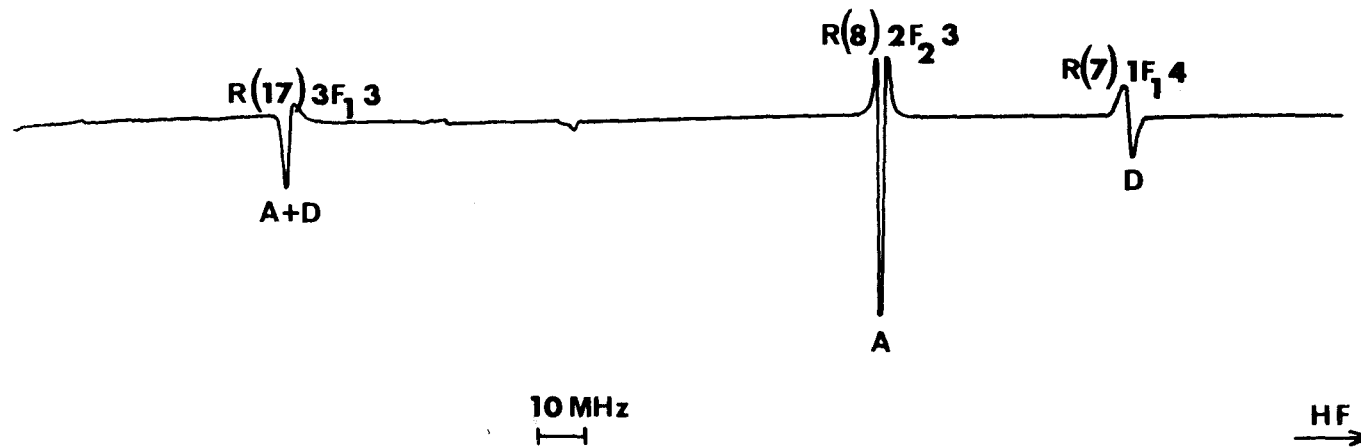


Figure II-1. : Spectre de saturation intracavité du Silane obtenu avec l'émission 10 P 12 du laser à  $\text{CO}_2$  guide d'onde. Certaines résonances montrent une asymétrie résultant de la superposition d'un terme d'absorption A et d'un terme de dispersion D. Cette forme intermédiaire limite la précision des mesures de fréquences.

## II.1. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE

La partie optique de l'installation est représentée sur la figure II.2. Elle concerne la détection des résonances de saturation sur le faisceau du laser guide d'onde, ainsi que la détection du battement entre les deux lasers (étalon et source).

### II.1.1. Les sources infrarouges

L'étalon de fréquence est constitué d'un laser CO<sub>2</sub> à onde libre de deux mètres de longueur fonctionnant avec un mélange He/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> dont la pression est d'environ 10 Torr. Il contient dans sa cavité une cellule d'absorption dans laquelle on réalise un léger écoulement de CO<sub>2</sub> ; un cristal de HgCdTe de grande surface ( $\varnothing = 5$  mm) refroidi à l'azote liquide (77°K) assure la détection du signal de fluorescence émis par les molécules de CO<sub>2</sub> soumises au champ laser dans cette cellule. Pour augmenter le rapport signal sur bruit, ce détecteur est chargé sur un primaire de transformateur ; le point de fonctionnement étant fixé par l'impédance en continu ( $\cong$  court-circuit), les variations d'éclairement déplacent ce point sur la droite de charge dont la pente est l'inverse de l'impédance ramenée au primaire ( $R_{\text{primaire}} = 100 \text{ k}\Omega$ ). La valeur de la résistance inverse du détecteur mesurée ( $R_{\text{dét}} = 100 \text{ k}\Omega$  à  $V = 0$ ) est suffisamment élevée pour que la condition  $R_{\text{dét}} \geq R_{\text{primaire}}$  nécessaire à une adaptation correcte, soit remplie.

Le laser source est un laser CO<sub>2</sub> guide d'onde haute pression (de l'ordre de 200 Torr) déjà présenté ailleurs [79]. Compte tenu du phénomène de compétition de modes, le laser est monomode. Il est constitué d'un tube amplificateur en oxyde de Béryllium (BeO) de 15 cm de longueur et d'un diamètre intérieur de 1,5 mm. Le milieu amplificateur est limité par une lame en ZnSe à une extrémité et une lame en NaCl à l'autre ; les deux lames sont placées sous une incidence proche de Brewster. Le mélange gazeux est excité par deux décharges électriques continues, haute tension par l'intermédiaire de quatre électrodes en tungstène. La cavité optique est composée d'un réseau de 150 traits/mm placé à environ un centimètre de la lame en ZnSe et d'un miroir semi-réfléchissant en AsGa ( $R = 150 \text{ mm}$  et  $T = 3,6 \%$ ) distant de 7,5 cm de la lame de sel. La valeur de ce couplage de transmission réalise un compromis entre la puissance de sortie (200 mW en moyenne) et la largeur de la plage d'émission du laser. La gamme d'accord, qui est limitée par l'intervalle spectral libre  $\Delta\nu = \frac{c}{2l}$  entre les modes longitudinaux adjacents, est au maximum de 600 MHz. La longueur de la cavité est balayée en appliquant une tension en dents de scie à la céramique piézo-électrique qui supporte le réseau. En optimisant la composition du mélange gazeux (He, N<sub>2</sub>,

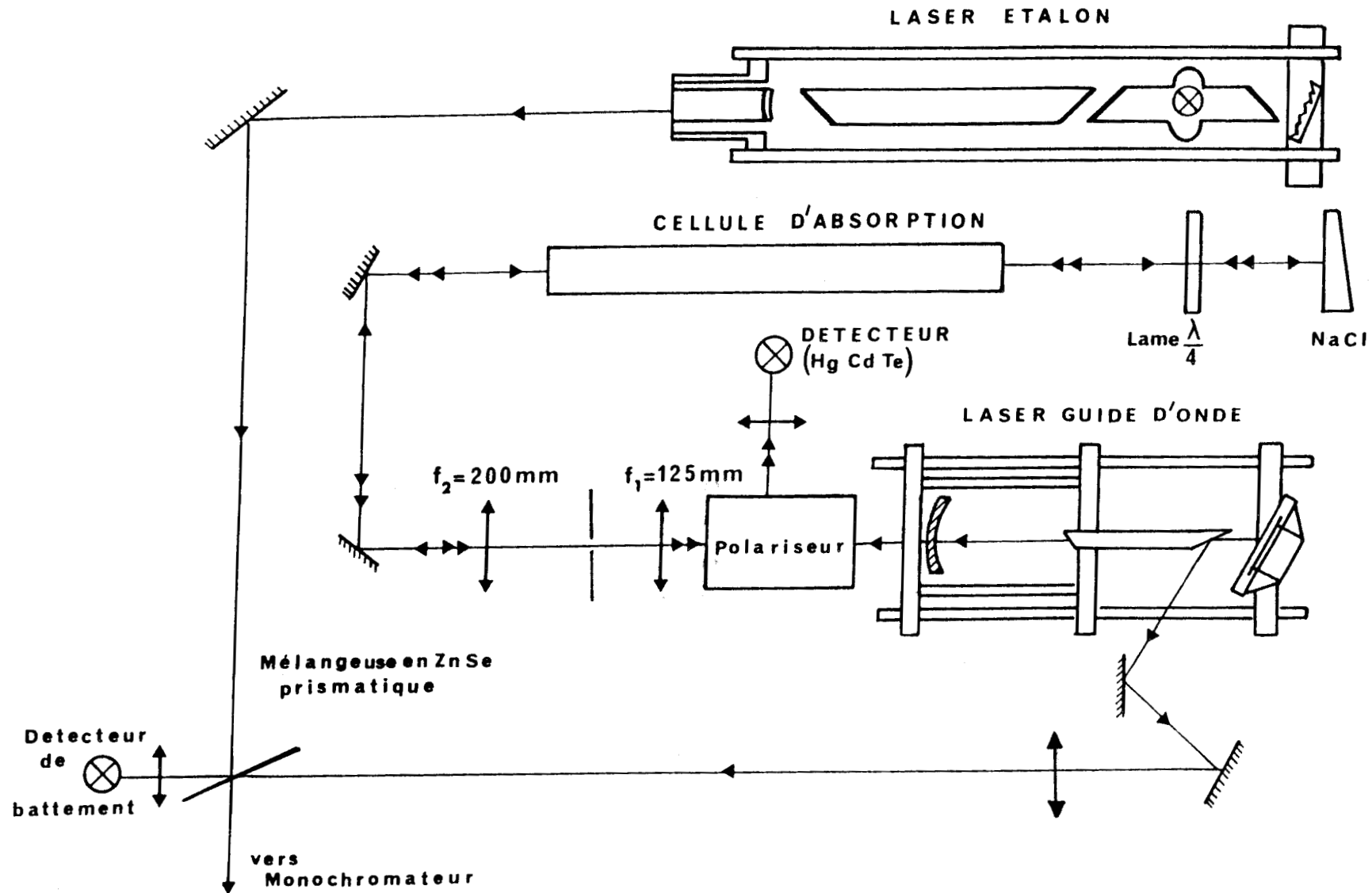


Figure II-2 : Disposition optique utilisée pour la détection des résonances de saturation et leur mesure à l'aide du battement des deux lasers.

CO<sub>2</sub>) et l'intensité du courant de décharge, nous avons obtenu 34 émissions sur les branches P et R à 10,6 μm et 20 sur les branches P et R à 9,6 μm.

Le faisceau de sortie du laser guide d'onde possède une direction de polarisation horizontale ; ce sont les éléments optiques (réseau et lame de Brewster en cavité laser) qui imposent à l'onde une polarisation rectiligne. Le mode EH<sub>11</sub>, très proche du mode Gaussien fondamental, possède l'atténuation la plus faible de tous les modes du guide diélectrique. Le rayon de ce mode est lié au rayon "a" du guide par la relation  $\frac{w_0}{a} = 0,64$  {2}. Le faisceau infrarouge diverge à la sortie du guide d'onde ; son waist  $w_0$  vaut environ 0,48 mm.

### II.1.2. Les éléments optiques

#### *\* Découplage de la source et de l'absorbant*

Les méthodes de spectroscopie de saturation font généralement intervenir deux faisceaux laser se propageant en sens inverse dans la cellule d'absorption. Pour avoir un bon fonctionnement du laser, il est indispensable que le faisceau retour ne vienne pas réexciter la cavité du laser. Deux techniques permettent de découpler l'onde aller de l'onde retour.

La première consiste à désaligner légèrement le faisceau réfléchi par rapport à la direction du faisceau incident. Il en résulte un élargissement des résonances de saturation que nous pouvons chiffrer. La contribution  $\Delta\nu$  à la largeur totale de la raie liée à cet effet géométrique est donnée par  $\theta \frac{u}{\lambda}$  {29} dans le cas où le désalignement  $\theta$  est petit. Pour le Silane,  $u = 395$  m/s, et en estimant raisonnablement  $\theta$  à  $2,5 \times 10^{-3}$  rd, on trouve  $\Delta\nu \cong 95$  kHz. Malgré sa simplicité nous avons donc abandonné cette solution car elle risque d'entraver une optimisation ultérieure du spectromètre.

La deuxième possibilité utilise un système d'isolation fait d'un polariseur et d'une lame quart d'onde. Le polariseur est constitué de deux miroirs en cuivre traités au ThF<sub>4</sub> et d'une lame de CdTe placée à l'incidence de Brewster. Il est schématisé sur la figure II-3.

A l'aller, la direction de polarisation du faisceau incident est perpendiculaire au plan d'incidence de la lame de CdTe ; le coefficient de réflexion est d'environ 60 %. La lame quart d'onde a été placée de telle manière que ses lignes neutres fassent un angle de 45° avec la direction de polarisation du faisceau incident. De ce fait, à la sortie de la lame quart d'onde, la polarisation de l'onde incidente devient circulaire. Après la réflexion sur la lame de renvoi en NaCl, elle est toujours circulaire mais de signe contraire. L'onde retour est donc polarisée verticalement après la traversée de la lame quart d'onde. La direction de polarisation se trouve alors dans le plan d'incidence de la lame de CdTe et l'angle

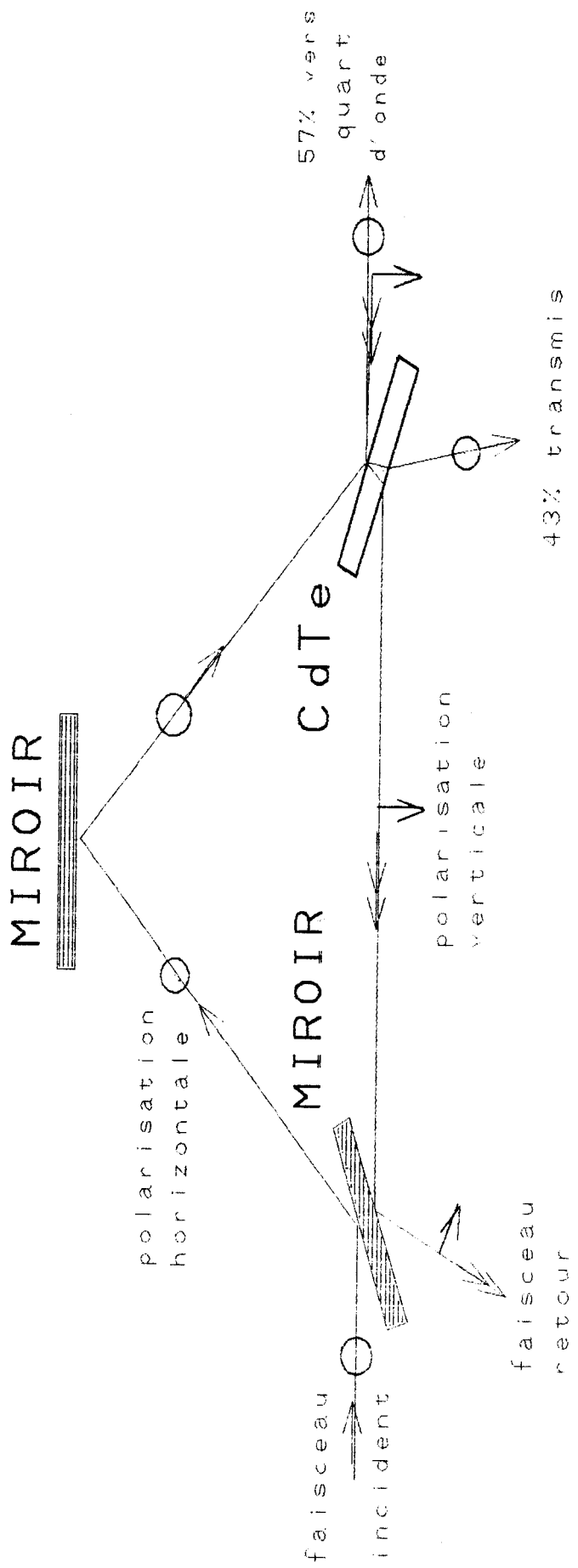


Figure II-3. : Schématisation du mode de fonctionnement du polariseur.

d'incidence est celui de Brewster ; le faisceau retour est alors transmis en totalité et peut être utilisé pour effectuer la détection du terme d'absorption non linéaire.

\* *Autres éléments optiques*

- Il est avantageux de réduire la puissance du faisceau retour pour augmenter le contraste des Lamb-dips [81]. Pour cela, nous avons employé une lame de NaCl pour renvoyer l'onde laser sur elle-même dans la cellule d'absorption ; le coefficient de réflexion sur le dioptre d'entrée n'est que de  $(\frac{n-1}{n+1})^2 = 4\%$  de sorte que le faisceau sonde n'est plus saturant. Toutefois, les réflexions sur les faces d'entrée et de sortie ne sont pas correctement séparées car la lame de sel n'est pas assez prismatique. Dans la cellule d'absorption, les fronts d'onde du faisceau retour sont de ce fait déformés. Cette déformation peut causer un élargissement des résonances de saturation. De plus, les ondes aller et retour ayant des intensités différentes, la courbure des fronts d'onde peut induire une légère asymétrie de ces résonances [75,76].

- La cellule d'absorption est constituée d'un tube de 1,10 m de long avec un diamètre de 2 cm fermé aux deux extrémités par des fenêtres en ZnSe traitées anti-reflets.

- Le télescope formé par les deux lentilles de focales  $f_1 = 125$  mm et  $f_2 = 200$  mm dilate le faisceau, et forme un front d'onde plan au niveau de la lame de sel. A ce niveau, le waist vaut environ 1,5 mm. La résolution est ainsi optimisée car les fronts d'onde des faisceaux incident et retour coïncident parfaitement. Un diaphragme situé au point de focalisation entre les deux lentilles facilite l'alignement des deux faisceaux. La première lentille est située à 55 cm de l'extrémité du guide d'onde et les 2 lentilles sont distantes d'environ 38 cm.

Nous avons calculé l'amplitude moyenne du champ électrique infrarouge  $E$  en trois points le long de l'axe de la cellule pour une puissance de 50 mW mesurée à l'entrée de cette cellule. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau II-1

$z(\text{mm})$	0	$b/2 = 667$	$b = 1334$
$w(\text{mm})$	$w_0 = 1,5$	$w_0 \sqrt{2} = 2,12$	$w_0 \sqrt{5} = 3,35$
$S(\text{kW}/\text{m}^2)$	7	3,5	1,4
$E(\text{kV}/\text{m})$	2,3	1,6	1

Tableau II-1

*Evolution de l'amplitude moyenne du champ électrique infrarouge  $E$  le long de l'axe de la cellule d'absorption pour une puissance de 50 mW*

Nous y précisons également les densités de puissance et les rayons du faisceau. Il montre une faible variation de l'amplitude du champ infrarouge sur une longueur supérieure à la longueur de la cellule d'absorption, et égale au paramètre confocal  $b$  du faisceau. L'homogénéité longitudinale du champ sur la longueur de l'absorbant est tout à fait acceptable dans le cadre de cette expérience.

- Pour obtenir le battement des deux lasers, on extrait environ 1 % de la puissance présente dans la cavité optique par l'intermédiaire de la lame en ZnSe côté réseau ; ce pourcentage est variable suivant les raies d'émission. Ce faisceau est ensuite collimaté avant d'être envoyé sur une lame mélangeuse en ZnSe. Cette lame est légèrement prismatique (l'angle est de  $0,5^\circ$ ) et de ce fait, les réflexions multiples sont séparées au niveau du détecteur ; ceci évite une perte de contraste du battement. Une partie de ce faisceau est mélangée avec le faisceau issu de l'étalon secondaire. Compte-tenu de la faible puissance du faisceau provenant du laser guide d'onde, la lame mélangeuse a été positionnée à un angle proche de celui de Brewster pour favoriser la transmission de ce faisceau, et ne coupler que faiblement celui provenant du laser étalon. Les deux niveaux de puissances reçus par le détecteur HgCdTe sont alors comparables.

#### *\* Précautions expérimentales*

Une résolution subdoppler nécessite de prendre certaines dispositions visant essentiellement à fournir une stabilité et une pureté spectrale compatible avec la limite recherchée.

Une suspension pneumatique isole le marbre sur lequel repose toute l'installation des vibrations mécaniques transmises par le sol.

Pour éliminer les dérives lentes de la longueur de la cavité, les lasers sont maintenus par quatre barres en invar supérieur de très faible coefficient de dilatation thermique. Nous avons placé le laser guide d'onde dans un caisson en plexiglass pour l'isoler des vibrations acoustiques et le protéger des courants d'air.

Nous avons recherché l'origine de diverses résonances mécaniques afin de les amortir en modifiant les mécanismes de fixation pour l'ensemble du montage ; une isolation phonique des éléments optiques fut nécessaire pour ne pas exciter des résonances.

La stabilisation passive de l'ensemble s'est révélée suffisante pour les études entreprises en spectroscopie de saturation.

Pour avoir un fonctionnement stable du laser, il est également indispensable de nettoyer ou de changer fréquemment les éléments optiques ; ces derniers sont soumis intracavité à de



fortes contraintes liées aux fortes densités de puissance (possibilité de décollement des couches métalliques déposées sur le réseau et des couches diélectriques sur le miroir d'extrémité) mais aussi au phénomène de "sputtering" des cathodes (pour les fenêtres limitant le milieu amplificateur).

Un soin particulier a été apporté à l'alignement des éléments optiques.

En effet, les dimensions des détecteurs correspondent sensiblement aux diamètres des faisceaux à la focalisation, un léger désalignement introduit un bruit d'amplitude résiduel.

Les réflexions partielles sont nuisibles au bon fonctionnement du laser ; elles sont minimisées en inclinant très légèrement les composants optiques traversés par le faisceau.

## II.2. MESURE DES FREQUENCES DE TRANSITIONS

### II.2.1. Détection des résonances de saturation

La détection du signal d'absorption est basée sur la double modulation de la fréquence de la source. Le schéma du montage utilisé est représenté sur la figure II.4. On superpose au balayage lent de la fréquence du laser, une modulation sinusoïdale rapide d'amplitude et de fréquences ajustables. La tension de balayage et la modulation sinusoïdale sont amplifiées puis appliquées à une céramique piézo-électrique qui fait varier la longueur de la cavité laser.

Le signal électrique délivré par le détecteur infrarouge et contenant les informations spectroscopiques, est amplifié sélectivement à une fréquence multiple de la fréquence de modulation, puis démodulé par détection synchrone. Pour une faible amplitude de modulation, cette technique fait apparaître les dérivées du signal dont l'ordre correspond au rang d'harmonique de la fréquence à laquelle s'effectue la détection du signal. Dans notre cas, la fréquence de modulation peut être changée et la fréquence de détection est fixée à 5 kHz. Tous nos enregistrements ont été effectués en détectant l'harmonique deux ou trois car la détection à la fréquence fondamentale a l'inconvénient d'offrir un mauvais contraste entre les signaux de faible largeur spectrale (signaux utiles) et les signaux larges. Ces derniers résultent de la variation de puissance du profil d'émission du laser ou de la transition d'absorption.

La tension en sortie de détection synchrone peut être enregistrée sur table traçante ou utilisée comme tension de correction pour l'asservissement du laser guide d'onde.

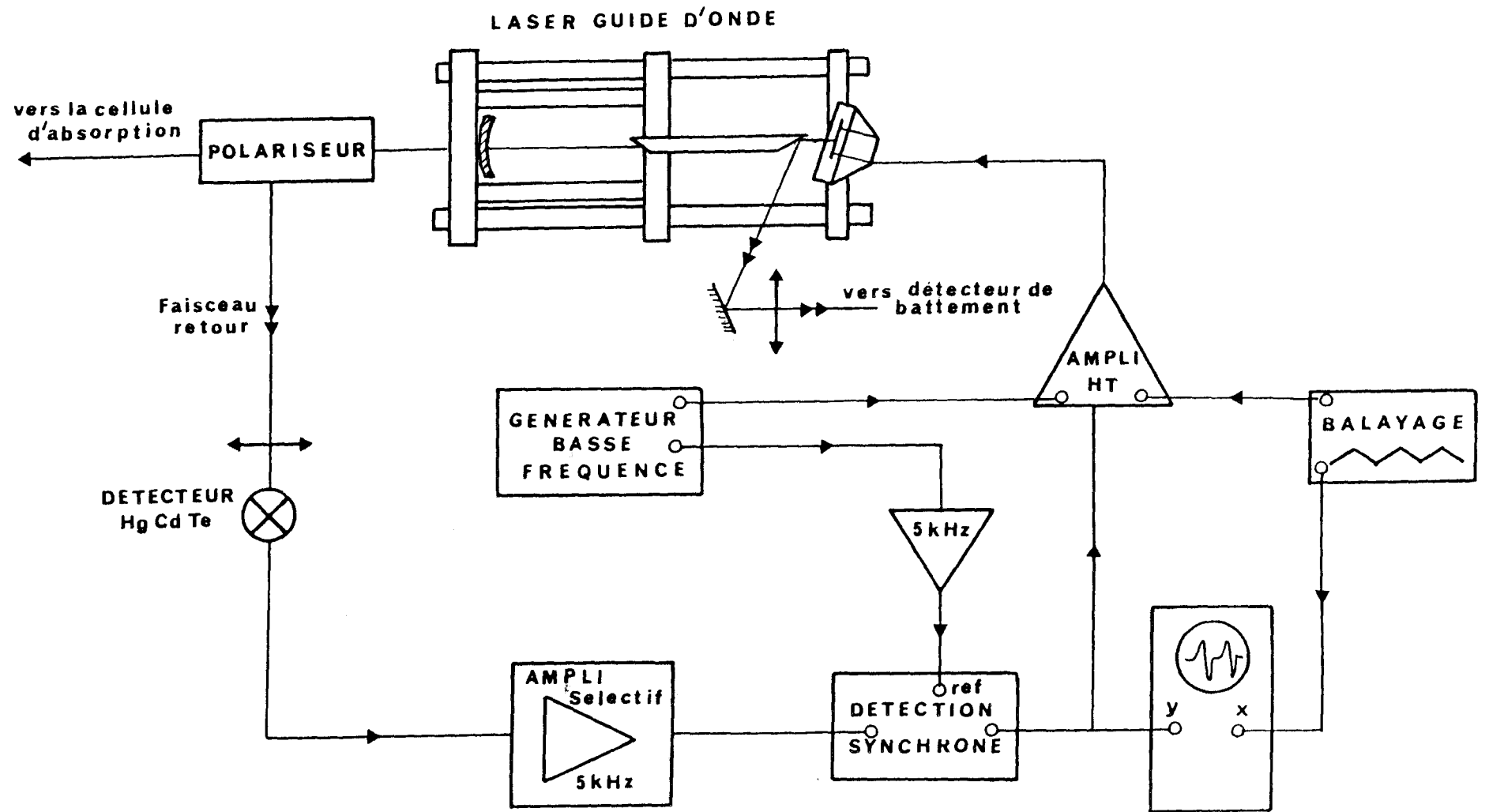


Figure II-4.: Schéma du circuit utilisé pour la détection des résonances de saturation.

## II.2.2. Asservissement des lasers

Pour effectuer chaque mesure, les fréquences d'émission des deux lasers sont asservies sur les résonances de saturation.

### *\* Asservissement du laser "étalon"*

Le laser "étalon" est stabilisé en fréquence en utilisant la technique d'absorption saturée détectée par fluorescence (bande à  $\lambda = 4,3 \mu\text{m}$  de longueur d'onde) {69}. La stabilisation, qui est faite au centre du profil de la raie  $\text{CO}_2$  correspondante, est utilisable sur toutes les raies d'émission.

Une céramique piézo-électrique fixée sur un des miroirs réalise une modulation de la longueur de la cavité. Le signal délivré par le détecteur de fluorescence est traité par une détection de phase à la fréquence de modulation de la source. Le signal résultant sert de tension de correction pour asservir la fréquence d'émission.

### *\* Asservissement du laser guide d'onde*

Pour stabiliser l'émission du laser guide d'onde, les résonances de saturation sont également utilisées comme discriminateur de fréquence. La modulation d'amplitude du signal correspondant à l'harmonique trois peut fournir après détection synchrone une tension de correction asservissant la longueur de la cavité. En effet, les signaux asymétriques constituent un discriminateur facile à exploiter car ils présentent un passage par zéro avec un changement de signe au centre de la raie.

## II.2.3. Méthode d'étalonnage en fréquence

Lorsque les deux lasers sont asservis, leur écart de fréquence est alors donné par la fréquence du battement entre les deux rayonnements laser. La mesure donne donc une valeur absolue de l'écart de fréquence entre le centre de la raie  $\text{CO}_2$  de référence et le centre de la résonance de saturation. Le signe est obtenu en repérant la position de la résonance par rapport au centre de la raie  $\text{CO}_2$ .

Le signal de battement issu du détecteur HgCdTe est amplifié par l'intermédiaire de deux amplificateurs faible bruit, large bande (0,1-500 MHz). Sa pureté spectrale est contrôlée sur un oscilloscope (0-200 MHz) et sa fréquence est directement mesurée sur un fréquencemètre.

Le détecteur (200 MHz de bande passante à 3 dB) est polarisé en inverse. La polarisation a pour effet d'augmenter le niveau de battement qui doit être suffisant pour que le compteur

puisse se déclencher. Ce mode de fonctionnement fortement non linéaire est surtout appréciable aux fréquences élevées lorsque le détecteur travaille en limite de sa bande passante. Cette situation correspond aux puissances émises par le laser guide d'onde les plus faibles.

### II.3. PERFORMANCES DU SPECTROMETRE DE SATURATION EXTRACAVITE

La résolution du spectromètre est une de ses caractéristiques essentielles. Elle dépend principalement de sa sensibilité et des effets secondaires qui modifient la forme et la largeur de la raie. La largeur des résonances est affectée par la pression du gaz absorbant, par l'amplitude de modulation de la fréquence de source, par la densité de puissance à laquelle est soumis le gaz (saturation) mais aussi par les effets liés à la géométrie des faisceaux (diamètre fini du faisceau et courbure des fronts d'onde). Il est ainsi possible de diminuer la largeur des signaux en jouant sur ces paramètres (réduction de la pression, de la puissance, de l'amplitude de modulation) mais en entraînant une réduction notable du rapport signal sur bruit.

Pour effectuer des études à très haute résolution, nous avons développé un système de pilotage de la fréquence du laser. Ce dispositif destiné à contrôler la fréquence émise a été utilisé en spectroscopie d'absorption à deux photons ; nous le décrivons dans le chapitre III de ce mémoire.

En l'absence de ce pilotage, nous ne disposons d'aucune échelle de fréquence ; en conséquence, on choisit un gaz test pour optimiser la sensibilité du spectromètre et apprécier la résolution. La molécule de  $\text{CD}_3\text{I}$  offre des transitions avec structure qui constituent d'excellents tests. La figure II.5 illustre la meilleure résolution que nous avons obtenue avec le spectromètre sur ce gaz. L'estimation a été réalisée sur le doublet enregistré avec l'émission 10P14 du laser à  $\text{CO}_2$  guide d'onde. L'écart de fréquence entre les deux composantes de ce doublet est de 0,47 MHz [62].

La demi-largeur de raie observée pour la molécule de  $\text{CD}_3\text{I}$  est de l'ordre de 100 kHz. La largeur de raie imposée par effet géométrique (de l'ordre de 25 kHz au milieu de la cellule d'absorption en  $z = \frac{b}{2}$ ) n'est pas atteinte, la largeur observée étant quatre fois supérieure à cette limite. La résolution est essentiellement limitée par l'élargissement par saturation, par pression et par modulation. Elle aurait encore pu être améliorée au détriment du rapport signal sur bruit, ou en acceptant des temps d'intégration plus longs ; cette dernière solution est évidemment possible avec un pilotage de fréquence de la source.

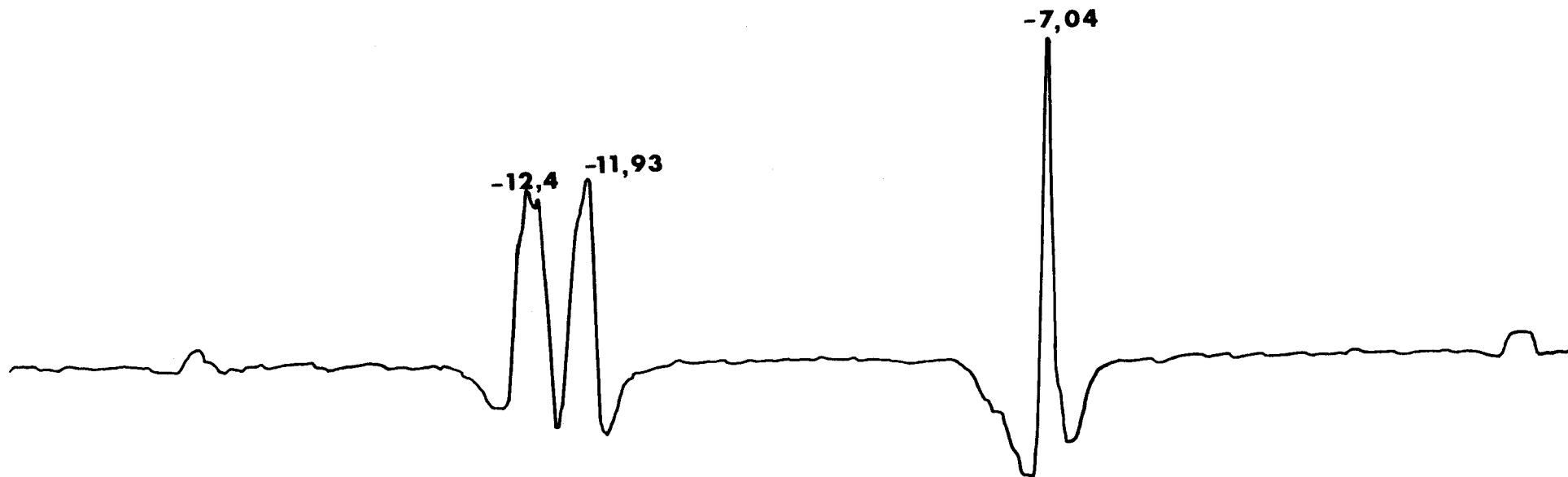


Figure II-5. : Spectre de saturation extracavité du  $\text{CD}_3\text{I}$  obtenu avec l'émission 10 P 14 du laser à  $\text{CO}_2$  guide d'onde. L'écart de fréquence par rapport à l'émission  $\text{CO}_2$  est en MHz. La fréquence de détection est le double de la fréquence de modulation. Estimation de la demi-largeur de raie observée : 100 kHz.

## II.4. ETUDE DE LA DIADE $\nu_2/\nu_4$ DU SILANE

### II.4.1. Généralités sur la molécule de $\text{SiH}_4$

Le Silane a un spectre infrarouge complexe car l'atome de Silicium possède trois isotopes en quantité non négligeable ( $^{28}\text{SiH}_4$  : 92,2 %,  $^{29}\text{SiH}_4$  : 4,7 %,  $^{30}\text{SiH}_4$  : 3,1 %). Cette molécule est une toupie sphérique qui appartient au groupe ponctuel  $T_d$  (molécules tétraédriques). Ce groupe contient toutes les transformations de symétrie du tétraèdre, c'est-à-dire 24 éléments. Ils se répartissent en 5 classes : E, 8 rotations  $C_3$  et  $C_2^3$ , 6 réflexions dans les plans, 6 réflexion-rotations  $S_4$  et  $S_6$ , 3 rotations  $C_2 = S_2$ .

$\text{SiH}_4$  présente neuf modes de vibration ( $3N-6$ ) dont quatre modes fondamentaux ( $\nu_1 = 2186,9 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\nu_2 = 972,1 \text{ cm}^{-1}$  qui est la vibration infrarouge inactive est doublement dégénérée ;  $\nu_3 = 2189,2 \text{ cm}^{-1}$  est triplement dégénérée ;  $\nu_4 = 913,3 \text{ cm}^{-1}$  est la vibration perpendiculaire des molécules à symétrie sphérique, elle est aussi triplement dégénérée). Il existe une interaction de Coriolis particulièrement importante entre les états  $\nu_2 = 1$  et  $\nu_4 = 1$ , états accessibles par laser à  $\text{CO}_2$ . Cette interaction de rotation-vibration couple les modes  $\nu_2$  et  $\nu_4$  et lève la dégénérescence sur les sous-niveaux des états  $\nu_2 = 1$  et  $\nu_4 = 1$  ; sa prise en compte autorise ainsi une meilleure compréhension de la structure fine du spectre d'absorption infrarouge {82}.

La bande chaude triade-diade ( $2\nu_2/\nu_2+\nu_4/2\nu_4 \leftarrow \nu_2/\nu_4$ ) d'intensité plus faible peut également donner lieu à des absorptions observables avec des émissions du laser à  $\text{CO}_2$  guide d'onde.

Les moments dipolaires de transitions sont estimés à 0,14 Debye pour la bande  $\nu_2$  et 0,23 Debye pour la bande  $\nu_4$  {30}.

La valeur du coefficient d'élargissement par pression est de 10 MHz/Torr {83}.

### II.4.2. Résultats antérieurs dans l'infrarouge

Kreiner et col. {83} ont étudié les transitions rotationnelles "interdites"  $\Delta J = 0$  du Silane avec une technique de double résonance infrarouge-microonde en cavité laser. Ils ont déterminé les constantes quartiques et sextiques de la distorsion centrifuge.

Johns et col. {84} ont relevé le spectre infrarouge entre  $850$  et  $950 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de l'ordre de 1,8 GHz. L'analyse a été réalisée en considérant la bande  $\nu_4$  comme une bande isolée et en utilisant le développement du Hamiltonien de Susskind {85}. Certaines transitions étaient fortement perturbées par la proximité de la bande fondamentale  $\nu_2$  ; il était clair que l'introduction de l'interaction de Coriolis entre ces deux bandes serait nécessaire pour obtenir une meilleure compréhension du spectre.

G. Pierre et col. reprennent l'analyse de la bande  $\nu_4$  au  $^{28}\text{SiH}_4$  en tenant compte de la résonance de Coriolis entre les états  $\nu_2 = 1$  et  $\nu_4 = 1$  {86}. Ils déterminent ainsi plus précisément le splitting tétraédrique du niveau  $J = 10$  de l'état  $\nu_2 = 1$  et montrent qu'il s'étale sur  $6 \text{ cm}^{-1}$ .

Parallèlement, Gray et col. {87} ont enregistré le spectre infrarouge dans la région comprise entre  $950$  et  $1076 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $1,8 \text{ GHz}$ . Cette zone spectrale contient la plupart des transitions de forte intensité de la bande  $\nu_2$  ainsi que la branche supérieure de la bande  $\nu_4$  (branche R). Plusieurs paramètres de  $\nu_2$  ont été déterminés pour la première fois. L'analyse simultanée des deux bandes a fourni des identifications de  $\nu_4$  pour des valeurs de  $J = 20$ .

G. Pierre et col. {88} ont repris l'analyse des données fournies par Johns et col. et Gray et col. avec un nouvel Hamiltonien effectif. Ils ont amélioré la précision d'analyse qui reste cependant inférieure à la précision expérimentale ( $90 \text{ MHz}$ ).

G. Pierre et col. ont enregistré avec une résolution limitée à la largeur Doppler le spectre du Silane entre  $840$  et  $1040 \text{ cm}^{-1}$  par transformée de Fourier {89}. L'analyse du spectre a donné les valeurs des paramètres du niveau fondamental de la molécule. En développant le Hamiltonien réduit à l'ordre 5 {25}, une précision d'analyse comparable à la précision expérimentale a été obtenue pour le  $^{28}\text{SiH}_4$  ( $8 \text{ MHz}$ ). Les variétés isotopiques ( $^{29}\text{SiH}_4$  et  $^{30}\text{SiH}_4$ ) ont été analysées pour la première fois. Certaines résonances de saturation du Silane que nous avons mesurées ont été identifiées grâce à ce spectre prévisionnel (voir tableau II.2).

La première excitation multiphotonique sur cette molécule a été mise en évidence expérimentalement à  $10 \mu\text{m}$  de longueur d'onde par M. Snels et col. {90}. Récemment, G. Millot et col. {73,74} ont observé des transitions à deux photons à effet Doppler quasi-compensé en utilisant une méthode de double résonance infrarouge-infrarouge.

Très peu de données obtenues avec une résolution subdoppler sont disponibles sur le spectre infrarouge du Silane {41,91}. Les mesures très précises que nous avons effectuées par saturation sont donc très précieuses. Indépendamment de leur intérêt en tant que test de la précision de Hamiltonien, elles peuvent être utiles, par exemple, pour calibrer les spectres par transformée de Fourier {25}. Nos résultats sont développés dans le paragraphe II.4.4.

### II.4.3. Rappels théoriques

Le spectre qui nous a servi pour les identifications a été calculé par G. Pierre {25} à partir du spectre d'absorption enregistré entre  $840$  et  $1040 \text{ cm}^{-1}$  avec un spectromètre à

transformée de Fourier. Le Hamiltonien développé à l'ordre 5 permet de reproduire le spectre infrarouge avec un écart type de l'ordre de la précision expérimentale (de l'ordre de 10 MHz). Le formalisme utilisé a été développé par Champion et Pierre pour les molécules tétraédriques  $XY_4$  [92]. Le Hamiltonien effectif restreint aux états  $v_2 = 1$  et  $v_4 = 1$  se présente sous forme d'opérateurs tensoriels irréductibles :

$$H_{\text{eff}} = \sum_{s_1, s_2} \dagger_{s_1, s_2} \Omega(K, n\Gamma) \Gamma_1 \Gamma_2 \otimes T_{s_1, s_2} \Omega(K, n\Gamma) \Gamma_1 \Gamma_2$$

où :

$\Omega$  est le degré du polynôme en  $J_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ )

$K$  est le rang tensoriel dans  $SO(3)$

$\Gamma, \Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  symbolisent la symétrie des opérateurs rotationnels et vibrationnels dans  $T_d$

$n$  permet la distinction, pour  $K > 4$ , des différentes représentations  $\Gamma$  pour une même valeur de  $J$

$s_1, s_2$  décrivent les états vibrationnels

$s_1, s_2 = 0$  pour les paramètres et opérateurs relatifs au niveau de base

2 ou 4 pour les paramètres et opérateurs relatifs à la diade  $v_2/v_4$ .

Les opérateurs relatifs aux niveaux de la diade  $v_2/v_4$  sont des tenseurs qui s'écrivent :

$$T_{s_1, s_2} \Omega(K, n\Gamma) \Gamma_1 \Gamma_2 = \alpha_{\Omega K T} (R^{\Omega(K, n\Gamma)} \otimes \epsilon_{V_{s_1, s_2}} \Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma))(A_1)$$

Ils sont obtenus par couplage tensoriel d'un opérateur rotationnel et d'un opérateur vibrationnel, irréductibles dans le groupe  $T_d$

$$\alpha_{\Omega K T} = (\Gamma)^{1/2} \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^{\Omega/2} \text{ si } K, \Gamma = O, A_1$$

1 dans les autres cas

et  $\epsilon = (-1)^K$

Les constantes du niveau de base ont été déterminées grâce à l'analyse de transitions microondes et du spectre d'absorption infrarouge obtenue par transformée de Fourier antérieurement [89]. Pour expliquer les niveaux d'énergie observés de la diade  $v_2/v_4$ , 50 opérateurs ont été utilisés en poussant le développement du Hamiltonien jusqu'au cinquième ordre. La méthode de réduction du nombre des paramètres conduisant à l'analyse des niveaux est largement discutée dans les références [25, 92].



Le traitement de nouvelles données expérimentales permet d'améliorer la construction du Hamiltonien effectif et d'augmenter la précision sur le jeu de paramètres correspondants.

#### II. 4.4. Résultats expérimentaux

La figure II.6 (a-b-c-d) illustre une partie des spectres que nous avons relevés ; la pression de travail est de l'ordre de 100 mT. Ces enregistrements ont été réalisés en détectant l'harmonique trois de la fréquence de modulation. Les relevés a) et b) ont été effectués respectivement avec les émissions 10 P 12 et 10 P18 du laser CO<sub>2</sub> et sont relatifs aux transitions R(17) 3F<sub>1</sub>3 et R(15) 3F<sub>1</sub>2. Comme on peut le constater sur ces enregistrements, le rapport signal sur bruit est assez élevé et la forme de raie est quasi parfaite.

Vingt neuf résonances de saturation ont été mesurées avec une précision absolue de 200 kHz sur les branches P et R à 10,6 μm du laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde. Ces mesures sont regroupées dans le tableau II.2.

Les deux premières colonnes donnent la raie laser et son nombre d'onde. Dans la troisième colonne nous précisons l'écart relatif de fréquence entre la résonance de saturation et le centre de la raie CO<sub>2</sub> ( $\nu_{MOI} - \nu_l$ ). La précision de la mesure est indiquée en MHz. Nous fournissons également une estimation du coefficient d'absorption linéaire pour une pression donnée du Silane. Ce relevé est utile pour confirmer certaines identifications si l'on dispose de valeurs d'intensité avec le spectre prévisionnel. L'avant dernière colonne donne l'espèce isotopique. Dans la dernière colonne nous avons porté les attributions : pour un J donné, le couple (C, n) caractérise les indices quantiques. C définit la symétrie dans le groupe Td (C = A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>) et n permet de différencier les niveaux de symétrie identique pour une même valeur de J. Les "secondes" des J sont relatifs à l'état vibrationnel fondamental.

##### \* *Analyse des résultats*

Le spectre infrarouge de vibration-rotation du Silane a été étudié avec une résolution limitée à la largeur Doppler par spectroscopie de transformée de Fourier dans la région de 1000 cm<sup>-1</sup> par G. Pierre et col. [25]. Six transitions de la diade  $\nu_2/\nu_4$  ont pu être identifiées grâce à un premier spectre prévisionnel résultant de cette étude : deux appartiennent à la variété isotopique 29, trois à la variété isotopique 30 et une à la variété isotopique la plus abondante 28. Deux de celles-ci (R(15) 3F<sub>1</sub> 2 de  $\nu_4$  du <sup>29</sup>SiH<sub>4</sub> et R(15) 1A<sub>1</sub> 1 de  $\nu_4$  du <sup>30</sup>SiH<sub>4</sub>) ont déjà été observées et mesurées en absorption saturée par C. BORDE [25, 91]. Cinq autres transitions ont été identifiées grâce à un spectre prévisionnel récent

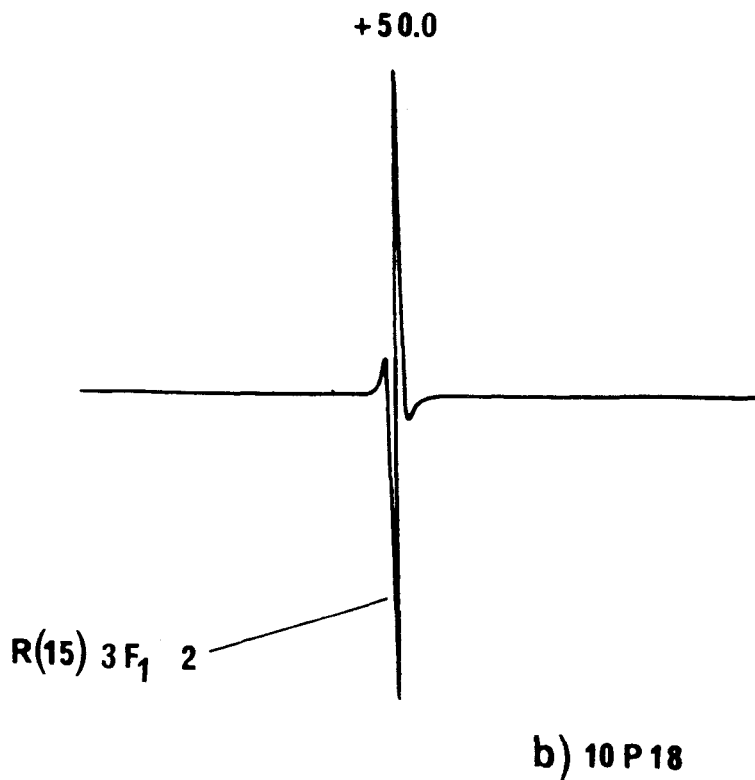
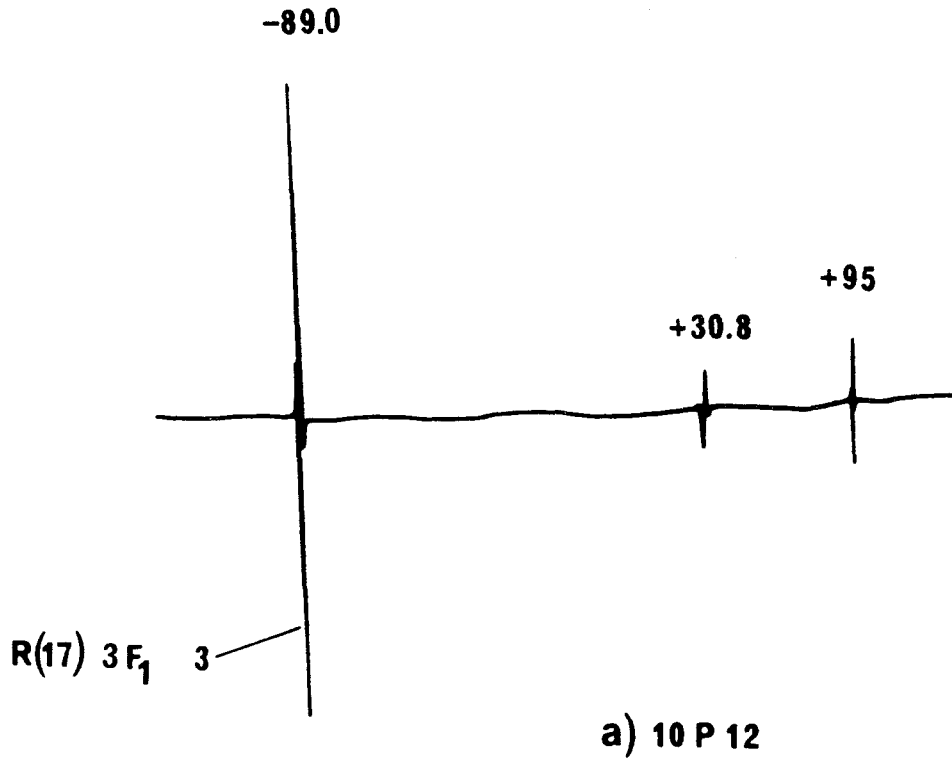


Figure II-6. : Spectres de saturation obtenus avec les émissions 10 P 12 et 10 P 18 du laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde. La détection est réalisée à la fréquence triple de la fréquence de modulation. L'écart de fréquence par rapport à l'émission CO<sub>2</sub> est en MHz et les identifications sont précisées au bas de la raie.

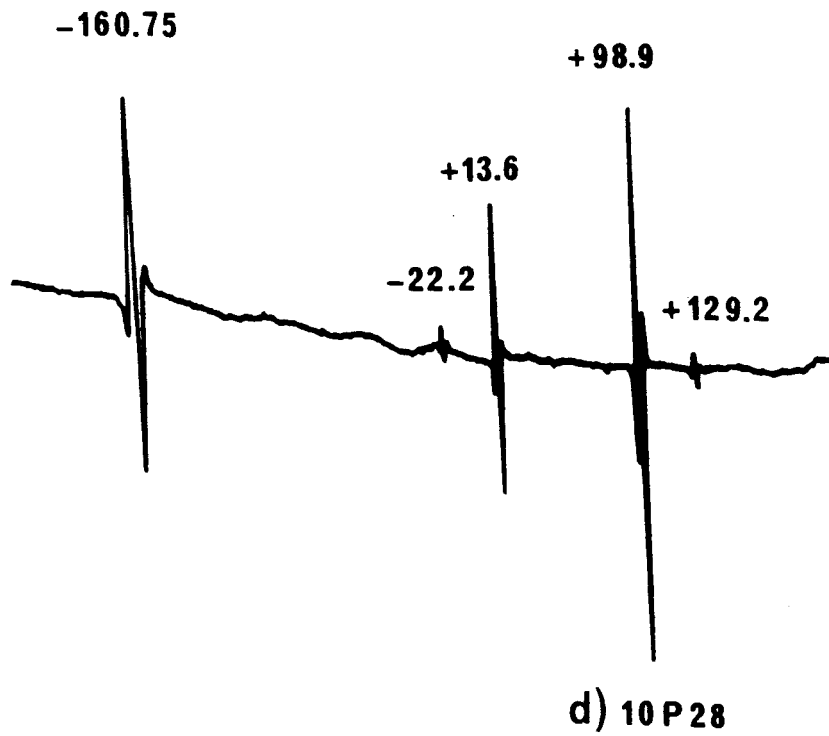
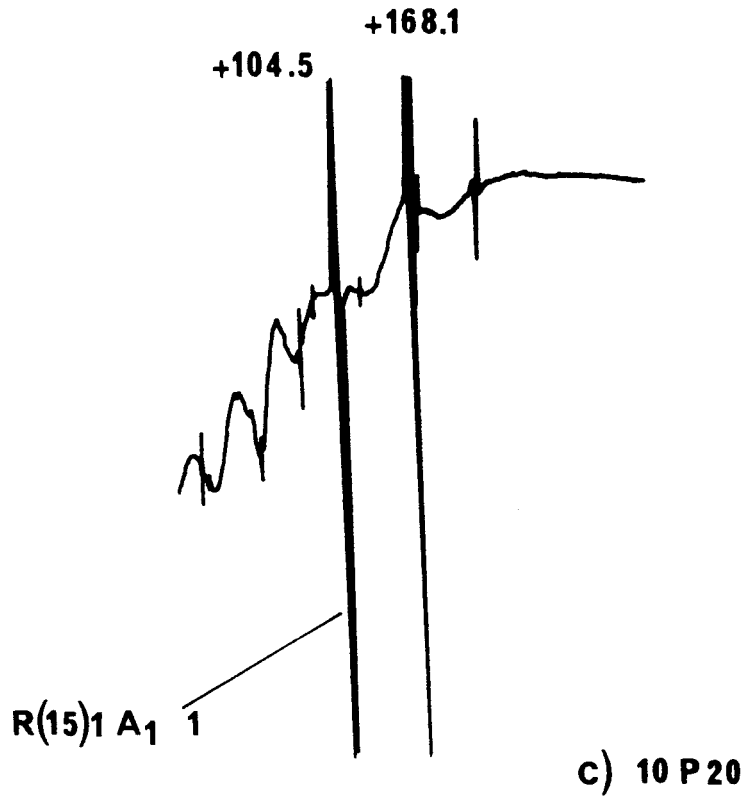


Figure II-6. Suite : Spectres de saturation obtenus avec les émissions 10 P 20 et 10 P 28 du laser à  $CO_2$  guide d'onde.

Raie laser	Nbre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Ecart Relatif (MHz)	Précision mesure (MHz)	Absorption (%)	Pression (Torr)	Isotope atome silicium	Identifications proposées (J")n"c"n'
10R32	983.252249	-6.7	0.2			28	Q(15) 2F <sub>2</sub> 15
10R12	970.5472	+57.6	0.1			28	R(24) 2F <sub>1</sub> 5+
		+74.9	0.1			28	R(24) 1F <sub>2</sub> 6+
10P6	956.184981	-150	10	faible	1		
		+50	10	faible			
10P12	951.192262	-150	10	5	0.7		
		-89.0	0.1	50		29	R(17) 3F <sub>1</sub> 3
		+30.8	0.2	5		28	R(8) 2F <sub>2</sub> 3+
		+95	10	10		30	R(7) 1F <sub>1</sub> 4+
10P14	949.479312	+70	10	faible			
10P16	947.741977	-155.1	0.1	30	1		
10P18	945.980228	-250	10	5	0.5	30	R(16) 4F <sub>2</sub> 1
		+50.0	0.1	30		29	R(15) 3F <sub>1</sub> 2
10P20	944.194028	+104.5	0.1	60	0.4	30	R(15) 1A <sub>1</sub> 1
		+168.1	0.1	5			
10P22	942.383335	-50.0	0.1	10			
		+74.5	0.3	50			
		+150.8	0.1	60		28	R(13) 15F <sub>1</sub> 26*
10P24	940.548097	-223.1	0.1	80	1	28	R(13) 7F <sub>2</sub> 7*
		-123.45	0.1	60		28	R(13) 10F <sub>1</sub> 13*
10P26	938.688256	-191.4	0.1	20	1.2		
		+68.35	0.1				
		+109.7	0.1	30			
10P28	936.803746	-187.5	0.1		1	29	Q(12) 1E 6+
		-160.75	0.1	60			
		-22.2	0.1				
		+13.6	0.1	10			
		+98.9	0.1	80			
		+129.2	0.2				
10P30	934.894494	-32.8	0.2	10	1		
		+86.3	0.1	30			
		+112.8	0.1				
10P34	931.001432	-112.8	0.2	50	0.6	30	P(9) 1A <sub>1</sub> 4
10P38	927.008323	-63.9	0.2		1		
		-32.75	0.1	25			

Tableau II.2. : Résonances de saturation du Silane observées sur les branches P et R à 10,6 μm du laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde et identifications proposées. Les attributions sont relatives à la bande ν<sub>4</sub> sauf précision (\*,+) + : bande chaude (0200, 0101, 0002) - (0100, 0001) du <sup>28</sup>SiH<sub>4</sub>. + : identifications déduites d'une analyse récente [93].

{93} : une appartient à l'espèce isotopique 29, une à l'espèce isotopique 30 et trois à l'espèce isotopique 28. Ces attributions sont repérées par des +. D'autre part, trois raies que nous avons observées peuvent être attribuées à la bande chaude triade (0200, 0101, 0002) moins diade (0100, 0001) du  $^{28}\text{SiH}_4$  ; cette bande est étudiée par Claudine Pierre de Dijon {94}. Ces transitions correspondent à des valeurs de  $J = 13$  et sont signalées par \*. Deux de celles-ci, observées avec l'émission 10 P 24 du laser à  $\text{CO}_2$ , correspondent aux transitions de la bande chaude  $2\nu_4 - \nu_4$ , et la raie mesurée avec l'émission 10 P 22, est relative à la bande chaude  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$ .

La plupart des raies observées correspondent à des transitions "interdites" : transitions de la bande  $\nu_2$ , transitions de la bande  $\nu_4$  avec  $\Delta R \neq 0$  du  $^{28}\text{SiH}_4$ , transitions de la bande chaude ou de la variété isotopique la moins abondante. De plus, l'intensité de raie des transitions observées, affectée du poids statistique relatif à l'abondance naturelle de la variété isotopique concernée, est cent fois plus faible que l'intensité de raie des transitions permises pour la variété la plus importante.

Le traitement des données expérimentales est délicat. En effet, ces quelques raies demanderaient un développement du Hamiltonien au sixième ordre si on veut tirer parti de leur précision de mesure élevée ; mais dans ce cas, leur nombre est insuffisant pour améliorer le jeu de constantes de façon significative. Les transitions mesurées de la diade  $\nu_2/\nu_4$  pour les deux espèces  $^{29}\text{SiH}_4$  et  $^{30}\text{SiH}_4$  sont cependant prises en compte dans la nouvelle analyse de la référence {93}. Les quelques transitions identifiées de la bande chaude sont également très importantes car elles permettent d'avoir accès à des informations sur les niveaux d'énergie autour de  $2000\text{ cm}^{-1}$  qui sont mis en jeu dans les processus d'excitations multiphotoniques par laser à  $\text{CO}_2$ .

Tous ces résultats sont en cours de publication au Journal of Molecular Spectroscopy.

# CHAPITRE III

*Spectroscopie par laser à CO<sub>2</sub> à  
l'aide d'un résonateur optique  
passif*

## **INTRODUCTION**

Au premier chapitre, nous avons vu que l'introduction de l'absorbant dans la cavité du laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde, est une technique bien adaptée pour la spectroscopie de saturation, particulièrement dans le cas des molécules présentant des bandes d'absorption peu intenses à  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ .

Cette disposition particulière permet aussi d'observer des transitions d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé. En effet, avec cette configuration on dispose des deux ondes aller et retour nécessaires pour la résolution Subdoppler, d'une forte densité de puissance et d'un alignement facile. En outre, on tire profit de l'effet conjoint des deux milieux amplificateur et absorbant placés dans la même cavité optique : la réaction du laser entraîne alors un gain en sensibilité.

Néanmoins, la disposition intracavité de l'absorbant a pour effet de réduire notablement la gamme d'accord du laser car cette dernière dépend de la pression du gaz absorbant. De plus, le système global milieu amplificateur et milieu absorbant peut également conduire à la présence d'instabilités (par exemple bistabilité optique d'absorption) et rendre l'analyse des signaux délicate.

Il est possible d'éviter en partie ces difficultés en découplant la cellule d'absorption de la source. Pour cela, nous avons développé une méthode de spectroscopie infrarouge où l'interaction entre le gaz et le rayonnement s'effectue dans un résonateur Pérot-Fabry extérieur au laser source.

Cette technique permet d'ajuster les paramètres expérimentaux de manière plus indépendante tout en gardant les avantages associés à la présence du gaz absorbant dans une cavité optique résonante.

Cette étude avait été commencée au laboratoire par M. AZIZI [51] avec un laser à onde libre de faible gamme d'accord (maximum : 75 MHz pour les raies les plus intenses) et une cavité Pérot-Fabry quasi-concentrique. Les premiers tests de fonctionnement de ce dispositif expérimental avaient montré que les limites étaient essentiellement liées au montage lui-même (réalisé avec les éléments disponibles au laboratoire à l'époque) et non à son principe. Pour pallier ces limitations, nous avons donc reconçu un nouveau

montage en tenant compte des inconvénients du dispositif précédent ; les améliorations que nous avons apportées permettent notamment d'augmenter la stabilité du montage, de même que la gamme d'accord de la source.

Les résultats obtenus par cette méthode de spectroscopie extracavité fort peu développée font l'objet de ce troisième chapitre. Tout comme le dispositif où le gaz est situé dans la cavité du laser, notre installation permet de faire de la spectroscopie d'absorption infrarouge à deux photons sans effet Doppler, et de l'absorption saturée.



### III - 1. LIMITES DU MONTAGE EXPERIMENTAL ANTERIEUR

L'étude de faisabilité a été faite par M. Azizi [51].

Le rayonnement issu d'un laser CO<sub>2</sub> à onde libre d'une puissance de l'ordre de 2 W excitait un interféromètre Pérot-Fabry contenant le gaz absorbant. Pour augmenter la probabilité de transitions à deux photons, ce faisceau était focalisé au centre de la cellule d'absorption. Avec un waist de 0,15 mm au point de focalisation, il était possible d'atteindre une densité de puissance supérieure à 100 kW/cm<sup>2</sup> pour une puissance infrarouge incidente de quelques watts.

Ce faible diamètre de faisceau au point de focalisation (0,3 mm) dans la cellule permettait d'avoir une forte densité de puissance mais il limitait beaucoup la résolution spectrale. En effet, en diminuant le temps de transit des molécules à travers le faisceau, on contribue à l'élargissement des transitions (suivant la molécule, la contribution à la demi-largeur à mi-hauteur varie de 150 à 200 kHz). De plus, la configuration de la cavité Pérot-Fabry utilisée, proche de la disposition concentrique, était à la limite de la stabilité [97]. Il était donc difficile de sélectionner les modes de la cavité qui, quel que soit leur ordre, subissaient dans ce cas pratiquement les mêmes pertes.

En outre, ces premières expériences ont été réalisées avec un laser à CO<sub>2</sub> classique dont la gamme d'accord n'était que de 75 MHz au maximum. Si dans le cadre d'une étude de faisabilité cette gamme d'accord était suffisante, il était souhaitable à terme de l'étendre de façon notable.

Avec ce dispositif, M. Azizi a mis en évidence de façon simple l'effet d'absorption ou de dispersion associée à une transition à deux photons en jouant sur l'accord de fréquence de la cavité Pérot-Fabry. Le manque de stabilité de ce montage n'avait cependant permis aucun enregistrement lent de ces phénomènes. Seuls quelques spectres d'absorption à deux photons ont pu être relevés avec un rapport signal sur bruit acceptable mais une résolution spectrale d'environ de 500 kHz. A titre d'exemple, la figure III.1 illustre une partie du spectre d'absorption à deux photons de la bande 2v<sub>3</sub> de SF<sub>6</sub> obtenue avec l'émission 10 P 20 du laser à CO<sub>2</sub>.

Pour pallier les problèmes énumérés précédemment, nous avons réalisé un nouveau montage expérimental en conservant le principe retenu pour les premiers essais. Nous décrivons ce dispositif de spectroscopie haute résolution dans le paragraphe suivant. Nous lui avons adjoint notamment un système permettant de contrôler la fréquence émise par le laser guide d'onde et qui procure à l'ensemble du spectromètre une très grande stabilité.

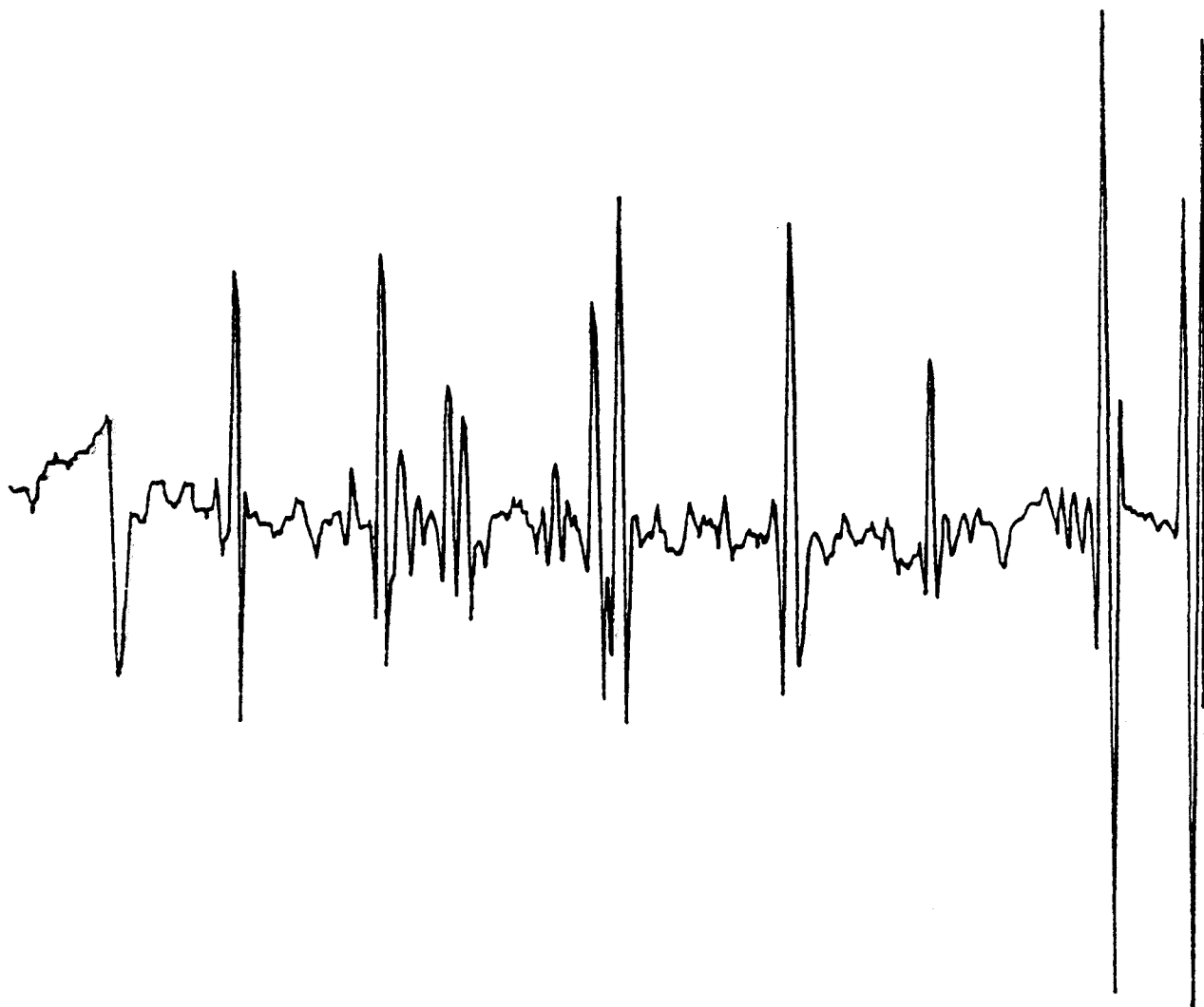


Figure III-1. : Partie du spectre d'absorption à deux photons de la bande  $2\nu_3$  de  $\text{SF}_6$  obtenue avec l'émission 10 P 20 du laser à  $\text{CO}_2$  et un résonateur optique quasi-concentrique {51}. La puissance du laser est d'environ 2 W et la pression de l'absorbant est de 20 mT. Le spectre est enregistré en détectant le faisceau transmis par le Pérot-Fabry. La résolution spectrale est de l'ordre de 500 kHz.

### III - 2. NOUVELLE INSTALLATION EXPERIMENTALE

La plupart des composants optiques utilisés ont déjà été décrits en détail dans le deuxième chapitre relatif à la spectroscopie de saturation du Silane et nous ne les redétaillerons pas. Le montage optique que nous avons réalisé est illustré sur la figure III.2. Il est composé d'un laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde large gamme d'accord (600 MHz au maximum) et d'un nouveau résonateur optique dont la cavité plan concave est plus stable que la précédente {97} ; cette configuration permet aussi un contrôle plus aisé de l'excitation des modes du Péroto-Fabry. De plus, ce résonateur est monté dans une structure mécanique rigide constituée de barres d'invar supérieur lui assurant ainsi une bonne stabilité géométrique.

Les signaux d'absorption et de dispersion peuvent être observés soit sur le faisceau transmis, soit sur le faisceau réfléchi par ce résonateur. Lorsque les transitions à deux photons sont détectées sur le faisceau transmis par exemple, le faisceau réfléchi est utilisé pour contrôler le profil d'émission laser et réciproquement.

#### III - 2. 1. Pilotage en fréquence de la source

Le contrôle de la fréquence d'émission du laser guide d'onde n'était pas indispensable pour relever les spectres de saturation sur le Silane dans des conditions satisfaisantes, la stabilité propre du laser guide d'onde se révélant suffisante à ce niveau de résolution.

En vue d'effectuer des enregistrements précis de formes de raies de transitions à deux photons pour lesquelles la résolution est très élevée, il est souhaitable d'augmenter la stabilité du laser guide d'onde. A cet effet, on asservit l'écart de fréquence entre son émission et celle du laser étalon.

Le principe de l'asservissement utilisé est détaillé ci-dessous. Le schéma synoptique de l'installation électronique est représenté sur la figure III.3. Il est basé sur l'utilisation d'un convertisseur numérique-analogique qui autorise l'asservissement de la fréquence du laser guide d'onde. Pour cela, un compteur Hewlett-Packard échantillonne le signal de battement  $F_B = F_{GO} - F_E$  entre les deux lasers ; ce signal est issu du détecteur HgCdTe polarisé en inverse. Au niveau du convertisseur numérique-analogique, la comparaison est effectuée sur les cinq derniers digits ; on fixe le temps de comptage à une ms. Le fréquencemètre affiche alors la fréquence au kHz près ; les cinq derniers digits fournissent une fréquence partielle que l'on note  $F'_B$ . L'ancien système, limité à trois digits, a fait l'objet du mémoire de docteur-ingénieur de J.M. LAPAUW {98}.

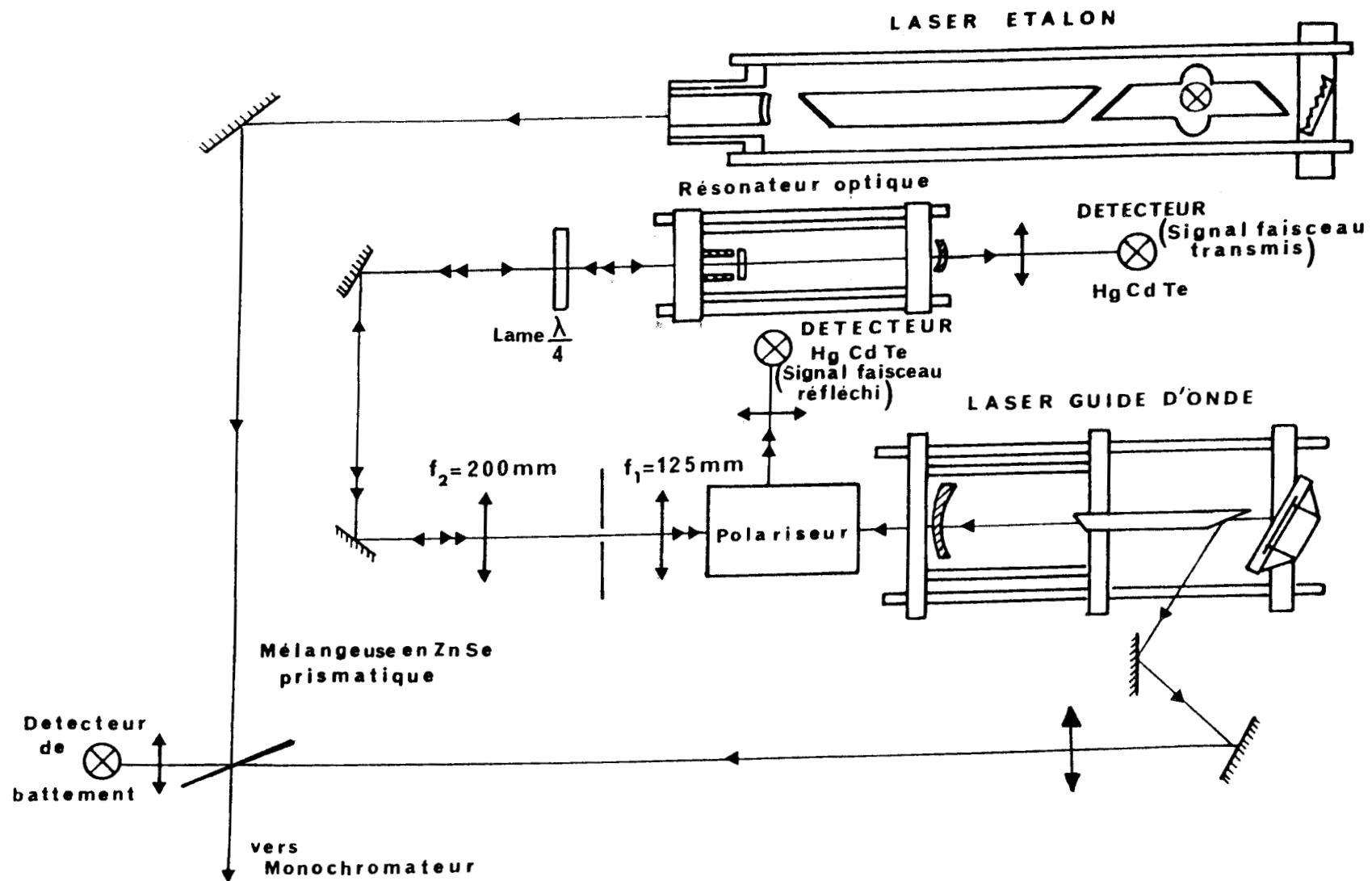


Figure III-2. : Montage optique utilisant une cavité Pérot-Fabry passive pour la spectroscopie d'absorption à deux photons et pour la spectroscopie de saturation.

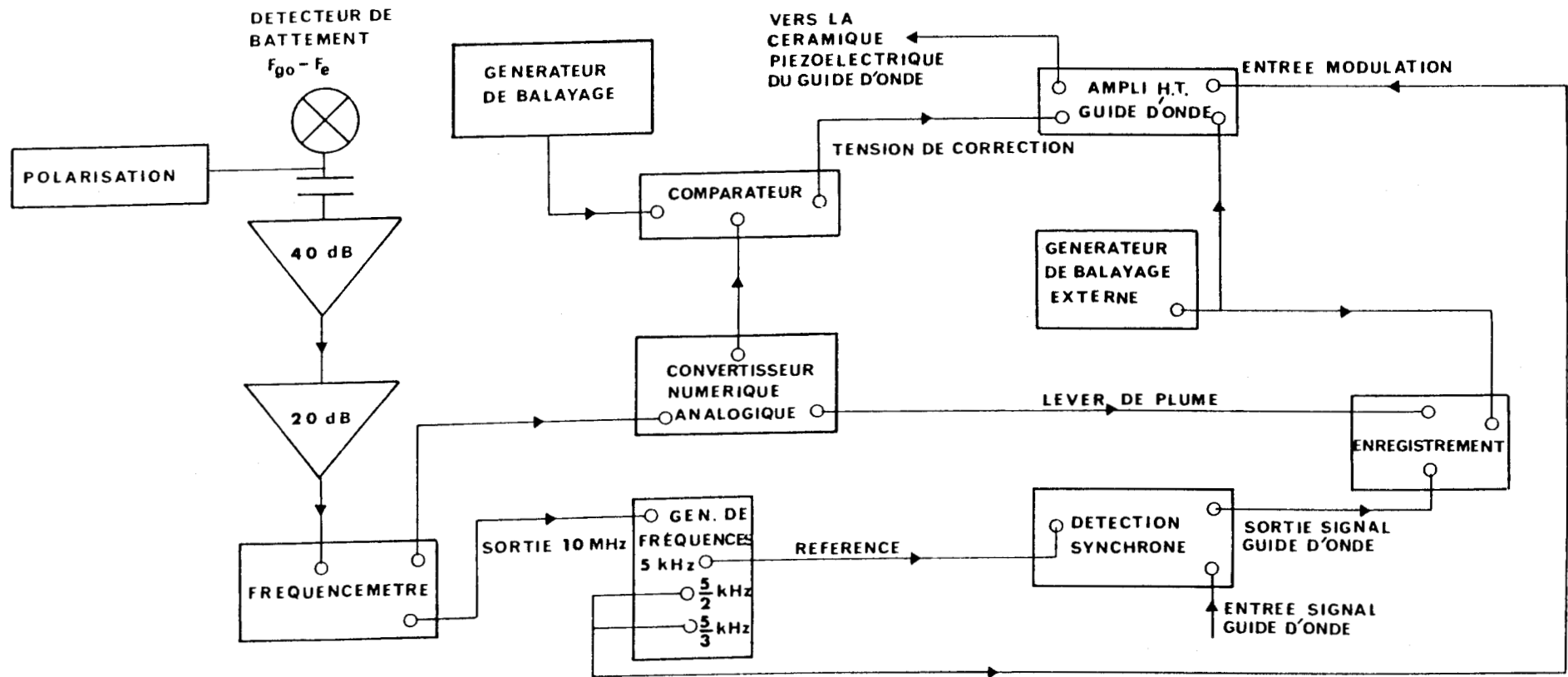


Figure III-3. : Schéma du montage utilisé pour réaliser l'asservissement en fréquence de la source laser avec le convertisseur numérique-analogique.

Le convertisseur, qui travaille à une cadence plus rapide que le fréquencemètre, réalise une conversion linéaire fréquence/tension ; puis on compare la tension obtenue à une tension de consigne à laquelle correspond une fréquence  $F_C$ .

On obtient de cette manière un signal proportionnel à l'écart entre  $F_C$  et  $F'_B$  ; ce signal d'erreur peut être utilisé pour asservir la longueur de la cavité du laser guide d'onde autour de la fréquence  $F_{GO} = F_E + F_C$  (Figure III.4).

Quand on fait varier la tension de consigne,  $F_C$  varie et il est possible de stabiliser le laser guide d'onde en tout point du profil d'émission, si on excepte les extrémités correspondants aux valeurs limites délivrées par le convertisseur. Le convertisseur dispose d'un système de lever de plume pour la table traçante assurant un repérage de la fréquence pour la zone étudiée. La largeur de balayage peut varier entre 64 kHz et 64 MHz (douze valeurs discrètes). La vitesse de balayage est comprise entre 1 kHz/s et 5 MHz/s (douze valeurs également) ; le réglage de la vitesse est indépendant pour les fréquences croissantes et pour les fréquences décroissantes. La résolution maximale théorique, liée à la durée de comptage de une ms, est de un kHz.

En disposant d'un laser de référence très stable, un tel dispositif autorise un transfert de la stabilité du laser étalon sur la fréquence du laser guide d'onde ; ceci se traduira par un accroissement du rapport signal sur bruit au niveau des spectres.

La stabilité du laser de référence est obtenue par l'asservissement sur le Lamb-dip de fluorescence qui apparaît au centre de la raie  $CO_2$  considérée.

## III - 2. 2. Le Résonateur optique

### III - 2. 2. 1. Description et justification de la géométrie retenue

La cellule d'absorption extérieure au laser source est constituée d'un interféromètre Pérot-Fabry. Elle est représentée sur la figure III.5.

La cavité, de type plan concave, est formée de deux miroirs semi-réfléchissants distant approximativement de 26 cm. L'un des miroirs est en AsGa ( $T \sim 1\%$ ,  $R_C = \infty$ ) et il est monté sur un empilement de dix disques piézo-électriques permettant d'ajuster électriquement la longueur du résonateur ; l'autre réflecteur, fixé à l'autre extrémité, est en ZnSe ( $T \sim 1,8\%$  ;  $R_C \sim 60$  cm). Il est possible de régler l'orientation de ces deux lames en comprimant deux joints en silicone.

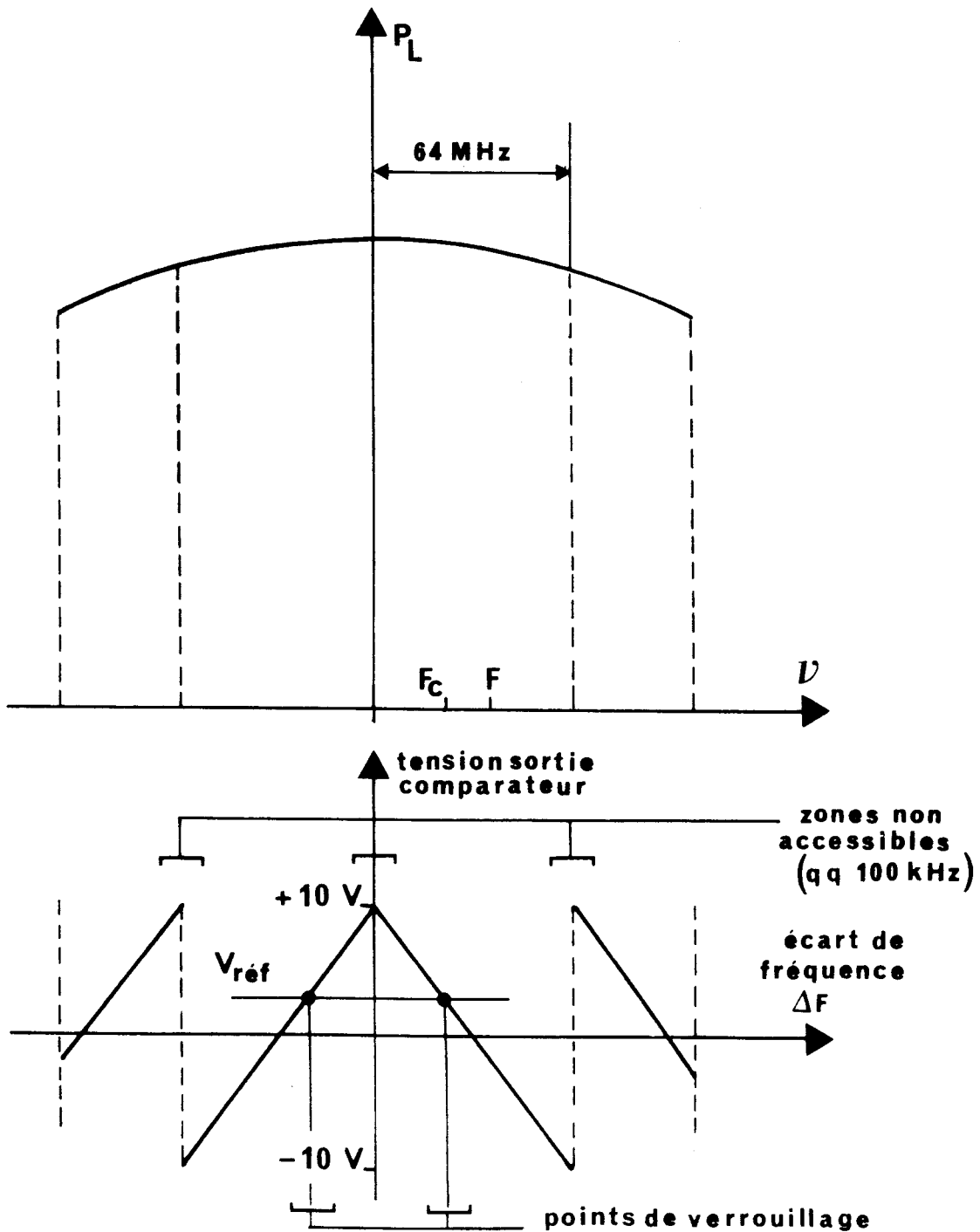


Figure III-4. : Tension de sortie du convertisseur en fonction de l'écart de fréquence par rapport au centre de la raie laser. On peut noter l'inversion de phase de la boucle d'asservissement suivant que l'on se trouve au-dessus ou au-dessous du centre de la raie d'émission.

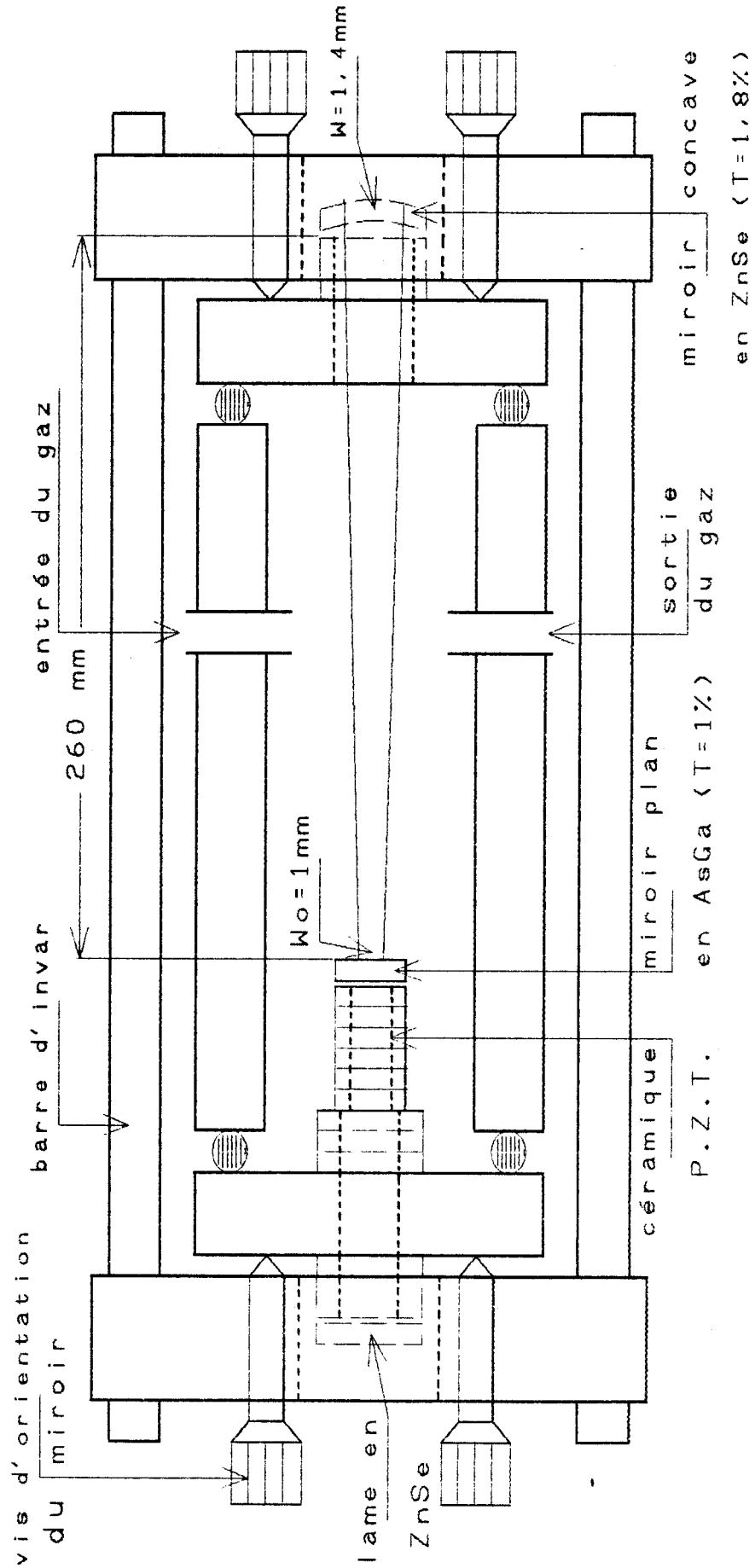


Figure III-5. : Schéma du résonateur optique servant de cellule d'absorption à deux photons et de saturation.



Deux lentilles en ZnSe traitées anti-reflet sur les deux faces pour  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , de focales 12,5 et 20 cm, ont été placées de manière à disposer d'un waist de l'ordre du mm au niveau de la lame d'AsGa, et à adapter ainsi l'onde excitatrice à la géométrie de la cavité (le rayon de courbure de chaque réflecteur est égal au rayon de courbure de front d'onde).

Selon les études entreprises, nous disposons actuellement de deux cellules d'absorption de longueur respective 3 cm et 30 cm environ (une cellule de 3 m de longueur est prévue). La lame plane en AsGa étant montée sur la céramique piézo-électrique, nous avons donc la possibilité de changer la longueur de l'absorbant sans modifier pour cela la géométrie de la cavité (semi-confocale). Dans ce cas, il faut cependant remplacer le réflecteur situé à l'autre extrémité par le miroir dont la courbure est égale au paramètre confocal du système (respectivement  $R \sim 6 \text{ cm}$ ,  $60 \text{ cm}$  et  $6 \text{ m}$ ), et ajuster le zoom formé des deux lentilles pour obtenir un waist de l'ordre de 0,3, 1 ou 3 mm au niveau du miroir plan.

Nous aurions pu choisir une configuration confocale qui est également plus stable que l'ancienne configuration concentrique ; mais dans ce cas, si on veut changer la longueur de l'absorbant en gardant cette géométrie particulière, il faut alors changer les deux miroirs de la cavité. Cette solution a été abandonnée.

Indépendamment de sa stabilité, la géométrie semi-confocale a été choisie de façon à disposer d'une longueur d'absorbant égale au demi-paramètre confocal du système. On bénéficie ainsi d'une section de faisceau pratiquement constante sur toute la longueur de la cellule d'absorption et l'effet du temps de transit est pratiquement le même le long de la cellule. De plus, on possède une meilleure homogénéité longitudinale de champ dans la cavité ce qui est nécessaire si on envisage une analyse des signaux à deux photons.

La puissance disponible actuellement à l'entrée du Pérot-Fabry est d'une centaine de mW. En négligeant les pertes par absorption des 2 lames d'entrée, le calcul donne une puissance moyenne de 5,5 W en cavité passive. Compte tenu de la largeur du waist (de l'ordre du mm) sur le miroir plan en AsGa, la densité de puissance atteint  $175 \text{ W/cm}^2$  sur le réflecteur d'entrée et  $90 \text{ W/cm}^2$  sur le réflecteur de sortie en ZnSe. Comme nous le verrons plus loin, ces valeurs sont nettement plus faibles que celles disponibles antérieurement. Elles nous ont cependant permis d'observer des transitions d'absorption à deux photons directement en sortie de détecteur, c'est-à-dire sans passer par la chaîne de traitement du signal.

Les cavités Pérot-Fabry et laser peuvent être balayées simultanément à partir d'un même générateur basse fréquence. En pratique, il est très difficile de garder l'accord simultané de la fréquence de résonance du Pérot-Fabry sur la fréquence de la source

d'émission lors de l'accord en fréquence du laser à cause de l'hystérésis des céramiques piézo-électriques.

De plus, l'introduction d'un absorbant dans la cavité Pérot-Fabry désaccorde la résonateur surtout au voisinage des fréquences de résonance (Lamb-dip) où on observe des variations très importantes d'indice. Elles entraînent alors un balayage non linéaire de la longueur optique du résonateur.

Rappelons aussi que la méthode utilisée pour le découplage des deux cavités optiques (polariseur associé à une quart d'onde) conditionne la polarisation de l'onde dans la cellule contenant l'absorbant. Cette polarisation est circulaire mais de sens contraires pour les deux directions de propagation. Cette disposition est particulièrement intéressante car elle permet d'éliminer le fond Gaussien qui apparaît sur le profil d'absorption à deux photons, la molécule ne pouvant absorber dans ce cas que deux photons se propageant en sens opposés (Confère Fig. I.3) [48].

L'introduction du rayonnement dans la cellule d'absorption se fait au travers d'une fenêtre d'étanchéité en ZnSe traitée antireflet à  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$  et placée en incidence quasi normale. En effet, nous souhaitons ne pas soumettre la céramique piézo-électrique à la force liée à la pression atmosphérique ou à la pression d'absorbant. Compte tenu de l'état de la polarisation de l'onde infrarouge incidente, il n'était pas possible de mettre une lame à l'incidence de Brewster.

### III - 2. 2. 2. Caractéristiques essentielles de notre Pérot-Fabry

Le tableau III.1 montre la progression de l'amplitude moyenne du champ infrarouge  $E$  en trois points de la cellule d'absorption de 30 cm de longueur environ, pour une puissance de 5,5 W en cavité passive. Il donne également la contribution de l'effet de saturation à la demi-largeur de raie pour la molécule de  $\text{CH}_3\text{Br}$  en considérant un moment dipolaire de transition de 0,003 Debye, ainsi qu'une estimation des densités de puissance mises en jeu.

z(mm)	0	$\frac{b}{4} = 148$	$\frac{b}{2} = 296$
w (mm)	$w_0 = 1$	$w_0 \frac{\sqrt{5}}{2} = 1,1$	$w_0 \sqrt{2} = 1,4$
E (kV/m)	36	33	26
S(W/cm <sup>2</sup> )	175	145	90
$\nu_R$ (MHz)	0,54	0,50	0,39

*Tableau III. 1 : Amplitude du champ électrique infrarouge E en trois points particuliers le long de l'axe de la cellule de 30 cm environ. La fréquence de Rabi  $\nu_R$  représente la contribution de l'effet de saturation à la demi-largeur de raie en MHz pour le CH<sub>3</sub> Br.*

Comme nous le verrons plus loin, la contribution des effets géométriques à la demi-largeur de raie n'est pas prépondérante (de l'ordre de 26 kHz pour le CH<sub>3</sub> Br en  $z = \frac{b}{4}$ ). Avec ce type de configuration, la résolution ne reposera donc que sur un compromis entre les élargissements par saturation (à la résonance), par pression (de l'ordre de 130 kHz pour la demi-largeur avec 10 mT de CH<sub>3</sub> Br) et par modulation.

Par analogie avec les circuits oscillants, on peut définir le coefficient de qualité de la cavité résonante de la façon suivante {95} :

$$Q = - \frac{4\pi D}{\lambda} \frac{1}{\text{Log} [R_1 R_2 (1-A)^2]} \quad \text{où}$$

- . D est la longueur du résonateur.
- .  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation.
- .  $R_1$  et  $R_2$  les coefficients de réflexion en intensité des deux miroirs.
- . A représente les pertes par diffraction pour un aller et retour de l'onde dans la cavité.

Ce facteur de qualité est relié à l'énergie W emmagasinée dans la cavité et à la puissance dissipée  $P_d$ , par la relation {96}  $Q = 2 \pi \nu \frac{W}{P_d}$ .

Si on réalise une excitation convenable du Pérot-Fabry en adaptant l'onde excitatrice à la géométrie du résonateur, on peut alors négliger les pertes par diffraction ( $A \sim 0$ ). Compte tenu des éléments optiques utilisés ( $R_1 \sim 99\%$  et  $R_2 \sim 98,2\%$ ), on trouve une valeur de Q voisine de  $10^7$ .

Un Pérot-Fabry possède aussi la propriété de procurer une longueur équivalente d'absorbant importante. En effet, dans le cas d'une cavité multipassage, on définit (96) la longueur équivalente d'absorption  $l_{eq}$  par la longueur de cellule en onde progressive qui provoquerait la même variation relative d'intensité que la cavité Pérot-Fabry remplie avec le même absorbant :

$$l_{eq} = \frac{\lambda Q}{2\pi} = 7,8 \text{ m dans notre cas.}$$

Pour un interféromètre composé de deux miroirs dont les coefficients de réflexion sont  $R_1$  et  $R_2$ , la largeur totale à mi-hauteur  $\Delta\nu$  de la résonance peut être calculée par l'expression suivante (95) :

$$\Delta\nu = \frac{c}{2D} \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\pi \sqrt{R_1 R_2}} \text{ ce qui donne } \Delta\nu \sim 4 \text{ MHz.}$$

Quant à l'intervalle spectral libre de la cavité  $\Delta\nu_1 = \frac{c}{2nD}$ , il est égal à environ 570 MHz ( $n$  est proche de 1).

La finesse des franges s'exprime (95)

par  $\mathcal{F} = \frac{\Delta\nu_1}{\Delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}}$ . Elle est de l'ordre de 150 pour notre installation.

La figure III.6 rappelle la transmission d'un tel interféromètre en fonction de la fréquence.

### III - 2. 2. 3. Problèmes posés par l'alignement de la cavité résonante

L'alignement optique nécessite de coupler entre elles deux cavités. Il est de ce fait très critique. La principale difficulté que nous avons donc rencontrée lors de la mise en place de ce spectromètre concerne l'alignement très délicat de tous les composants optiques et par conséquent l'excitation convenable de notre résonateur optique.

La présence de la lame semi-réfléchissante en AsGa à l'entrée du Pérot-Fabry interdit un alignement simple de la cavité en transmission dans le visible. On commence par aligner le faisceau issu d'un laser He Ne sur le guide d'onde du laser à CO<sub>2</sub> après avoir enlevé ses optiques. Le faisceau ainsi aligné permet alors d'aligner le miroir d'entrée du résonateur en observant le faisceau réfléchi par celui-ci. On remonte ensuite le réflecteur et le réseau du laser à CO<sub>2</sub> pour procéder à l'alignement de la lame de sortie du Pérot-Fabry dans l'infrarouge grâce à un détecteur HgCdTe, en contrôlant l'allure des modes de résonance sur un oscilloscope. La figure III.7 illustre les courbes de transmission que nous avons

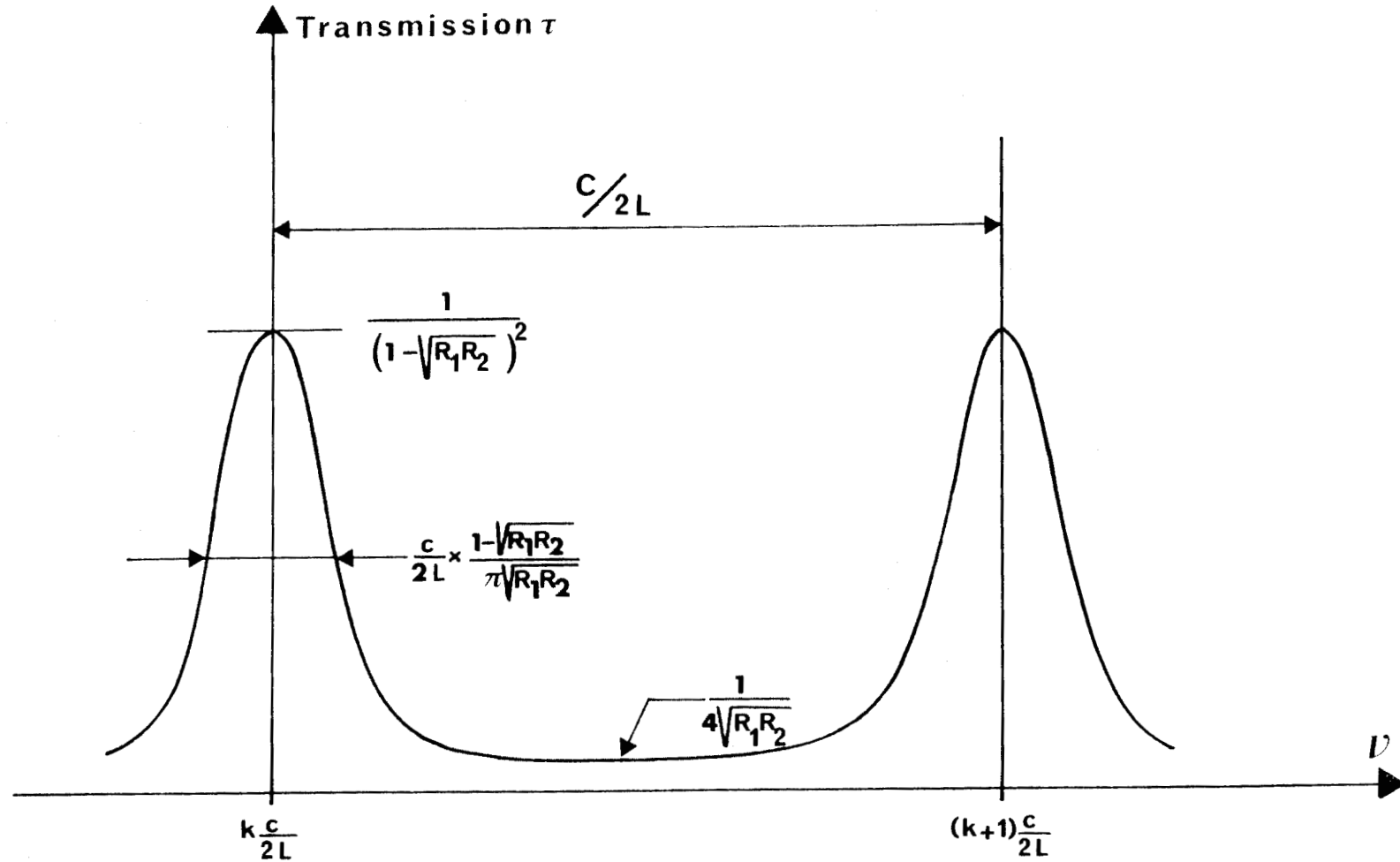


Figure III-6. : Courbe de transmission d'un interféromètre Pétrot-Fabry composé de deux miroirs dont les coefficients de réflexion sont  $R_1$  et  $R_2$  en fonction de la fréquence.

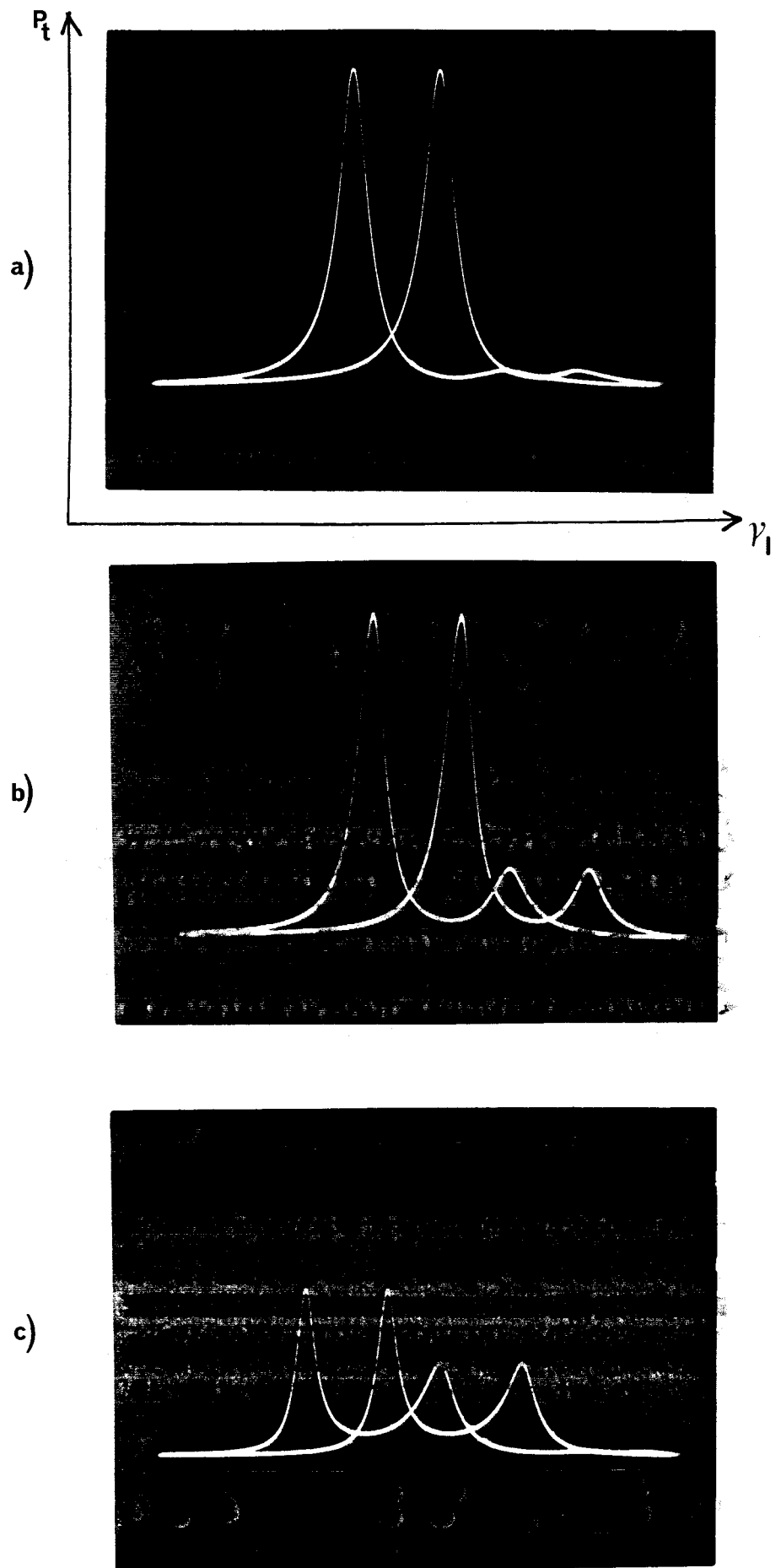


Figure III-7. : Courbes de transmission observées en fonction de la fréquence du laser guide d'onde pour différentes positions du détecteur infrarouge. Compte tenu de la taille de l'élément détecteur, il est possible de détecter préférentiellement chacun des modes de la cavité résonante.

observées, seule la position de la lentille focalisant le signal sur le détecteur ayant été modifiée. Il est à noter que des courbes similaires peuvent être obtenues en fixant les positions du détecteur et de la lentille de focalisation, et en jouant sur l'orientation des miroirs du résonateur. Lorsque l'onde incidente n'excite pas correctement le résonateur, il apparaît des modes transverses ( $TE_{mn}$  avec  $m$  ou  $n \neq 0$ ) d'ordre supérieur dans la cavité. Compte tenu de la très faible taille du détecteur par rapport au dimension du faisceau, on peut détecter préférentiellement chacun de ces modes. C'est ce que montrent les photos a-b-c de la figure III.7. Ainsi sur la photo a> on ne regarde que la partie centrale du faisceau infrarouge ; c'est dans ces conditions que nous nous sommes placés pour effectuer nos expériences.

Néanmoins, l'orientation du faisceau issu du laser dépend légèrement de l'orientation du réseau qui sélectionne les raies d'émission, de sorte que nous sommes amenés à retoucher l'alignement entre les cavités laser et Pérot-Fabry quand on change de raie d'émission ; ceci est nécessaire pour garder une excitation correcte du mode fondamental du résonateur optique. Nous avons également observé des dissymétries dans la forme de résonance sur le signal détecté en réflexion. Les clichés de la figure III.8 a→g montrent ces dissymétries.

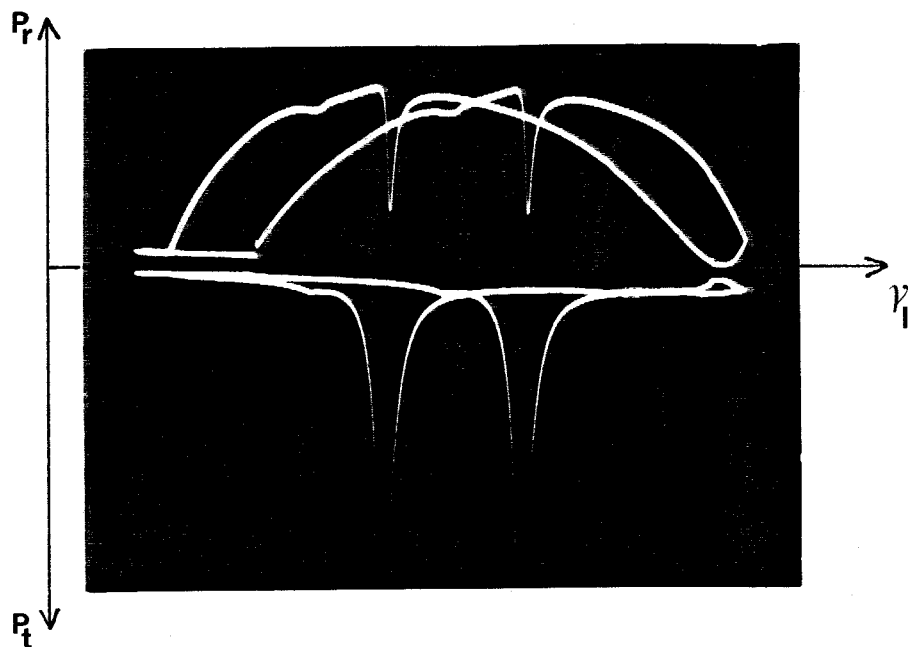


Figure III.8a : Détection des faisceau réfléchi (trace du haut) et transmis (trace du bas) par la cavité Pérot-Fabry.

La figure III.8a (ci dessus) représente la situation la plus favorable pour nos études car la puissance réfléchie (trace du haut) se trouve pratiquement annulée au maximum de la

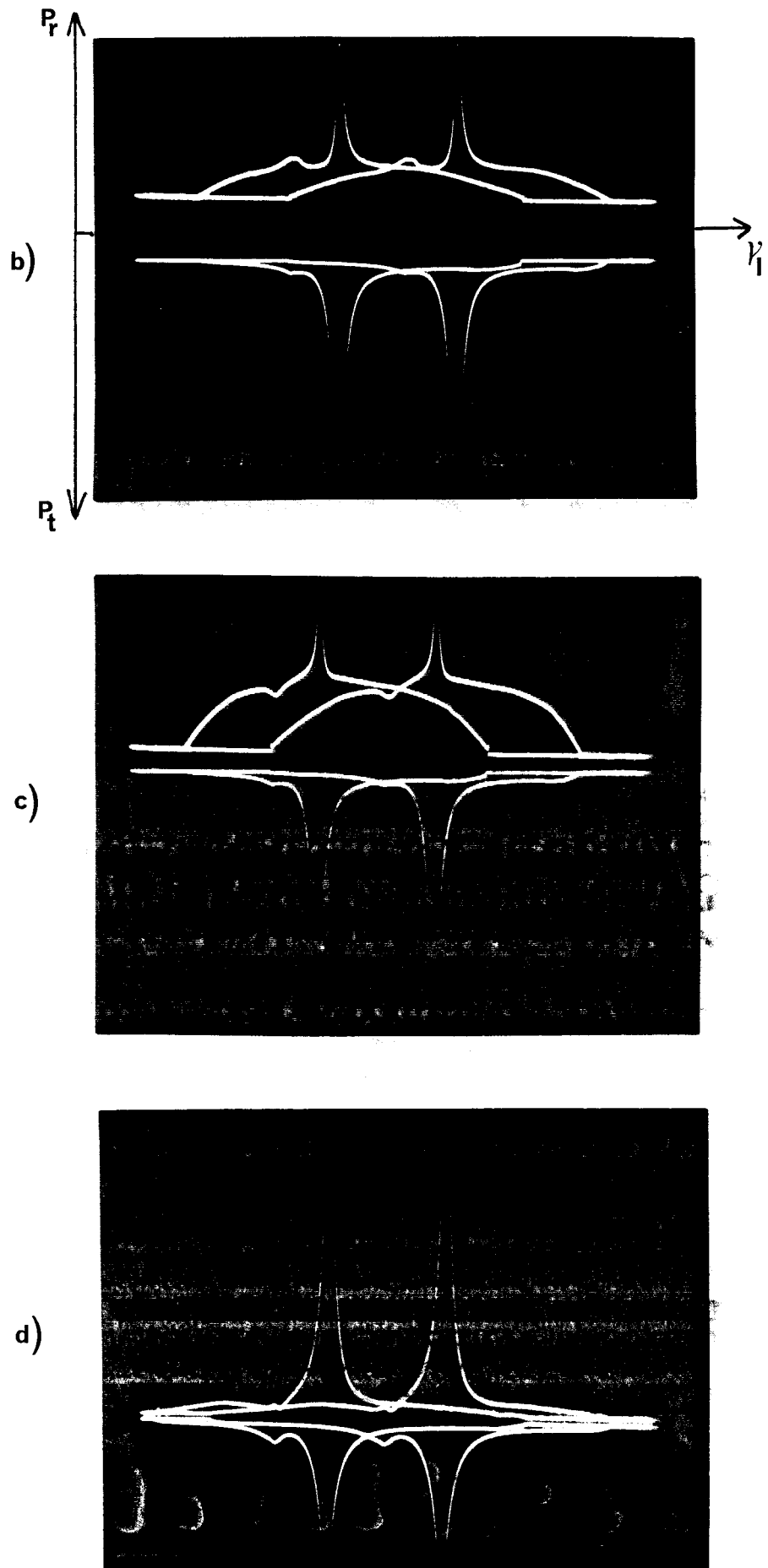


Figure III-8. : Dissymétries observées dans la forme de résonance de la cavité optique.

- Trace du haut : signal détecté en réflexion.
- Trace du bas : signal détecté en transmission.



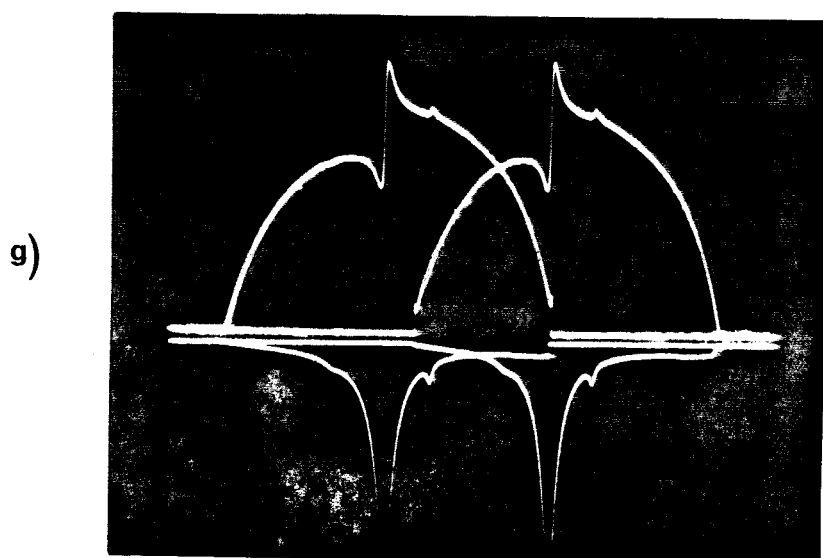
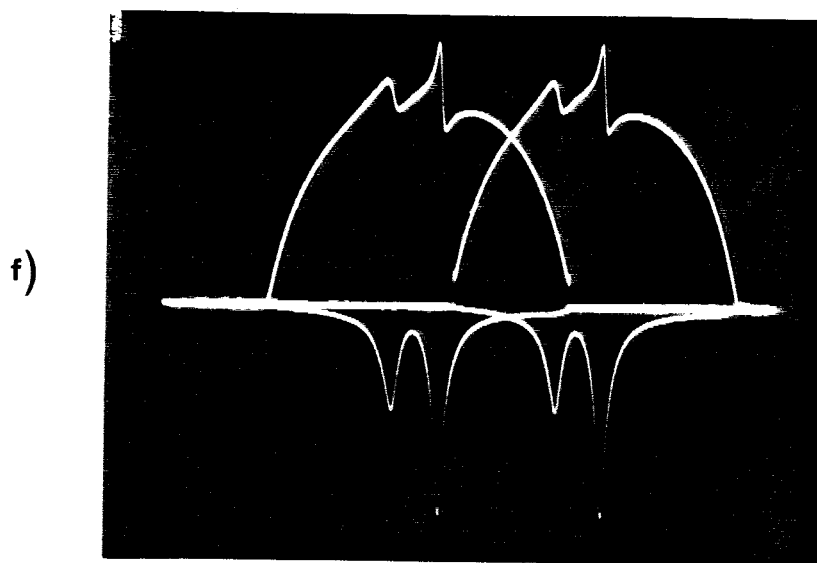
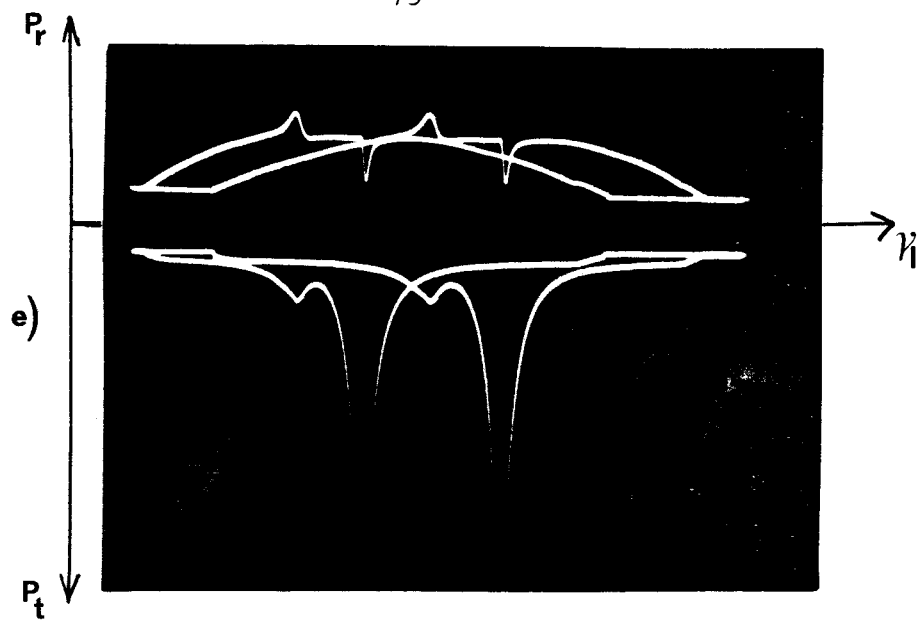


Figure III-8 : Suite

courbe de transmission (trace du bas). Les photographies III.8b à III.8e montrent les variations de la forme de résonance en fonction de la position du détecteur ; la figure III.8d illustre notamment la possibilité d'annuler pratiquement le signal correspondant au profil du laser et faire apparaître la résonance sous forme d'une augmentation de puissance. Les clichés III.8 f et g sont obtenus en partant de la situation III.8a et en balayant la longueur de la cavité du résonateur pour déplacer la résonance vers les hautes (f) ou vers les basses (g) fréquences par rapport au centre du profil du laser : on constate dans ce cas que les résonances se présentent sous forme dispersive en réflexion.

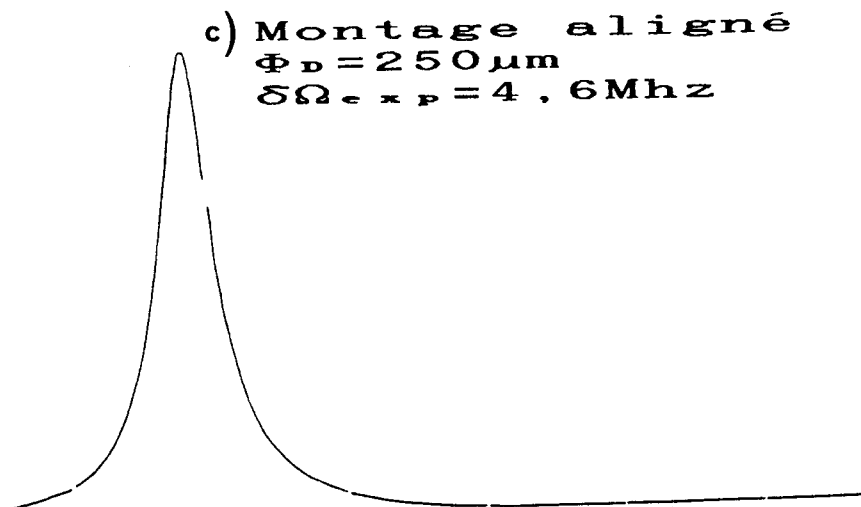
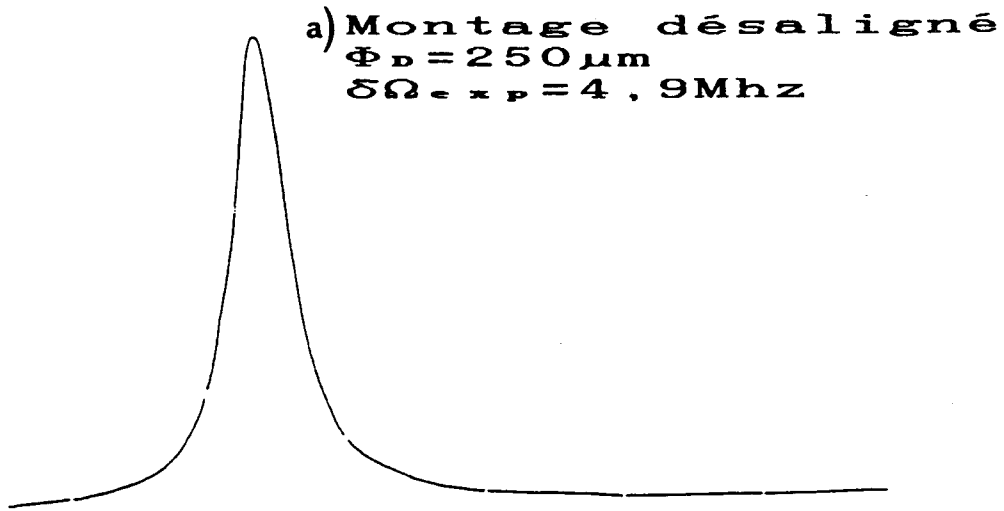
Ces dissymétries sont actuellement mal comprises et feront l'objet d'études ultérieures. L'altération des fronts d'onde est un effet secondaire pouvant conduire à l'apparition de telles asymétries.

#### III - 2. 2. 4. Mesure de la largeur de la résonance

Nous avons réalisé des enregistrements (figures III.9 et III.10) de la courbe de transmission et de réflexion du Pérot-Fabry en modulant à 425 Hz le signal issu du laser guide d'onde et en pilotant la fréquence de source d'émission avec le générateur du convertisseur. La fréquence du laser guide d'onde est asservie sur un intervalle spectral couvrant 64 MHz ; les marqueurs de fréquence sont espacés de 10 MHz. Lors de ces expériences, le laser étalon est asservi sur le Lamb-dip de fluorescence au centre de la raie CO<sub>2</sub> considérée (en l'occurrence la 10 P 16) ; la cellule Pérot-Fabry est sous vide.

Il est intéressant de comparer la largeur de la résonance obtenue expérimentalement à la valeur théorique, car la différence va nous renseigner sur le degré d'adaptation de la géométrie de l'onde excitatrice au résonateur. Ainsi, une largeur expérimentale supérieure à la largeur calculée dénote un alignement non optimal qui peut ensuite limiter la résolution du spectromètre.

Le système composé du polariseur et de la lame quart d'onde, destiné à découpler les deux cavités optiques, n'assure pas une isolation optique parfaite, de sorte qu'une partie de la puissance réfléchie vient réexciter la cavité du laser. Nous avons été gênés par ce retour sur le laser car il entraîne parfois une dérive importante de la fréquence du laser guide d'onde. Le moyen le plus efficace de supprimer cet effet consiste à désaligner très légèrement le faisceau incident sur le Pérot-Fabry ; cette méthode permet de s'affranchir de l'utilisation du système d'isolation mais elle contribue à l'excitation des différents modes transverses et à l'élargissement de la résonance de la cavité.



10 MHz

Figure III-9. : Courbes de transmission relevées avec différentes tailles d'élément détecteur (de diamètre  $\Phi_D$ ) et pour deux alignements distincts.  $\delta\Omega_{\text{exp}}$  représente la largeur totale à mi-hauteur de la résonance.

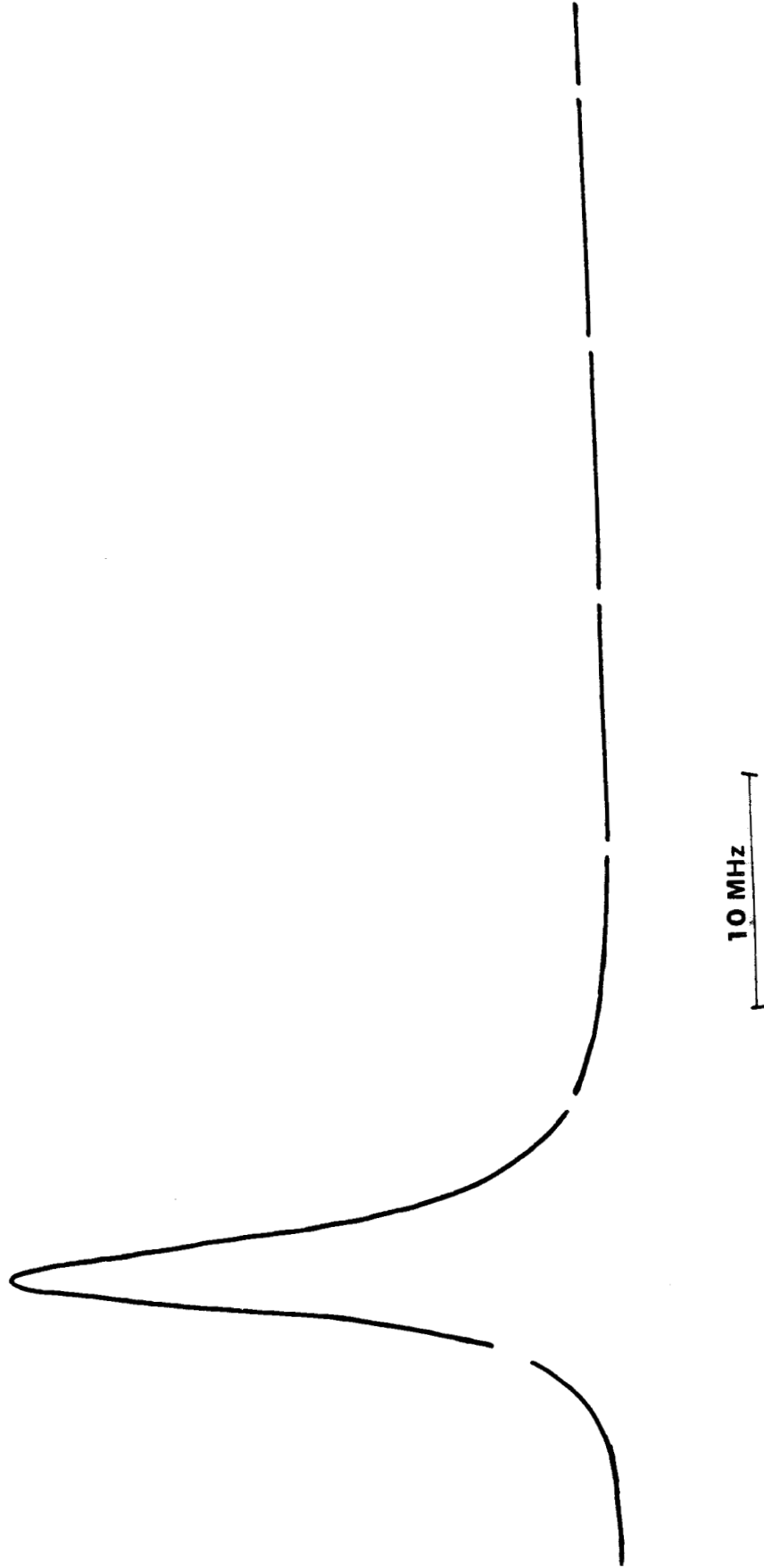


Figure III-10. : Puissance réfléchi par la cavité résonante en fonction de la fréquence du laser guide d'onde. La largeur totale de la résonance est de 3.7 MHz.

Nous avons donc relevé la résonance avec les deux types de configuration (système soigneusement aligné et système désaligné) pour chiffrer cet élargissement et chercher le meilleur compromis largeur-alignement. Nous précisons également la taille  $\phi_D$  de l'élément détecteur employé puisqu'elle peut aussi influencer l'allure de la résonance ; en effet, l'utilisation d'une surface sensible plus importante permet de regarder une plus grande partie du faisceau et autorise donc une meilleure intégration spatiale de la puissance infrarouge détectée (si la surface détectrice est suffisamment homogène). Dans tous les cas, nous nous sommes assurés que la saturation des détecteurs est peu probable (correspondance non linéaire entre puissance et tension) en les chargeant sur  $50\Omega$ . En transmission, nous avons placé le détecteur à quelques centimètres de la lame de sortie du Pérot-Fabry et le faisceau transmis n'a pas été focalisé ; en réflexion, les niveaux de puissance détectés sont plus faibles et le faisceau réfléchi est focalisé avec une lentille de 125 mm de focale sur l'élément détecteur.

#### \* Résultats expérimentaux

- L'enregistrement a> a été effectué avec un système désaligné et en utilisant un détecteur infrarouge de surface circulaire (son diamètre est de  $250\ \mu\text{m}$ ). Nous avons mesuré une largeur totale de résonance de l'ordre 4,9 MHz ce qui est un peu supérieur à la valeur théorique calculée précédemment (4 MHz). L'écart observé peut être attribué à un léger décalage angulaire des faisceaux aller et retour dans la cavité résonante ; le mode incident n'est alors pas adapté au mode de cavité et la finesse s'en trouve diminuée.

- Le relevé b> a été réalisé dans les mêmes conditions mais avec avec un détecteur de plus grande surface (diamètre de  $500\ \mu\text{m}$ ). Il nous fournit une largeur totale d'environ 4,7 MHz, soit très légèrement inférieure à la largeur précédente. Dans ce cas, l'allure de la courbe observée apparaît également plus symétrique.

- La contribution du désalignement à l'élargissement de la résonance a été estimée grâce à l'enregistrement c> où l'alignement a été soigné. Pour cela, la procédure consiste à retirer la lame quart d'onde et à détecter les franges dues à la réexcitation du laser par le faisceau retour. L'alignement est optimum au maximum de contraste de franges. Le détecteur employé ici a une petite surface. Nous avons effectivement constaté une faible diminution (de l'ordre de 300 kHz) de la largeur par rapport à la première situation (a>). Ces 4,6 MHz représentent la plus petite valeur que nous ayons obtenue pour la largeur de la résonance en transmission. Le remplacement du détecteur par un détecteur de grande surface a donné la même valeur dans ce cas.

La majeure partie de nos études ont donc été menées sur un système aligné en utilisant un isolateur optique pour éviter le retour de la puissance réfléchi sur le laser. Néanmoins, certaines études réclamant une très grande stabilité de la source d'émission, le désalignement associé à l'emploi d'un détecteur de grande surface fut nécessaire.

Dans tous les cas, l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales et théoriques de la largeur de résonance en transmission est sensiblement le même ; la différence minimale observée peut être attribuée aux coefficients de réflexion des lames dont on ne connaît pas les valeurs exactes.

• La figure III.10 montre le signal obtenu en réflexion avec un système aligné et un détecteur de petite surface (diamètre : 250  $\mu\text{m}$ ). La largeur mesurée n'est plus que de 3,7 MHz, très proche donc de la valeur calculée. Malgré toutes les précautions prises, un éventuel effet de saturation résiduel est sans doute à l'origine des écarts observés pour les signaux transmis et réfléchis.

L'alignement du Pérot-Fabry reste une chose très délicate comme le montrent les effets décrits ci-dessus et ceux du paragraphe III - 2.2.3. ; il faut y accorder beaucoup de soin de même qu'au positionnement et au choix du détecteur.

### III - 2. 3. Résultats spectroscopiques et début d'analyse

La spectroscopie à 10  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde avec un résonateur Pérot-Fabry externe est fort peu pratiquée comme nous l'avons vu dans le premier chapitre (I - 3.6.2). En dehors des expériences faites au laboratoire, il n'existe à notre connaissance qu'un tel dispositif mais destiné à stabiliser un laser à  $\text{CO}_2$  sur des résonances de saturation de la molécule  $\text{O}_3\text{O}_4$  [99]. L'absorption saturée est obtenue dans une cavité Pérot-Fabry de 1,5 m de longueur.

Dans cette partie, nous avons regroupé les résultats acquis avec notre nouveau montage fonctionnant par spectroscopie de saturation, mais aussi par spectroscopie d'absorption à deux photons. Ils montrent les possibilités de cette nouvelle disposition expérimentale dans le cadre de la spectroscopie infrarouge. Ce type de spectromètre est particulièrement bien adapté pour l'étude en spectroscopie haute résolution de transitions faiblement autorisées ; la densité de puissance importante disponible favorise également l'observation d'effets de saturation. En outre, ce montage nous a permis de refaire dans de meilleures conditions les observations faites antérieurement [66] avec un système moins perfectionné.

### III - 2. 3. 1. Le bromure de méthyle : CH<sub>3</sub>Br

Cette molécule est une toupie symétrique allongée dont le groupe de symétrie est C<sub>3v</sub>. Deux espèces isotopiques (CH<sub>3</sub><sup>79</sup>Br et CH<sub>3</sub><sup>81</sup>Br) existent en abondance naturelle sensiblement égale. Pour ces deux espèces, les bandes d'absorption relatives à la vibration  $\nu_6 = 1$  sont centrées à 954 cm<sup>-1</sup>, et se situent dans la bande d'émission du laser à CO<sub>2</sub>.

Le moment dipolaire correspondant à la vibration considérée est évalué entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-3</sup> Debye [100]. Une méthode de spectroscopie de saturation intracavité avait donc permis l'analyse de la bande  $\nu_6$  [79].

Chaque raie d'absorption est constituée de plusieurs composantes principales correspondant à la structure quadripolaire causée par le couplage du spin 3/2 du noyau de Brome avec le gradient de champ électrique. Les composantes de la structure hyperfine sont séparées au maximum de quelques MHz (pour les valeurs de J faibles) et permettent de tester la résolution du spectromètre.

La figure III.11 illustre les possibilités de notre montage avec ce corps en absorption saturée ; elle montre les transitions R<sub>Q(21,2)</sub> de l'espèce CH<sub>3</sub><sup>81</sup>Br et R<sub>Q(22,2)</sub> de l'espèce CH<sub>3</sub><sup>79</sup>Br (bande  $\nu_6$ ) en quasi coïncidence vers 971, 9303 cm<sup>-1</sup> avec la raie 10 R14 du laser CO<sub>2</sub>. La pression est de 10 mT et la puissance à l'entrée du Pérot-Fabry est de 50 mW. La détection est réalisée sur le faisceau transmis à l'harmonique deux de la fréquence de modulation. L'écart entre le centre des raies d'absorption sans structure quadripolaire et le centre de la raie CO<sub>2</sub> vaut - 36 MHz pour la transition R<sub>Q(21,2)</sub> et est nul pour la transition R<sub>Q(22,2)</sub>. Chaque structure hyperfine est composée de deux résonances espacées d'environ 4 MHz qui sont associées aux transitions  $\Delta F = \Delta J$  non résolues deux à deux. La bande d'absorption infrarouge du CH<sub>3</sub>Br étant peu intense, on constate qu'il faut placer les transitions sur les flancs de la résonance du Pérot-Fabry où la puissance est encore conséquente, pour discriminer les structures de façon satisfaisante. Pour les relevés  $a \rightarrow e$  de la figure III.11, la résonance de la cavité Pérot-Fabry est déplacée vers les basses fréquences ; on observe une inversion de phase avec la position de la résonance par rapport aux résonances de saturation du gaz. On peut également noter la présence du bruit laser discriminé par les flancs de la résonance de la cavité optique.

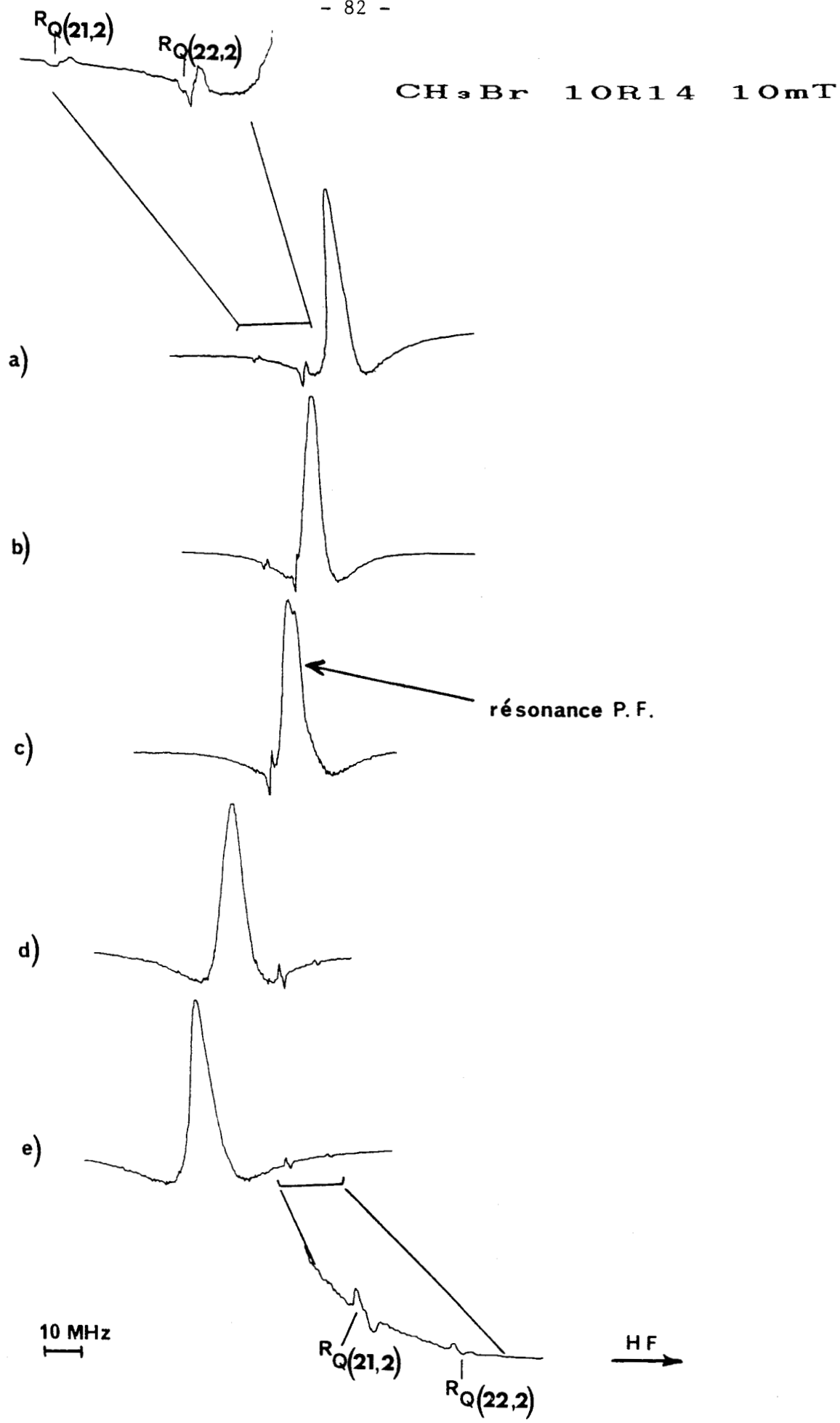


Figure III-11. : Observation des transitions  $R_Q(21,2)$  de  $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$  et  $R_Q(22,2)$  de  $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$  obtenues avec l'émission 10 R 14 du laser à  $\text{CO}_2$  en cavité passive.



### III - 2. 3. 2. L'iodure de méthyle : CH<sub>3</sub>I

C'est une toupie symétrique ; les transitions accessibles par laser à CO<sub>2</sub> concernent la bande  $\nu_6$  centrée à 882 cm<sup>-1</sup>. L'étude infrarouge subdoppler par laser à CO<sub>2</sub> a été réalisée par Arimondo et Glorieux {101} qui utilisaient une technique de double résonance infrarouge-radio fréquence. Avec notre installation plus classique de spectroscopie de saturation qui a été décrite au chapitre deux de ce mémoire, aucun Lamb-dip n'avait pu être observé, sans doute à cause de la valeur trop faible du moment dipolaire de transition. En effet, l'intensité de la bande d'absorption  $\nu_6$  est très petite (l'intensité intégrée est égale à 35 Atm<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> {60}).

Notre nouveau dispositif a ainsi permis d'observer de nombreuses transitions de la bande  $\nu_6$ . Par exemple, les figures III.12 et III.13 illustrent les structures hyperfines des transitions observées avec les émissions 10P18 et 10P32 du laser à CO<sub>2</sub> : ces transitions pourraient être les  $R_{R(44,5)}$  et  $R_{R(15,5)}$  de la bande  $\nu_6$ . Dans les deux cas, la pression du CH<sub>3</sub>I est de 20 mT et la puissance à l'entrée du résonateur est d'environ 50 mW. La détection est réalisée sur l'harmonique trois de la fréquence de modulation avec le faisceau transmis.

Contrairement au cas de la molécule de CH<sub>3</sub>Br (figure III.11) où la résonance du Pérot-Fabry apparaît parfaitement symétrique, la résonance de la cavité est maintenant largement affectée par la présence de l'absorbant. L'indice du gaz et particulièrement ses variations avec la fréquence infrarouge contribuent aux signaux des relevés a>, b> et c> de la figure III.13. Les différents enregistrements de cette figure ont été obtenus en balayant la fréquence du laser et en modifiant, pour chaque enregistrement, la fréquence d'accord du Pérot-Fabry.

### III - 2. 2. 3. L'iodure de méthyle d<sub>3</sub> : CD<sub>3</sub>I

Cette molécule est un toupie symétrique. Trois niveaux de vibration sont en résonance de Coriolis :  $\nu_2 = 951$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu_5 = 1049$  cm<sup>-1</sup> et  $2\nu_3 = 2 \times 501$  cm<sup>-1</sup>.

Les bandes infrarouges correspondantes sont accessibles avec le laser à CO<sub>2</sub>. Au laboratoire, ce gaz a déjà fait l'objet d'études en absorption saturée extracavité {62} ; elles révèlent des spectres assez denses sur la branche P à 10,4  $\mu$ m (bande  $\nu_2$ ). Nous avons également mesuré des résonances de saturation avec un dispositif intracavité ; ces résultats sont fournis en annexe à la fin de ce mémoire où nous proposons des identifications.

CH<sub>3</sub>I 10P18 20mT

R<sub>R</sub>(44,5)

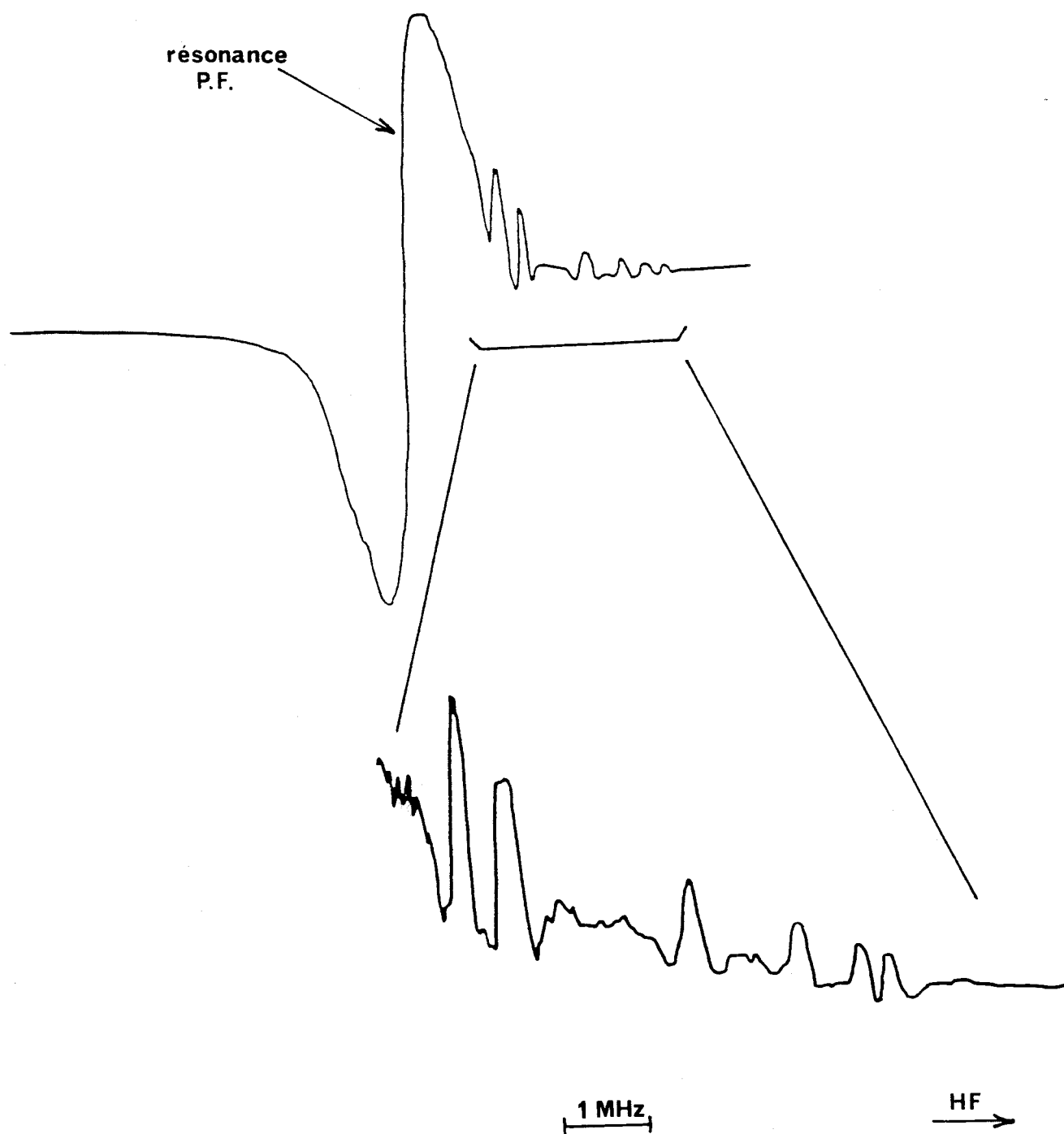
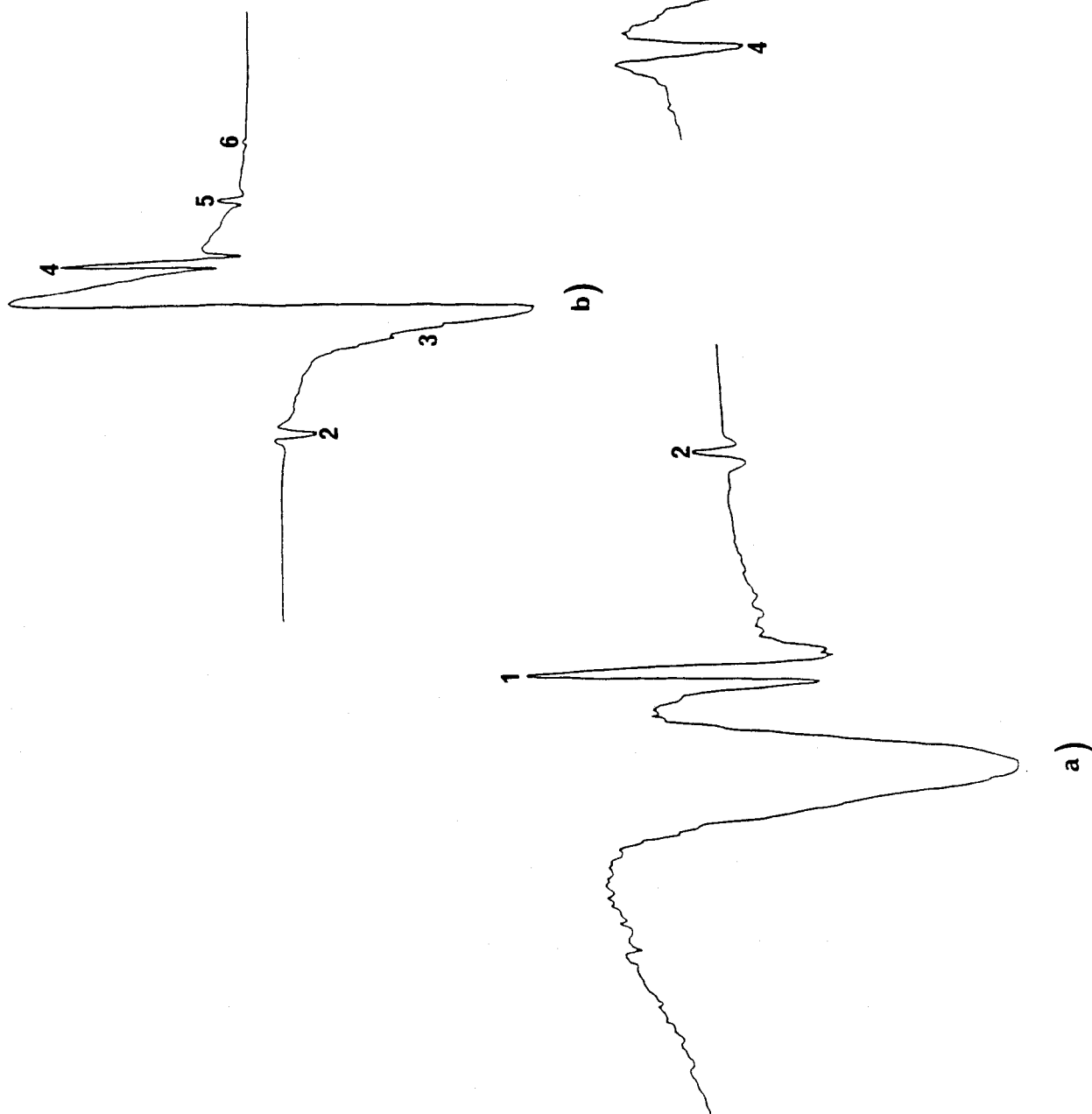


Figure III-12. : Structure hyperfine de la transition R<sub>R</sub> (44,5) de CH<sub>3</sub>I observée avec l'émission 10 P 18 du laser à CO<sub>2</sub>.

R<sub>R</sub>(15,5)

résonance P.E.  
 déplacée vers HF

c)

Figure III-13. : Structure hyperfine de la transition RR (15,5) de CH<sub>3</sub> I observée avec l'émission 10 P 32 du laser à CO<sub>2</sub>. La structure (1.2.3.4.5.6) s'étale sur une quarantaine de MHz. On peut noter que les variations de l'indice du gaz avec la fréquence infrarouge altèrent fortement la forme de la résonance de la cavité Pérot-Fabry.

La figure III.14 illustre les spectres de saturation de la molécule de  $\text{CD}_3\text{I}$  enregistrés avec l'émission 10P14 du laser à  $\text{CO}_2$  guide d'onde. Le relevé a> est réalisé en détectant le signal transmis par la cellule alors que la résonance du Pérot-Fabry est en dehors de la zone de fréquence balayée. Par contre, le relevé b> a été obtenu avec le montage décrit dans le deuxième chapitre. Comme on peut le constater sur ces enregistrements, les niveaux de résolution fournis par les deux dispositifs sont comparables ; ils sont de l'ordre de 100 kHz pour la demi-largeur de raie.

### III - 2. 3. 4. L'hexafluorure de soufre $\text{SF}_6$

C'est une toupie sphérique dont la bande infrarouge  $\nu_3$  centrée à  $940\text{ cm}^{-1}$  est accessible avec le laser à  $\text{CO}_2$ . Des mesures de fréquences très précises relatives à ce niveau de vibration ont déjà été réalisées sur cette molécule [102] ; son spectre infrarouge a également été relevé par spectroscopie de saturation au laboratoire. L'étude de la bande  $2\nu_3$ , interdite pour les transitions dipolaires directes, a été abordée par spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé dans la cavité du laser à  $\text{CO}_2$  guide d'onde [58]. Ce gaz nous a donc servi à la mise au point du spectromètre car cette molécule fournit des signaux intenses qu'il est alors plus facile d'optimiser. De plus, il permet d'observer un certain nombre d'effets caractéristiques de la spectroscopie avec Pérot-Fabry externe (bistabilité optique, variation de la forme des signaux (absorption à deux photons) avec la position de la résonance de Pérot-Fabry).

#### a) Absorption et dispersion saturée

La figure III.15 montre des Lamb-dips observés avec l'émission 10P16 du laser à  $\text{CO}_2$  guide d'onde. Sur le cliché a>, le Lamb-dip isolé apparaît au sommet de la courbe de transmission (trace du bas) ; il est également visible sur le faisceau réfléchi par le résonateur (trace du haut). On peut noter le contraste important obtenu sur le cliché b> où on constate aussi que la forme de la résonance du Pérot-Fabry est fortement altérée par l'introduction du gaz dans la cavité.

Avec un absorbant tel que  $\text{SF}_6$  pour lequel le moment dipolaire de transition infrarouge est relativement élevé (0,437 Debye pour la bande  $0 \rightarrow \nu_3$ ), l'utilisation d'un résonateur optique en spectroscopie de saturation est délicate. En effet, compte tenu des largeurs des transitions (souvent accrues avec la saturation) par rapport à la largeur de résonance du Pérot-Fabry, on observe généralement des formes de raies intermédiaires complexes. L'analyse des signaux n'est alors plus très simple. A titre d'exemple, la figure III.16.A.B. et C montre le spectre enregistré avec l'émission 10P16 du laser à  $\text{CO}_2$ . La pression du gaz

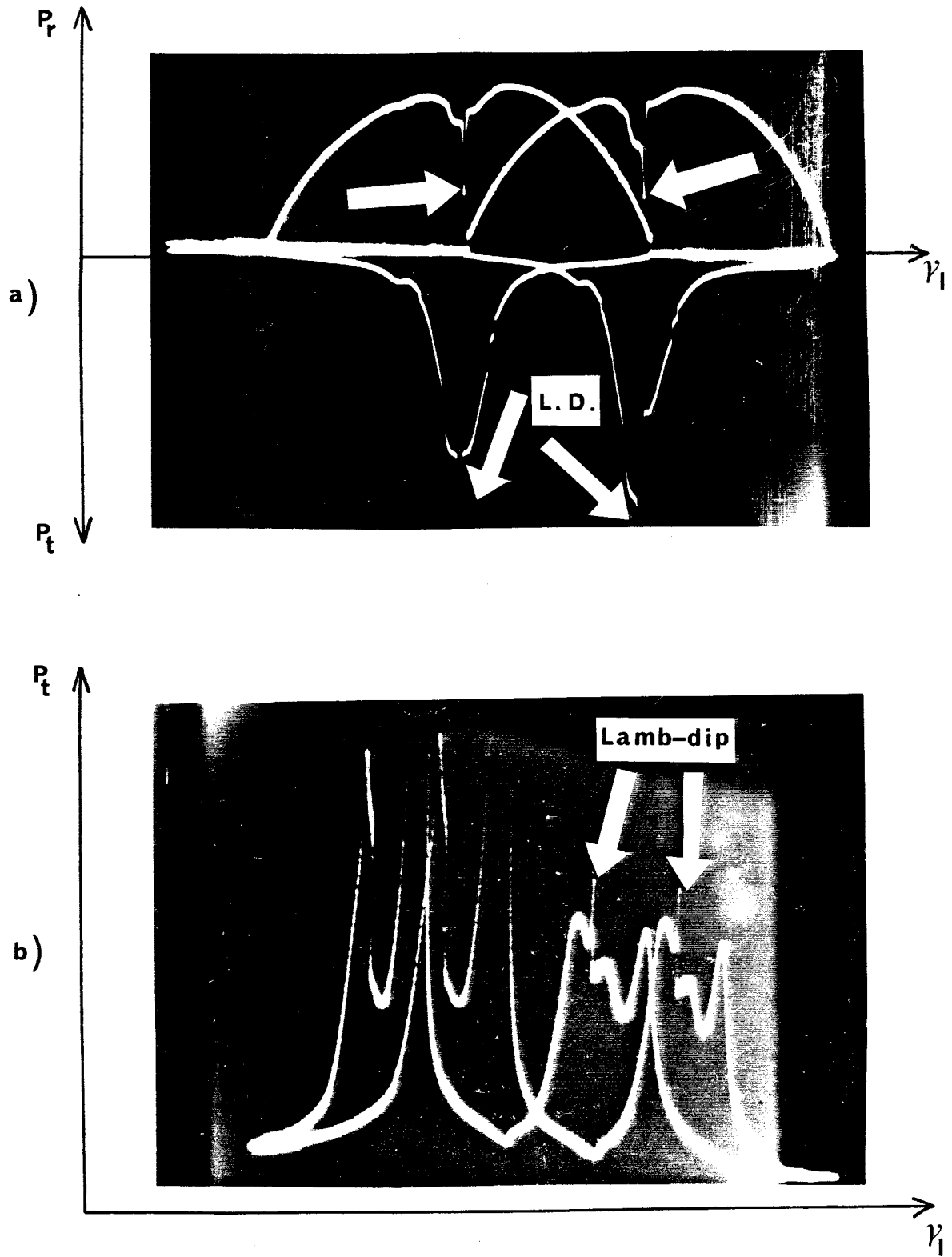


Figure III-15. : Lamb-dip d'absorption observé avec l'émission 10 P 16 du laser à CO<sub>2</sub> sur le faisceau transmis par le résonateur ( a) trace du bas et b) ) et sur le faisceau réfléchi ( a) trace du haut ).

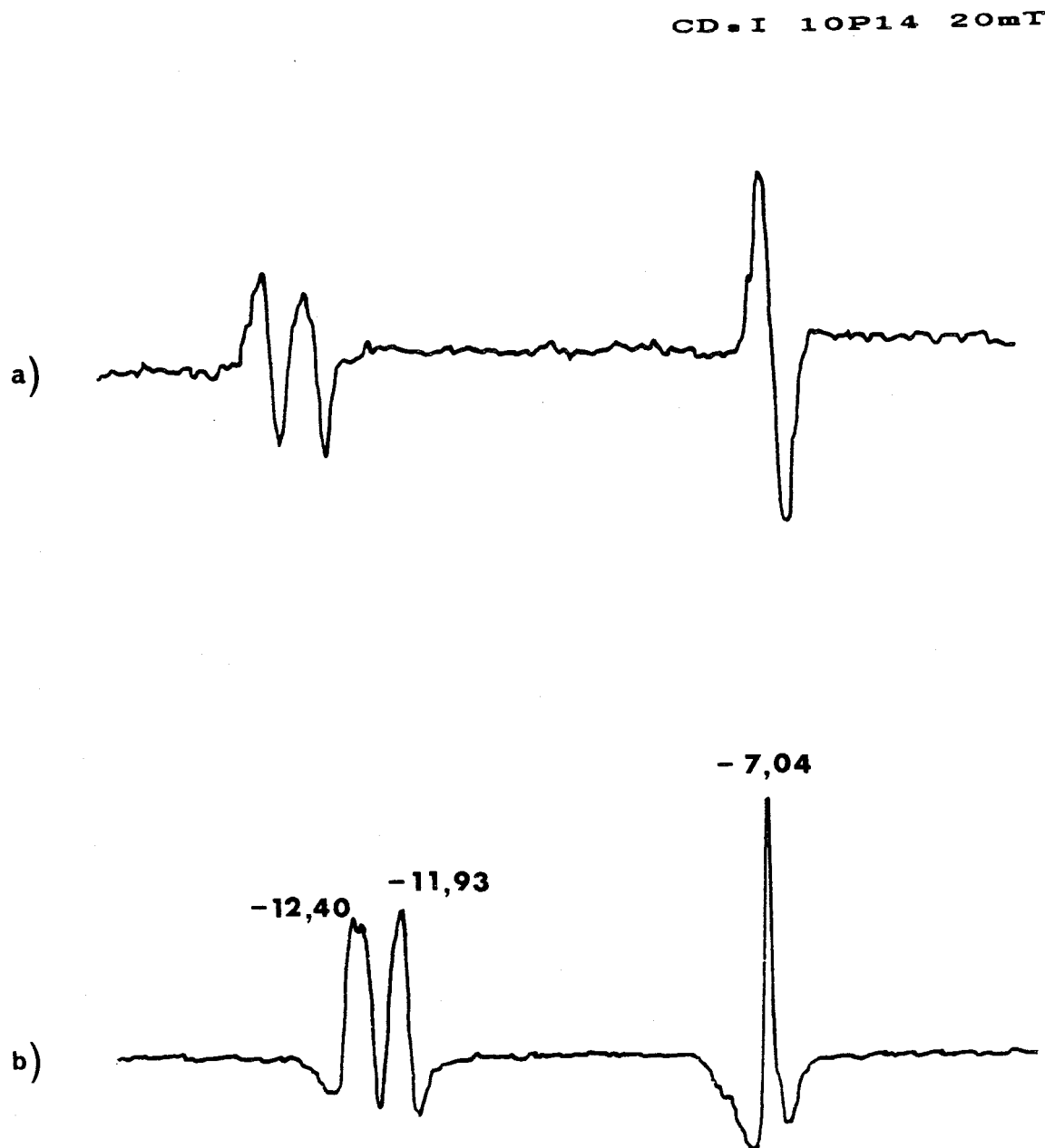


Figure III-14. : Spectres de saturation de CD<sub>3</sub>I obtenus avec l'émission 10 P 14 du laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde. La fréquence de détection est le double de la fréquence de modulation. Les fréquences des composantes sont données en MHz par rapport au centre de la raie du CO<sub>2</sub>. On peut estimer la demi-largeur de raie à 100 kHz.  
relevé a) : par spectroscopie de saturation extracavité avec Pérot-Fabry.  
relevé b) : avec un dispositif extracavité classique.

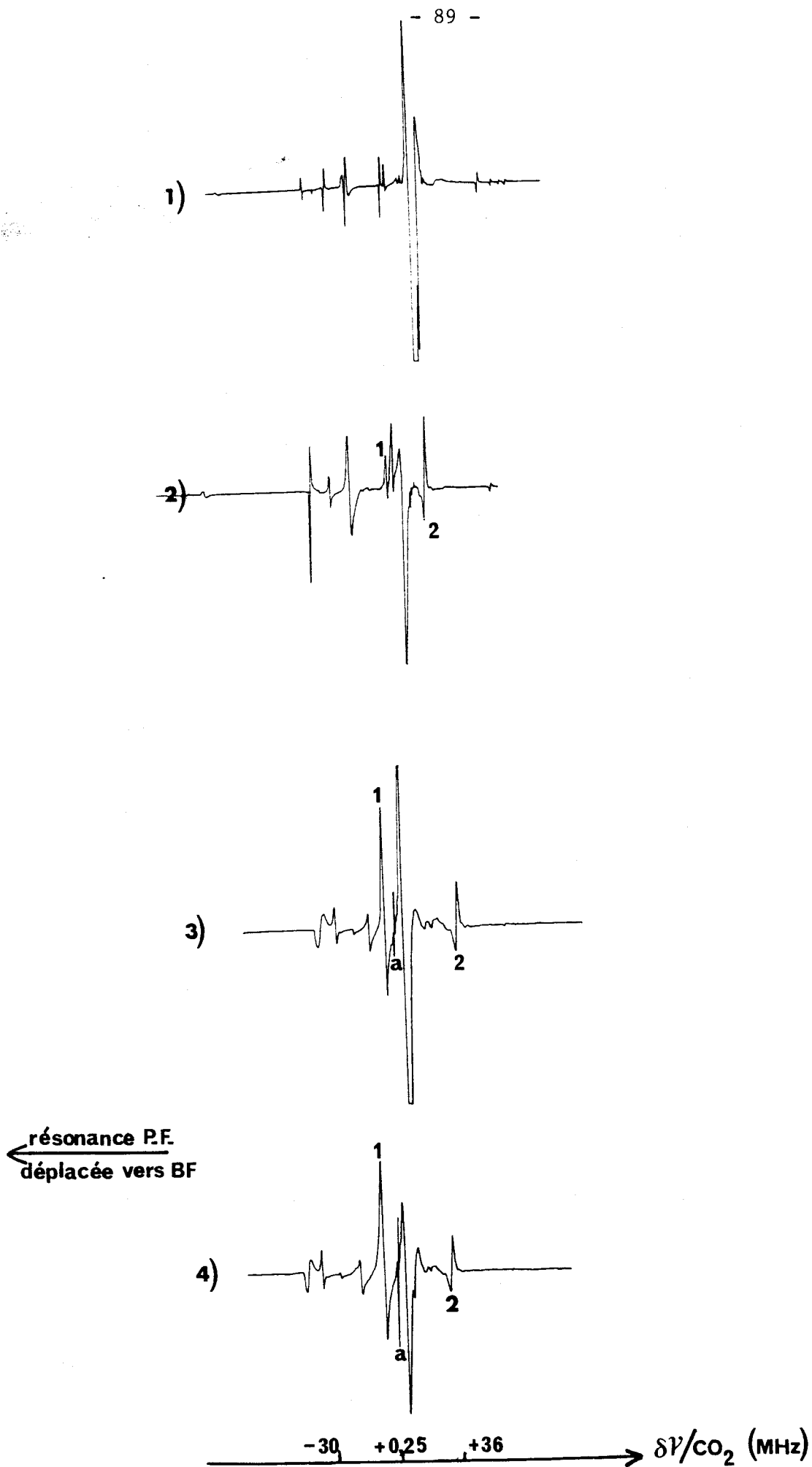


Figure III-16. A : Evolution du signal avec la position de la résonance.  
 1,2 : repèrent des Lamb-dips.  
 a : repère une transition à deux photons.

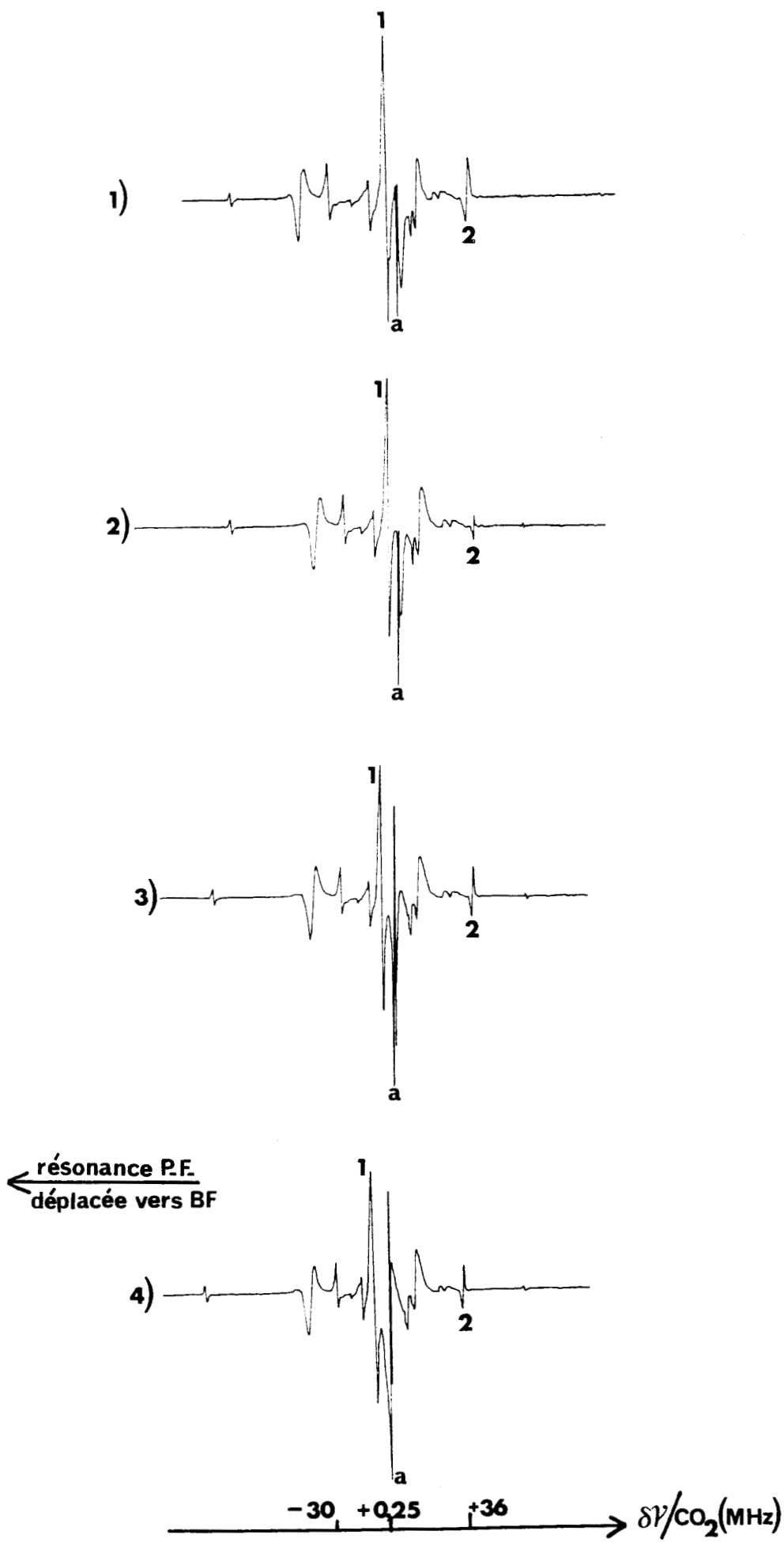


Figure III-16. B : Suite



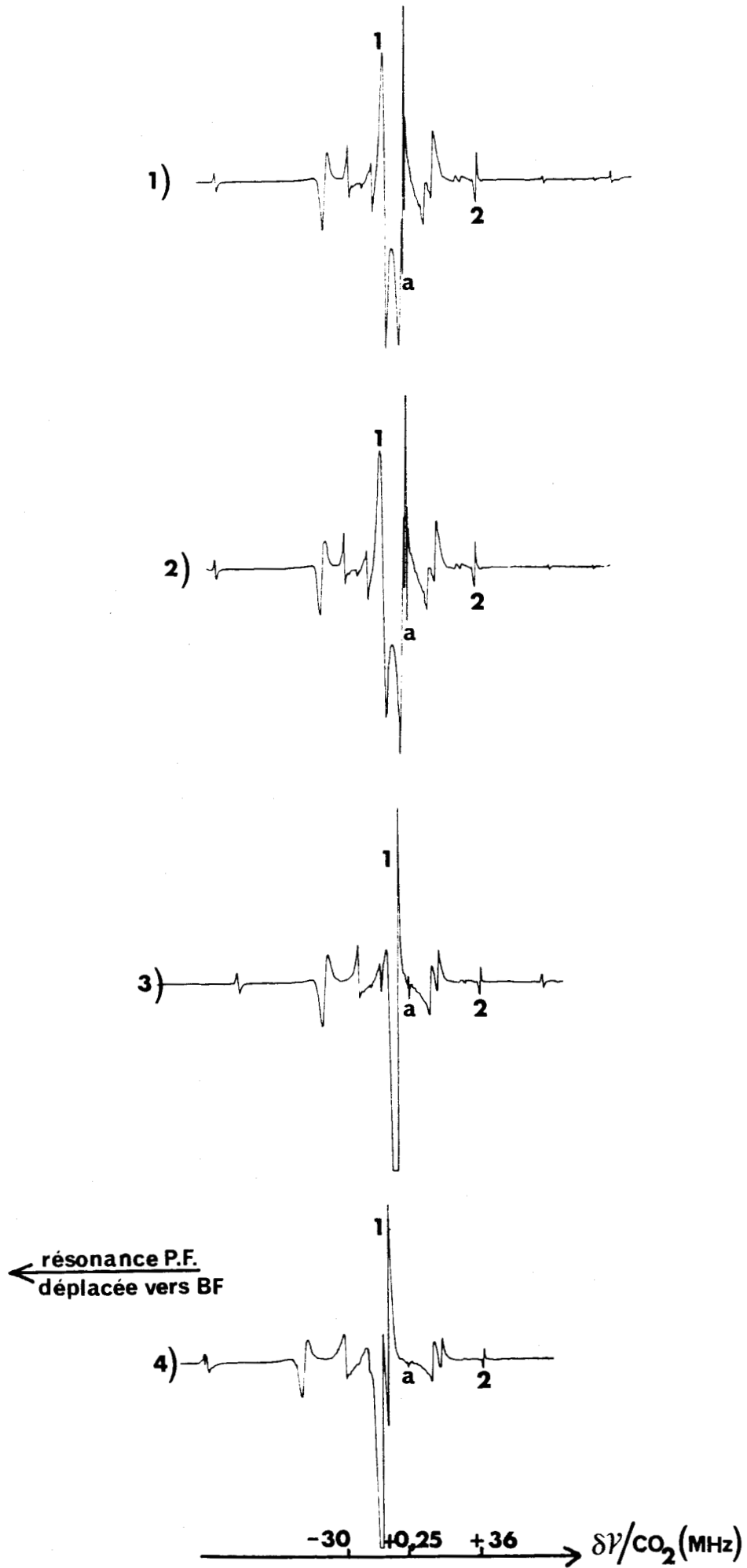


Figure III-16. C : Suite

absorbant est d'environ 40 mT et la puissance infrarouge à l'entrée de la cavité résonante avoisine 100 mW. La détection est réalisée avec le faisceau transmis au double de la fréquence de modulation. La zone explorée couvre une centaine de MHz et pour passer de  $A \rightarrow 1 \rightarrow C \rightarrow 4$ , nous avons déplacé la résonance vers les basses fréquences ; chaque relevé est obtenu en laissant le résonateur optique en point fixe et en balayant la fréquence du laser guide d'onde. Les chiffres (1) et (2) repèrent des Lamb-dips et la lettre (a) une transition à deux photons ; on peut de cette manière suivre la variation du profil de la raie avec la position de la résonance.

L'exploitation de ces résultats en spectroscopie de saturation haute résolution n'est envisageable facilement que si l'on travaille hors résonance, en ajustant convenablement les paramètres de contrôle (puissance, pression et amplitude de modulation). Ainsi, la partie b) de l'enregistrement de la figure III.17 a été effectuée en écartant la résonance du Pérot-Fabry d'environ quatre fois sa largeur vers les hautes fréquences ( $\sim + 30$  MHz) du doublet pointé à + 9,3 et + 12,4 MHz du centre de la raie  $\text{CO}_2$ . De cette façon, on est en mesure de travailler à faible puissance ; ceci permet de limiter l'élargissement par saturation et de ne pas être tributaire d'une légère dérive de la fréquence d'accord du Pérot-Fabry. Le relevé a) a nécessité le changement de la fréquence d'accord du résonateur pour amener la résonance à proximité du groupe de raies que l'on désire observer. L'enregistrement de spectres couvrant toute la gamme d'accord du laser n'est donc pas possible en une seule fois car on perd trop en sensibilité si on s'écarte trop de la fréquence de la résonance du Pérot-Fabry.

Dans les deux cas, la pression est de 30 mT et la puissance infrarouge à l'entrée de la cellule est de 80 mW ; la détection est faite au double de la fréquence de modulation sur le faisceau transmis et les résonances de saturation apparaissent sous forme dispersive, ce qui est typique de cette spectroscopie "hors résonance".

En effet, au voisinage des fréquences de résonance du gaz, il existe des variations importantes de l'indice du milieu. Ces variations correspondent aux termes de dispersion non linéaire des transitions et désaccordent la cavité optique ; elles se traduisent par des variations de puissance transmises par la cellule d'absorption et sont donc aisément détectées.

Suivant la position de la résonance par rapport à la fréquence du Lamb-dip, il est possible d'observer l'absorption ou la dispersion de la transition.

La figure III.18 montre les signaux enregistrés dans les mêmes conditions que sur la figure III.17 lorsque l'on se place loin de la fréquence de résonance de la cavité. Cette figure illustre également la complémentarité de phase qui existe suivant que l'on place la

SF<sub>6</sub> 10P16 30mT

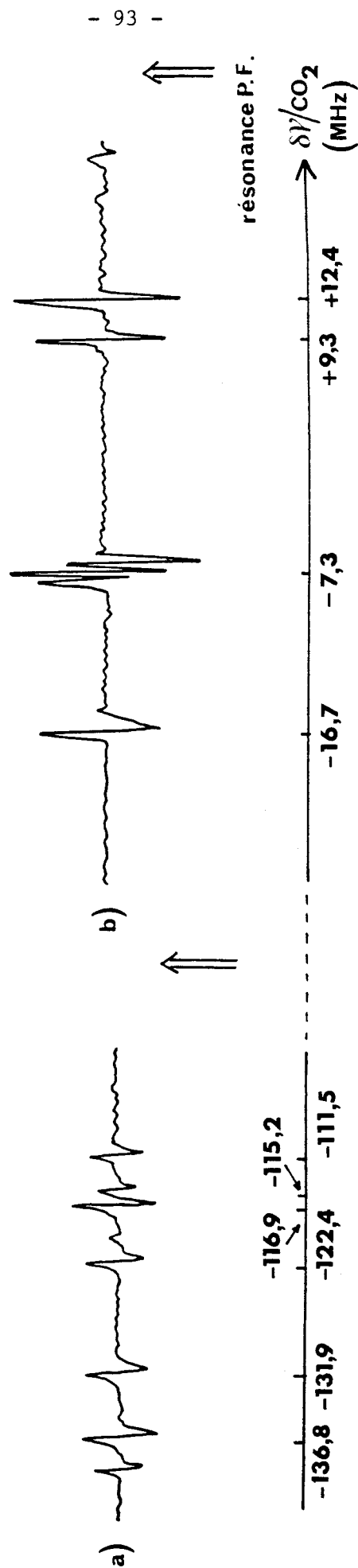


Figure III-17 : Spectre de saturation de SF<sub>6</sub> obtenu hors résonance en cavité passive avec l'émission 10 P 16 du laser à CO<sub>2</sub>. La puissance infrarouge à l'entrée du résonateur est d'environ 100 mW.

SF<sub>6</sub> 10P16 30mT

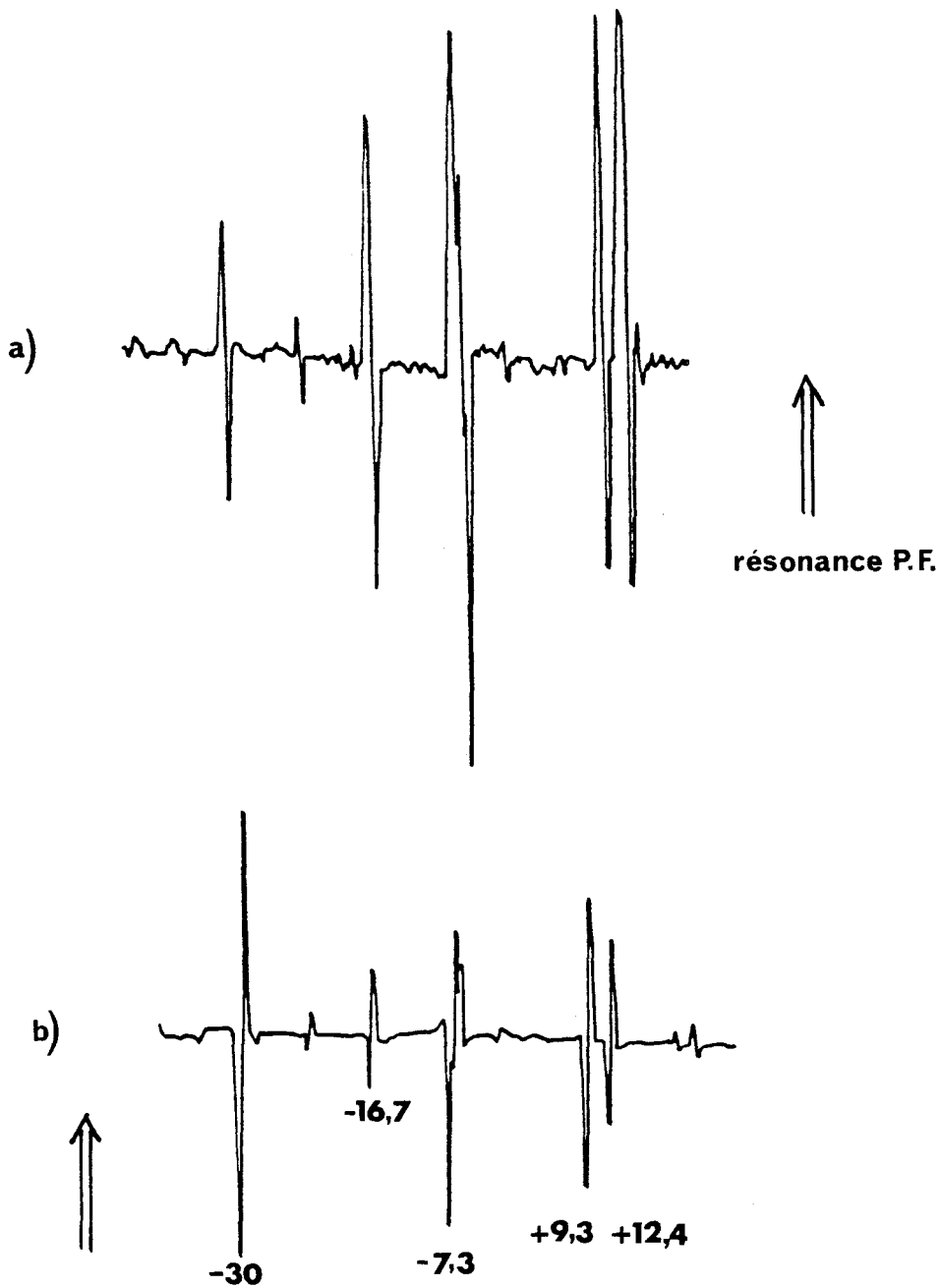


Figure III-18. : Spectre de saturation relevé hors résonance sur SF<sub>6</sub> en cavité passive.

- a) avec la résonance du Pérot-Fabry située en hautes fréquences par rapport aux résonances de saturation du gaz.
  - b) avec la résonance du Pérot-Fabry située en basses fréquences.
- Le rapport d'intensité de raie n'est pas conservé d'un relevé à l'autre. On peut également noter la complémentarité de phase observée avec la position de la résonance.

résonance de la cavité en hautes ou en basses fréquences par rapport aux transitions infrarouges étudiées. On remarquera que le rapport des intensités des raies n'est pas conservé quand on passe du relevé a> au relevé b>, tous les paramètres de contrôle étant inchangés à l'exception de la position de la résonance du Pérot-Fabry. Supposons que l'on ait une variation de phase  $\delta\varnothing$  constante ; le signal  $\delta\tau$  (variation de transmission) qu'elle procure diminue à mesure que l'on s'éloigne de la résonance du Pérot-Fabry (on suppose que l'on est écarté de plus d'une demi-largeur de résonance du centre de la résonance - voir figure III.19). La sensibilité de la spectroscopie de saturation par dispersion hors résonance décroît donc lorsqu'on s'éloigne du centre de la résonance. De plus, les variations de phases résultant du terme de dispersion non linéaire vont également diminuer lorsque le champ dans la cavité va diminuer.

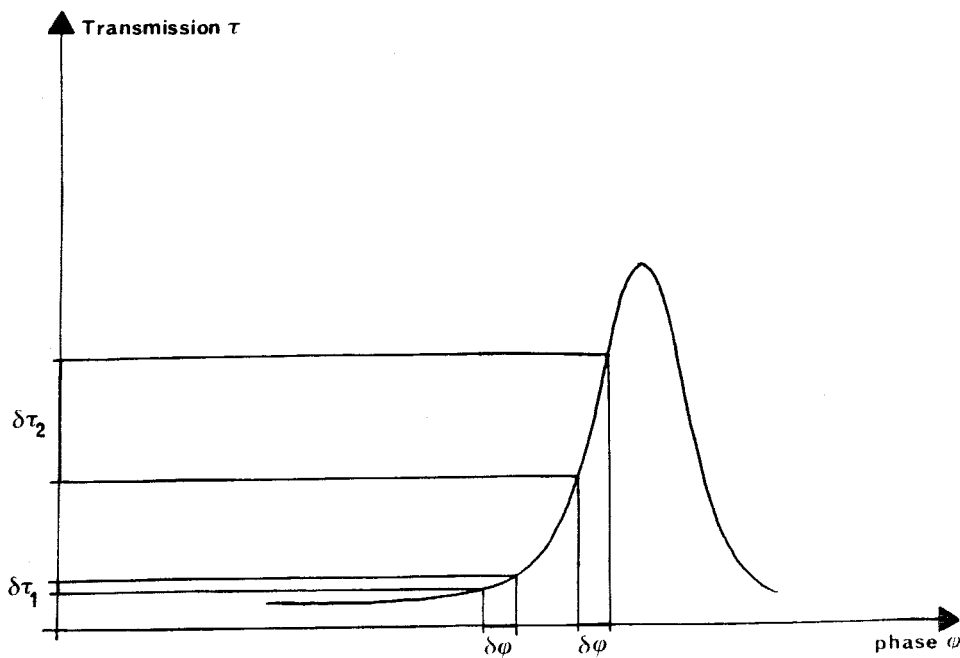
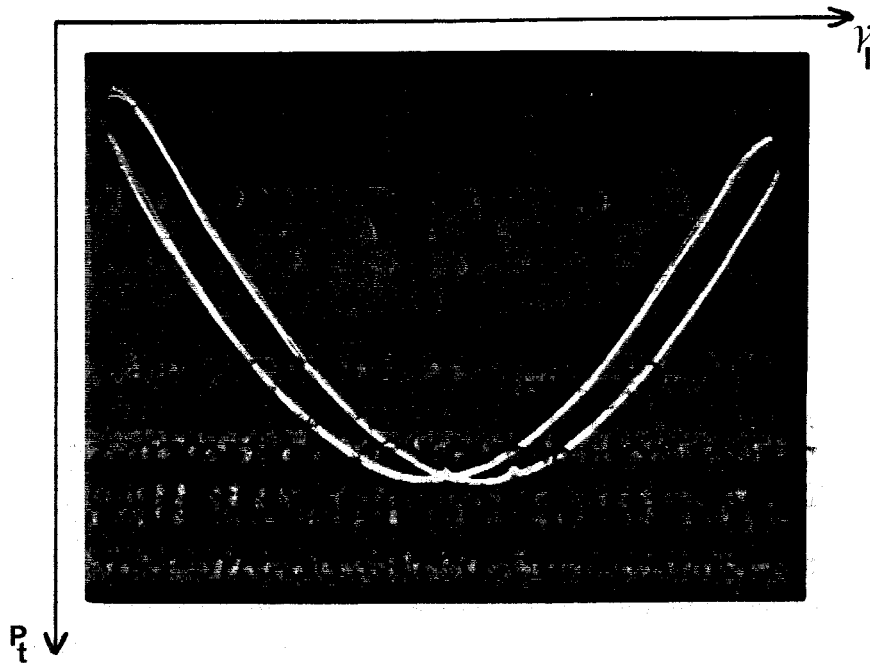


Figure III-19. : Variation de la transmission  $\delta\tau$  avec le désaccord de fréquence du résonateur optique.

Le terme d'absorption est plus délicat à mettre en évidence car il faut accorder le résonateur sur la fréquence de la transition (voir figure III.15). Dans ce cas, on se trouve au maximum de la puissance transmise et le Lamb-dip peut être fortement élargi par saturation. Avec des gaz dont le moment dipolaire de transition est supérieur à 0,1 Debye et pour des amplitudes moyennes de champ infrarouge de l'ordre de 30 kV/m, la largeur par saturation est alors nettement plus grande que la largeur de la résonance de la cavité optique : la situation devient alors complexe. Un exemple de telle situation est montré sur la figure III.16 A.B.C avec  $\text{SF}_6$  où l'on travaille avec une puissance incidente de 100 mW ; la largeur par saturation, de l'ordre de 60 MHz, n'est plus négligeable devant les 5 MHz de la largeur de la résonance.

### b) Absorption et dispersion à deux photons

Notre spectromètre est également adapté à la spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé. Malgré le niveau de puissance infrarouge relativement modeste dont on dispose à l'entrée du résonateur optique (100 mW en moyenne), nous avons observé des transitions à deux photons directement sur le faisceau transmis ; il n'a donc pas été nécessaire de passer par la chaîne de traitement du signal comme l'atteste la figure III.20 ci-dessous.



*Figure III.20 : Observation d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé au sommet d'une résonance du Pérot-Fabry avec l'émission 10P16 du laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde. La pression de SF<sub>6</sub> est de 10 mT et la puissance incidente à l'entrée de la cavité est d'environ 50 mW. La longueur du Pérot-Fabry est fixe. La fréquence laser est balayée. Le dédoublement de la trace résulte d'un effet d'hystérésis associé à un aller et retour du balayage de fréquence laser.*

La figure III.21 illustre la même transition obtenue cette fois-ci en hachant le faisceau issu du laser guide d'onde et en le détectant de façon synchrone au chopping. La fréquence de la source est asservie sur un intervalle de fréquence de 32 MHz et les levers de plume sont espacés de 10 MHz. On notera tout particulièrement la dissymétrie de la courbe de transmission signalant un effet d'indice du gaz avec la fréquence et/ou l'intensité de l'onde. Cet effet est ici faible car l'intensité de l'onde incidente reste limitée (la

SF<sub>6</sub> 10P16 10mT

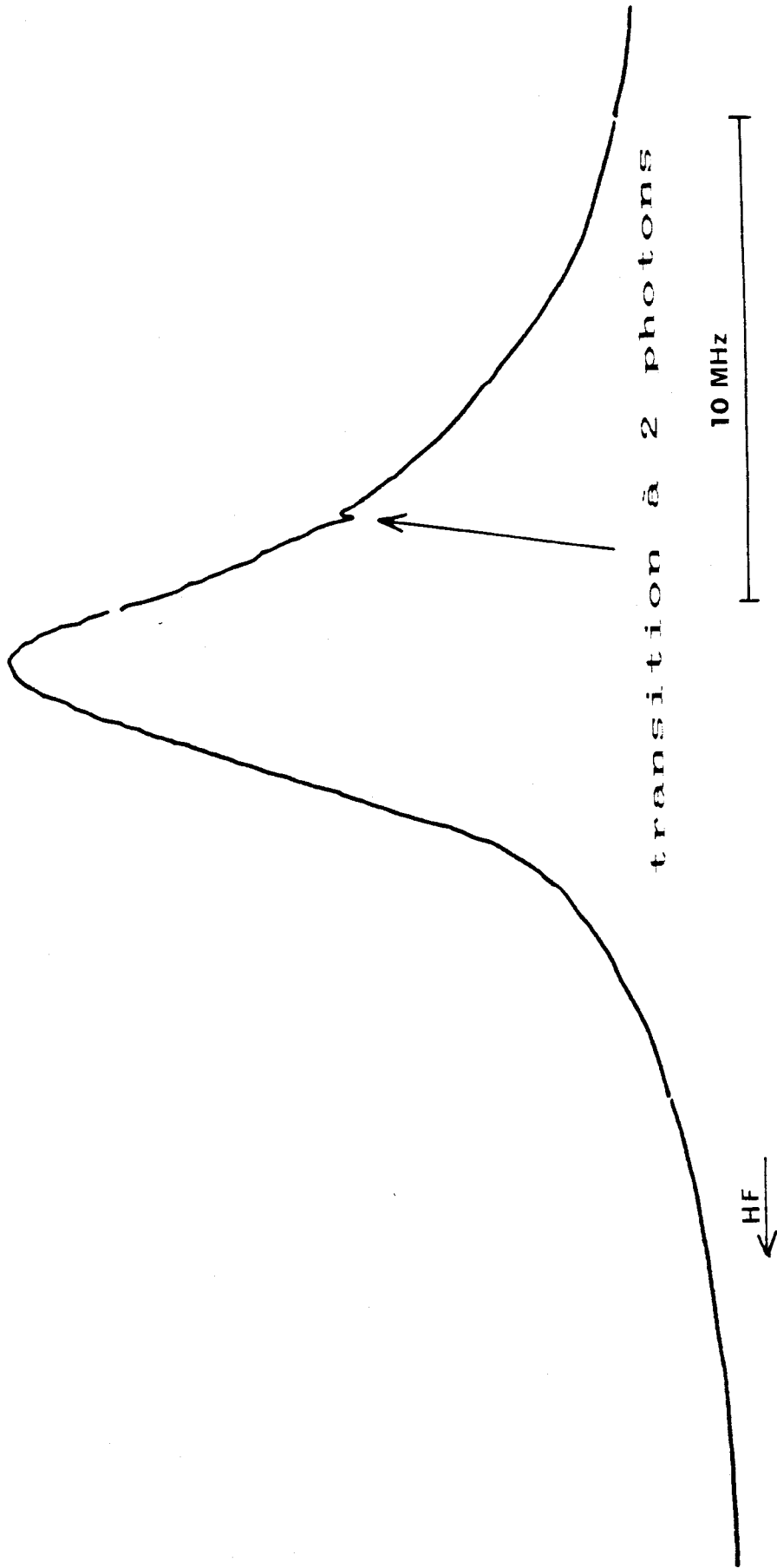


Figure III-21. : Transmission de la cavité résonante obtenue avec 10 mT de SF<sub>6</sub>. Une transition à deux photons est indiquée par la flèche. On observe une dissymétrie de la courbe de transmission à cause d'un effet d'indice du gaz.

puissance n'est que de 45 mW). La transition à deux photons est située en basses fréquences, sur l'aile de la résonance de plus faible pente, et se présente légèrement sous forme dispersive. Avec cette puissance infrarouge, le meilleur contraste de signal est atteint pour une pression d'absorbant de 10 mT. En optimisant le signal d'absorption à deux photons à puissance constante, nous avons observé des variations dans la forme de la résonance du Pérot-Fabry avec la pression de SF<sub>6</sub>. Les traces supérieure et inférieure de la figure III.22 montrent l'allure de la résonance de l'interféromètre, respectivement en réflexion puis en transmission. Ici, la pression d'absorbant augmente par palier de 10 mT pour passer de a) à c), et la puissance incidente est de l'ordre de 300 mW.

La figure III.23 présente une partie du spectre que nous avons relevée avec l'émission laser 10P16 pour 10 mT de SF<sub>6</sub>. La zone balayée est d'environ 20 MHz. On distingue nettement la transition à deux photons qui est très étroite ; elle est située à + 0,25 MHz du centre de la raie CO<sub>2</sub>. Un doublet de Lamb-dips, très larges, est écarté de cette transition d'une dizaine de MHz. On peut noter le rapport signal sur bruit élevé, encore plus évident sur l'enregistrement du bas où la zone spectrale couverte n'est plus que de 4 MHz.

Ces enregistrements ont été réalisés en détectant le faisceau transmis par la Pérot-Fabry et l'harmonique deux de la fréquence de modulation. Avant chaque expérience, nous optimisons la composition du mélange gazeux et nous ajustons l'intensité du courant de la décharge haute tension pour minimiser le bruit d'amplitude de l'émission du laser. Cette optimisation se fait au détriment de la puissance d'émission et de la gamme d'accord du laser. Une étude du signal en fonction de l'intensité de l'onde incidente nous est donc apparue délicate avec la source actuellement en place, compte tenu de la plage trop restreinte où la sensibilité du montage s'avère suffisante.

La figure III.24 illustre la sensibilité du montage ; elle montre d'autres transitions à deux photons observées sur la même raie d'émission à + 30 MHz environ du centre de la raie CO<sub>2</sub>. Comme on peut le constater le rapport signal sur bruit n'est plus que de 5 environ.

#### *\* Résolution du spectromètre développé*

Les conditions expérimentales conduisant au meilleur compromis sensibilité-résolution sont largement discutées dans la référence [51]. C'est en tenant compte de ces remarques que nous avons effectué l'enregistrement de la figure III.25. La pression de l'absorbant est de 10 mT et la puissance infrarouge à l'entrée du Pérot-Fabry est de 50 mW ; l'amplitude de modulation est faible : elle correspond à une excursion en fréquence de quelques centaines de kHz. La détection est réalisée au double de la fréquence de



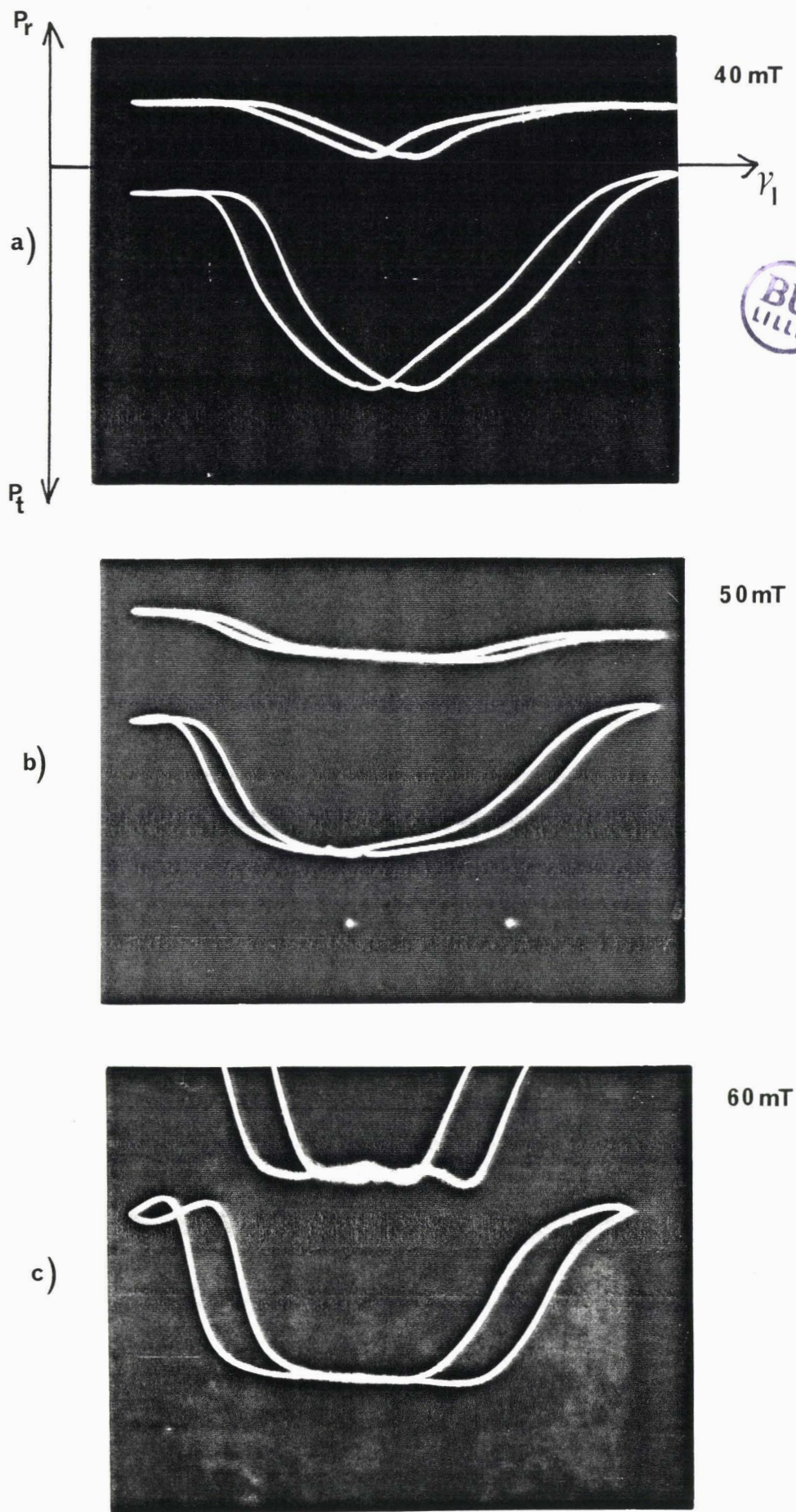


Figure III-22. : Evolution de la forme de la résonance de la cavité avec la pression du gaz absorbant. Une transition à deux photons est située au sommet de la courbe de transmission.

SF<sub>6</sub> 10P16 10mT

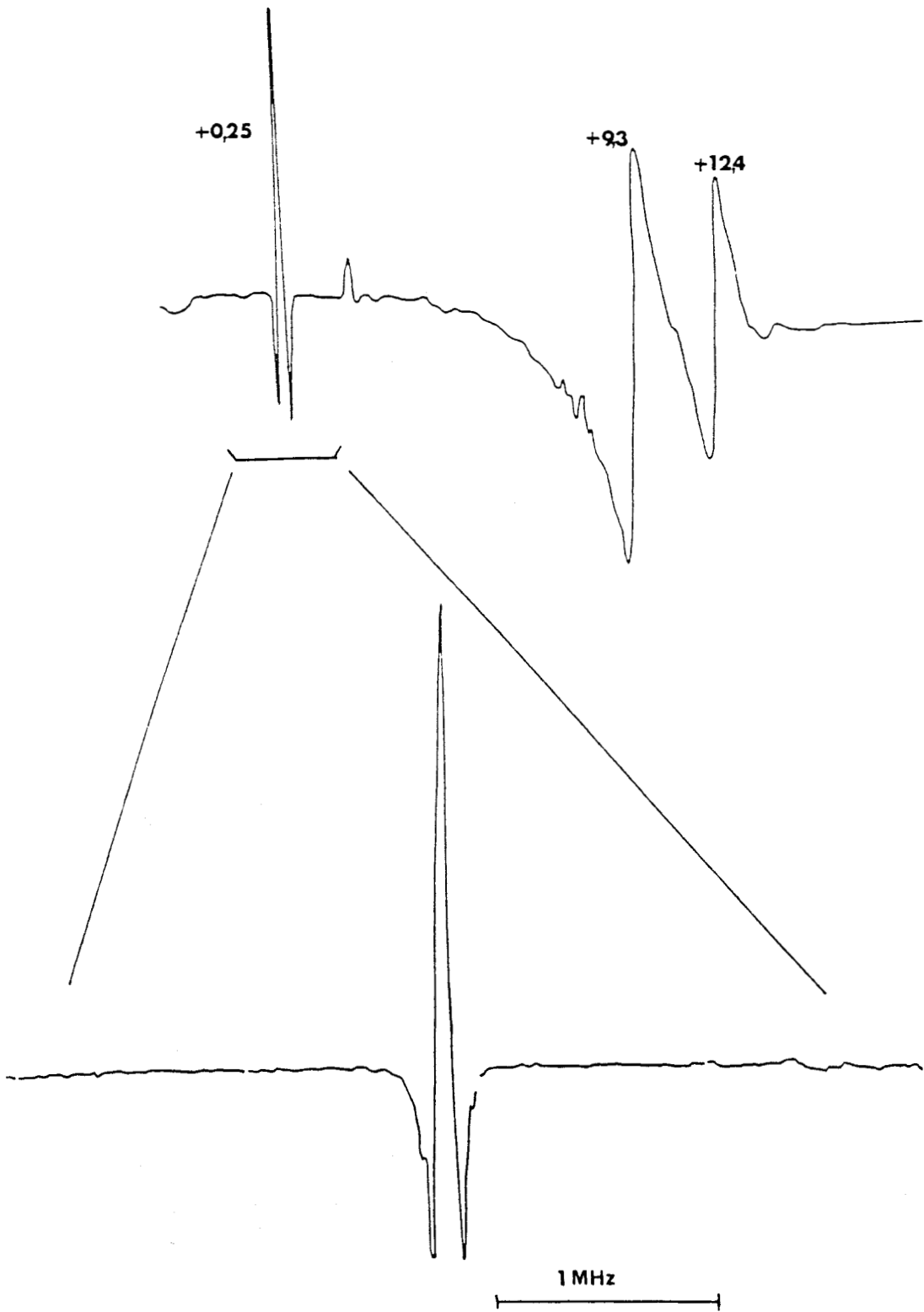


Figure III-23. : Partie du spectre d'absorption à deux photons de la bande  $2\nu_3$  de SF<sub>6</sub> en coïncidence avec l'émission laser 10 P 16, détectée sur le faisceau transmis par le Pérot-Fabry. La puissance à l'entrée de la cavité passive est de 50 mW. On note la présence des Lamb-dips fortement élargis par saturation.

SF<sub>6</sub> 10P16 20mT

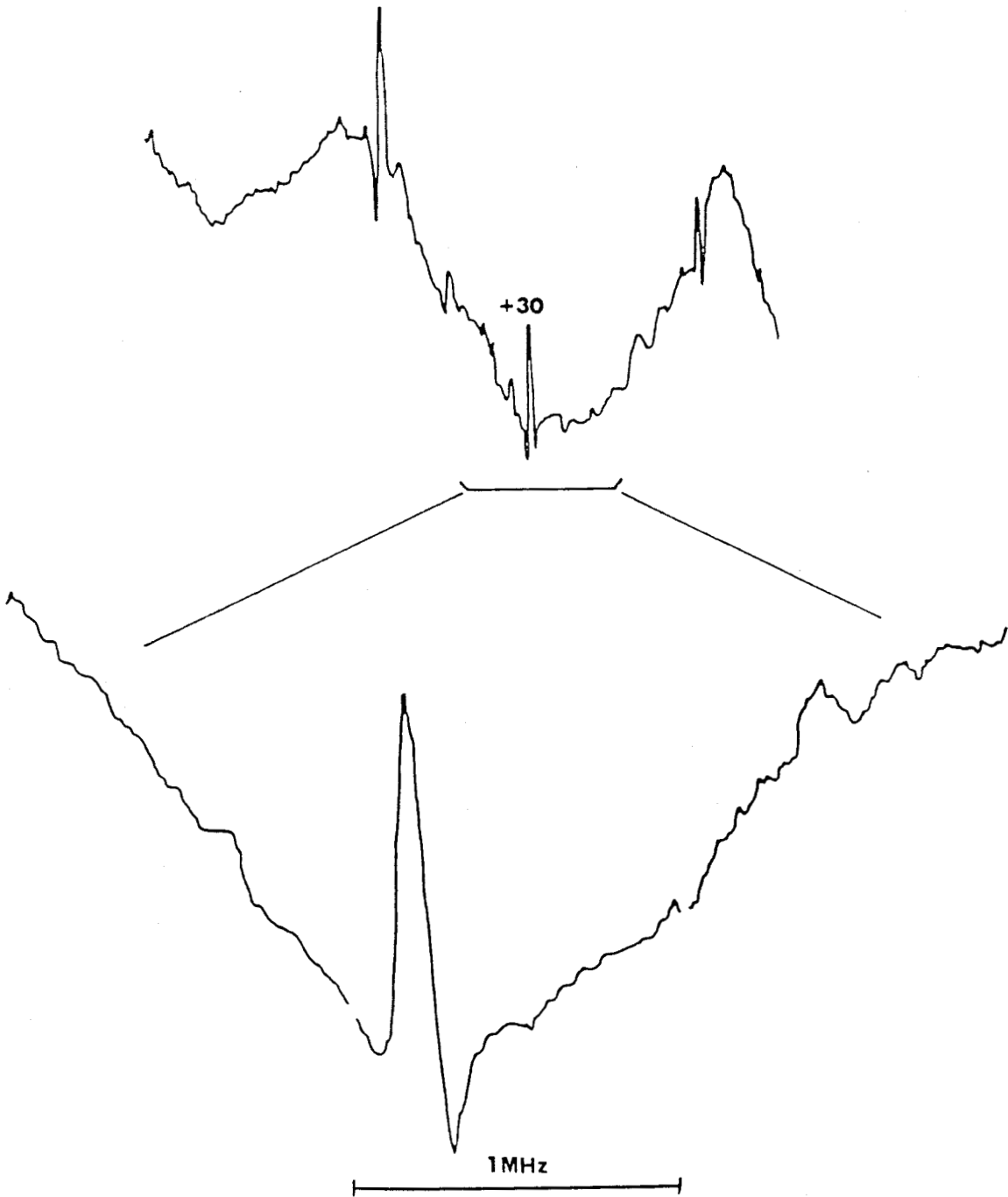


Figure III-24. : Partie du spectre d'absorption à deux photons de la bande  $2\nu_3$  de SF<sub>6</sub> en coïncidence avec l'émission laser 10 P 16. La puissance à l'entrée du résonateur est de 50 mW. L'écart en MHz est donné par rapport au centre de l'émission laser considérée.

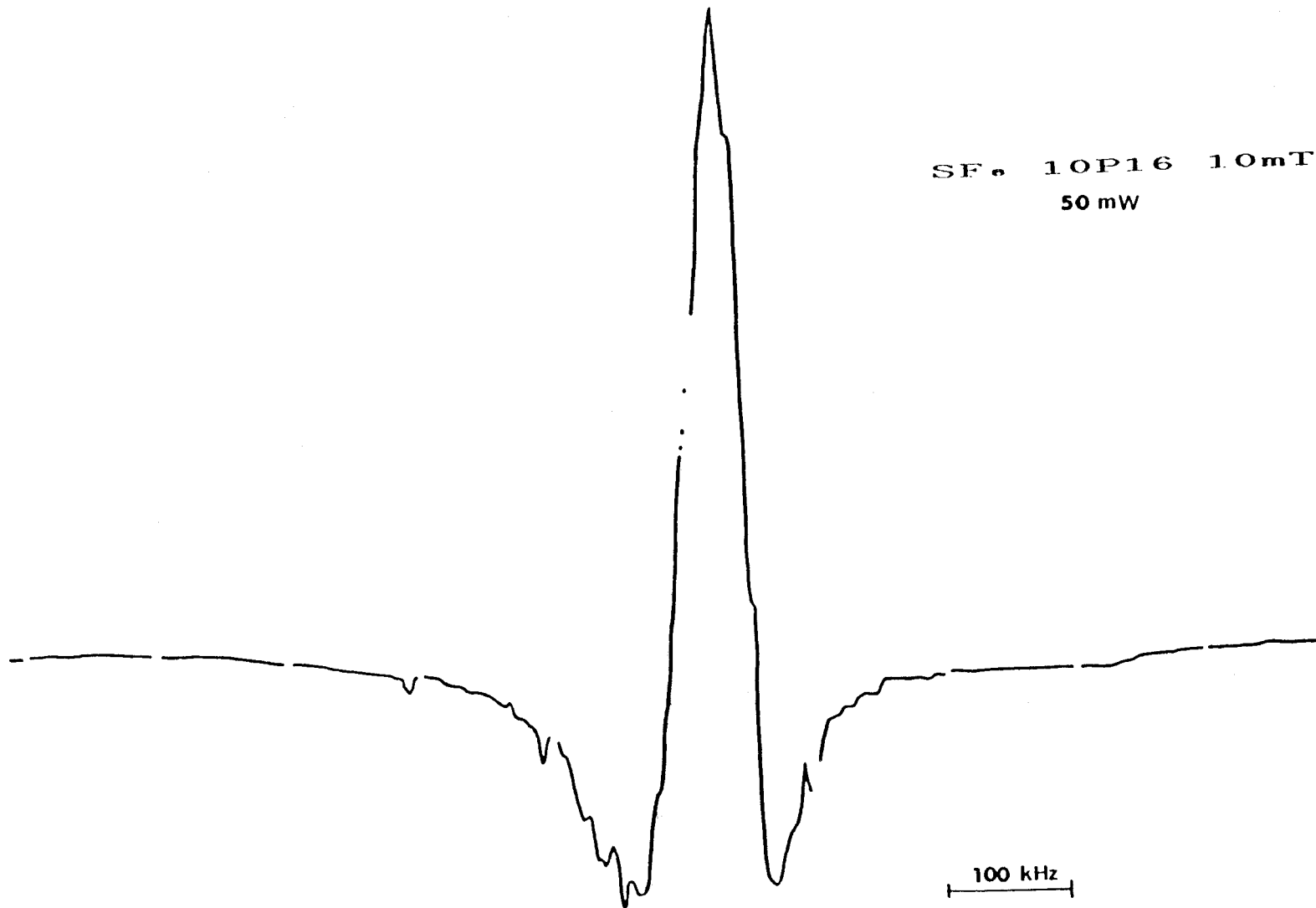


Figure III-25. : Spectre d'absorption à deux photons illustrant la meilleure résolution que nous avons obtenue. La largeur totale à mi-hauteur est estimée à 50 kHz. La transition est située à + 0,25 MHz du centre de l'émission 10 P 16. La zone explorée a une largeur de 1 MHz.

modulation. Nous avons asservi la fréquence du laser guide d'onde sur une zone couvrant 1 MHz en déclenchant un lever de plume pour la table traçante tous les 100 kHz. Actuellement, cette zone balayée représente la limite en-dessous de laquelle il n'est pas possible de descendre sans être gêné par le bruit de fréquence résiduel du laser. La fréquence de résonance de la cavité étant accordée sur la fréquence de la transition à deux photons, et le terme d'absorption étant étroit devant la largeur de la courbe de résonance, seule l'absorption contribue au signal observé. La largeur totale à mi-hauteur mesurée par interpolation avec les levers de plume, est de l'ordre de 50 kHz.

Le tableau III.2 regroupe, à titre de confrontation, les résolutions spectrales atteintes par les différentes équipes travaillant dans le domaine infrarouge en spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé. Il montre notamment une amélioration de la résolution d'un facteur 10 en comparaison avec les études les plus récentes menées par AZIZI [51] avec un laser à CO<sub>2</sub> et un résonateur à géométrie concentrique.

*\* Mise en évidence des termes d'absorption et de dispersion d'une transition à deux photons*

Nous avons relevé la forme d'absorption et de dispersion d'une transition à deux photons. L'étude théorique de la susceptibilité  $\chi$  au voisinage d'une transition d'absorption à deux photons a été développée dans le paragraphe I.3.5. du chapitre un.

Il est possible d'observer les absorptions à deux photons même si on ne réalise pas correctement l'accord du résonateur Pérot-Fabry sur la fréquence de ces transitions.

Selon la fréquence d'accord de la cavité, nous pouvons ainsi faire apparaître, soit l'effet d'absorption, soit l'effet de dispersion accompagnant une transition à deux photons.

La figure III.26 montre les relevés réalisés sur la 10P16 en émission laser, après avoir introduit 10 mT de SF<sub>6</sub> dans la cellule éclairée avec une puissance de 50 mW ; la détection du signal a lieu sur le faisceau transmis au double de la fréquence de modulation, et la zone balayée avec le générateur du convertisseur est de 4 MHz.

- Lorsque la fréquence du résonateur est centrée sur la fréquence de la transition à deux photons, l'effet de dispersion n'est pas sensible et seule l'absorption contribue au signal observé. En effet, à la résonance, et compte tenu du fait que la largeur de la transition (inférieure à 100 kHz) est bien plus étroite que la largeur de la résonance de la cavité optique (~ 4,9 MHz), la transmission est pratiquement indépendante de la variation d'indice

Molécule	Résolution spectrale	Accord de fréquence	Référence
CH <sub>3</sub> F	1 MHz	deux lasers classiques à CO <sub>2</sub> plus effet Stark	Bischel et col. {56}
NH <sub>3</sub>	1 MHz	" " "	Bischel et col. {56}
	10 MHz	une diode laser et un laser à CO <sub>2</sub>	Guccione-Gush et col. {64}
	5 MHz	un laser à CO <sub>2</sub> et un laser guide d'onde plus effet Stark	Minguzzi et col. {65}
CD <sub>3</sub> Cl	1 MHz	laser CO <sub>2</sub> + cellule Stark intracavité	J. Dupré-Maquaire et col. {59}
SiF <sub>4</sub>	200 kHz	un seul laser à CO <sub>2</sub> guide d'onde	Herlemont {60}
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	500 kHz	" " "	" " "
CD <sub>3</sub> I	200 kHz	" " "	" " "
SF <sub>6</sub>	50 kHz	" " "	Patterson et col. {58}
	500 kHz	un laser à CO <sub>2</sub> classique plus un interféromètre PF découplé du laser	Azizi {51}
	50 kHz	un laser à CO <sub>2</sub> guide d'onde plus un interféromètre PF découplé du laser	Ce travail

Tableau III.2 : Résolution spectrale atteinte dans le domaine infrarouge en spectroscopie d'absorption à deux photons à effet Doppler compensé.

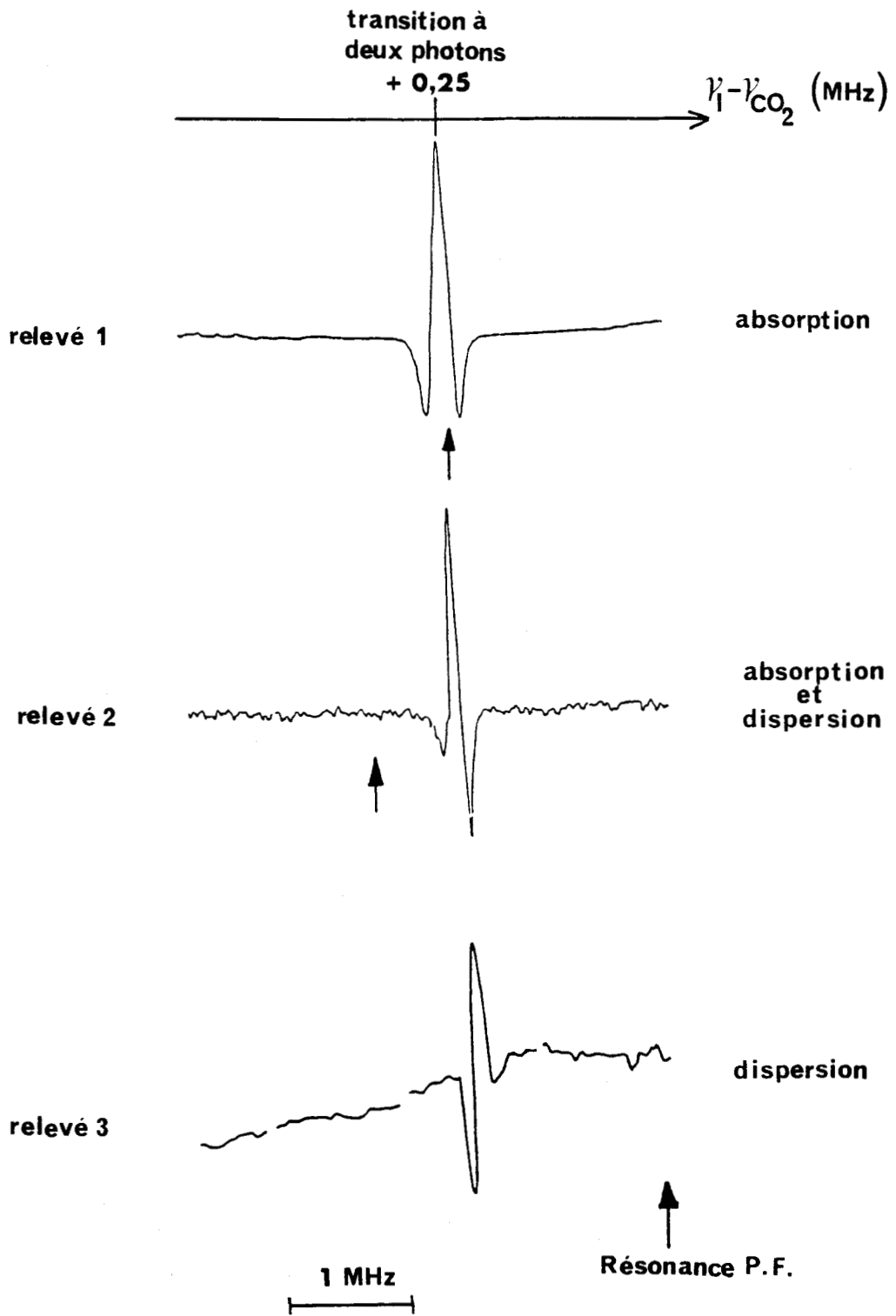


Figure III-26. : Enregistrement de l'effet d'absorption et de dispersion d'une transition à deux photons sans effet Doppler. La détection a été réalisée sur le faisceau transmis par le résonateur. La fréquence du laser est asservie et la zone couverte est d'environ 4 MHz.

associée à la présence de la transition ; ceci se traduit par une forme quasi-symétrique sur la figure III.26, relevé 1.

- Dans le cas où la résonance du Pérot-Fabry n'est plus centrée sur la transition à deux photons, l'effet de dispersion, discriminé par la pente de la résonance, se manifeste pour se combiner avec le terme d'absorption et aboutir finalement à une forme composite. Sur la figure III.26, le deuxième relevé a été effectué avec un léger désaccord de la fréquence du Pérot-Fabry.

- Pour le troisième relevé, la résonance de la cavité est fortement éloignée de la transition à deux photons. Dans cette situation, l'effet de l'absorption devient négligeable et seul le terme de dispersion peut être observé. La forme de la raie est alors une forme de dispersion pure asymétrique.

L'inversion observée dans le sens de la courbe de dispersion entre le deuxième et le troisième enregistrement vient du fait que la fréquence de résonance du Pérot-Fabry se situe du côté des hautes fréquences par rapport à la transition à deux photons (troisième relevé) alors qu'elle se trouve en basses fréquences sur le deuxième relevé.

### III - 2. 3. 5. Influence de la susceptibilité du gaz sur la transmission du résonateur

Lorsque nous avons introduit le gaz dans la cavité Pérot-Fabry, nous avons observé un certain nombre d'effets qui peuvent être imputés soit à la partie réelle, soit à la partie imaginaire de la susceptibilité. Dans un premier temps, nous nous limiterons à une réponse linéaire du gaz pour commenter les phénomènes mis en jeu. Puis nous envisagerons le cas où la susceptibilité du gaz n'est plus linéaire pour aborder la bistabilité optique de dispersion.

La transmission d'une cavité Pérot-Fabry dont chaque miroir présente un coefficient de réflexion R, est donnée par l'expression {103} :

$$\tau = \frac{I_t}{I_c} = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \frac{\varnothing}{2}} \quad , \quad \text{équation III A}$$

où  $\varnothing = \frac{4\pi n l}{\lambda}$  , équation III B



$\varnothing$  représente le retard de phase de l'onde lumineuse de longueur d'onde  $\lambda$  ayant parcouru un aller-retour dans la cavité de longueur  $l$  (les changements de phase à la réflexion sont constants et seront négligés).

### a) Réponse linéaire du gaz

- \* *Effet lié à la partie réelle de la susceptibilité*

L'indice du gaz  $n_g$  intervient dans la transmission de la cavité par l'intermédiaire du retard de phase  $\varnothing = \frac{4 \Pi n_g l v}{c}$

L'introduction d'un gaz provoque donc une variation d'indice qui se traduit par un désaccord de la fréquence de la résonance ; il peut être rattrapé en changeant l'accord du résonateur de façon à retrouver la même phase.

En général,  $n_g$  est fonction de la fréquence. Un changement de la fréquence d'accord du laser entraîne donc une variation de la valeur de l'indice du gaz qui engendre elle même une modification de la forme de la résonance du Pérot-Fabry. Cet effet peut être similaire à celui reporté en Figure III-13.

- \* *Effet lié à la partie imaginaire de la susceptibilité*

Le terme de perte résultant de l'absorption du gaz induit un amortissement de la cavité optique. L'absorption du gaz dans le résonateur se manifeste donc par une diminution de la finesse des franges (élargissement de la résonance). Pour tenir compte de cet effet, on peut adopter, par exemple, une valeur de coefficient de réflexion effective  $R_{\text{eff}} = R(v)$  dans l'équation décrivant la transmission.

### b) Réponse non linéaire du gaz

L'influence du terme d'absorption non linéaire a été illustré sur la figure III.15.

En ce qui concerne le terme de dispersion non linéaire, nous montrons comment il peut conduire à un effet de bistabilité optique.

- \* *Bistabilité optique de dispersion : incidence sur les applications spectroscopiques*

Les cavités Pérot-Fabry remplies avec un absorbant saturable peuvent donner lieu à l'observation de bistabilité optique. En effet, la présence de résonances de saturation atteste la non linéarité du gaz. Cette non linéarité peut conduire à un fonctionnement bistable. Ce mode de fonctionnement a été observé avec notre installation. Les systèmes optiques bistables sont caractérisés par l'existence de deux états stables différents pour

une valeur unique d'un paramètre de contrôle. Par exemple, pour une intensité donnée à l'entrée d'un résonateur contenant un absorbant saturable, il peut y avoir deux niveaux de sortie possibles dans une certaine zone de fonctionnement. L'étude de ces systèmes fait l'objet de nombreuses publications {104, 105, 106 et 107} ; la majorité de ces expériences exploite l'effet de saturation pour créer la bistabilité.

Pour expliquer de manière qualitative ce phénomène, il faut introduire la non linéarité du milieu absorbant dans les équations III A et III B décrivant la transmission du résonateur optique.

Pour rendre compte de la bistabilité dispersive, nous supposons que l'indice du milieu absorbant varie linéairement avec l'intensité lumineuse  $I_C$  dans la cavité et pour simplifier, qu'il est indépendant de la fréquence ; avec cette hypothèse simplificatrice, l'indice de réfraction peut être mis sous la forme :  $n(I_C) = n_0 + n_1 I_C$  (développement de TAYLOR au 1<sup>er</sup> ordre) : équation III C

avec :

- $n_0$  : indice du milieu linéaire
- $n_1$  : coefficient caractérisant la non linéarité du milieu (positif ou négatif)
- $I_C$  : intensité moyenne dans le Pérot-Fabry proportionnelle à l'intensité transmise  
 $I_t = T I_C$  (T coefficient de transmission de la lame de couplage avec l'extérieur)

▪ Dans le cas d'un milieu linéaire  $n = n_0$  et la phase  $\varnothing = \frac{4\pi n_0 l}{\lambda}$  est indépendante de l'intensité locale  $I_C$ . Si on fixe l'intensité incidente, de même que la longueur  $l$ , la transmission de la cavité ne peut prendre qu'une seule valeur. la figure III.27 illustre la transmission du Pérot-Fabry en fonction de la phase.

▪ Quand on tient compte de la dépendance avec l'intensité, de l'indice du milieu présent dans la cavité, la phase  $\varnothing$  se met sous la forme suivante :

en utilisant III B et III C,

$$\varnothing = \varnothing_0 + \alpha \tau : \text{équation III D} \quad \text{ou} \quad \tau = \frac{1}{\alpha} \varnothing - \frac{\varnothing_0}{\alpha}$$

on a posé :

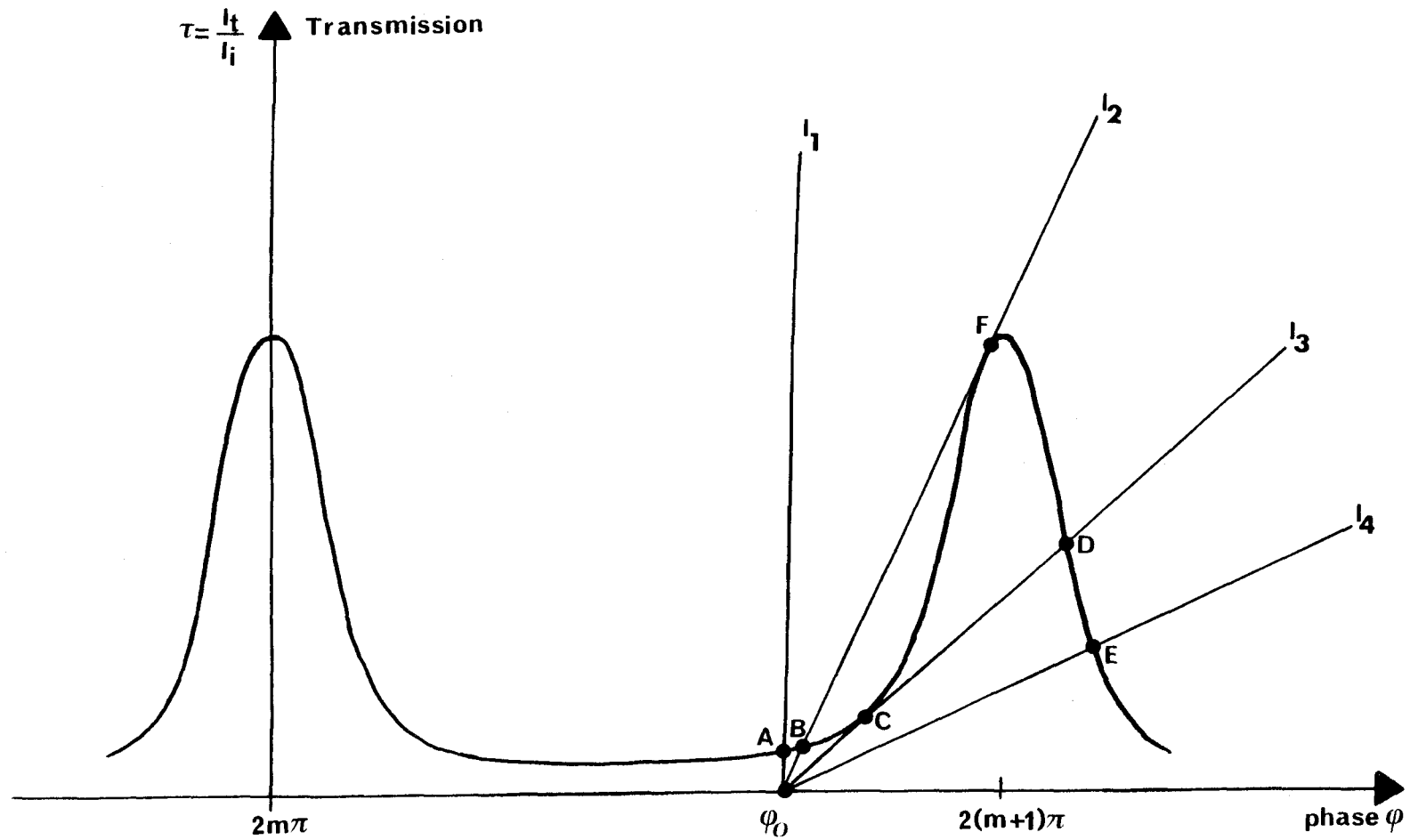


Figure III-27. : Transmission d'une cavité Pèrot-Fabry contenant un milieu non linéaire. L'intersection entre la courbe d'Airy (donnée par l'équation III A) et les droites (données par l'équation III D) peut conduire à un fonctionnement bistable. La longueur de la cavité est fixe et l'intensité incidente varie.

$$\varphi_0 = \frac{4 \pi n_0 l}{\lambda}$$

$$\alpha = \frac{4 \pi n_1 l}{\lambda} \frac{I_1}{T}$$

Les deux équations III A et III D permettent de déterminer les variations de la transmission du dispositif bistable en fonction du niveau d'entrée  $I_1$ . Les solutions peuvent être trouvées par une résolution graphique (figure III.27) en cherchant l'intersection de la courbe de transmission donnée par l'équation III A avec les droites dont la pente est inversement proportionnelle à l'intensité incidente  $I_1$  données par l'équation III D.

- Lorsque l'intensité incidente est faible,  $\varphi_0$  ne correspondant pas à une résonance de la cavité, la transmission est faible (point A). Puis, quand l'intensité croît de la valeur  $I_1$  à la valeur  $I_3$ , la transmission augmente du point A jusqu'au point C : le système parcourt la solution stable de la branche inférieure de la courbe de transmission. Au delà de  $I_3$ , il n'existe plus de solution par continuité et le système passe brusquement à la branche supérieure : la transmission passe du point C au point D.

- Pour des valeurs décroissantes de l'intensité incidente, on conserve l'état de forte transmission jusqu'au point E. Lorsque l'intensité devient inférieure à  $I_2$ , le système repasse brusquement à la branche inférieure.

On observe ainsi le cycle d'hystérésis caractéristique de la bistabilité obtenu ici avec une intensité incidente variable et une longueur de cavité constante. La largeur de ce cycle dépend du point de fonctionnement défini par la phase  $\varphi_0$ .

On obtient un cycle analogue en fixant l'intensité incidente et en faisant varier la longueur  $l$  du résonateur. Il s'agit d'étudier dans ce cas l'intersection de la courbe de transmission avec un ensemble de droites parallèles définies toujours par l'équation III D et dont l'abscisse à l'origine  $\varphi_0$  dépend de la longueur de la cavité. La figure III.28 illustre la présence de cette bistabilité optique de dispersion sur la courbe de transmission du Pérot-Fabry en fonction de la longueur  $l$  (ou  $\varphi_0$ ). Ce comportement avait déjà été signalé dans l'infrarouge à  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  {66}.

La figure III.29 montre la bistabilité optique de dispersion observée sur la faisceau transmis par le Pérot-Fabry qui contient 40 mT de SF<sub>6</sub>. Elle se traduit par une discontinuité dans la puissance transmise par le résonateur.

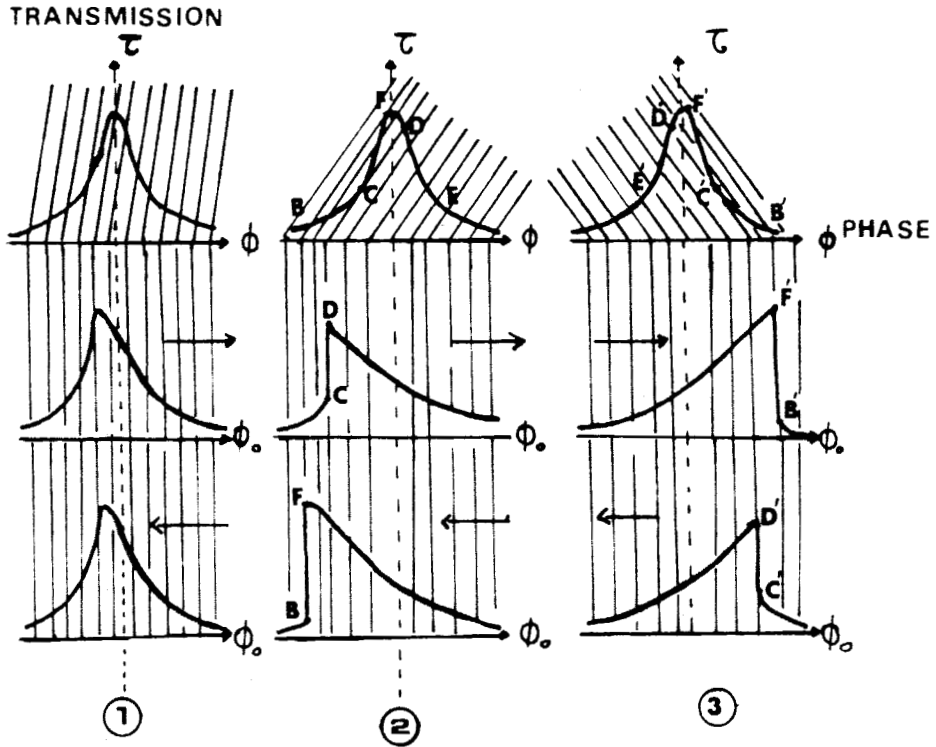
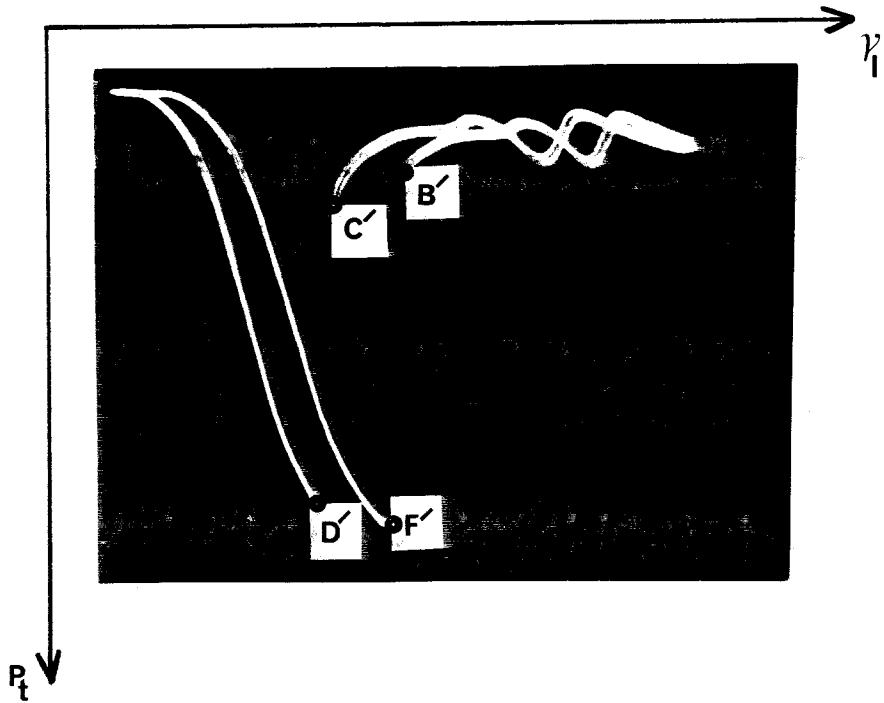


Figure III-28. : Courbes théoriques représentant la transmission d'une cavité Pèrot-Fabry remplie avec un milieu non linéaire [108] et dont la longueur est variable. L'intersection entre la courbe d'Airy et les droites parallèles dont l'abscisse à l'origine dépend de la longueur de la cavité (l'intensité 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 Pèrot-Fabry devient simplement dissymétrique.

**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.

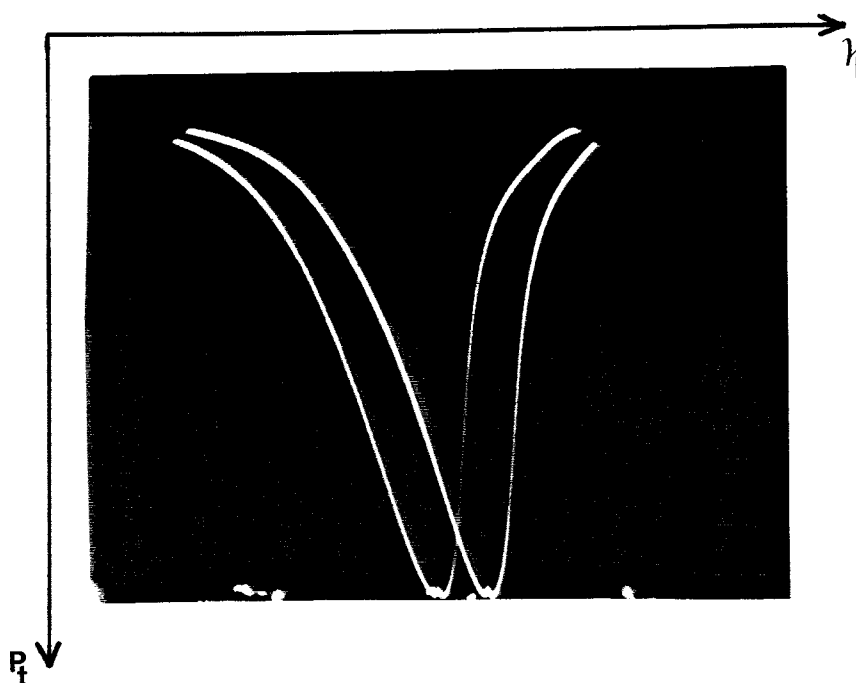


*Figure III.29: Observation de bistabilité optique de dispersion sur le faisceau transmis*

La puissance incidente est de 100 mW et la raie d'émission laser est la 10P16 ; la longueur du résonateur est constante et la fréquence laser est balayée.

Ce cliché présente deux résonances ; la première correspond à une diminution de la fréquence laser, l'autre à un accroissement de la fréquence. Leur séparation est due pour l'essentiel à l'effet d'hystérésis de la céramique piézo-électrique qui contrôle la longueur de la cavité optique du laser. La position des points  $B', C', D'$  et  $F'$  dépend de la valeur de l'intensité incidente ( $I_i$ ) utilisée expérimentalement ( $\sim 100$  mW) et correspond à la troisième situation de la figure III.28.

Lorsque l'on travaille avec des intensités incidentes encore plus faibles ( $\sim 50$  mW), la bistabilité apparaît peu, et la courbe de résonance du Pérot-Fabry devient seulement asymétrique comme le montre la figure III.30.



*Figure III.30 : Observation d'une asymétrie prononcée de la courbe de résonance*

La pression du gaz absorbant ( $\text{SF}_6$ ) n'est plus que de 30 mT ; on distingue aussi nettement une transition à deux photons au sommet de la résonance de la cavité.

Il est donc possible de réduire cet effet indésirable en spectroscopie haute résolution en se plaçant à des pressions plus faibles (de l'ordre de 10 mT), et en diminuant légèrement la puissance d'émission de la source.

Pour des pressions de l'ordre de 50 mT, cette bistabilité se traduit par une discontinuité de la courbe de transmission du Pérot-Fabry ; elle peut entraîner certaines confusions lors de la détection des transitions infrarouges.

## **CONCLUSION**

L'installation expérimentale est maintenant équipée d'un pilotage en fréquence de la source laser ; nous sommes capables d'effectuer dans de bonnes conditions des enregistrements de formes de raie, et particulièrement ceux relatifs aux transitions à deux photons.

Les largeurs des résonances de saturation et des transitions d'absorption à deux photons que nous observons avec le spectromètre sont fort différentes.

♦ Les transitions à deux photons, favorisées par une densité de puissance importante, ont une amplitude qui croît avec l'intensité de l'onde ; par contre, leur largeur est très étroite (inférieure à 100 kHz) et reste sensiblement la même en l'absence d'un effet de saturation.

♦ A l'inverse, les résonances de saturation s'élargissent à cause du champ important présent en cavité au voisinage de la résonance, tandis que leur amplitude n'augmente plus [29].

Compte tenu de cette différence de largeur, une amplitude de modulation donnant une excursion de quelques centaines de kHz est suffisante pour moduler entièrement la transition à deux photons. Les résonances de saturation, pour lesquelles la largeur est grande (~ du MHz), ne sont que partiellement modulées ; elles apparaissent sous forme dispersive hors résonance.

L'effet de saturation du terme de dispersion de la transition à deux photons, prévu par la théorie (1er chapitre) pourra être étudié avec une nouvelle source laser plus puissante.



CONCLUSION

## CONCLUSION

Les travaux décrits dans ce mémoire situent notre contribution dans le cadre de la spectroscopie moléculaire infrarouge.

En ce qui concerne l'étude menée sur le Silane, la mise en place d'un spectromètre extracavité a totalement résolu l'imprécision observée sur les formes des résonances de saturation. Elle a fourni une détermination très précise des fréquences de transition. L'analyse des résultats a permis un certain nombre d'identifications de la diade  $\nu_2/\nu_4$  pour les variétés isotopiques  $^{29}\text{SiH}_4$  et  $^{30}\text{SiH}_4$ . Les attributions des bandes chaudes  $2\nu_4 - \nu_4$  et  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  pour l'espèce  $^{28}\text{SiH}_4$  montrent qu'il est possible d'observer avec notre installation des transitions d'intensité très faible avec une grande sensibilité ; ces mesures sont importantes car elles permettent de tirer des informations sur les niveaux vibrationnels situés vers  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Des mesures très précises sur ce gaz étant peu nombreuses, nos résultats sont également très utiles pour calibrer le spectre par transformée de Fourier étudié par G. Pierre à Dijon.

L'utilisation d'une cavité passive en spectroscopie haute résolution s'est révélée intéressante de par la richesse des effets observés. L'étude bibliographique met en évidence l'absence totale de ce type de spectromètre dans l'infrarouge pour l'étude des transitions à deux photons. Le prototype réalisé au laboratoire constitue donc une première et permet d'atteindre une résolution jamais encore atteinte auparavant (50 kHz) à notre connaissance avec ce genre de configuration. Nous avons mis en place un convertisseur numérique-analogique qui permet un asservissement de la fréquence de la source laser et accroît la stabilité du spectromètre ; ce nouveau système imaginé au laboratoire autorise des enregistrements reproductibles de la forme d'absorption et/ou de dispersion d'une transition à deux photons à effet Doppler compensé pour la première fois. La spectroscopie de saturation hors résonance est également possible avec une résolution comparable à celle d'un spectromètre de saturation extracavité classique.

A l'avenir, nous espérons gagner en sensibilité (surtout en absorption à deux photons) en remplaçant la source laser actuellement en place par une source plus puissante (laser guide d'onde avec longueur d'excitation plus grande et une section légèrement plus importante) ; elle devrait également permettre d'étudier certains effets comme le déplacement radiatif des niveaux et l'effet de saturation sur la forme de raie des transitions à deux photons.

ANNEXE

**ANNEXE**

Fréquences de transitions infrarouges du CD<sub>3</sub>I mesurées sur les branches P et R à 10,4 μm du laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde. L'absorbant est placé dans la cavité optique du laser à CO<sub>2</sub> guide d'onde. La précision de mesure est de l'ordre de 500 kHz.

Raie Laser	Fréquence $\nu_l$ (MHz)	Ecart relatif $\nu_{mol} - \nu_l$ (MHz)	Identifications proposées et remarques
10R8	29 011 132,99	- 8,6 - 2,7 - 1,4 + 11,0	
10P6	28 665 704,58	- 11,7 - 7,4 + 6,8 + 14,1	QR (13,13) ( $\nu_2$ )  QR (13,13) ( $\nu_2$ )
10P8	28 616 541,74	- 42,7 - 39,7	
10P10	28 566 649,17	- 70,6 - 3,4	
10P12	28 516 026,63	- 19,5 - 16,5	
10P14	28 464 673,69	- 69,2 - 58,8 - 50,0 - 37,1 - 11,7 - 11,2 - 6,8 - 2,0 + 2,0 + 23,1 + 36,4 + 45,4	QQ (4,4) ( $\nu_2$ ) QQ (9,5) ( $\nu_2$ ) QQ (9,5) ( $\nu_2$ ) QQ (9,5) ( $\nu_2$ ) QQ (4,4) ( $\nu_2$ ) QQ (4,4) ( $\nu_2$ ) QQ (9,5) ( $\nu_2$ )  QQ (9,5) ( $\nu_2$ ) QQ (9,5) ( $\nu_2$ ) QQ (4,4) ( $\nu_2$ )

**ANNEXE : SUITE**

Raie Laser	Fréquence $\nu_l$ (MHz)	Ecart relatif $\nu_{mol} - \nu_l$ (MHz)	Identifications proposées et remarques
10P16	28 412 569,70	- 170,0 - 144,8 - 133,4 - 74,8 - 68,1 - 27,0 - 24,8 + 29,5 + 55,5 + 73,0 + 90,0 + 100,5 + 107,3 + 110,6 + 121,8	QQ (42,8) (v <sub>2</sub> )  QP (4,1) (v <sub>2</sub> ) QP (4,1) (v <sub>2</sub> ) QP (4,1) (v <sub>2</sub> ) QP (4,1) (v <sub>2</sub> ) QP (4,1) (v <sub>2</sub> ) QP (4,1) (v <sub>2</sub> )
10P18	28 359 773,79	- 75,1 - 29,6	
10P22	28 251 941,64	- 15,6 - 13,2 - 11,5 + 2,8 + 8,1 + 9,5 + 29,8	Transition à deux photons
10P30	28 027 431,85	- 32,0 - 27,7 - 25,3	
10P34	27 910 720,77	- 16,6 - 14,9	
10P36	27 851 242,04	- 11,8 - 10,5 - 9,8	
10P38	27 791 010,38	- 32,8 - 30,9	

# BIBLIOGRAPHIE

**BIBLIOGRAPHIE**

1. F. HERLEMONT, M. LYSZYK et J. LEMAIRE (1979) *J. Mol. Spectrosc.* 77, 69.
2. M. LYSZYK (1978) Thèse de 3<sup>e</sup> cycle (LILLE 1).
3. F. HERLEMONT, M. LYSZYK, J. LEMAIRE, C.H. LAMBEAU et A. FAYT (1979) *J. Mol. Spectrosc.* 74, 400.
4. P.K. WAHI, V.A. JOB et V.B. KARTHA (1985) *J. Mol. Spectrosc.* 114, 305.
5. R. PASO (1985) *J. Mol. Spectrosc.* 114, 126.
6. D.S. CLINE et P.L. VARGHESE (1988) *Appl. Opt.* 27, 3219.
7. J.C. DEPANNE MAECKER et J. LEMAIRE (1988) *J. Mol. Spectrosc.* 128, 350.
8. D.E. JENNINGS (1984) *Appl. Opt.* 23, 1299.
9. V.M. DEVI, C.P. RINSLAND, M.A.H. SMITH et D.C. BENNER (1985) *Appl. Opt.* 24, 2788.
10. R.L. SAMS et A. FRIED (1987) *J. Mol. Spectrosc.* 126, 129.
11. H.J. CLAR, M. REICH, R. SCHIEDER, G. WINNEWISSER et K.M.T. YAMADA (1985) *J. Mol. Spectrosc.* 112, 447.
12. S. GIORGIANNI, R. VISINONI, A. GAMBI, S. GHERSETTI, F. CAPPELLANI et G. RESTELLI (1984) *J. Mol. Spectrosc.* 104, 40.
13. H. BURGER, A. RAHNER, P. SCHULZ, J. DUPRE, G. GRANER, P.B. DAVIES et D.P. STERN (1984) *J. Mol. Spectrosc.* 106, 337.
14. A.G. MAKI et J.S. WELLS (1984) *J. Mol. Spectrosc.* 108, 17.
15. M. TAKAMI et H. KUZE (1984) *J. Chem. Phys.* 80, 5994.
16. S. YAMAMOTO, R. KUWABARA, M. TAKAMI et K. KUCHITSU (1986) *J. Mol. Spectrosc.* 115, 333.
17. J. LINDENMAYER, U. MAGG et H. JONES (1988) *J. Mol. Spectrosc.* 128, 172.
18. L.R. ZINK, J.S. WELLS et A.G. MAKI (1987) *J. Mol. Spectrosc.* 123, 426.
19. M. REICH, R. SCHIEDER, H.J. CLAR et G. WINNEWISSER (1986) *Appl. Opt.* 25, 130.
20. A. VALENTIN, C. NICOLAS, L. HENRY et A.W. MANTZ (1987) *Appl. Opt.* 26, 41.
21. A.R.W. Mc KELLAR, J.B. BURKHOLDER, A. SINHA et C.J. HOWARD (1987) *J. Mol. Spectrosc.* 125, 228.
22. J.B. BURKHOLDER, A. SINHA, P.D. HAMMER et C.J. HOWARD (1987) *J. Mol. Spectrosc.* 126, 72.
23. A. AMREIM, H. HOLLENSTEIN, P. LOCHER, M. QUACK, U. SCHMITT et H. BURGER (1987) *Chem. Phys. Lett.* 139, 82.

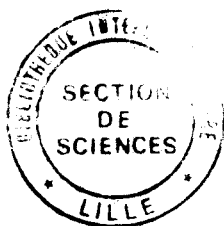
24. J.M. FLAUD, C. CAMY-PEYRET, V. MALATHY DEVI, C.P. RINSLAND et M.A.H. SMITH (1987) *J. Mol. Spectrosc.* 122, 221.
25. G. PIERRE, A. VALENTIN et L. HENRY (1986) *Can. J. Phys.* 64, 341.
26. B. BOBIN, A. VALENTIN et L. HENRY (1987) *J. Mol. Spectrosc.* 122, 229.
27. K. SHIMODA et T. SHIMIZU (1972) *Non Linear Spectroscopy of Molecules*, Pergamon Press, LTD.
28. W.E. LAMB (1964), *Phy. Rev. A* 134, 1429.
29. V.S. LETOKHOV (1976), *High Resolution Laser Spectroscopy*, Ed. K. SHIMODA, Springer Verlag, Berlin.
30. C. SALOMON (1984), Thèse d'état (PARIS XIII).
31. F. HERLEMONT, J. FLEURY, J. LEMAIRE et J. DEMAISON (1982) *J. Chem. Phys.* 76, 4705.
32. J.G. LAHAYE, C. LAMBEAU, A. FAYT, J. LEMAIRE, F. HERLEMONT et M. LYSZYK (1985) *Appl. Opt.* 24, 1657.
33. J.G. LAHAYE, R. VANDENHAUTE et A. FAYT (1986) *J. Mol. Spectrosc.* 119, 267.
34. T. AI ADLOUNI, F. MEYER, C. MEYER, D.E. JENNINGS et J.J. HILLMAN (1987) *Int. J. of IR and MM Waves* 8, 1083.
35. A. MITO, J. SAKAI et M. KATAYAMA (1985) *J. Mol. Spectrosc.* 112, 252.
36. A. MITO, J. SAKAI et M. KATAYAMA (1984) *J. Mol. Spectrosc.* 103, 26.
37. A. MITO, J. SAKAI et M. KATAYAMA (1984) *J. Mol. Spectrosc.* 105, 410.
38. J. SAKAI et M. KATAYAMA soumis pour publication dans *J. Mol. Spectrosc.*
39. G.L. CALDOW, G. DUXBURY et L.A. EVANS (1978) *J. Mol. Spectrosc.* 69, 239.
40. G. DUXBURY, B. LEMOINE et M.L. LE LERRE (1987) *J. Mol. Spectrosc.* 124, 99.
41. J.M. FRYE, G. MAGERL, W.A. KREINER et T. OKA (1988) *J. Chem. Phys.* 88, 730.
42. J.M. CHEVALIER, J. LEGRAND, P. GLORIEUX, G. WLODARCZAK et J. DEMAISON accepté pour publication dans *J. Chem. Phys.*
43. G. MAGERL, W. SCHUPITA, J.M. FRYE, W.A. KREINER et T. OKA (1984) *J. Mol. Spectrosc.* 107, 72.
44. Y.T. CHEN et T. OKA (1988) *J. Chem. Phys.* 88, 5282.
45. J.M. FRYE, W. SCHUPITA et G. MAGERL (1988) *J. Mol. Spectrosc.* 128, 427.
46. Y.T. CHEN, J.M. FRYE et T. OKA (1986) *J. Opt. Soc. Am. B* 3, 935.
47. M. GOPPERT-MAYER (1931) *Ann. Phys.* 9, 273.
48. B. CAGNAC, G. GRYNBERG et F. BIRABEN (1973) *J. Phys.* 34, 845.
49. G. GRYNBERG (1976) Thèse de doctorat d'état (PARIS VI).



50. Ch. BORDE (1976) C.R. Acad. Sci. PARIS B 282, 341.  
F. BIRABEN, M. BASSINI et B. CAGNAC (1979) J. Phys. 40, 455.
51. M. AZIZI (1984) Thèse de 3<sup>e</sup> cycle (LILLE 1).
52. B. MACKE et J. LEGRAND (1980) Opt. Commun. 32, 174.
53. G. GRYNBERG, M. DEVAUD, C. FLYTZANIS et B. CAGNAC (1980) J. Phys. 41, 931.
54. F. BIRABEN, B. CAGNAC et G. GRYNBERG (1974) Phys. Rev. Lett. 32, 643.
55. M.D. LEVENSON et N. BLOMBERGEN (1974) Phys. Rev. Lett. 32, 645.
56. W.K. BISCHHEL, P.KELLY et C.K. RHODES (1976) Phys. Rev. A 13, 1817.
57. F. HERLEMONT, M. LYSZYK et J. LEMAIRE (1981) Appl. Phys. 24, 369.
58. C.W. PATTERSON, F. HERLEMONT, M. AZIZI et J. LEMAIRE (1984) J. Mol. Spectrosc. 108, 31.
59. J. DUPRE-MAQUAIRE, J. DUPRE, C. MEYER, A. FAYT et M. LELE-SADI (1987) Int J. of IR and MM Waves 8, 901.
60. F. HERLEMONT (1985) Thèse d'état (LILLE 1).
61. K. TAKAGI (1984) Chem. Phy. Lett. 112, 302.
62. J. SKRZYPCZAK (1986) Rapport de DEA (LILLE 1).
63. W.K. BISCHHEL, P. KELLY et C.K. RHODES (1976) Phys. Rev. A 13, 1829.
64. R. GUCCIONE-GUSH, H.P. GUSH, R. SCHIEDER, K. YAMADA et G. WINNEWISSER (1981) Phys. Rev. A 23, 2740.
65. P. MINGUZZI, S. PROFETI, M. TONELLI et A. DI LIETO (1982) Opt. Commun. 42, 237.
66. F. HERLEMONT, M. AZIZI et J. LEMAIRE (1984) Opt. Commun. 49, 329.
67. A. FAYT, R. VANDENHAUTE et J.G. LAHAYE (1986) J. Mol. Spectrosc. 119, 233.
68. J.G. BANTEGNIE (1980) Thèse de 3<sup>e</sup> cycle (LILLE 1).
69. C. FREED et A. JAVAN (1976) Appl. Phys. Lett. 29, 788.
70. T. OKA in "Frontiers in Laser Spectroscopy", R. BALIAN, S. HAROCHE et S. LIBERMAN, Eds (North-Holland, Amsterdam, 1977).
71. W. RADLOFF et H. H. RITZE (1979) Appl. Phys. 20, 247.
72. V. STERTS et R. FISCHER (1978) Appl. Phys. 17, 151.
73. G. MILLOT, J. HETZLER, B. FOY et J.I. STEINFELD (1988) J. Chem. Phys. 88, 6742.
74. G. MILLOT, J. HETZLER, G. PIERRE et J.I. STEINFELD (1989) Spectrochim. Acta 45 A, 5.
75. S.G. RAUTIAN et A.M. SHALAGIN (1970) Sov. Phys. JETP 31, 518.  
C.J. BORDE, J.L. HALL, C.V. KUNASZ et D.G. HUMMER (1976) Phys. Rev. A 14, 236.
76. J.L. HALL et C.J. BORDE (1976) Appl. Phys. Lett. 29, 788.

77. A. LE FLOCH, R. LE NAOUR, J.M. LENORMAND et J.P. TACHE (1980) Phys. Rev. Lett. 45, 544.
78. G. STEPHAN, H. TALEB, F. LE GROS et C. PESTY (1982) J. Phys. 43, 255.
79. J. FLEURY (1980) Thèse de 3<sup>e</sup> cycle (LILLE 1).
80. F. HERLEMONT, M. LYSZYK, J. LEMAIRE, C.H. LAMBEAU, M de VLEESCHOUVER et A. FAYT (1982) J. Mol. Spectrosc. 94, 309.
81. S. SVANBERG, G.Y. YAN, T.P. DUFFEY et A.L. SCHAWLOW (1986) Opt. Lett. 11, 138.
82. G.V. VEDENEEVA, V.M. KRIVTSUN, Yu. A. KURITSYN et E.P. SNEGIREV (1983) Opt. Spectrosc. 54, 560.
83. W.A. KREINER et T. OKA (1975) Can. J. Phys. 53, 2000.
84. J.W.C. JOHNS, W.A. KREINER et J. SUSSKIND (1976) J. Mol. Spectrosc. 60, 400.
85. J. SUSSKIND (1972) J. Chem. Phys. 56, 5152.
86. G. PIERRE et J.P. CHAMPION (1977) J. Phys. 38, 311.
87. D.L. GRAY, A.G. ROBIETTE et J.W.C. JOHNS (1977) Mol. Phys. 34, 1437.
88. G. PIERRE, J.P. CHAMPION, D.N. KOZLOV et V.V. SMIRNOV (1982) J. Phys. 43, 1429.
89. G. PIERRE, A. VALENTIN et L. HENRY (1984) Can. J. Phys. 62, 254.
90. M. SNELS, R. LARCIPRETE, R. FANTONI, E. BORSELLA et A. GIARDINI-GUIDONO (1985) Chem. Phys. Lett. 122, 480.
91. C.J. BORDE (1983) Rev. Cethedec-Ondes NS 83, 1.
92. J.P. CHAMPION et G. PIERRE (1980) J. Mol. Spectrosc. 79, 255.
93. H. PRINZ, W.A. KREINER et G. PIERRE, à paraître.
94. G. PIERRE, communication personnelle.
95. Cours de l'école supérieure d'optique d'ORSAY.
96. C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW (1955) Microwave Spectroscopy, Mc Graw Hill, New York.
97. H. KOGELNIK et T. LI (1966) I.E.E.E. 54, 1312.
98. J.M. LAPAUW (1972) Thèse de Docteur Ingénieur (LILLE 1).
99. A. CLAIRON, B. DAHMANI, A. FILIMON et J. RUTMAN (1985) I.E.E.E. Transactions on instrumentation and measurement IM 34, 265.
100. F. HERLEMONT (1974) Thèse de 3<sup>e</sup> cycle (LILLE 1).
101. E. ARIMONDO et P. GLORIEUX (1979) Physical Review A 19, 1067.
102. S. AVRILLIER (1978), Thèse de doctorat d'état (PARIS-NORD).
103. M. BORN et E. WOLF (1964) Principle of optics (Pergamon Press).

104. H.M. GIBBS et S.L. Mc CALL (1979) Optics News 5, 6.
105. W.J. SANDLE et A. GALLAGHER (1981) Phys. Rev. A 24, 2017.
106. L.A. LUGIATO (1983) Contemp. Phys. 24, 333.
107. E. ABRAHAM et S.D. SMITH (1982) J. Phys. E 15, 33.
108. E. GIACOBINO, M. DEVAUD, F. BIRABEN et G. GRYNBERG (1980) Physical Review Letters 45, 434.



Les lasers à CO<sub>2</sub> guide d'onde sont des sources d'une bonne stabilité ; ils possèdent une grande pureté spectrale et sont accordables autour de chaque raie d'émission sur des gammes pouvant atteindre 600 MHz. Nous avons tiré parti de ces propriétés pour effectuer l'étude spectroscopique infrarouge haute résolution du Silane. La mise en place d'un spectromètre extracavité a totalement résolu un problème d'imprécision observée intracavité sur les formes de résonances de saturation. Elle a fourni une détermination très précise des fréquences de transition. La confrontation des résultats obtenus avec les résultats déjà publiés ou en cours de publication, a permis un certain nombre d'identifications de la diade  $\nu_2/\nu_4$  pour les variétés isotopiques <sup>29</sup>SiH<sub>4</sub> et <sup>30</sup>SiH<sub>4</sub>. La très grande sensibilité du spectromètre permet également d'observer les transitions des bandes chaudes et de tirer des informations sur les niveaux vibrationnels situés vers 2000 cm<sup>-1</sup>.

Nous avons également développé un nouveau type de spectromètre où l'on place le gaz absorbant dans une cavité résonante Pérot-Fabry extérieure au laser source. Cette configuration fournit une phénoménologie assez riche. Nous avons démontré son utilisation en spectroscopie de saturation : la résolution est comparable à celle d'un spectromètre extracavité classique. De plus, ce dispositif est particulièrement bien adapté pour l'étude des transitions de faible moment dipolaire (CH<sub>3</sub>I, CH<sub>3</sub>Br...). Nous avons aussi mis en évidence avec SF<sub>6</sub> des absorptions à deux photons à effet Doppler compensé dont la largeur totale est inférieure à 50 kHz. En jouant sur l'accord de cette cavité, nous avons exploité à la fois les termes d'absorption et de dispersion. Compte-tenu de la non linéarité du milieu absorbant, les effets de bistabilité sont également présents.

Mots clés :

Spectroscopie sans effet Doppler

Laser guide d'onde CO<sub>2</sub>

Résonateur Pérot-Fabry

Saturation

Laser IR

Spectroscopie extracavité

Transition à deux photons

Dispersion