

ORSAY
N° d'ordre :

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE de PARIS-SUD

Présentée par

Josselin Philip

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS-SUD

Sujet :

**SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE PULSEE A MOYENNE ET
HAUTE RESOLUTION DANS Li_2**

Soutenue le 12 avril 2002 devant le jury composé de :

Mme. D. Gaiyacq	Présidente
M. W. Hogervorst	
M. Ch. Jungen	
M. J. -C. Keller	Rapporteur
M. P. Labastie	Rapporteur
M. P. Pillet	

Remerciements

Je souhaite exprimer ma gratitude aux membres du jury de cette thèse. Ils ont bien voulu se pencher sur mon travail et ne pas le juger trop sévèrement. Mes plus vifs remerciements donc à Mme la présidente du jury Dolorès Gauyacq, pour ses remarques avisées et pour sa présidence ferme. Un grand merci à messieurs les rapporteurs Jean-Claude Keller et Pierre Labastie, qui ont eu la tâche ardue de devoir évaluer les plus de 200 pages de ce manuscrit. Merci également aux autres membres du jury : à Pierre Pillet pour avoir repris la direction de ma thèse au pied levé, à Christian Jungen pour m'avoir fait partager ses connaissances, et à Wim Hogervorst pour m'avoir accueilli à la Vrije Universiteit d'Amsterdam alors que cette thèse était encore inachevée.

Ma gratitude va bien sur aussi aux personnes avec lesquels j'ai travaillé quotidiennement pendant ces trois années (et demi).

Merci à Pierre Camus ; s'il ne figure pas ici comme mon directeur de thèse, ce n'est qu'en raison d'une retraite méritée et que j'espère appréciée. Je me souviendrai de ses conseils avisés, de son enthousiasme et de son énergie. Il a mis plus qu'à son tour les « mains dans le cambouis », il m'a soutenu dans les moments difficiles de la rédaction de ce manuscrit, il s'est constamment investi dans ce travail.

Merci à Louis Cabaret ; il m'a au début fait l'effet d'un magicien, capable de faire fonctionner au débotté le plus récalcitrant des lasers, mais si aucun système optique ne lui résiste, c'est plutôt le fruit de ses grandes compétences et connaissances en la matière. Je le remercie pour son aide précieuse, sa gentillesse, son humeur toujours égale et sa rigueur en chaque chose.

Merci pour leur soutien à tous les deux.

Maurice Raoult mérite plus que sa part de remerciements pour le temps qu'il m'a consacré. Pour avoir lu, relu, et corrigé mon manuscrit, expliqué et fait comprendre bien des choses, il reçoit toute ma gratitude également. Merci de son amitié, de son dévouement généreux et de son altruisme. Sans lui, la rédaction de ce manuscrit aurait été bien plus douloureuse.

Merci aussi aux services techniques et administratifs du laboratoire Aimé Cotton, et tout particulièrement à Geneviève Hubbard, qui par son investissement dans le développement du système d'acquisition a sauvé beaucoup de mon temps.

Merci à mes camarades de galère comme de cafet' Jérôme Le Roux et Bruno Concina, braves parmi les braves, courageux au point de se taper 2 à 3 répétitions de soutenance pour mes beaux yeux et même pas le sourire de la crémière. Beau geste probablement motivé par le souvenir de nos franches rigolades, de nos discussions enflammées, d'un certain concours de pyjama réalisé dans une petite chambre strasbourgeoise et de nombreuses courses d'endurance effectuées dans une piscine olympique (louons Bruno pour ses victoires sans appel lors de chaque épreuve). Merci à eux de s'être décarcassés pour moi en plusieurs occasions, palliant notamment mes déficiences administratives, et pour leur amitié surtout.

Evidemment, je remercie également notre petite présence féminine à nous qu'on avait, Fabienne Goldfarb, chef à mi-temps et mi-taille, mais aussi organisatrice de chouettes sorties à thèmes à Paris.

Je me rappelle aussi avec plaisir les nombreux stagiaires qui se sont succédés dans l'équipe, et je veux plus particulièrement remercier ceux qui ont ouvert le bal : merci Sébastien Pelletier pour m'avoir initié au mystère du code-barre, et avoir ainsi trouvé un débouché inattendu à mes travaux, et merci beaucoup Maïté Braud pour les combats de sabre laser dans les couloirs du labo, les polémiques sans fin sur toutes nos passions communes, les soirées mémorables autour d'un écran de jeu de rôle ou d'un barbecue, et pour un millier d'autres bonnes raisons que 4 lignes ne suffiront à résumer.

Et merci surtout à Stéphanie, pour ce qu'elle est... et pour ce qu'elle a supporté, en particulier la disparition temporaire des week-end comme des vacances, et la relecture de plusieurs centaines de pages indigestes à peu près au même moment...

Table des matières

I	Introduction	5
II	Lasers impulsionsnels à haute résolution et dispositif expérimental	13
1	Rappels sur les lasers et le phénomène d'injection	15
1.1	Propriétés de la lumière laser	15
1.1.1	Cohérence temporelle ou spectrale	15
1.1.2	Cohérence spatiale	16
1.1.3	Propagation des faisceaux réels	17
1.2	Eléments du laser	23
1.2.1	Le milieu amplificateur	23
1.2.2	Résonateur optique	26
1.2.3	Cavités en anneau	27
1.3	Fonctionnement des lasers	28
1.3.1	Conditions d'oscillation laser	28
1.3.2	Caractéristiques temporelles et spectrales	31
1.4	Principe d'injection d'une cavité laser	32
2	Le compulsé	41
2.1	Présentation	41
2.2	Description du compulsé	42
2.2.1	Milieu amplificateur à colorant	42
2.2.2	Cavité du compulsé	46
2.3	Fonctionnement du compulsé	47
2.3.1	Fonctionnement théorique	47
2.3.2	Asservissement	57
2.3.3	Caractéristiques du compulsé	61
2.4	Chaîne d'amplification	61
2.4.1	Principe	61
2.4.2	Adaptation du compulsé	64

2.5	Limitations du compulsé	65
3	Le laser saphir-titane pulsé injecté	67
3.1	Cahier des charges	68
3.2	Présentation du système	68
3.3	Nd : YAG quasi-continu	70
3.3.1	Milieu amplificateur	72
3.3.2	Cavité	73
3.3.3	fonctionnement	75
3.3.4	Etude du déplacement de la fréquence d'émission au cours de l'impulsion	77
3.3.5	Article 1	80
3.4	Injecteur saphir-titane	81
3.4.1	Milieu amplificateur	81
3.4.2	Cavité	83
3.4.3	Fonctionnement	83
3.4.4	Etude du déplacement de la fréquence d'émission au cours de l'impulsion	83
3.4.5	Asservissement	85
3.4.6	Article 2	86
3.5	Reste du montage	87
3.5.1	Nd : YAG pulsé à conjugaison de phase	87
3.5.2	saphir-titane esclave	90
3.6	Faisabilité d'une expérience STIRAP dans Li_2	92
4	Dispositif expérimental	97
4.1	Enceinte à vide	98
4.2	Four et jet moléculaire	100
4.3	Système de détection	104
4.3.1	Temps de vol	104
4.3.2	Système d'acquisition	108
4.4	Lasers à colorant classiques	109
4.4.1	Laser à colorant pulsé "maison"	109
4.4.2	Datachrom	111
4.5	Mesures des longueurs d'onde	114
4.5.1	Lambdascope	114
4.5.2	Four à iode	115

III	Spectroscopie des états de Rydberg très excités de Li_2	117
5	Les états de Rydberg très excités de Li_2	119
5.1	Présentation	119
5.2	La molécule Li_2	121
5.2.1	Etat de l'art	121
5.2.2	Niveaux d'énergie de la molécule	124
5.3	Les états de Rydberg moléculaires	124
5.3.1	Définition	124
5.3.2	Approximation de Born-Oppenheimer pour les états de n bas	127
5.3.3	Effondrement de l'approximation de Born-Oppenheimer pour les états de n élevés	129
5.3.4	Quantification des états moléculaires et cas de Hund	131
5.3.5	Propriétés des états de Rydberg très excités	133
5.3.6	Processus de relaxation des états de Rydberg	137
5.3.7	Principes de la MQDT	142
5.4	Etude réalisée	145
6	Description de l'excitation à deux étages	147
6.1	Schéma d'excitation à deux étages	147
6.2	Caractère de l'excitation à deux étages	148
6.2.1	Formalisme des équations d'évolution des populations	150
6.2.2	Effets de saturation	155
6.2.3	Rendement quantique	162
6.3	Premier étage résonnant de l'excitation	166
6.3.1	Choix de l'état intermédiaire	166
6.3.2	Observation expérimentale de l'état intermédiaire	168
6.4	Deuxième étage résonnant de l'excitation	170
6.4.1	Sélectivité de l'excitation	170
6.4.2	Choix de la résolution et balayage spectral	170
7	Résultats	173
7.1	Etude spectroscopique à moyenne résolution	173
7.1.1	Vérification du processus d'excitation	175
7.1.2	Identification de la structure rotationnelle	177
7.1.3	Tentative d'identification supplémentaire	181
7.1.4	Calculs MQDT	185
7.1.5	Dissociation des raies P et R	190
7.2	Analyse à haute résolution	193

7.2.1	Largeurs de raies	193
7.2.2	Effets en champs statiques	198
IV	Conclusion	201

Première partie

Introduction

Les phénomènes d'absorption et d'émission de lumière par les espèces physico-chimiques : atomes, molécules, ions, agrégats et cristaux, permettent d'explorer leurs propriétés énergétiques. Lorsque l'un de ces éléments transite d'un niveau d'énergie discret vers un autre, il absorbe ou émet un photon dont l'énergie et par conséquent la longueur d'onde, est une signature directe des états quantiques impliqués dans le processus. L'observation de ces spectres de raies sur des régions spectrales étendues en énergie conduit à l'établissement d'un schéma de niveaux dont l'agencement constitue une distribution identitaire de l'espèce. L'interprétation de ces spectres consiste à les modéliser en utilisant la Mécanique Quantique pour mieux en comprendre les singularités et connaître au bout du compte les propriétés physiques et le comportement propre à l'élément. Cela permet d'en déterminer les caractéristiques spécifiques, dont la connaissance est nécessaire pour diverses applications scientifiques et techniques. Finalement, cette spectroscopie est souvent la première étape nécessaire dès que l'on souhaite identifier ou manipuler une espèce particulière dans une situation plus complexe.

Née il y a plus d'un siècle, la spectroscopie de l'atome d'hydrogène est associée aux noms prestigieux de pionniers comme Balmer, Rytz, Lyman [1], et Rydberg [2] qui ont permis à Bohr [3] et Einstein de jeter les bases d'une description quantique de l'atome et d'expliquer la structure discrète des niveaux d'énergie observés. Depuis, la spectroscopie toujours plus résolutive, associée à une modélisation quantique toujours plus puissante, ont aidé à comprendre et à mettre en évidence des systèmes de plus en plus complexes, en particulier celui des édifices moléculaires diatomiques et polyatomiques. La spectroscopie englobe désormais un ensemble conséquent de méthodes et de connaissances dédiées à l'exploration et à l'interprétation des propriétés énergétiques de la matière.

Les connaissances devenues accessibles par le biais de la spectroscopie sont largement mises à contribution dans de nombreux domaines de la recherche. Il n'est pas rare de devoir faire appel aux données spectroscopiques maintenant tabulées pour mener correctement des travaux divers et variés dans tous les aspects de la physique contemporaine : astrophysique, plasmas, physique de l'atmosphère et de l'environnement, électronique quantique et matière condensée. Elles permettent selon les cas, de choisir avec discernement le meilleur candidat pour l'observation d'un phénomène particulier, de calibrer des mesures, de comprendre exhaustivement toutes les étapes d'un processus, de déterminer une composition chimique, etc...

Dans le domaine de la spectroscopie, expérimentation et théorie ont toujours été en relation forte, et elles continuent de se stimuler mutuellement. La précision accrue des mesures, ainsi que l'observation des processus dynamiques demandent un effort de modélisation permanent, tandis que les théories les plus prédictives conduisent au développement d'expériences nouvelles dans des situations inhabituelles comme celle des atomes refroidis par laser et de la formation de molécules froides pour ne citer qu'un exemple.

La spectroscopie est donc depuis ses balbutiements un outil performant et stimulant pour la recherche fondamentale et appliquée.

Basée sur la dispersion spectrale de la lumière à l'aide de spectromètres à réseaux et Fabry - Perot dans la première partie du XXème siècle, la spectroscopie a trouvé dans les années 70 un outil d'excellence en la Spectroscopie par Transformée de Fourier (STF). En effet, la résolution et la cohérence interne des mesures qui font référence à l'effet multiplexe préconisé par P. Jacquinet, ne sont limitées que par le nombre de points acquis au cours de l'interférogramme et la stabilité temporelle de la source étudiée. Créée par P. et J. Connes et mise au point en collaboration avec J. Pinard, P. Maillard, G. Guelachvili et G. Michel au laboratoire Aimé Cotton, elle a été couronnée pendant plus de trente ans par les travaux de J. Vergès dans le domaine infra-rouge. Ceux-ci ont permis d'abord d'observer les spectres atomiques très complexes des lanthanides et des actinides, puis de réaliser une spectroscopie extensive de nombreuses molécules diatomiques. L'atlas des raies de l'iode dans l'infra-rouge et le visible de S. Gerstenkorn, P. Luc et J. Vergès est certainement la référence de spectroscopie la plus connue dans le monde actuellement. En contrepartie, la STF souffre d'un manque d'extension dans le domaine ultra-violet, d'une limitation liée à la largeur Doppler des raies émises par les sources utilisées et d'une dépendance très forte de l'absorption ou de l'émission radiative de ces sources qui ne fait intervenir que les niveaux les plus profonds en énergie.

L'avènement des sources lasers accordables, qui émettent de fortes intensités lumineuses dans un domaine spectral très étroit a largement contribué à l'extension des techniques d'exploration séquentielle (ou simplexe) en spectroscopie sub-Doppler (absorption saturée, absorption à deux photons contre-propageants) que ce soit au niveau de l'excitation des espèces ou de la détection sensible de quelques événements. L'un des défis permanent de la spectroscopie expérimentale a toujours été lié à la précision des mesures. Dans ce domaine comme en tout, il est impossible d'obtenir une meilleure précision que celle qui caractérise l'outil, d'où l'importance de développer des sources de plus en plus adaptées à la haute résolution spectrale. Les jets atomiques et moléculaires ont permis de réduire les causes d'élargissement collisionnel et Doppler des espèces qui étaient jusqu'ici étudiées en cellules. L'absence de collisions a facilité l'excitation sélective photonique à plusieurs étages pour atteindre des niveaux d'énergie très excités souvent inaccessibles directement à partir des niveaux profonds. Ces niveaux très excités ont une probabilité extrêmement faible de se désexciter radiativement et les raies qu'ils émettent n'apparaissent que très peu ou pas du tout dans les sources classiques de rayonnement. On parle de situations inhabituelles ou exotiques qui peuvent ouvrir la voie à des réactions physiques et chimiques encore peu connues dans l'atmosphère planétaire. Alors que la méthode de détection de l'excitation laser continue est basée sur une mesure d'absorption de fluorescence, le fonctionnement en impulsion des lasers a permis toute une floraison de techniques de détection d'ions et d'électrons faisant suite à une étape de photoionisation sélective. La technique récente de fonctionnement en

mode synchronisé des lasers a permis d'obtenir des impulsions très courtes sub-picosecondes qui ouvrent l'accès par l'excitation cohérente et la résolution temporelle à l'analyse de phénomènes dynamiques au détriment toutefois de la résolution spectrale.

La lumière synchrotron délivrée par les anneaux de stockage produit une grande densité de photons sur une gamme spectrale qui s'étend jusqu'à l'ultraviolet extrême (VUV). C'est une source de rayonnement utilisée avec succès en absorption dans de nombreuses expériences de spectroscopie, mais qui présente le désavantage d'exiger une infrastructure conséquente. Ces grands instruments restent des outils d'accès relativement limité, et d'usage très réglementé. La résolution spectrale est néanmoins conditionnée par celle des spectromètres à réseaux utilisés bien que les premières expériences d'excitations couplées laser-synchrotron commencent à voir le jour.

En fin de compte, l'outil laser reste actuellement le plus versatile, il demande une infrastructure plus légère et relativement plus accessible. La capacité des lasers à répondre à divers besoins en terme de résolution spectrale, en terme de signal, ainsi qu'en terme de procédés de mesures, en fait toujours un outil privilégié de la spectroscopie actuelle. Avec la multiplication des types de lasers et de leurs caractéristiques de fonctionnement, s'est développé un ensemble de techniques complémentaires. Dans les molécules, les expériences récentes ne se limitent plus à l'enregistrement de spectres d'absorption et d'émission, mais font souvent intervenir une détection indirecte de ces phénomènes : détection des produits chargés (ions ou électrons) après l'ionisation de la molécule, détection des produits neutres (atomes ou molécules) après sa dissociation. Les excitations à plusieurs photons sont devenues prépondérantes. Les processus résonnants (fluorescence induite par laser, fluorescence stimulée, ionisation résonnante) sont réalisables avec tous types de lasers, mais les processus non résonnants (excitation Raman, ionisation multiphotonique) requièrent plus volontiers l'utilisation de lasers pulsés. Ce sont en effet des processus qui demandent une densité de photons supérieure à ce que les lasers continus sont capables de fournir.

Les lasers pulsés fournissent naturellement des densités de photons plus fortes que les lasers continus, mais aussi un domaine de longueurs d'onde beaucoup plus étendu vers le visible et le proche ultra-violet ce qui offre une grande souplesse d'investigation. Les techniques pulsées présentent d'autres avantages expérimentaux :

- La détection des fragments d'un processus de dissociation ou d'ionisation nécessite souvent une étape d'excitation spécifique (application d'un champ électrique, excitation laser) qui ne doit pas interférer avec l'excitation principale pour éviter de perturber la mesure. Cela suppose un découpage temporel du procédé, où chaque étape est séquentielle. Il est donc préférable d'utiliser une excitation intermittente, c'est-à-dire pulsée.
- La grande énergie lumineuse délivrée par les lasers pulsés permet d'utiliser les processus non-linéaires de mélange et de doublage de fréquences avec une efficacité suffisante pour

les appliquer à la spectroscopie. Le doublement et le triplement de fréquences augmentent le domaine spectral accessible vers l'ultra-violet en sacrifiant un peu la résolution. Les procédés d'excitations multiphotoniques permettent de couvrir une bande spectrale encore plus large, surtout s'ils sont associés aux phénomènes précédents.

- Les lasers en impulsions courtes sub-picosecondes permettent de créer des excitations cohérentes pour former un paquet d'ondes. La technique pompe-sonde avec un décalage temporel contrôlé permet de suivre la dynamique d'évolution du paquet d'ondes formé et de mettre en évidence les relaxations très brèves des systèmes. En particulier cela ouvre le champ à l'étude de processus d'excitation cohérente qui permettent de contrôler dans le temps l'évolution de molécules préparées dans une superposition cohérente d'états quantiques.
- Avec une densité de photons supérieure, on peut envisager d'exciter des transitions dont la force d'oscillateur est habituellement trop faible, ce qui élargit le domaine des observations.

Malgré leurs aspects très attractifs, les lasers pulsés présentent généralement une résolution spectrale très inférieure à ce qu'il est possible d'obtenir avec des lasers continus. La largeur spectrale des lasers pulsés est en principe limitée par la transformée de Fourier de la durée des impulsions, mais il est en réalité rare qu'un laser atteigne cette limite inférieure. Les densités d'énergie impliquées dans les systèmes pulsés induisent des régimes transitoires qui réduisent leur cohérence temporelle. Par ailleurs, les processus de doublage et de triplement de fréquences, qui sont très couramment utilisés, multiplient d'autant la largeur spectrale du rayonnement utile par rapport à l'émission à la longueur d'onde fondamentale. Il s'ensuit que les applications spectroscopiques des lasers pulsés atteignent rarement des résolutions inférieures au GHz.

L'excitation et la manipulation cohérente des objets physiques sont des applications récentes des systèmes lasers pulsés. Ces expériences permettent d'étudier les processus d'évolution temporelle d'une superposition d'états quantiques. Dans la plupart des cas, il n'est pas nécessaire de disposer d'une grande résolution pour ce type d'applications, mais le processus de transfert cohérent appelé STIRAP (STImulated Raman Adiabatic Passage) réalisé par Bergmann [17, 18, 19] avec des lasers continus (dont les faisceaux sont traversés par les molécules) est plus exigeant. Cette technique pompe-Stokes permet de peupler sélectivement avec 100 % d'efficacité un niveau excité en passant par une superposition d'états couplés aux champs électromagnétiques. Cela demande que les molécules voient un train d'impulsions lasers particulier ou l'impulsion Stokes arrive avant l'impulsion pompe, ce qui en ferait a priori une technique pulsée, si les lasers adéquats existaient. Ce transfert nécessite en effet une bonne résolution, mais également une grande stabilité spatiale et spectrale des faisceaux. Des outils pulsés de haute-résolution permettraient sans doute de faire fructifier la technique, ce qui offrirait de s'affranchir du principe de Franck-Condon pour étudier par exemple les molécules diatomiques hors d'équilibre.

Il existe donc un manque en matière d'instruments lasers pulsés à haute résolution. Les outils existants sont peu nombreux : amplificateurs pulsés à colorants injectés par des lasers continus ou lasers pulsés injectés. L'un des meilleurs représentant de cette dernière catégorie a été développé au Laboratoire Aimé Cotton (LAC) dans les années 80 : c'est le laser compulsé à colorant. Cet appareil s'est montré remarquable en plusieurs occasions, mais il s'agit néanmoins d'un système ancien, dont le fonctionnement à base de colorants limite naturellement les performances.

Le laboratoire dispose historiquement d'un très grand savoir faire en matière de sources d'émission laser. Cette compétence fut autrefois motivée par les besoins spectroscopiques de la physique atomique qui fut longtemps le thème de recherche scientifique majeur du laboratoire. C'est donc tout naturellement qu'il a évolué vers une connaissance approfondie de la physique des interactions de la matière diluée avec la lumière, ainsi que vers un suivi attentif des avancées en matière de techniques lasers, voire vers une innovation dans ce domaine. Ce dernier point s'est illustré à plusieurs reprises à travers l'amélioration de systèmes lasers commerciaux, mais également à travers le développement de systèmes lasers originaux [4]. L'infrastructure du LAC et son personnel qualifié rendent possible ce travail traditionnel de création instrumentale qui fut dans le domaine de l'optique couronné en plusieurs occasions des succès que l'on sait.

Fort de ce savoir faire nous allons décrire un système laser injecté innovant, à base de matériaux solides saphir-titane, fonctionnant en régime pulsé et présentant une très grande résolution spectrale. Cet appareil est destiné à la spectroscopie moléculaire à haute résolution, mais peut également ouvrir la possibilité de réaliser des manipulations cohérentes de type STIRAP dans les molécules avec la sélectivité rotationnelle.

L'objet de ce travail est de présenter les premières étapes qui ont été franchies avec succès dans la réalisation de ce laser pulsé à haute-résolution en passe d'être définitivement achevé, et de démontrer l'intérêt de son utilisation en spectroscopie moléculaire. Parallèlement, l'étude des états de Rydberg de Li_2 situés très largement au dessus de la limite d'ionisation de la molécule a été entreprise car elle constitue une étape essentielle de la connaissance dans la voie de détection d'un transfert cohérent de population (STIRAP). Ces états autoionisants, ont été étudiés par le passé en utilisant un schéma d'excitation différent du notre, et nous avons observé des faits nouveaux. De plus, l'utilisation du laser compulsé a permis de mesurer pour la première fois quelques profils d'autoionisation de ces états de Rydberg de Li_2 , lesquels n'avaient jamais pu être observés faute d'une résolution spectrale suffisante.

Ce manuscrit se compose donc de deux parties :

- la première traite de l'outillage laser que nous avons construit et développé, ainsi que du dispositif expérimental que nous avons utilisé pour les expériences de spectroscopie moléculaire,

- la deuxième traite des travaux de spectroscopie effectués sur les états de Rydberg très élevés de Li_2 et de leur interprétation à l'aide de la méthode du défaut quantique à plusieurs voies.

Dans le chapitre deux (premier chapitre de la première partie), nous effectuons quelques rappels sur le fonctionnement des lasers, en insistant tout particulièrement sur le principe d'injection.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le mode de fonctionnement et les caractéristiques du laser impulsé à colorant que nous avons utilisés dans nos expériences de spectroscopie moléculaire.

Le quatrième chapitre est consacré à la réalisation d'un laser Nd : YAG doublé en anneau fonctionnant en mode quasi-continu pompant un oscillateur laser saphir-titane (Sa : Ti) en anneau monomode. Ces deux lasers développés au cours de ma thèse constituent les deux premières pièces de l'oscillateur maître Sa : Ti monomode accordable qui doit injecter un amplificateur esclave Sa : Ti de puissance pompé en impulsion.

Dans le chapitre cinq (dernier chapitre de la première partie), nous présentons le montage expérimental utilisé pour les expériences de spectroscopie menées dans Li_2 .

Dans le chapitre six (premier chapitre de la deuxième partie) nous rappelons les connaissances nécessaires pour aborder les états de Rydberg moléculaires. Les principes de bases de la MQDT y sont présentés.

Le septième chapitre a pour objectif de caractériser complètement le processus d'excitation que nous avons utilisé dans nos expériences.

Dans le huitième et dernier chapitre sont présentés et discutés les résultats expérimentaux obtenus dans Li_2 .

Deuxième partie

Lasers impulsionsnels à haute résolution et dispositif expérimental

Chapitre 1

Rappels sur les lasers et le phénomène d'injection

Avant d'aborder la description des systèmes lasers particuliers sur lesquels nous avons travaillé, nous allons rappeler ici quelques principes de base de fonctionnement des lasers ainsi que leurs principales propriétés. Ce rappel ne se veut pas exhaustif, et n'est destiné qu'à fournir les informations permettant de mieux comprendre le fonctionnement particulier de nos systèmes originaux. A ce titre, l'accent sera donné sur les aspects les moins communs dans la littérature : description de faisceaux réels imparfaitement gaussiens, avantages des résonateurs optiques en anneau, caractéristiques spectrales de l'oscillation laser, et surtout fonctionnement des oscillateurs lasers injectés.

1.1 Propriétés de la lumière laser

Si la lumière laser est particulièrement prisée dans un grand nombre d'expériences de physique c'est en raison de ses propriétés spécifiques :

- sa **cohérence temporelle** (ou spectrale), d'une part,
- sa **cohérence spatiale**, d'autre part.

Ces qualités ne sont en général pas délivrées par les autres types de sources de lumière. Je rappelle rapidement ici la signification de ces propriétés.

1.1.1 Cohérence temporelle ou spectrale

Toute la lumière émise par un laser l'est dans un domaine relativement restreint de fréquence. Sa densité d'énergie spectrale, c'est à dire l'énergie lumineuse fournie par élément spectral, est

donc particulièrement élevée. On parle de monochromaticité pour traduire cette émission étroitement confinée autour d'une fréquence donnée. C'est en fin de compte la largeur $\Delta\nu$ de la distribution spectrale de l'émission qui détermine à quel "degré" cette lumière est monochromatique (voir Fig. 1.1).

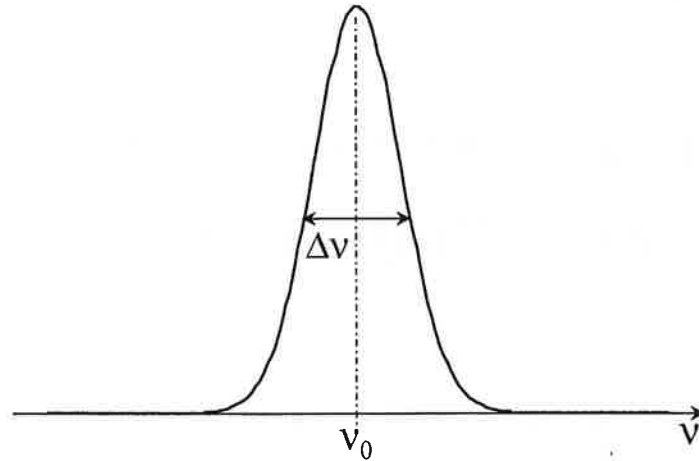


FIG. 1.1: *distribution spectrale d'une émission laser*

Remarquons que certains lasers fournissent en réalité une émission comportant plusieurs composantes spectrales généralement très proches (cas du He-Ne et du YAG). Ces sources multimodes ne sont pas à proprement parler monochromatiques.

1.1.2 Cohérence spatiale

La phase de l'onde lumineuse est fixée sur toute la surface de la section du faisceau laser, si bien que les propriétés spatiales du faisceau sont en principe limitées par la diffraction. Il se propage de façon très directive, avec une divergence par rapport à la propagation en ligne droite très faible. Le demi-angle au sommet du "cône" de lumière pour un faisceau gaussien dans un milieu d'indice n est $\theta = \frac{\lambda_0}{n\pi w_0}$, avec λ_0 la longueur d'onde du laser dans le vide, et w_0 le "waist" du faisceau, c'est à dire son étendue transverse minimum (voir Fig. 1.2). Il concentre par conséquent toute son énergie dans un faible volume. On peut donc atteindre avec un faisceau laser collimaté par des lentilles des densités d'énergie surfaciques et volumiques considérables.

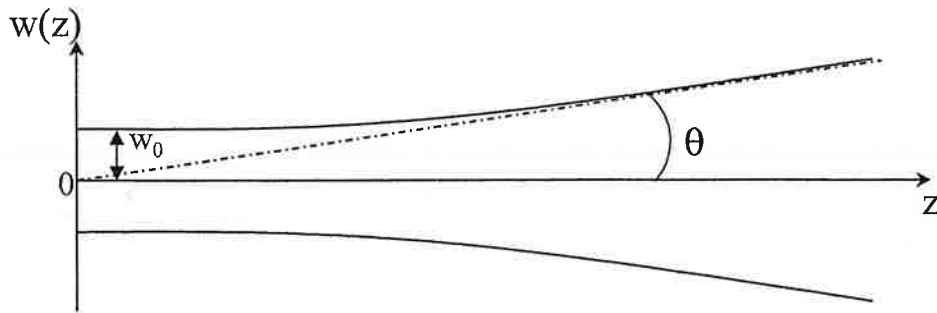


FIG. 1.2: *propagation d'un faisceau gaussien*

Il est néanmoins très important de se rendre compte que la propagation gaussienne parfaite est une limite qu'aucun faisceau laser réel n'est en mesure d'atteindre. C'est en partie dû aux dimensions finies des optiques et des ouvertures qui tronquent la périphérie de la section du faisceau. Bien que cela soit généralement ignoré, le caractère gaussien d'un faisceau réel peut être mesuré et complètement décrit par un unique paramètre noté M^2 . Le formalisme conduisant à une caractérisation précise des faisceaux réels via le paramètre M^2 est présenté dans la suite. C'est le formalisme que nous avons effectivement utilisé pour mesurer le caractère gaussien des faisceaux que nos lasers produisent.

1.1.3 Propagation des faisceaux réels

Dans bien des travaux, la qualité d'un faisceau laser n'est mesurée qu'à l'aune de l'homogénéité de sa distribution spatiale d'intensité. Il est régulièrement admis de manière abusive qu'une distribution d'intensité avec un pic unique et des ailes latérales lisses est signe d'un mode fondamental gaussien TEM_{00} , et que par extension il se propage à travers les systèmes optiques suivant les lois bien connues qui gouvernent la propagation des faisceaux de ce type. Or en réalité, il faut plus qu'une distribution ne présentant qu'un seul maximum pour prétendre à un mode gaussien TEM_{00} parfait. Dans le passé, les notices lasers proclamant un mode TEM_{00} ont souvent été la norme alors même qu'il est physiquement impossible pour tout laser réel de produire un faisceau gaussien parfait. Beaucoup des lasers prétendus comme tels n'en étaient même pas proches. Aujourd'hui il existe un formalisme et des outils pour mesurer le caractère gaussien d'un faisceau laser.

La nécessité de qualifier sans ambiguïté et de manière significative la qualité spatiale d'un faisceau est en effet très grande. Les travaux de Siegman [7], relayés par Sasnett et Johnston [8, 9] offrent une solution séduisante à ce problème. Le caractère gaussien d'un faisceau laser

réel y est décrit par un unique paramètre M^2 . Il mesure précisément l'écart entre le faisceau réel étudié et un faisceau gaussien parfait.

Pour un faisceau gaussien parfait se propageant le long d'un axe z , il est possible d'écrire les expressions gaussiennes de la distribution d'intensité I suivant les axes perpendiculaires à la propagation (x, y) ainsi que suivant l'ouverture angulaire du faisceau (θ_x, θ_y) dans le plan de ces mêmes axes,

$$I(x, y, z) = \exp \left[\frac{-2(x^2 + y^2)}{w^2(z)} \right] \quad (1.1)$$

$$I(\theta_x, \theta_y) = \exp \left[\frac{-2\pi w_0^2 (\sin^2 \theta_x + \sin^2 \theta_y)}{\lambda^2} \right] \simeq \exp \left[\frac{-2\pi w_0^2 (\theta_x^2 + \theta_y^2)}{\lambda^2} \right] \quad (1.2)$$

où $w(z)$ est la demi-étendue transverse du faisceau en fonction de z , w_0 est le "waist" du faisceau, et λ est la longueur d'onde de l'émission laser.

La propagation de l'étendue latérale du faisceau le long de l'axe z s'écrit alors classiquement,

$$w^2(z) = w_0^2 + \frac{\lambda^2}{\pi^2 w_0^2} (z - z_0)^2 \quad (1.3)$$

où z_0 représente la position du "waist" du faisceau.

Dans le formalisme proposé par Siegman [7, 10], l'axe de propagation d'un faisceau laser, réel ou théorique, est décrit statistiquement. L'axe de propagation d'un faisceau de lumière paraxial y est défini par la position moyenne (\bar{x}, \bar{y}) de la distribution d'intensité $I(x, y, z)$ normalisée pour chaque plan et par l'orientation angulaire moyenne $(\bar{\theta}_x, \bar{\theta}_y)$, selon,

$$\bar{x}(z) = \int x I(x, y, z) dx dy \quad (1.4)$$

$$\bar{\theta}_x = \int \theta_x I(\theta_x, \theta_y) d\theta_x d\theta_y \quad (1.5)$$

(et de la même manière pour l'axe y).

Dans ces conditions, l'ensemble des positions moyennes (\bar{x}, \bar{y}) dans chaque plan perpendiculaire à un faisceau dans l'espace libre forme une ligne droite. Cette ligne droite conduit à une définition rigoureuse de l'axe de propagation du faisceau, y compris pour des distributions d'intensité impropres, et présente l'avantage naturel d'être parfaitement équivalente à l'axe z pour un faisceau gaussien parfait.

Suivant la même logique, la taille transverse du faisceau et son ouverture angulaire peuvent s'exprimer statistiquement comme les déviations standard σ_x et σ_{θ_x} (pour l'axe x et de même pour l'axe y) des mêmes grandeurs,

$$\sigma_x^2(z) = \int (x - \bar{x})^2 I(x, y, z) dx dy \quad (1.6)$$

$$\sigma_{\theta_x}^2 = \int (\theta_x - \bar{\theta}_x)^2 I(\theta_x, \theta_y) d\theta_x d\theta_y \quad (1.7)$$

Ceci lève toute ambiguïté concernant l'axe de propagation et la largeur du faisceau quelqu'en soit la distribution d'intensité, et est donc applicable à tout faisceau réel.

Pour un faisceau gaussien parfait, il découle de ces expressions les relations suivantes (où les axes concernés ont été ignorés pour éviter de surcharger les notations) :

$$w(z) = 2\sigma(z) \quad (1.8)$$

$$w_0 = 2\sigma(z_0) = 2\sigma_0 \quad (1.9)$$

$$\theta = 2\sigma_\theta = \frac{\lambda}{\pi w_0}. \quad (1.10)$$

où θ est l'ouverture angulaire du faisceau gaussien telle que définie sur la fig1.2.

On définit de la même façon pour un faisceau réel (pour lesquels les grandeurs seront notées en majuscules) la taille transverse $W(z)$ et l'ouverture angulaire Θ qui s'expriment,

$$W(z) = 2\sigma(z) \quad (1.11)$$

$$\Theta = 2\sigma_\theta = \frac{\lambda}{\pi W_0} \quad (1.12)$$

et la propagation le long de l'axe z suit alors une loi identique à celle des faisceaux gaussiens,

$$W^2 = W_0^2 + \Theta^2(z - z_0)^2 = W_0^2 + \frac{\lambda^2}{\pi^2 W_0^2} (z - z_0)^2 \quad (1.13)$$

où W_0 est le "waist" du faisceau réel situé en z_0 .

Il est réconfortant de noter que la propagation envisagée suivant ces définitions se réduit aux mêmes équations familières qui découlent de la théorie des faisceaux gaussiens parfaits. Comme la perfection représentée conceptuellement par un faisceau gaussien ne peut être qu'approchée et certainement pas atteinte par un faisceau réel, W_0 et Θ ont chacun une limite inférieure fondamentale représentée par la grandeurs équivalentes (w_0 et θ) pour un faisceau gaussien idéal.

La limite fondamentale (notée en minuscule) du produit $W_0\Theta$ peut alors s'exprimer par,

$$w_0\theta = \frac{\lambda}{\pi} \quad (1.14)$$

Les faisceaux réels seront alors caractérisés par un produit "diamètre-divergence" supérieur à cette limite fondamentale d'un facteur M^2 , selon,

$$W_0\Theta = \frac{\lambda}{\pi} M^2 \quad (1.15)$$

Il devient ainsi possible de conceptualiser différentes relations entre le faisceau réel et le faisceau idéal :

Si les deux faisceaux ont la même taille de "waist", mais si le faisceau réel diverge plus rapidement que le faisceau idéal, alors il le fera plus rapidement d'un facteur M^2 (voir Fig. 1.3) selon,

$$W_0\Theta = w_0 \times (M^2\theta) . \quad (1.16)$$

c'est la méthode de mesure que nous avons couramment utilisée.

Si les deux faisceaux ont le même angle de divergence, mais si le faisceau réel à un waist plus large que le faisceau idéal, alors il sera plus large d'un facteur M^2 (voir Fig. 1.4) selon,

$$W_0\Theta = (M^2w_0) \times \theta . \quad (1.17)$$

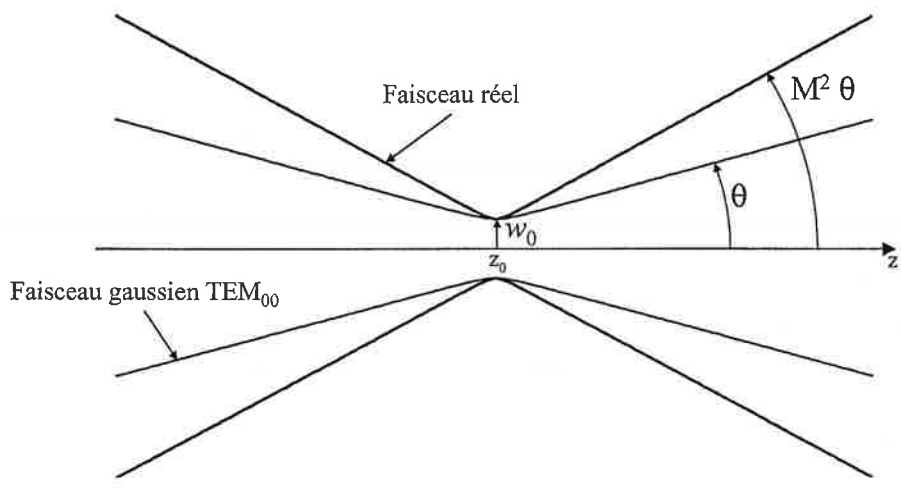


FIG. 1.3: même "waist"

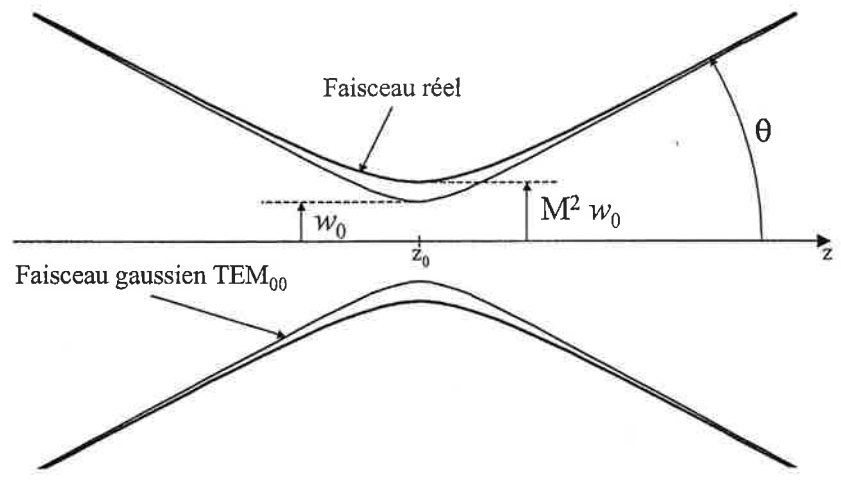


FIG. 1.4: même divergence

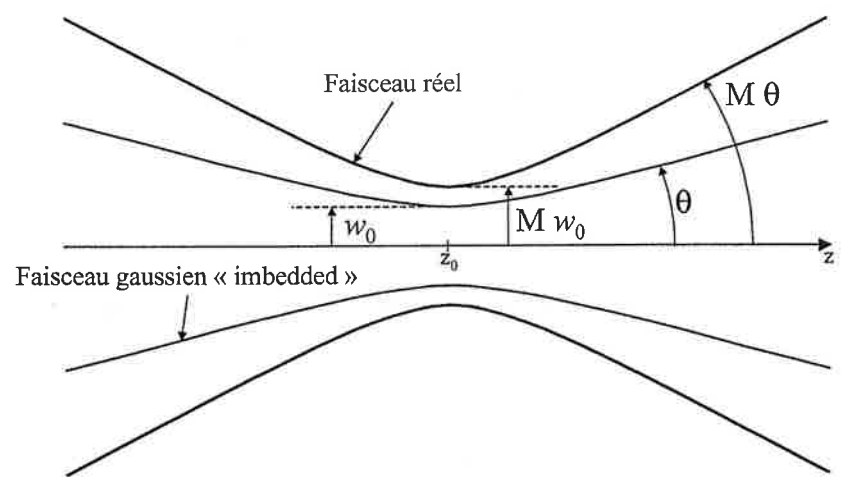


FIG. 1.5: faisceau gaussien "imbriqué"

Si le faisceau réel est partout plus large d'un facteur $M (= \sqrt{M^2})$ alors l'angle de divergence doit être plus grand du même facteur (voir Fig. 1.5) selon,

$$W_0\Theta = (Mw_0) \times (M\theta). \quad (1.18)$$

Cette dernière figure est d'un intérêt particulier car elle illustre le principe du "faisceau gaussien imbriqué" (imbedded gaussian beam) qui représente la relation entre le mode fondamental et le mode d'ordre supérieur d'un résonateur géométriquement stable.

La distance caractéristique appelée longueur de Rayleigh peut être définie comme,

$$z_R = \frac{W_0}{\Theta} \quad (1.19)$$

et est la même pour le faisceau réel et le faisceau gaussien idéal imbriqué. Le formalisme développé pour les faisceaux gaussien (matrices de transfert ABCD) et plus spécialement pour le rayon complexe q est applicable aux faisceaux réels. En terme des paramètres définis plus haut, ce rayon complexe peut être écrit pour un faisceau réel,

$$q = z + i \frac{\pi W_0^2}{M^2 \lambda}. \quad (1.20)$$

Le faisceau réel se propage donc à travers un système optique de telle manière qu'il focalise au même endroit et qu'il présente le même rayon de courbure des fronts d'onde que le faisceau gaussien imbriqué.

Pour obtenir une mesure de M^2 chacune de ces relations est valable, et fournit le même résultat, mais les deux premières semblent les plus simples. Si l'objectif est de réaliser des calculs de propagation, il est utile d'un point de vue pratique de prendre la dernière en considération.

Notons que pour la plupart des faisceaux réels et pour tenir compte de défauts tels que l'astigmatisme ($z_{0x} \neq z_{0y}$), ou les différentes asymétries possibles ($w_{0x} \neq w_{0y}$, $\theta_x \neq \theta_y$), il est nécessaire de définir le paramètre M^2 pour chaque axe significatif du problème (par exemple M_x^2 et M_y^2).

En conclusion, il est clair que ce formalisme supprime toute ambiguïté sur la définition et la paramétrisation d'un faisceau réel quasiment gaussien. De plus, axes et dimensions du faisceau ne sont déduits que par la mesure du profil d'intensité sur différents plans le long de l'axe de propagation, de sorte qu'aucune information sur les fronts d'onde et la phase n'est requise, ce qui rend la mesure attractive.

1.2 Eléments du laser

De façon très schématique, un laser est nécessairement constitué des deux éléments suivants (voir aussi Fig. 1.6) :

- le **milieu amplificateur**. Il émet de la lumière à la longueur d'onde laser λ_0 , et est donc capable "d'enrichir" un rayonnement incident à λ_0 tout en conservant une relation de phase entre les rayonnements d'entrée et de sortie. Il est nécessaire de lui associer un système de pompage destiné à fournir aux constituants actifs du milieu une énergie qu'ils puissent restituer sous forme de lumière en quantité suffisante.
- un **résonateur optique** capable "d'emprisonner" une partie du rayonnement émis pour le réinjecter à l'entrée du milieu amplificateur. La partie du rayonnement "libérée" représente le faisceau utile, celui dont on dispose en sortie du laser pour les diverses applications qu'on souhaite en faire.

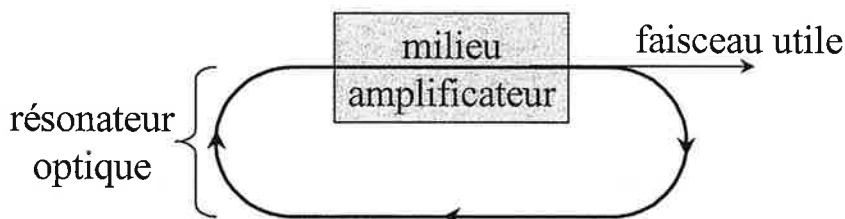


FIG. 1.6: représentation schématique d'un amplificateur laser

Nous allons rapidement rappeler le rôle et le fonctionnement de chacun d'eux, puis nous dirons quelques mots sur la spécificité des cavités en anneaux qui sont désormais préférentiellement choisies en raison de leurs qualités indéniables.

1.2.1 Le milieu amplificateur

Le milieu amplificateur est constitué d'éléments actifs (atomes, molécules, ions), susceptibles d'interagir avec la lumière selon les trois processus bien connus (voir fig. 1.7) qui gouvernent le comportement de la matière en présence d'un champ électromagnétique :

- le phénomène d'**absorption** décrit la capacité des éléments actifs du milieu à absorber un photon de lumière incidente. Il porte l'élément dans un état d'énergie excité à la condition que l'énergie du photon absorbé corresponde exactement à la transition entre le niveau d'énergie final et initial. Il faut donc $h\nu_0 = h\frac{c}{\lambda_0} = E_2 - E_1$, avec c la célérité de la lumière.

- le phénomène d'**émission spontanée** décrit la manière dont ces mêmes éléments actifs, préalablement portés dans un état d'énergie excité (de manière radiative ou non), se désexcitent spontanément vers un niveau d'énergie moindre en émettant un photon d'énergie correspondant à la transition considérée ($h\nu_0 = E_2 - E_1$). L'émission de ce photon est isotrope ; elle est aléatoire dans le temps et n'a ni direction privilégiée, ni phase particulière.
- le phénomène d'**émission stimulée** décrit la capacité de ces éléments actifs à émettre par désexcitation un photon de manière concertée avec un photon incident d'énergie correspondant à la transition considérée ($h\nu_i = h\nu_0 = E_2 - E_1$). Le photon émis est dit cohérent avec le photon incident, c'est à dire qu'ils possèdent tous deux la même phase et qu'ils se propagent dans la même direction. C'est bien entendu l'exploitation de ce processus qui est à la base de l'invention du laser.

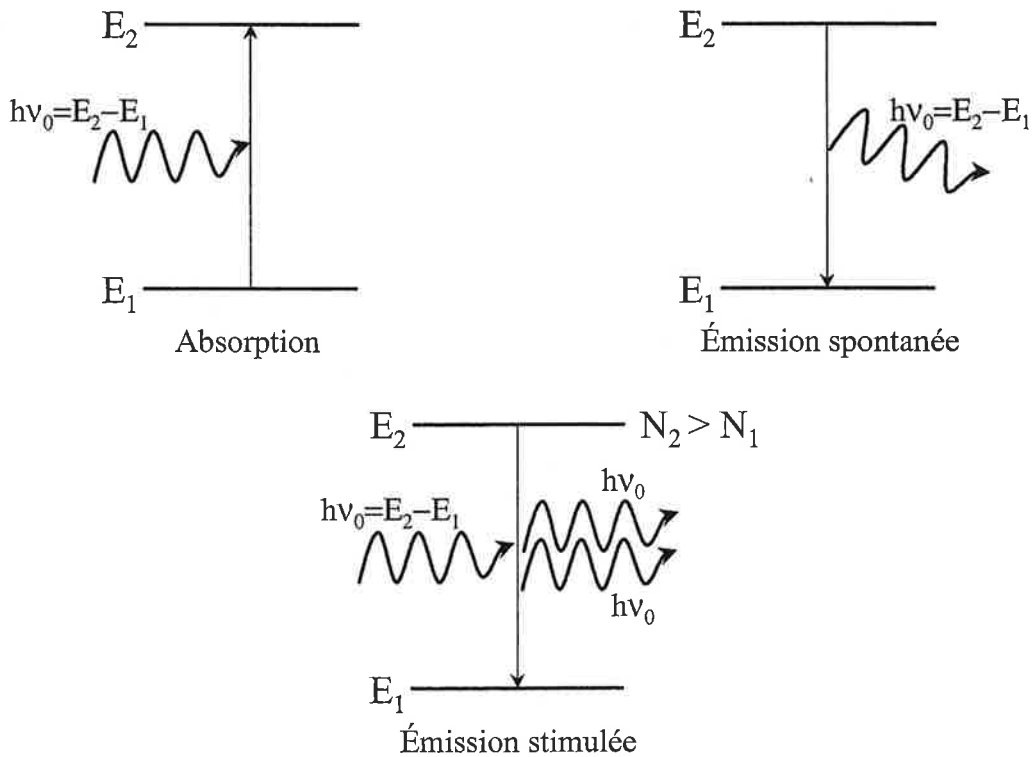


FIG. 1.7: *processus d'interaction photonique*

La capacité d'un milieu à absorber ou amplifier un rayonnement incident d'énergie $h\nu_0 = E_2 - E_1$ est finalement le résultat de la compétition entre les processus d'absorption et d'émission stimulée.

La relation $dI = g(\nu)Idz$ définit le coefficient $g(\nu)$, communément appelé gain par unité de longueur pour l'intensité de la lumière incidente. Il est donné par

$$g(\nu) = \sigma(\nu)\Delta N \quad (1.21)$$

où $\sigma(\nu)$ est la section efficace d'émission stimulée du milieu à la fréquence ν , et ΔN est l'écart entre le nombre N_2 d'éléments dans l'état d'énergie E_2 et le nombre N_1 d'éléments dans l'état d'énergie E_1 (par unité de volume) ; $\Delta N = N_2 - N_1$.

Il s'ensuit que le milieu est absorbant ($g(\nu) < 0$) pour $\Delta N < 0$, c'est à dire $N_1 > N_2$, et qu'il est amplificateur ($g(\nu) > 0$) pour $\Delta N > 0$, c'est à dire $N_1 < N_2$.

A l'état d'équilibre thermique, un tel milieu est généralement dans son état le plus bas en énergie. Le milieu optiquement actif aux longueurs d'onde incidentes est donc naturellement absorbant. Pour obtenir l'effet laser il est nécessaire d'y réaliser une **inversion de population** afin de le rendre amplificateur, c'est-à-dire d'obtenir de manière permanente $N_2 > N_1$. Dans le cas d'un système à deux niveaux tel que celui auquel nous nous sommes restreint jusqu'ici pour simplifier, il n'est pas possible d'assurer l'inversion de population. C'est en revanche possible dans les systèmes à 3 ou 4 niveaux soumis à un mécanisme de pompage du milieu de gain. Il existe différents systèmes de pompage : par décharges électriques, par collisions, par pompage optique avec flashes, ou à l'aide d'un autre laser... Leur caractéristique commune est d'assurer une constante excitation des éléments actifs du milieu de sorte qu'à chaque instant, plus de la moitié d'entre eux soient dans l'état d'énergie le plus haut de la transition laser. Le système de pompage apporte en permanence de l'énergie au système laser. Celui ci n'est donc qu'un convertisseur d'énergie de pompage en énergie lumineuse dont le rendement est un paramètre significatif.

Rappelons que selon le schéma de pompage considéré la condition d'inversion de population est plus ou moins difficile à remplir. La figure 1.8, où les Γ_{ij} sont les taux de relaxation du niveau i vers le niveau j et où P est le taux de pompage, illustre les deux grands types de schéma de pompage. Bien qu'historiquement le premier laser (à rubis en 1960) fut le résultat d'un schéma de pompage à trois niveaux d'énergie, la pluparts des lasers existants fonctionnent sur un schéma de pompage à quatre niveaux. La condition d'inversion de population d'un schéma à quatre niveaux (qui s'exprime avec les notations de la figure 1.8a comme $\Delta N = \frac{P(\Gamma_{10} - \Gamma_{21})}{\Gamma_{10}\Gamma_{21} + \Gamma_{10}P + \Gamma_{21}P} N > 0$, soit $\Gamma_{10} > \Gamma_{21}$ avec $P \neq 0$) dépend de manière moins drastique de la puissance du pompage que dans un schéma à trois niveaux (où elle s'exprime avec les notation de la figure 1.8b comme $\Delta N = \frac{P - \Gamma_{21}}{\Gamma_{21} + P} N > 0$, soit $P > \Gamma_{21}$). Il est donc plus aisé de réaliser l'inversion de population pour un schéma à quatre niveaux sous condition de trouver un milieu amplificateur adéquat. Les lasers qui feront l'objet d'une attention particulière dans la suite fonctionnent précisément sur le principe des schémas à quatre niveaux : YAG, colorants et saphir-titane. Nous les étudierons en particulier en temps voulu.

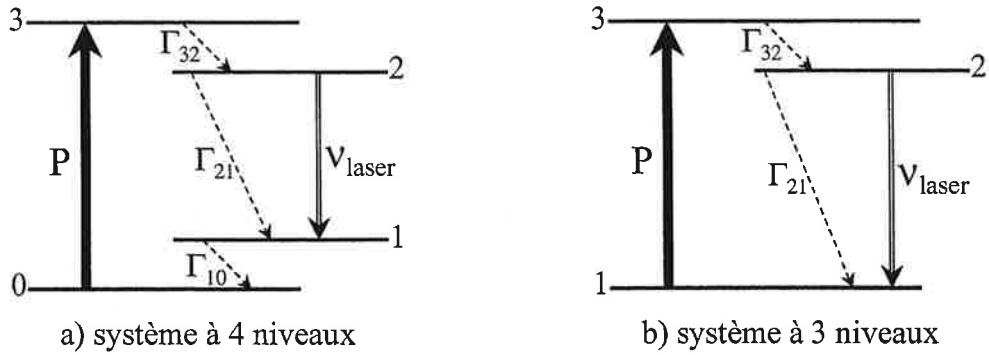


FIG. 1.8: schémas de pompage des lasers

1.2.2 Résonateur optique

Le second constituant d'importance pour un laser est le résonateur optique, ou cavité laser. Cet ensemble de miroirs est destiné à récupérer l'essentiel de la lumière amplifiée par le milieu de gain pour l'y réinjecter.

L'un des points importants concernant la cavité est qu'elle ne stocke pas la totalité du rayonnement émis. Même si on omet les pertes de toutes natures dues à la simple propagation dans un milieu non homogène (pertes par diffraction, réflexion, etc. sur les éléments optiques de la cavité), il est de toute façon souhaitable de récupérer une fraction du faisceau lumineux en sortie du laser. Cette extraction de lumière laser est rendue possible par les caractéristiques de transmission du miroir qui couple la cavité avec l'extérieur. Elle est, du point de vue de la cavité, absolument équivalente aux pertes, dont c'est même en général la principale cause. Dans le cadre d'un modèle à pertes réparties sur la longueur du milieu amplificateur, il pourra être utile de définir les pertes linéaires $p(\nu)$ par analogie avec le gain linéaire $g(\nu)$, de sorte que la variation de l'intensité dans la cavité due aux pertes s'écrive $dI = -p(\nu) I dz$ (où $p(\nu) > 0$).

Mais la cavité optique ne se limite pas à cette influence. Les conditions aux limites sur un tour dans la cavité pour la phase de l'onde lumineuse emprisonnée dans le résonateur conduisent à la détermination des intervalles spectraux très étroits auxquels l'oscillation laser peut avoir lieu. Les **modes de la cavité** désignent les fréquences discrètes du spectre que le laser peut physiquement émettre. Ils s'écrivent comme des multiples du rapport de la célérité c de la lumière à la longueur L du trajet optique de la cavité (aller-retour dans le cas d'une cavité linéaire) :

$$\nu_m = m \frac{c}{L} \quad (1.22)$$

où m est un entier.

1.2.3 Cavités en anneau

On distingue deux types de résonateurs optiques : les cavités linéaires (parfois repliées) et les cavités en anneau (voir fig. 1.9, 1.10). Dans une cavité linéaire, en raison des conditions aux limites imposées par les miroirs, l'onde lumineuse est quasi-stationnaire. A contrario, elle peut être rendue progressive grâce à une diode optique dans une cavité en anneau. Les diodes optiques imposent un sens de propagation à la lumière dans la cavité et assurent que la totalité du gain du milieu amplificateur participe à l'émission laser souhaitée. Il est en effet préférable de travailler avec une onde progressive car elle exploite mieux le volume du milieu amplificateur. La modulation spatiale (hole-burning spatial) induite par une onde stationnaire empêche de profiter complètement du volume pompé dans le milieu amplificateur. La partie inutilisée du gain ne participe pas à l'effet laser sur le mode principal et peut émettre sur des modes parasites. Il s'ensuit un bruit plus important d'émission spontanée dans la cavité, provoquant des perturbations en terme d'intensité et surtout de monochromaticité si les modes parasites se montrent capables d'osciller dans la cavité. Les cavités en anneau autorisent un fonctionnement monomode avec moins d'éléments sélecteurs et fournissent de plus fortes puissances de sortie. Comme nous le verrons plus tard, elles ont été choisies aussi souvent que possible pour les éléments du laser saphir-titane que nous développons actuellement.

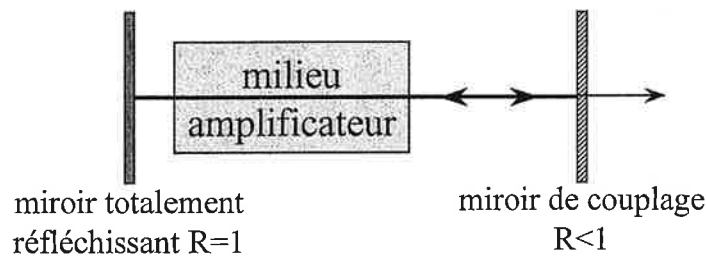


FIG. 1.9: *cavité linéaire*

Les diodes optiques sont composées d'éléments dont l'association donne une fonction de transmission meilleure dans un sens que dans l'autre. Il s'agit classiquement de l'association d'une lame à effet Faraday avec une lame de quartz selon des caractéristiques adaptées. Soumise à un champ magnétique constant, la première tourne la polarisation d'un faisceau entrant de la même manière quelque soit le sens de propagation. La seconde tourne la polarisation du faisceau entrant de manière opposée selon qu'il se propage dans un sens ou dans l'autre. En conséquence, les deux effets de rotation de la polarisation se renforcent dans un sens de propagation, et se neutralisent dans l'autre. En général, les nombreux éléments optiques de la cavité sont inclinés à l'angle de Brewster et favorisent donc la polarisation qui est dans leur plan d'incidence. Les pertes subies à ses interfaces pour le sens de propagation dont la polarisation ne convient pas suffisent à promouvoir l'autre sens de parcours de la cavité. Il suffit dans la pratique que la

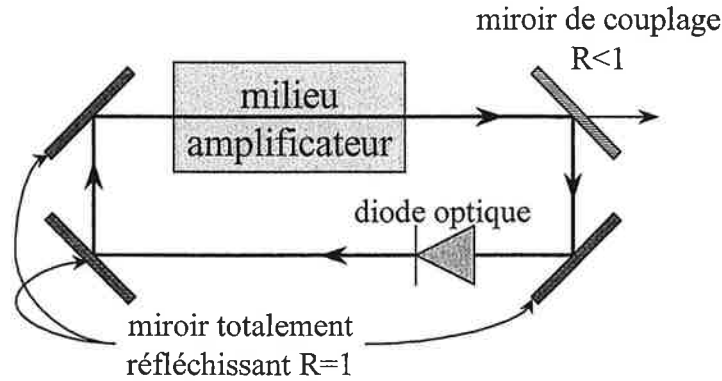


FIG. 1.10: *cavité en anneau*

polarisation dans un des deux sens ait tourné de quelques degrés par rapport au plan d'incidence des optiques à l'angle de Brewster pour que seul l'autre sens subsiste dans la cavité.

1.3 Fonctionnement des lasers

Dans cette partie, nous allons rappeler quelques caractéristiques de fonctionnement des lasers : les conditions sous-lesquelles l'oscillation laser peut démarrer, et les aspects du régime pulsé.

1.3.1 Conditions d'oscillation laser

Naturellement, si les pertes induites par la cavité sont supérieures au gain fourni par le milieu amplificateur, le régime concerté d'émission stimulée n'est pas entretenu et l'effet laser ne démarre pas. La source se comporte alors comme une source lumineuse classique dont l'émission permanente est fournie par le pompage, par l'émission spontanée consécutive du milieu de gain, et par un nombre fini d'amplifications, mais elle ne possède pas les caractéristiques de cohérence ni d'intensité (le rendement est alors très faible) de la lumière laser. En revanche, si les pertes induites par la cavité sont inférieures au gain du milieu amplificateur, l'émission stimulée devient beaucoup plus importante que l'émission spontanée, et l'effet laser peut démarrer. La condition au seuil de l'effet laser pour une émission à la fréquence ν_0 en régime stationnaire s'écrit,

$$g(\nu_0) = p(\nu_0) \quad (1.23)$$

Les caractéristiques spectrales de l'émission laser dépendent en partie de la manière dont les modes de la cavité, les pertes et le gain s'agencent. On distingue deux types de gain : gain à

élargissement homogène et gain à élargissement inhomogène. Les figures 1.11 et 1.12 schématisent de manière classique ces deux situations. Ici on supposera que les pertes sont indépendante de la fréquence du rayonnement, et donc constantes quelque soit ν .

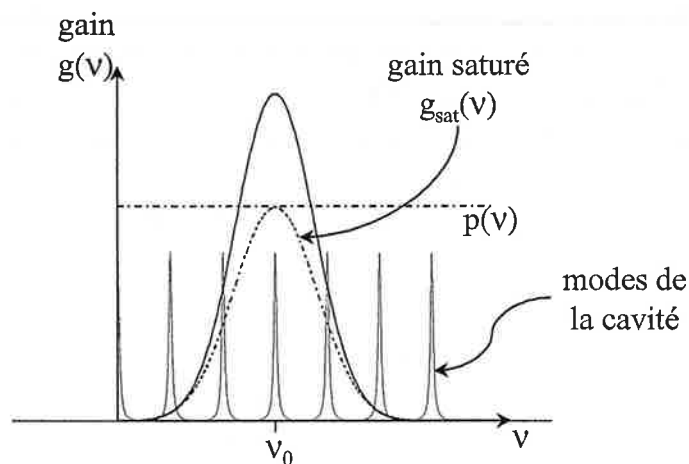


FIG. 1.11: gain à élargissement homogène et saturation

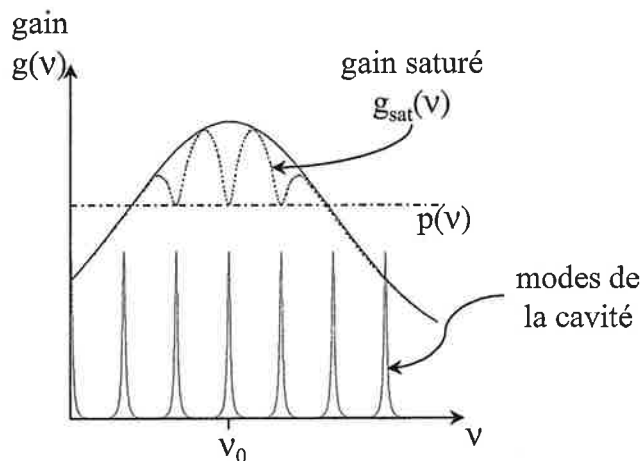


FIG. 1.12: gain à élargissement inhomogène et hole-burning spectral

Selon la largeur de l'intervalle spectral pour lequel le gain est supérieur aux pertes, un ou plusieurs mode peuvent entrer en oscillation laser. Mais le point essentiel à rappeler est que l'inversion de population et le gain induit sont sensibles à l'intensité du rayonnement présent dans la cavité. Il s'y développe un effet de saturation qui diminue le gain jusqu'à ce qu'il équilibre

exactement les pertes pour le ou les modes oscillants (comme le montrent les courbes en pointillés des fig. 1.11 et 1.12). Le laser fonctionne alors en régime continu.

Si le gain est à type d'élargissement homogène, tous les éléments actifs du milieu amplificateur participent à la même émission spectrale sur un mode unique (les éléments actifs sont indiscernables). La saturation conduit à équilibrer le gain et les pertes pour cet unique mode, et le laser est dit monomode (fig. 1.11).

Si le gain est à type d'élargissement inhomogène, les éléments actifs du milieu amplificateur émettent sur des modes proches mais différents. Le profil de l'émission totale autour du mode central suit la répartition statistique de la population sur l'inhomogénéité qui est à l'origine du phénomène (effet Doppler dû à la distribution statistique des vitesses dans un milieu gazeux, effet de l'environnement perçu par les éléments actifs dû à l'occupation de sites différents dans une matrice cristalline,...). La courbe de gain sature en se creusant de trous pour tous les modes susceptibles de développer l'oscillation laser. Le laser est alors dit multimode (fig. 1.12). Ce phénomène de creusement de la courbe de gain est appelé *hole-burning spectral*.

Remarquons dès à présent que la mise en marche d'un régime d'émission stimulée susceptible de conduire à un effet laser est dépendant de la présence dans la cavité de photons de lumière dans le mode adéquat (émission à la bonne fréquence et dans la bonne direction). D'ordinaire, c'est l'émission spontanée qui statistiquement génère toujours quelques photons dans le bon mode. Le laser démarre sur le bruit d'émission spontanée. Nous verrons plus loin que l'injection permet de ne pas "attendre" cette occurrence pour faire démarrer le laser dans un mode choisi.

Les milieux amplificateurs utilisés pour les lasers impliqués dans les expériences de spectroscopie présentent généralement une courbe de gain spectralement très étendue. La raison en est que la spectroscopie nécessite de changer continuellement la fréquence d'émission du laser utilisé comme sonde afin d'explorer la réponse de la cible sur tout un intervalle spectral. Ceci n'est bien entendu possible avec un seul laser que si le spectre d'émission de son milieu amplificateur couvre la région sondée. Les sources conçues pour fonctionner indifféremment sur toute la largeur de leur courbe de gain sont nommées **lasers accordables**. Un milieu amplificateur peut présenter une bande d'émission très large et néanmoins être à type d'élargissement homogène. Cela signifie que tous les éléments actifs contribuent à l'oscillation à une et une seule fréquence alors qu'au contraire, dans un milieu à élargissement inhomogène, l'émission à une fréquence donnée ne concerne qu'une classe d'éléments actifs. Une courbe de gain très large est importante en terme de dynamique de la source, mais n'est donc pas forcément limitante en terme de pureté de l'émission laser. Son type d'élargissement est en revanche un point essentiel.

Les milieux de gain qui présentent à la fois un élargissement homogène et une bande d'émission très large sont évidemment les principaux candidats à une utilisation en spectroscopie laser accordable. De tels milieux sont par exemple représentés par les colorants et les cristaux de saphir-titane. Les lasers présentés dans la suite utilisent justement ces deux types de milieux

amplificateurs, et sont donc naturellement de ce type.

1.3.2 Caractéristiques temporelles et spectrales

Le tout dernier point que je souhaite aborder avant de clore ce rappel sur les principes généraux du laser concerne le mode de fonctionnement temporel des lasers. On caractérise deux types de fonctionnements : **continu** ou **pulsé**. Dans le premier cas, l'intensité du rayonnement émis par le laser est constante dans le temps (en omettant les éventuelles perturbations) et correspond à un régime permanent. Dans le second, l'intensité est modulée temporellement en de plus ou moins brèves impulsions de champ. On obtient généralement ce fonctionnement en impulsion en ne permettant à l'effet laser de démarrer que longtemps (à l'échelle de l'impulsion) après que le pompage ait permis au gain de dépasser les pertes (Q-switch). Il s'ensuit que le gain n'est pas saturé quand l'effet laser démarre et que l'amplification du rayonnement est considérable. La puissance crête des lasers pulsés est donc bien supérieure à la puissance de sortie d'un laser continu. Mais en contrepartie, puisque le gain atteint des valeurs importantes, le nombre de mode susceptibles de développer une oscillation laser augmente également, et le laser ne sera monomode que si sa courbe de gain est étroite. D'autre part, plus l'énergie lumineuse est concentrée dans le temps, plus elle s'étale spectralement. Il existe en effet une limite de résolution spectrale qui est fonction de la durée de l'impulsion. On l'obtient par transformée de Fourier de l'enveloppe de l'impulsion, ce qui pour une enveloppe gaussienne classique donne la relation,

$$\Delta\tau\Delta\nu = \frac{2}{\pi} \ln 2 \simeq 0,44 \quad (1.24)$$

avec $\Delta\tau$ la durée de l'impulsion, et $\Delta\nu$ sa largeur spectrale à mi hauteur.

En réalité, les impulsions lasers présentent rarement une enveloppe gaussienne parfaite, et leur transformée de Fourier donne plutôt l'expression $\Delta\tau\Delta\nu \geq \frac{2}{\pi} \ln 2$. De plus il existe de nombreuses causes de perturbations qui éloignent systématiquement l'émission d'un laser de cette limite de Fourier, de sorte que la plupart des sources lasers ne l'atteignent pas naturellement. Ce qui explique aussi que les lasers continus ne présentent pas un spectre d'émission infiniment fin. Il est souvent possible d'affiner le mode d'émission d'un laser en ajoutant des éléments sélecteurs dans la cavité. Ce sont des filtres optiques (Fabry-Perot, Lyot,...) qui induisent des pertes à certaines fréquences et ne permettent l'oscillation laser que dans le domaine étroit de leur bande passante.

En conclusion on peut grossièrement dire que les lasers de type pulsés sont plus puissant et en même temps spectralement moins fins que les lasers de type continu. Or les caractéristiques

de résolution spectrale sont particulièrement importantes car la finesse des observations est en spectroscopie comme en tout limitée par la finesse de l'outil qui permet ces observations. néanmoins, certaines applications nécessitent une grande puissance pour être menées à bien (somme de fréquences pour atteindre certaine longueurs d'onde, excitations multiphotoniques, ionisation d'espèces), et de préférence sans que la dégradation des qualités spectrales consécutive ne devienne un handicap. Bien qu'il ne soit pas possible d'aller au delà de la limite de Fourier, il est souvent indiqué de s'en approcher le plus possible, ce qui demande un effort particulier.

Il est possible de caractériser la qualité spectrale d'un laser pulsé en mesurant sa proximité avec la limite de Fourier correspondant à la durée de son impulsion. On introduit pour cela le facteur R qui représente le rapport de la largeur spectrale expérimentale $\Delta\nu$ à la largeur de la transformé de Fourier de la durée de l'impulsion $\Delta\nu_{TF}$.

$$R = \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{TF}} \quad (1.25)$$

Ainsi défini, $R \geq 1$, et plus R est proche de l'unité, plus le laser est proche de la limite de Fourier.

1.4 Principe d'injection d'une cavité laser

L'objet de cette partie est de présenter le phénomène d'injection. Il repose sur l'idée qu'il est possible d'injecter dans une cavité optique un rayonnement laser, par ailleur parfaitement contrôlé, dans le but de "piloter" l'oscillation laser qui s'y développe [5, 6]. Les deux systèmes lasers que nous allons détailler dans les chapitres suivants s'appuient précisément sur ce phénomène.

Dans un système classique l'émission laser démarre sur l'émission spontanée du milieu amplificateur. Comme l'émission spontanée est isotrope, il en existe toujours statistiquement une portion qui est émise dans un mode de la cavité susceptible de développer une oscillation laser. L'idée de l'injection est d'initier par la force l'émission laser sur un mode d'émission prédéterminé et bien contrôlé. Il suffit pour cela d'injecter dans la cavité concernée une émission laser aux caractéristiques voulues. Cela nécessite donc deux lasers. On distingue le **laser maître** du **laser esclave**. La cavité maître est généralement continue et parfaitement contrôlée spectrale-ment ; elle fournit le faisceau à injecter. La cavité esclave est celle qui reçoit le faisceau injecté et dont le fonctionnement est piloté par celui-ci. Si l'intensité du faisceau injecté dans la cavité

est suffisamment grande, et si sa fréquence n'est pas trop éloignée d'un mode de la cavité, le laser esclave s'accroche sur le rayonnement injecté. Dans le cas d'un milieu à élargissement homogène comme ce sera le cas dans la suite, les caractéristiques qui contrôlent la qualité de l'injection sont donc la puissance du faisceau injecté, et l'éloignement de sa fréquence avec le mode principal de la cavité laser.

Pour mettre ceci en évidence, supposons un laser pompé optiquement et injecté par un champ E_{in} à la fréquence ν_i . En raison des caractéristiques spectrales du gain du milieu amplificateur, nous admettons qu'il s'y développe un champ E_i oscillant à la même fréquence ν_i que le champ injecté, et entrant en compétition avec un champ E_l oscillant à la fréquence ν_c qui représente la fréquence d'oscillation libre du système (mode de la cavité pour lequel le gain est le plus fort).

Nous pouvons écrire les équations d'évolution des champs E_i et E_c après un tour dans la cavité, soient,

$$E_i \left(t + \frac{L}{c} \right) e^{i\psi_i(t+\frac{L}{c})} = E_{in} e^{i\phi_{in}} + \gamma_i \rho_i e^{i\phi_i} E_i(t) e^{i\psi_i(t)} \quad (1.26)$$

et,

$$E_c \left(t + \frac{L}{c} \right) e^{i\psi_c(t+\frac{L}{c})} = \gamma_c \rho_c e^{i\phi_c} E_c(t) e^{i\psi_c(t)} \quad (1.27)$$

où $\frac{L}{c}$ est le temps de parcours de la cavité, où $\gamma_{n=i,c}$ et $\rho_{n=i,c}$ sont respectivement le gain et les pertes pour l'amplitude du champ sur un tour de la cavité à la fréquence $\nu_{n=i,c}$ (avec les notations précédentes on a donc $\gamma_n = e^{g(\nu_n)\frac{L}{c}}$, et $\rho_n = e^{-p(\nu_n)\frac{L}{c}}$; L longueur du milieu amplificateur), où $\phi_{n=i,c}$ est la phase acquise lors du parcours de la cavité, où ϕ_{in} est la phase du faisceau injecté (constante dans le temps), et où $\psi_{n=i,c}(t)$ est la phase temporelle des champs présents dans la cavité. Comme ν_c est un mode propre de la cavité, nous avons $\phi_c = 2\pi m$ (m entier), et par conséquent $e^{i\phi_c} = 1$. Si de plus on se place en régime stationnaire tel que,

$$E_i \left(t + \frac{L}{c} \right) = E_i(t) \quad (1.28)$$

$$\psi_i \left(t + \frac{L}{c} \right) = \psi_i(t) \quad (1.29)$$

$$E_c \left(t + \frac{L}{c} \right) = E_c(t) \quad (1.30)$$

$$\psi_c \left(t + \frac{L}{c} \right) = \psi_c(t). \quad (1.31)$$

Il s'ensuit que,

$$E_i(1 - \gamma_i \rho_i e^{i\phi_i}) = E_{in} \quad (1.32)$$

$$E_c(1 - \gamma_c \rho_c) = 0 \quad (1.33)$$

Ce système d'équations accepte plusieurs solutions :

Cas 1. $E_c = 0$

- Si en l'absence de E_{in} on se trouve en dessous du seuil d'oscillation pour ν_c , c'est à dire si $\gamma_c < \frac{1}{\rho_c}$, alors nécessairement $E_c = 0$. C'est la solution classique du laser continu non injecté en dessous du seuil d'oscillation. Nous la laisserons de côté.
- Si E_{in} est suffisant pour forcer le laser à osciller sur la fréquence ν_i en inhibant la fréquence ν_c , il y a injection et on a également $E_c = 0$. C'est la solution correspondant à la situation recherchée de pilotage du laser par l'injection. Nous supposons qu'il existe (nous le verrons dans la suite) une amplitude de seuil du champ injecté E_{seuil} à atteindre pour être dans cette situation. Dans cette hypothèse, l'injection fonctionne si $E_{in} \geq E_{seuil}$.

Nous supposons également toujours être en régime stationnaire $E_i\left(t + \frac{L}{c}\right) = E_i(t) = E_i$, et surtout que la phase est imposée par le faisceau injecté, soit $\psi_i(t) = \psi_i\left(t + \frac{L}{c}\right) = \phi_{in}$. Nous reprenons dans ce cas l'équation 1.26 d'évolution du champ E_i dans la cavité en régime stationnaire ; elle devient,

$$E_i e^{i\phi_{in}} = E_{in} e^{i\phi_{in}} + \gamma_i \rho_i e^{i\phi_i} E_i e^{i\phi_{in}} \quad (1.34)$$

Nous sommes proche d'un mode propre de la cavité, donc $\phi_i = 2\pi m + \delta$, et puisque $\delta \ll 1$, $e^{i\phi_i} \simeq 1 + i\delta$, d'où,

$$E_{in} \simeq E_i [1 - \gamma_i \rho_i (1 + i\delta)] \quad (1.35)$$

ou encore,

$$\frac{E_{in}}{E_i} = 1 - \gamma_i \rho_i (1 + i\delta) \quad (1.36)$$

Sans injection au dessus du seuil, le gain est bloqué de telle sorte que $1 - \gamma_i \rho_i = 0$; avec l'injection, le gain reste bloqué à la même valeur si $\nu_i \simeq \nu_c$, donc au seuil de l'injection,

$$\frac{E_{in}}{E_i} = -i\delta \quad (1.37)$$

et l'injection fonctionne donc si,

$$\frac{I_{in}}{I_i} \geq \delta^2 \quad (1.38)$$

I_i est l'intensité intracavité. Si la cavité est accordée en résonance sur la longueur d'onde injectée ($\delta = 0$), il suffit d'une intensité I_{in} très faible pour bloquer l'émission laser ; typiquement supérieure à l'intensité de l'émission de fluorescence par émission spontanée dans le mode spatial du laser (\sim une centaine de $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Si on s'écarte, même très peu de la résonance, il est nécessaire d'augmenter considérablement I_{in} .

L'injection dans un mode donné marche donc d'autant mieux que l'écart avec un mode de la cavité est petit (δ petit), ou que l'intensité injectée est grande (I_{in} grande).

Cas 2. $1 - \gamma_c \rho_c = 0$

si E_{in} est insuffisant pour forcer le laser à osciller sur la fréquence ν_i parce qu'il n'inhibe pas la fréquence ν_c , il y a cohabitation des champs E_i et E_c dans la cavité. La solution passe alors par l'égalisation du gain avec les pertes $\gamma_c = \frac{1}{\rho_c}$. L'injection ne pilote pas le laser, mais cette situation est intéressante car elle permet de calculer le seuil de l'injection. En effet, en supposant cette fois la cavité adaptée au mode ν_i il est alors possible d'écrire les intensités I_i^c et I_c^c qui cohabitent dans la cavité de manière interconnectée [6]. L'intensité I_{seuil} à injecter au seuil de l'injection découle de l'introduction dans ces équations couplées de l'égalité $I_c^c = 0$, vraie au seuil, et ne dépend que des paramètres de pompage, d'absorption et d'émission du système. En tenant compte de la transmission T du miroir de couplage du faisceau injecté avec la cavité, il faudra pour piloter le laser injecter un rayonnement d'intensité supérieure à

$$I_{\min} = \frac{I_{seuil}}{T} \quad (1.39)$$

Il est donc nécessaire de s'assurer que l'intensité du signal injecté est assez importante pour favoriser avant tout l'émission stimulée sur la fréquence de ce signal, et que cette fréquence ne soit pas trop éloignée de la fréquence d'oscillation libre de la cavité. Décrire avec précision la manière dont ces conditions peuvent être réunies dans un système donné reste compliqué. En effet, des facteurs tels que l'enveloppe de la courbe de gain du milieu amplificateur, la dynamique de pompage, ou les éléments sélecteurs de fréquence présents dans la cavité injectée peuvent largement influencer. Chaque système est donc un cas particulier qu'il faut étudier avec attention.

Dans la plupart des cas on s'assurera de remplir la condition sur les fréquences en accordant la cavité injectée sur la fréquence injectée. Ceci implique un système électronique d'asservissement contraignant qui réduit d'autant les avantages de la technique. Le modèle du "compulsé" présenté ci-après s'affranchit de cette limitation technique du fait que la cavité injectée et la cavité

”injectante” ne font qu’une. Il est donc de ce point de vue plus ”performant” que les lasers injectés classiques.

Le mécanisme d’injection a été envisagé plus haut comme une solution pour obtenir de plus fortes puissances laser tout en conservant de bonnes qualités spectrales. Or nous savons que de fortes puissances lasers sont facilement obtenues avec des lasers pulsés. Il est donc intéressant de se pencher sur le mécanisme d’injection en régime pulsé. Les calculs effectués plus haut sont naturellement limités à la description d’un régime permanent de l’injection, c’est à dire un fonctionnement continu du laser injecté. Ils donnent néanmoins les notions essentielles qui décrivent toute injection : seuil d’injection et adaptation de la cavité au mode injecté. La principale différence réside dans le fait qu’en raison du fort gain provoqué par un pompage pulsé, un nombre important de modes de la cavité sont susceptibles d’osciller. Il s’ensuit que l’intensité du laser injecté doit être d’autant plus grande pour piloter l’émission. En effet la valeur de I_{seuil} est proportionnelle au gain, et donc au taux de pompage. Si l’intensité injectée n’est pas suffisante pour atteindre le seuil, le laser fonctionnera dans la cadre de la solution du système de l’injection où deux modes de cavité cohabitent. Il est utile de regarder de plus près l’aspect dynamique d’une telle injection.

Pour aborder le problème de l’injection en mode pulsé, essayons d’appréhender qualitativement le mécanisme de formation de l’oscillation à la fréquence injectée (voir à ce sujet la fig.1.13, 1.14, 1.15).

Considérons un laser contenant un milieu amplificateur à type d’élargissement homogène et dont la courbe de gain $g(\nu)$ résultant des différents éléments de la cavité est maximum pour une fréquence d’oscillation ν_c qui est la fréquence d’oscillation libre de la cavité laser. Lors de la construction de l’oscillation laser on peut considérer qu’il n’y a pas de champ dans la cavité optique, le gain peut donc atteindre des valeurs considérables car il n’y a pas encore d’effet de saturation (voir Fig. 1.13). L’oscillation laser démarre sur le bruit d’émission spontanée à la fréquence des différents modes possibles, mais comme la fréquence ν_c est naturellement la plus favorisée, le phénomène de saturation du gain à ν_c se développe plus rapidement que pour tout autre mode. Le gain diminue donc pour compenser les pertes de la cavité à ν_c , se stabilisant à la valeur seuil d’émission laser $g(\nu_c) = p$ (voir Fig. 1.15). Comme nous supposons le milieu à élargissement homogène, l’effet de saturation ne permet pas l’oscillation des autres modes. Le laser émet alors à une fréquence comprise dans un tout petit domaine spectral $\delta\nu_c$ autour de ν_c pour lequel le gain reste suffisant.

Supposons maintenant que cette même cavité est injectée par un champ à une fréquence ν_i adapté à la cavité, mais relativement éloignée de ν_c . Avant que ne se construise une quelconque oscillation laser, la saturation du gain à la fréquence ν_i est plus rapide puisqu’un champ injecté à

cette même fréquence est déjà présent dans la cavité. En effet, comme nous l'avons déjà vu, l'effet laser aux autres fréquences s'établit sur le bruit d'émission spontanée, lequel est de beaucoup moins intense que le champ injecté. Le gain sature plus vite à la fréquence ν_i ($g(\nu_i) = p$), mais compte tenu de son enveloppe il va néanmoins rester supérieur aux pertes pour la fréquence d'oscillation libre ν_c (voir Fig. 1.14). Celle-ci va donc continuer à se développer et finira par prendre le pas sur la fréquence ν_i en provoquant la saturation du gain à ν_c (fig. 1.15).

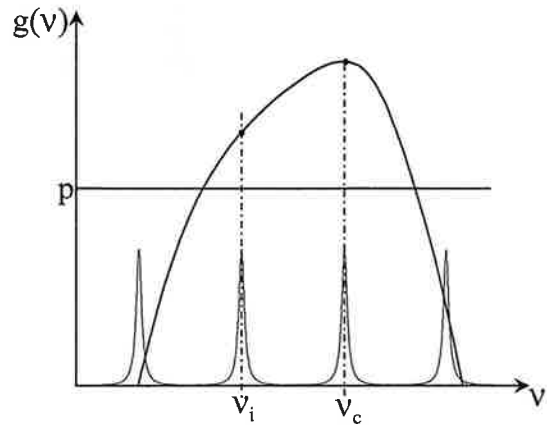


FIG. 1.13: régime transitoire sans oscillation laser

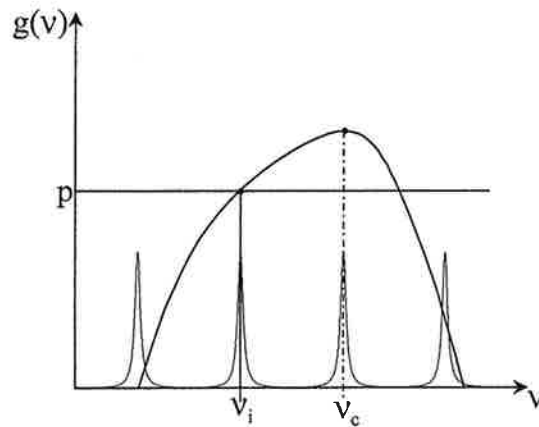


FIG. 1.14: état intermédiaire d'oscillation laser à ν_i

On observe donc un régime transitoire de durée plus ou moins longue pendant lequel l'oscillation à ν_i bride la fréquence libre de la cavité ν_c , c'est à dire pendant lequel le laser injecté est "accroché" sur la fréquence d'injection. La figure 1.16 montre l'évolution des intensités dues aux deux modes ν_i et ν_c . On distingue un premier régime transitoire de mise en route rapide (a) de l'oscillation à la fréquence d'injection ν_i (dont l'intensité non nulle à $t = 0$ simule l'injection).

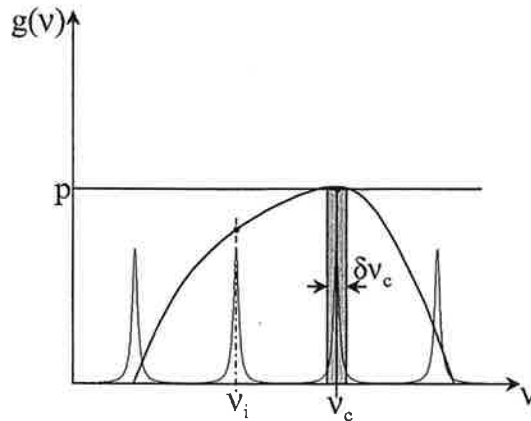


FIG. 1.15: *état final d'oscillation laser à ν_c*

Viennent ensuite un premier plateau (b) qui représente l'état intermédiaire de l'émission à la fréquence ν_i et un second plateau (c) qui représente l'état final d'émission à la fréquence ν_c . Dans le cas d'un fonctionnement en continu, ce second plateau (c) est de durée infinie ; l'injection est inefficace puisque, excepté au démarrage, c'est la fréquence ν_c qui pilote le laser. Dans le cas d'un fonctionnement pulsé, le pompage ayant une durée finie, le cycle des régimes transitoires (a), (b) et (c) est réinitialisé à la cadence du pompage. Il devient alors évident que malgré une injection imparfaite, l'existence d'une période transitoire d'injection (plateau (b)) peut être utilisée pour peu que le pompage du milieu amplificateur de la cavité injectée ait une durée suffisamment courte pour que le second plateau (c) n'ait pas le temps de s'établir. Cette constatation amène à penser qu'il est possible d'injecter efficacement un laser de puissance impulsif, en s'assurant que la durée du plateau (b) est supérieure à la durée de l'impulsion qui va précisément venir pomper le milieu amplificateur pendant ce régime transitoire.

Il est donc en définitive intéressant d'étudier le premier plateau, c'est à dire :

- la puissance à injecter pour inhiber l'oscillation à ν_c ;
- l'intensité de sortie en mode injecté ;
- la durée du plateau nécessairement supérieure à la durée de l'impulsion émise.

Une analyse théorique de ce phénomène adaptée au cas du compulsé est menée dans le chapitre suivant.

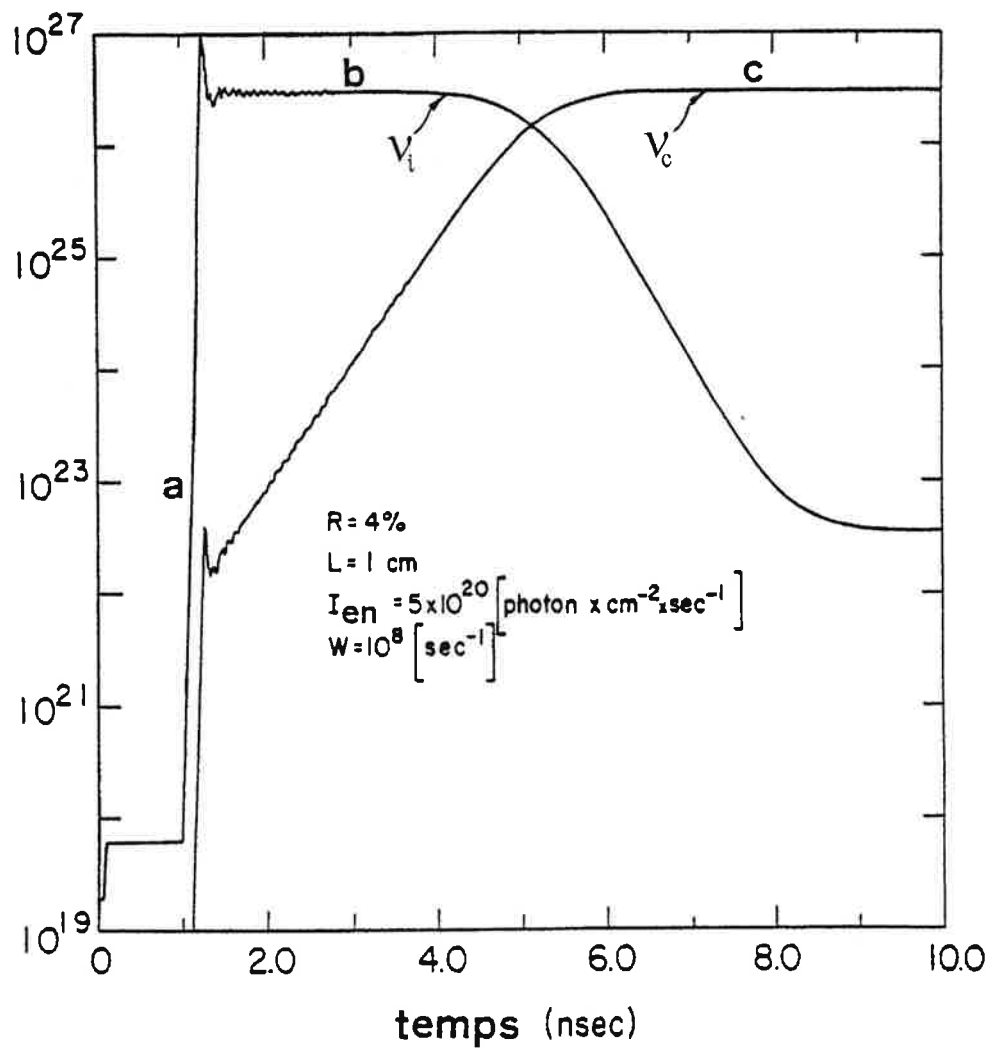


FIG. 1.16: compétition des modes ν_i et ν_c dans la cavité [5]

Chapitre 2

Le compulsé

2.1 Présentation

Le système appelé **compulsé** (pour continu-pulsé) est un laser à colorant qui a été développé au laboratoire Aimé Cotton par L. Cabaret et J. Pinard dans les années 80 [11, 12]. Il visait à améliorer l'accordabilité et la puissance d'un système maison plus ancien, développé par S. Liberman et J. Pinard [4], dont les performances étaient essentiellement limitées par les perturbations induites par la géométrie de pompage du milieu à colorant. Ce prototype avait cependant déjà montré l'intérêt spectroscopique d'une source laser pulsée, monomode et accordable à travers des travaux de spectroscopie atomique des états de Rydberg de l'atome de Rubidium qui nécessitaient assez de puissance pour effectuer du doublage de fréquence et une grande finesse spectrale [13]. Ces succès expérimentaux conduisirent naturellement à tenter de s'affranchir des limitations identifiées du système. Le compulsé en est le résultat. Suite à son achèvement, il fut utilisé dans des expériences de spectroscopie de l'atome d'Hydrogène [12]. Ces travaux nécessitaient un triplage de fréquence pour atteindre l'ultra-violet lointain (Lyman α), donc une puissance de sortie d'autant plus importante pour la fréquence fondamentale de l'émission laser.

Comme je l'ai mentionné à plusieurs reprises, le compulsé est un laser injecté. Cependant il a ceci de particulier que la cavité maître et la cavité esclave du système **n'en sont plus qu'une seule**. L'idée est de superposer **dans une même cavité** le rayonnement continu d'injection et le rayonnement en impulsion utile. Dans la cavité du premier modèle, le jet de colorant était excité à la fois en continu et en impulsion, mais cela provoquait des perturbations gênantes dans le milieu. Désormais, les excitations continues et pulsées sont découplées grâce à l'introduction dans la cavité d'un deuxième milieu amplificateur à colorant (une cellule) réservé au pompage en impulsion [11]. En l'absence de tout pompage propre à ce second milieu il se comporte comme un milieu absorbant induisant de nouvelles pertes dans la cavité et augmentant donc le seuil de

l'émission laser continue. Lorsque ce second milieu est pompé spécifiquement par un laser de pompe pulsé, il devient milieu amplificateur, et son impulsion lumineuse se construit à l'intérieur de la cavité préférentiellement sur le mode continu qui y règne déjà. En d'autres termes, l'émission impulsionnelle s'accroche sur celle du continu en lui empruntant ses caractéristiques spectrales d'autant plus facilement que la cavité est naturellement adaptée à ce mode.

Dans ces conditions en effet, et compte tenu des paramètres d'injection identifiés plus haut, le phénomène d'injection est particulièrement efficace car la phase du rayonnement est toujours adaptée à la cavité. néanmoins, le laser est complètement équivalent du point de vue du traitement à un ensemble de deux cavités maître et esclave traditionnelles. Le compulsé est à la fois le précurseur du laser actuellement développé par notre équipe et un outil complémentaire performant pour des utilisations couplées à plusieurs couleurs.

2.2 Description du compulsé

2.2.1 Milieu amplificateur à colorant

Le compulsé est à la base un laser accordable à colorant classique. Son milieu amplificateur est une fine lame de colorant obtenue sous forme de jet à la sortie d'une circulation sous pression. Je vais succinctement rappeler ici les caractéristiques des colorants comme milieux amplificateurs.

Les colorants sont constitués de grosses molécules organiques en solution dans un solvant transparent (méthanol, éthanol, DMSO). Les molécules de colorants possèdent généralement un nombre pair d'électrons. Par appariement des électrons, le spin total des états de valence de la molécule peut être soit nul (pour des états électroniques appelés singulets S^n), soit l'unité (pour des états électroniques appelés triplets T^n). A chaque état électronique s'ajoute une multitude d'états de vibration et de rotation de la molécule qui sont élargis par les perturbations électriques et collisionnelles provoquées par l'environnement des molécules de solvant, si bien que le nombre de transitions possibles entre deux états électroniques de même spin est un quasi-continuum qui permet au colorant d'émettre sur n'importe quelle longueur d'onde d'une large bande spectrale d'émission. Le pompage d'un milieu amplificateur à colorant est toujours optique, et généralement réalisé grâce à un laser de pompage. Le schéma de pompage est présenté sur la figure 2.1.

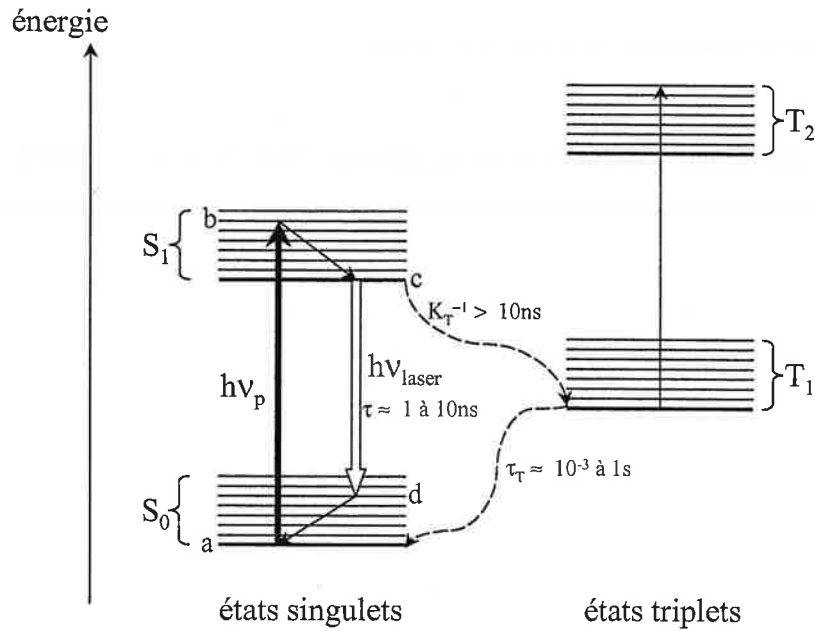


FIG. 2.1: schéma de pompage dans les colorants

La fréquence de pompage ν_p porte les molécules depuis l'état a dans un état rovibrationnel b de l'état électronique singulet excité S^1 (tel que $E_b - E_a = h\nu_p = h\frac{c}{\lambda_p}$). Des processus non radiatifs conduisent à une désexcitation très rapide ($\approx 10^{-12}$ s) de b vers un état c dont la durée de vie est plus longue. La transition laser se fait entre cet état c et l'un des états d du quasi continuum d'états rovibrationnels de l'état singulet fondamental S^0 de la molécule (à la fréquence $\nu_l = \frac{E_c - E_d}{h}$). Une désexcitation rapide et non radiative dépeuple alors d vers a assurant la possibilité de boucler le processus. C'est typiquement un schéma de pompage à quatre niveaux dont l'inversion de population ($N_c - N_d > 0$) est assurée à la fois par le peuplement rapide de c depuis b , et le dépeuplement rapide de d vers a . A tout instant b et d peuvent donc être considérés comme vides. Pour cette raison et pour simplifier, nous omettrons dans la suite de distinguer les états rovibroniques et nous ramènerons au système à 2 niveaux S^0 et S^1 et à leurs populations N_0 et N_1 pour désigner la transition laser.

Les états triplets n'entrent en principe pas dans le processus d'excitation laser car les transitions optiques conservent le spin total et ne sont donc pas susceptibles de les peupler depuis les états singulets. néanmoins, une fraction des molécules peut passer des états S^1 vers les états T^0 par des processus non radiatifs tels que les collisions par exemple et pour des temps plus longs. Ces molécules sont d'une part perdues pour le gain du milieu, mais également peuvent le perturber du fait des différents processus d'absorption qu'elles sont susceptibles de faire subir au rayonnement laser. Ces transferts de population vers les états triplets peuvent être négligés dans le cas d'un fonctionnement en régime pulsé (si la durée des impulsions est grossièrement

inférieure à 50 ns) en raison des temps importants de ces processus (> 10 ns) en regard de ceux impliqués dans la transition laser (de 1 à 10 ns).

Dans cette approximation, l'équation d'évolution de la population du niveau excité S^1 d'un tel milieu amplificateur, pompé de cette manière et placé dans une cavité linéaire s'écrit,

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1(z, t)}{\partial t} = & \sigma_p I_p(z, t) N_0(z, t) - \frac{N_1(z, t)}{\tau} - N_1(z, t) \sigma_e(\lambda) [I^+(z, t, \lambda) + I^-(z, t, \lambda)] \\ & + N_0(z, t) \sigma_a(\lambda) [I^+(z, t, \lambda) + I^-(z, t, \lambda)] \end{aligned} \quad (2.1)$$

Le premier terme à droite de l'égalité représente la densité volumique de molécules de colorant portées dans l'état excité S^1 par unité de temps par le rayonnement de pompage. Le second terme représente la densité volumique de molécules effectuant une désexcitation spontanée par unité de temps. Le troisième terme représente la densité volumique de molécules effectuant une désexcitation par émission stimulée depuis l'état excité S^1 par unité de temps. Enfin le dernier terme représente la densité volumique de molécules portées dans l'état excité S^1 par unité de temps par le rayonnement à la longueur d'onde du laser.

A tout instant la densité de molécules de colorant reste la même, si bien qu'il est possible d'écrire la relation entre les densités de population (toujours dans l'approximation qui consiste à ne pas distinguer les états rovibroniques),

$$N_0(z, t) + N_1(z, t) = N \quad (2.2)$$

Par ailleurs, l'évolution spatiale des intensités contrapropageantes dans les deux sens ($\pm z$) est donnée par,

$$\begin{aligned} \pm \frac{d}{dz} [I^\pm(z, t, \lambda)] = & N_1(z, t) \sigma_e(\lambda) I^\pm(z, t, \lambda) + \frac{1}{\tau} N_1(z, t) E(\lambda) g^\pm(z) \\ & - N_0(z, t) \sigma_a(\lambda) I^\pm(z, t, \lambda) \end{aligned} \quad (2.3)$$

avec $\frac{d}{dz}I^\pm = \frac{\partial}{\partial z}I^\pm \pm \frac{n}{c}\frac{\partial}{\partial t}I^\pm$, et respectivement à droite de l'égalité les contributions de l'émission stimulée, de l'émission spontanée dans un angle solide approprié représenté par $g^\pm(z)$, et de l'absorption.

L'absorption du faisceau de pompe par le colorant se traduit par,

$$\frac{d}{dz}I_p(z,t) = -N_0(z,t)\sigma_p I_p(z,t). \quad (2.4)$$

Tous les symboles utilisés dans ces relations et dans les calculs à venir sont résumés dans le tableau suivant.

Symbole	Définition	Unités
N	densité volumique de molécules de colorant	(molécules).cm ⁻³
$N_1(z,t)$	densité volumique de population dans l'état S^1	(molécules).cm ⁻³
$N_0(z,t)$	densité volumique de population dans l'état S^0	(molécules).cm ⁻³
$I_p(z,t)$	intensité de pompage	(photons).cm ⁻² .s ⁻¹
σ_p	section efficace d'absorption de S^0 vers S^1 à λ_p	cm ²
$\sigma_a(\lambda)$	section efficace d'absorption de S^0 vers S^1	cm ²
$\sigma_e(\lambda)$	section efficace d'émission stimulée de S^1 vers S^0	cm ²
n	indice de réfraction du milieu actif	sans unité
τ	durée de vie du niveau S^1	s
$E(\lambda)$	spectre de fluorescence normalisé de S^1 vers S^0	cm ⁻¹
$I^\pm(z,t,\lambda)$	flux de photons à λ , en z , dans le sens \pm	(photons).cm ⁻² .s ⁻¹
$g^\pm(z)$	fraction géométrique d'émission spontanée en z	sans unité

La propriété principale des colorants reste de pouvoir osciller sur n'importe quelle longueur d'onde d'un domaine spectral assez large. Cela donne la possibilité de faire coïncider avec une très grande exactitude la fréquence d'un laser avec celle d'une transition énergétique que l'on veut étudier. C'est en priorité la cause du développement important qu'ont subi les lasers à colorant depuis leur découverte en 1966. néanmoins, ils possèdent des caractéristiques qui viennent encore argumenter en leur faveur. Les colorants sont également des milieux à très forts gains, qui ne nécessitent donc pas des trajets importants. Pour finir ce sont aussi des milieux à type d'élargissement homogène, ce qui permet de profiter pleinement de leur grande accordabilité sans les défauts d'une émission multimode.

A titre d'exemple, la figure 2.2 montre l'allure de la bande d'émission de la Pyridine 2 (LDS 722), colorant qui fut principalement employé dans nos expériences.

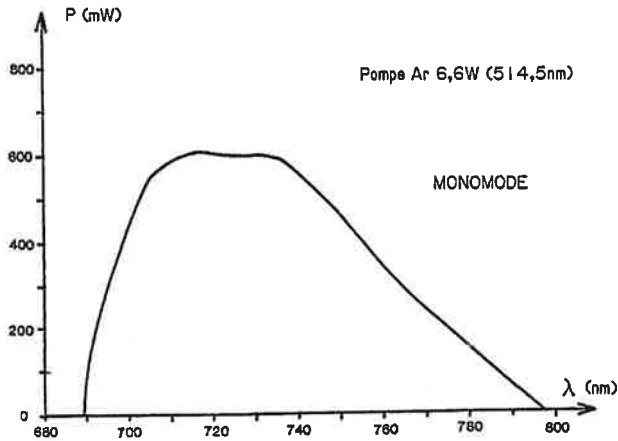


FIG. 2.2: Courbe d'émission de la pyridine 2

2.2.2 Cavité du compulsé

La cavité du compulsé est une cavité linéaire d'environ 60 cm repliée d'une manière qui présente l'avantage d'offrir une bonne collection de la fluorescence du milieu amplificateur (voir fig. 2.3). Le milieu amplificateur pour le rayonnement continu est la lame du jet de colorant d'une épaisseur de 0,25 mm au niveau de la zone active. Il est pompé par un laser continu à argon qui fournit une puissance de 5W maximum, mais dont la puissance pour un pompage optimal (monomode) commandé par les éléments de la cavité se situe entre 2W et 3W.

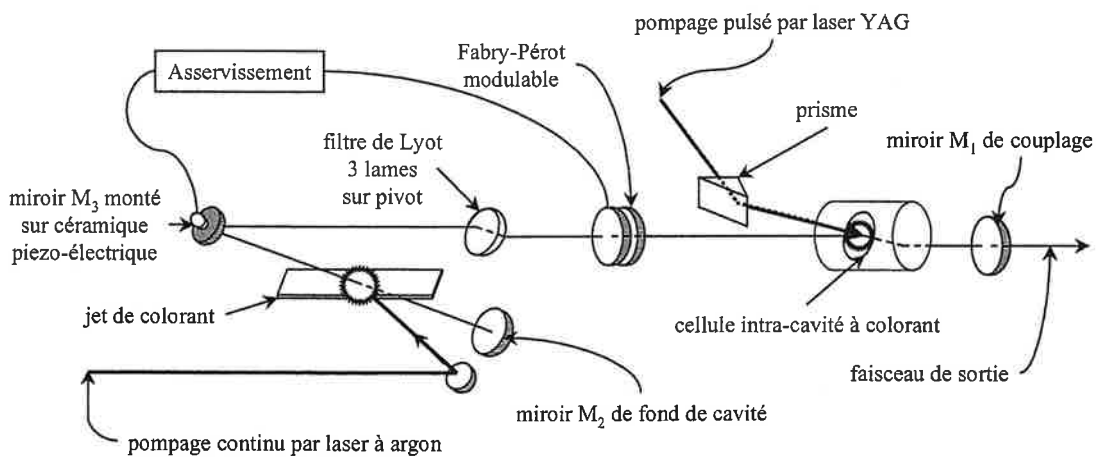


FIG. 2.3: cavité du compulsé

Le second milieu amplificateur est une cellule dans laquelle circule une solution de colorant. Dans certains cas il pourra être utile d'y faire circuler un colorant différents de celui du jet si la fréquence laser est choisie dans la partie la plus bleue du spectre d'émission du colorant. Cette cellule est en effet pompée assez fortement, avec une énergie d'environ 1,5 mJ, par une impulsion de laser Nd : YAG d'une dizaine de nanosecondes, ce qui a tendance à décaler la bande d'émission du colorant vers le bleu pouvant ainsi provoquer un recouvrement partiel avec sa bande d'absorption ce qui est néfaste pour le gain en raison de la compétition entre émission et absorption à une même longueur d'onde que cela entraîne. En choisissant un colorant dont la bande d'émission est légèrement plus rouge, on peut s'affranchir de ce problème : il absorbe moins en régime continu mais émet dans la bonne zone spectrale en impulsion. Afin de réaliser un bon recouvrement du volume de pompage avec le rayonnement continu, le faisceau Nd : YAG est introduit dans la cellule avec un faible angle par rapport à l'axe de la cavité grâce à l'utilisation d'un prisme dont le faisceau transmis proche de l'axe de la cavité (voir fig. 2.3).

Le contrôle du mode du continu se fait à l'aide de deux éléments sélecteurs placés dans la cavité : un filtre de Lyot à 3 lames à Brewster et un Fabry-Perot intracavité. Nous évoquerons leurs caractéristiques plus loin en même temps que le fonctionnement de l'asservissement du mode continu.

2.3 Fonctionnement du compulsé

2.3.1 Fonctionnement théorique

Compte tenu du principal atout du compulsé, c'est à dire du fait que la cavité est toujours nécessairement accordée sur le laser injecté, nous pouvons éliminer les problèmes de phase et faire de son fonctionnement une étude théorique simplifiée en intensité. Dans ce même soucis de simplification, nous ne tiendrons pas compte des éléments sélecteurs de la cavité que nous verrons dans la section suivante.

Nous supposons une cavité droite simplifiée (voir fig. 2.4) de longueur L , à l'intérieur de laquelle se trouve un milieu amplificateur similaire à la cellule intra-cavité du compulsé de longueur e . Nous pouvons ignorer dans les calculs la présence du jet de colorant dans la mesure où n'étant pas pompé en pulsé, l'émission continue qu'il produit est en tout point similaire à un rayonnement injecté I_{in} constant dans la cavité. Sa présence ne sera donc simulée que par l'introduction de I_{in} dans les calculs.

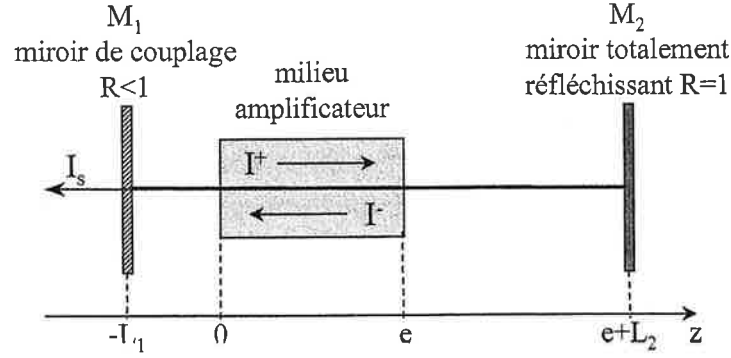


FIG. 2.4: Schéma de la cavité simplifiée utilisée pour l'étude théorique du compulsé

L'épaisseur très faible du milieu de gain par rapport à la longueur de cavité ($\frac{e}{L} \sim 10^{-3}$) permet de faire une étude du fonctionnement du compulsé par superposition d'états stationnaires de l'intensité circulant dans la cavité. Pour que les approximations du calcul soient valables, il faut réaliser les conditions suivantes :

- Le pompage est effectué sous la forme d'un créneau d'intensité constante et de temps de montée instantané. Le taux de pompage est constant sur toute la longueur du milieu actif.
- $e \ll L$ (réalisé).
- Le temps d'établissement de l'état stationnaire est très faible devant le temps de transit de l'onde lumineuse dans la cavité,

$$\tau_{ES} \ll \frac{L}{c}. \quad (2.5)$$

- L'intensité injectée est proche de l'intensité de saturation pour que le gain puisse être décrit correctement par une forme analytique comme cela est défini plus loin (équation 2.20)

Nous pouvons donner un ordre de grandeur de la constante de temps d'établissement de l'état stationnaire. Nous supposons un milieu amplificateur d'épaisseur très faible pour pouvoir considérer que l'intensité qui y circule y est constante. Nous reprenons l'équation 2.1 dans laquelle $I = I^+ + I^- = \text{constante}$. L'équation 2.2 permet d'écrire :

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \sigma_p I_p (N - N_1) - \frac{N_1}{\tau} - N_1 \sigma_e I + (N - N_1) \sigma_a I \quad (2.6)$$

La constante de temps caractéristique de ce système est $\tau_{ES} = \frac{1}{\sigma_p I_p + \frac{1}{\tau} + (\sigma_e + \sigma_a) I}$ puisque la solution stationnaire est :

$$N_1 = \frac{N(\sigma_p I_p + \sigma_a I)}{\sigma_p I_p + \frac{1}{\tau} + (\sigma_e + \sigma_a) I} \left[1 - \exp \left(- \left(\sigma_p I_p + \frac{1}{\tau} + (\sigma_e + \sigma_a) I \right) t \right) \right]. \quad (2.7)$$

Pour simplifier nous supposons (ce qui est presque toujours le cas) que $\sigma_a \ll \sigma_e$. Prenons les valeurs caractéristiques correspondant à la Rhodamine 6G qui est un colorant bien caractérisé :

- $\sigma_e = 2,42 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ au maximum de la courbe de fluorescence,
- $\sigma_p = 3,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ au maximum de la courbe d'absorption (coïncident sensiblement avec la longueur d'onde d'émission du Nd : YAG doublée en fréquence),
- $\tau = 5 \text{ ns}$,
- $I = I_{sat} = \frac{1}{\sigma_e \tau}$.

L'intensité de pompage est calculée à l'aide des paramètres expérimentaux typiques. L'énergie de pompage est de 1,5 mJ, sur une durée d'impulsion de 10 ns et un diamètre du faisceau de 1 mm, à la longueur d'onde de 532 nm. Nous trouvons $I_p = 5,1 \cdot 10^{25} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. L'ordre de grandeur des différents termes est donc : $\frac{1}{\tau} = \sigma_e \tau = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, et $\sigma_p I_p = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Le terme dominant est donc $\sigma_p I_p$ qui conduit à une valeur faible de $\tau_{ES} = 4,2 \cdot 10^{-11} \text{ s}$.

Sachant que le temps de transit dans la cavité est d'environ $2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$, la condition 2.5 est bien réalisée.

L'objectif est ici de trouver une expression du gain en intensité à la longueur d'onde λ_i lors d'un passage dans le milieu amplificateur à colorant (la cellule intracavité) alors qu'une intensité I_{in} continue à la même longueur d'onde y est injectée. L'établissement rapide d'un état quasi-stationnaire pour la longueur d'onde λ_i , permet le calcul du gain $\gamma^2(\lambda_i)$ en un passage dans la cellule. On reprend alors (Eq. 2.3) en négligeant dans ce cas le terme d'émission spontanée $(\frac{1}{\tau} N_1(z, t) E(\lambda_i) g^\pm(z))$ dont le taux est largement inférieur à celui de l'émission stimulée, soit,

$$\pm \frac{d}{dz} [I^\pm(z, t, \lambda_i)] = N_1(z, t) \sigma_e(\lambda) I^\pm(z, t, \lambda_i) - N_0(z, t) \sigma_a(\lambda_i) I^\pm(z, t, \lambda) \quad (2.8)$$

En intégrant cette équation sur toute la longueur du milieu amplificateur, on obtient l'expression de l'intensité à la sortie du milieu en fonction de l'intensité à l'entrée,

$$I^\pm \left(\frac{e \pm e}{2}, t, \lambda_i \right) = I^\pm \left(\frac{e \mp e}{2}, t, \lambda_i \right) e^{\int_0^e [N_1(z, t) \sigma_e(\lambda_i) - N_0(z, t) \sigma_a(\lambda_i)] dz} \quad (2.9)$$

c'est à dire un gain en un seul passage qui s'exprime,

$$\gamma^2(\lambda_i) = \frac{I^\pm\left(\frac{e \pm e}{2}, t, \lambda_i\right)}{I^\pm\left(\frac{e \mp e}{2}, t, \lambda_i\right)} = e^{\int_0^e [N_1(z,t)\sigma_e(\lambda_i) - N_0(z,t)\sigma_a(\lambda_i)] dz} \quad (2.10)$$

Cette formulation du gain fait apparaître une dépendance explicite suivant les populations locales N_0 et N_1 et masque la dépendance locale en intensité. Pour la suite des calculs, il est préférable de faire apparaître au contraire une dépendance explicite en intensité.

L'établissement d'un régime stationnaire permet d'annuler la dépendance temporelle dans (Eq. 2.1), $\frac{\partial N_1(z,t)}{\partial t} = 0$, ce qui fournit l'égalité,

$$0 = \sigma_p I_p(z) N_0(z) - \frac{N_1(z)}{\tau} - N_1(z) \sigma_e(\lambda_i) [I^+(z, \lambda_i) + I^-(z, \lambda_i)] + N_0(z) \sigma_a(\lambda_i) [I^+(z, \lambda_i) + I^-(z, \lambda_i)]. \quad (2.11)$$

Posons $\Delta N(z) = N_1(z) - N_0(z)$. Il s'ensuit, d'après (Eq. 2.2) que,

$$N_0(z) = \frac{N - \Delta N(z)}{2} \quad (2.12)$$

et,

$$N_1(z) = \frac{\Delta N(z) + N}{2} \quad (2.13)$$

Toutes les dépendances temporelles disparaissent puisque les paramètres sont couplés.

En éliminant $N_1(z)$ et $N_0(z)$ à l'aide de ces expressions dans (Eq. 2.11), on trouve facilement l'expression de $\Delta N(z)$ en fonction de $[I^+(z, \lambda_i) + I^-(z, \lambda_i)]$,

$$\Delta N(z) = N \frac{[(\sigma_a(\lambda_i) - \sigma_e(\lambda_i)) [I^+(z, \lambda_i) + I^-(z, \lambda_i)] + (\sigma_p I_p - \frac{1}{\tau})]}{[(\sigma_e(\lambda_i) + \sigma_a(\lambda_i)) [I^+(z, \lambda_i) + I^-(z, \lambda_i)] + (\sigma_p I_p + \frac{1}{\tau})]} \quad (2.14)$$

Il est donc possible de n'exprimer le gain qu'en fonction des paramètre du colorant et des intensités $I^+(z, \lambda_i)$ et $I^-(z, \lambda_i)$. En effet depuis (Eq. 2.12), (Eq. 2.13) et (Eq. 2.14),

$$N_1(z) \sigma_e(\lambda_i) - N_0(z) \sigma_a(\lambda_i) = \frac{N}{2} [\sigma_e(\lambda_i) - \sigma_a(\lambda_i)] + \frac{N}{2} \left[(\sigma_e(\lambda_i) + \sigma_a(\lambda_i)) \frac{\Delta N(z)}{N} \right] \quad (2.15)$$

On peut donc écrire le gain pour la longueur d'onde λ_i sur un passage dans le milieu amplificateur,

$$\gamma^2(\lambda_i) = \exp \left[N \int_0^e \frac{\sigma_e(\lambda_i) \sigma_p I_p - \frac{1}{\tau} \sigma_a(\lambda_i)}{(\sigma_e(\lambda_i) + \sigma_a(\lambda_i)) [I^+(z, \lambda_i) + I^-(z, \lambda_i)] + (\sigma_p I_p + \frac{1}{\tau})} dz \right] \quad (2.16)$$

La courbe pleine de la figure 2.5 montre l'évolution du gain en fonction de l'intensité intracavité. La courbe est obtenue depuis cette expression en faisant l'approximation qui consiste à rendre $I^+ + I^-$ (l'intensité totale circulant dans la cellule) indépendants de z , de sorte que l'intégration ne porte plus que sur $\int_0^e dz = e$ (c'est d'autant plus vrai qu'on est proche de la saturation).

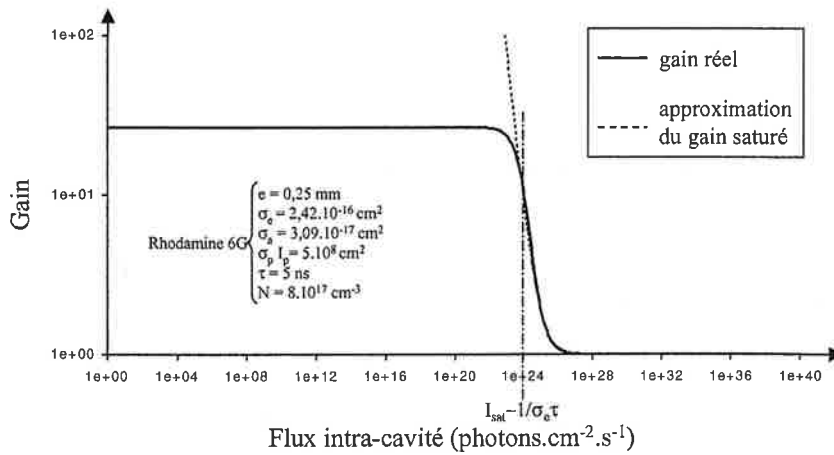


FIG. 2.5: évolution du gain dans la cavité

Nous distinguerons deux cas :

- l'intensité intracavité est faible : $[I^+(z, \lambda_i) + I^-(z, \lambda_i)] \sim 0$. C'est le cas représenté par le plateau de la courbe pleine de la figure 2.5. Le gain est non saturé et maximum ; il s'exprime alors,

$$\gamma^2(\lambda_i) = \exp \left[N e \frac{\sigma_e(\lambda_i) \sigma_p I_p - \frac{\sigma_a(\lambda_i)}{\tau}}{\sigma_p I_p + \frac{1}{\tau}} \right] \quad (2.17)$$

- l'intensité intracavité est forte : $[I^+(z, \lambda_i) + I^-(z, \lambda_i)] \geq I_{sat} = \frac{1}{(\sigma_e + \sigma_a)\tau}$. Le gain est saturé; il tend alors vers l'unité. Un développement limité donne l'expression du gain presque saturé,

$$\gamma^2(\lambda_i) = 1 + N \int_0^e \underbrace{\frac{\sigma_e(\lambda_i)\sigma_p I_p - \frac{1}{\tau}\sigma_a(\lambda_i)}{(\sigma_e(\lambda_i) + \sigma_a(\lambda_i)) [I^+(z, t, \lambda_i) + I^-(z, t, \lambda_i)]}}_{\ll 1} dz \quad (2.18)$$

Le gain étant presque saturé, on peut considérer l'intensité intracavité $I_s^\pm(\lambda_i)$ comme étant constante et indépendante de z . Il s'ensuit l'intégration de l'expression précédente,

$$\gamma^2(\lambda_i) = 1 + Ne \frac{\sigma_e(\lambda_i)\sigma_p I_p - \frac{1}{\tau}\sigma_a(\lambda_i)}{(\sigma_e(\lambda_i) + \sigma_a(\lambda_i)) [I_s^+(\lambda_i) + I_s^-(\lambda_i)]} \quad (2.19)$$

qui sera prise comme valeur du gain pendant le premier plateau de la figure 1.16. La courbe en pointillés de la figure 2.5 représente le gain calculé selon cette approximation en fonction de l'intensité intracavité. Elle montre que cette approximation est en réalité valable dès que la saturation commence à faire chuter le gain.

Dans le cadre du fonctionnement injecté du compulsé, il existe dans le milieu amplificateur au moment du pompage une valeur constante $I_{in} = [I_{in}^+ + I_{in}^-]$ de l'intensité à la longueur d'onde λ_i fournie par l'oscillation en mode continu. On observe dans une cavité fonctionnant en continu des valeurs importantes pour l'intensité intracavité ($\sim 10^2$ à 10^4 W.cm⁻² soient un flux de $\sim 10^{22}$ à 10^{23} photons.cm⁻².s⁻¹), si bien que le colorant de la cellule du compulsé atteint très rapidement la saturation du gain à la longueur d'onde λ_i lors de son pompage (voir Fig. 2.5). Ce gain s'exprime alors,

$$\gamma^2(\lambda_i) = 1 + Ne \frac{\sigma_e(\lambda_i)\sigma_p I_p - \frac{1}{\tau}\sigma_a(\lambda_i)}{(\sigma_e(\lambda_i) + \sigma_a(\lambda_i)) [I_{in}^+ + I_{in}^-]} \quad (2.20)$$

A supposé que λ_i ne soit pas la longueur d'onde d'oscillation libre λ_c (sommet de la courbe de gain) du laser, une oscillation à λ_c va se développer dans la cavité de la façon décrite par la figure 1.16. L'intensité requise en injection à λ_i pour inhiber l'oscillation à λ_c peut être évaluée de la manière suivante. Supposons que le milieu amplificateur soit excité sans signal d'entrée; l'intensité de fluorescence autour de λ_c dans la première partie de l'amplificateur prend une valeur élevée sur une très courte distance, c'est à dire que le taux d'émission stimulée va vite

dépasser le taux d'émission spontanée. Dans le reste du milieu, la population $N_1(z, t)$ est donc essentiellement déterminée par l'émission stimulée ce qui va permettre au laser de démarrer à λ_c . L'intensité de fluorescence $I_{0c} = [I_{0c}^+ + I_{0c}^-]$ pour laquelle le taux d'émission stimulée à λ_c est égal au taux d'émission spontanée dans le même mode spatial représente donc une intensité de référence : tout signal d'entrée d'intensité inférieure à $[I_{0c}^+ + I_{0c}^-]$ ne va pas modifier l'intensité de fluorescence en sortie de l'amplificateur. Ceci se traduit à partir de (Eq. 2.3) par,

$$N_1(z, t) \sigma_e(\lambda_c) I_{0c} = \frac{1}{\tau} N_1(z, t) E(\lambda_c) [g^+(z) + g^-(z)]. \quad (2.21)$$

Compte tenu de la définition de la section efficace d'émission stimulée,

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4 E(\lambda)}{8\pi c n^2 \tau}, \quad (2.22)$$

on obtient une expression de $[I_{0c}^+ + I_{0c}^-]$ qui ne dépend que des paramètres géométriques et spectraux de la cavité,

$$I_{0c} = \frac{8\pi c n^2 [g^+(z) + g^-(z)]}{\lambda_c^4}. \quad (2.23)$$

Analyser l'efficacité de l'injection consiste à évaluer à la sortie du milieu amplificateur la proportion de l'intensité émise à la longueur d'onde λ_i (signal) par rapport à l'intensité émise à toutes les autres longueurs d'onde pouvant l'être dans le même mode spatial par le colorant (bruit). Ce bruit est le fruit de l'émission spontanée ; il a un niveau nul à l'entrée de l'amplificateur, mais il atteint très rapidement un niveau tel que le taux d'émission stimulée qu'il provoque dépasse le taux d'émission spontanée. Il s'agit donc de l'intensité I_{0c} que nous avons défini plus haut, et qui donne en sortie de l'amplificateur l'intensité du fond de fluorescence $I(\lambda_c)$.

Dans une solution de colorant à type d'élargissement homogène, le gain dépend de la longueur d'onde, du taux de pompage, et de l'intensité lumineuse totale qui circule dans le milieu amplificateur : $\gamma^2(\lambda_i, I_p, \sum_n I^\pm(\lambda_n))$. Mais comme l'intensité injectée I_{in} à λ_i est largement plus élevée que I_{0c} , dans des conditions de pompage déterminées, c'est bien I_{in} qui détermine le gain à λ_i , lequel n'est que peu affecté par l'émission spontanée amplifiée.

Le rapport signal sur fond de fluorescence est alors,

$$\frac{S}{B} = \frac{I(\lambda_i)}{I(\lambda_c)} = \frac{\gamma^2(\lambda_i) I_{in}}{\gamma^2(\lambda_c) I_{0c}} \quad (2.24)$$

où les gains $\gamma^2(\lambda_i)$ et $\gamma^2(\lambda_c)$ aux longueurs d'ondes λ_i et λ_c ne dépendent que de ces longueurs d'ondes et de I_{in} .

Si λ_i est située au sommet de la bande de gain, $\gamma^2(\lambda_i) \simeq \gamma^2(\lambda_c)$, et le rapport signal sur bruit vaut $\frac{I_{in}}{I_{0c}}$ quel que soit le taux de pompage.

Si λ_i est éloignée du sommet de la bande de gain, le gain $\gamma^2(\lambda_c)$ est toujours imposé par $\gamma^2(\lambda_i)$, mais $\gamma^2(\lambda_c) > \gamma^2(\lambda_i)$, et le rapport signal sur bruit est moins bon.

On retrouve dans ces deux affirmations les conditions selon lesquelles l'injection est d'autant plus efficace que l'intensité injectée I_{in} est grande, et que l'éloignement de la longueur d'onde injectée λ_i avec la longueur d'onde d'oscillation libre de la cavité λ_c est petit.

Ce qu'il faut surtout retenir, c'est que si λ_i n'est pas trop éloignée de la longueur d'onde d'oscillation libre, la puissance qu'il faut injecter pour obtenir le blocage de l'émission à λ_c est très faible : $I_{0c} \simeq 2.10^4$ photons.cm⁻².s⁻¹, soient environ moins d'une centaine de μ W.cm⁻². Les puissances obtenues dans les cavités lasers (de 10² à 10⁴ W.cm⁻²) dépassent comme je l'ai déjà mentionné largement ces valeurs, et il sera donc possible d'obtenir le blocage de l'émission du compulsé sur toute la bande d'émission du laser continu.

C'est d'autant plus vrai que la durée de l'impulsion de pompage de la cellule du compulsé est de toute façon largement inférieure à la durée du premier plateau de la figure 1.16 pendant lequel a été fait ce traitement. A titre indicatif, cette durée peut être estimée [5] a,

$$T_p \simeq \frac{2L}{c[\gamma^2(\lambda_c)R - 1]} \ln \left[\frac{I_{in}}{\int_{[\delta\lambda]} I_0(\lambda) d\lambda} \right] \quad (2.25)$$

avec R est la réflectivité du miroir de couplage de la cavité, où l'intervalle d'intégration $[\delta\lambda]$ correspond à la largeur spectrale de l'émission à λ_c , et où,

$$I_0(\lambda) = \frac{8\pi cn^2 [g^+(z) + g^-(z)]}{\lambda^4}. \quad (2.26)$$

T_p est typiquement de l'ordre de 2,8.10⁻⁶ s ce qui est largement supérieur à la durée de l'impulsion de pompage.

La durée de l'impulsion de pompe limite naturellement le nombre d'aller-retour dans la cavité pendant lesquels le rayonnement peut subir une amplification. Si nous écrivons l'intensité à λ_i après un passage dans l'amplificateur et une réflexion (sens $-$) en fonction de l'intensité d'entrée injectée I_{in} , nous obtenons,

$$I_1^- = \gamma^2(\lambda_i, [I_{in}^+ + I_{in}^-]) \cdot I_{in}^+ \quad (2.27)$$

car nous savons que la saturation provoque une dépendance de gain liée à l'intensité intracavité.

Après le second passage lors du retour (sens +) après réflexion sur le miroir de fond de cavité (considéré comme totalement réfléchissant), nous avons,

$$\begin{aligned} I_1^+ &= R\gamma^2(\lambda_i, [I_{in}^+ + I_1^-]) \cdot I_1^- \\ &= R\gamma^2(\lambda_i, [I_{in}^+ + I_1^-]) \cdot \gamma^2(\lambda_i, [I_{in}^+ + I_{in}^-]) \cdot I_{in}^+ \end{aligned} \quad (2.28)$$

La réflexion sur le miroir de couplage de réflectivité R suivie d'un nouveau passage dans l'amplificateur (sens -) donne,

$$\begin{aligned} I_2^- &= \gamma^2(\lambda_i, [I_1^+ + I_1^-]) \cdot I_1^+ \\ &= R \cdot \gamma^2(\lambda_i, [I_1^+ + I_1^-]) \cdot \gamma^2(\lambda_i, [I_{in}^+ + I_1^-]) \cdot \gamma^2(\lambda_i, [I_{in}^+ + I_{in}^-]) \cdot I_{in}^+ \end{aligned} \quad (2.29)$$

Au quatrième passage (sens +),

$$\begin{aligned} I_2^+ &= R\gamma^2(\lambda_i, [I_1^+ + I_2^-]) \cdot I_2^- \\ &= R^2\gamma^2(\lambda_i, [I_1^+ + I_2^-]) \gamma^2(\lambda_i, [I_1^+ + I_1^-]) \gamma^2(\lambda_i, [I_{in}^+ + I_1^-]) \gamma^2(\lambda_i, [I_{in}^+ + I_{in}^-]) I_{in}^+ \end{aligned} \quad (2.30)$$

Et ainsi de suite. Après un nombre pair de passages nous avons dans le sens +,

$$I_n^+ = R^n \cdot I_{in}^+ \cdot \prod_{k=0}^{n-1} \gamma^2(\lambda_i, [I_k^+ + I_{k+1}^-]) \cdot \gamma^2(\lambda_i, [I_k^+ + I_k^-]) \quad (2.31)$$

Dans ce calcul, compte-tenu des hypothèses mentionnées plus haut, le milieu actif est considéré comme homogène pendant un intervalle de temps correspondant au temps de transit dans la cavité; c'est à dire que les paramètres I_p , I^+ , I^- , N_0 et N_1 sont constants dans l'espace et le temps dans l'intervalle $\Delta t = \frac{L}{c}$. Dans la réalité, ces paramètres évoluent légèrement; les valeurs du calcul représentent donc des valeurs moyennes suivant z et t .

Comme le gain sature très vite, nous atteignons très rapidement le régime où il est décrit par,

$$\gamma^2(\lambda_i, [I_j^+ + I_k^-]) = 1 + \frac{A}{[I_j^+ + I_k^-]} \quad (2.32)$$

où $j = \{k; k+1\}$, et avec $A = Ne \frac{\sigma_e(\lambda_i) \sigma_p I_p - \frac{1}{\tau} \sigma_a(\lambda_i)}{(\sigma_e(\lambda_i) + \sigma_a(\lambda_i))}$. Il s'ensuit,

$$I_n^+ = R^{n-1} \cdot I_{in}^+ \cdot \prod_{k=0}^{n-1} \left(1 + \frac{A}{[I_k^+ + I_{k+1}^-]} \right) \left(1 + \frac{A}{[I_k^+ + I_k^-]} \right) \quad (2.33)$$

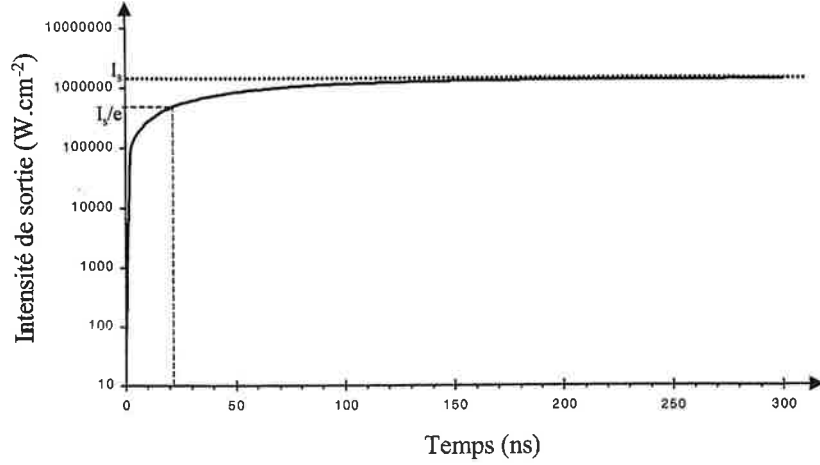


FIG. 2.6: Construction de l'impulsion

La figure 2.6 montre l'évolution de l'intensité de sortie $I_n^s = \frac{(1-R)}{R} I_n^+$ après un nombre n d'aller-retours. Il apparaît nettement que l'impulsion injectée met un certain temps à se construire avant d'atteindre une valeur maximum donnée par le régime permanent tel que,

$$\begin{aligned}
 I_{\max}^+ &= R \left(1 + \frac{A}{[I_{\max}^+ + I_{\max}^-]} \right) I_{\max}^- \\
 &= R \left(1 + \frac{A}{[I_{\max}^+ + I_{\max}^-]} \right) \left(1 + \frac{A}{[I_{\max}^+ + I_{\max}^-]} \right) I_{\max}^+ \quad (2.34)
 \end{aligned}$$

d'où,

$$1 = R \left(1 + \frac{A}{[I_{\max}^+ + I_{\max}^-]} \right)^2 \quad (2.35)$$

ce qui exprime que le produit (gain \times pertes) = 1 sur un aller-retour, alors,

$$[I_{\max}^+ + I_{\max}^-] = \frac{A\sqrt{R}}{\pm 1 - \sqrt{R}} \quad (2.36)$$

Seule la solution positive a ici un sens physique.

Par ailleurs, $[I_{\max}^+ + I_{\max}^-]$ s'exprime également,

$$[I_{\max}^+ + I_{\max}^-] = I_{\max}^+ + \left(1 + \frac{A}{[I_{\max}^+ + I_{\max}^-]}\right) I_{\max}^+ \quad (2.37)$$

d'où on tire facilement,

$$I_{\max}^+ = \frac{[I_{\max}^+ + I_{\max}^-]}{2 + \frac{A}{[I_{\max}^+ + I_{\max}^-]}} \quad (2.38)$$

D'après (Eq. 2.36) et (Eq.2.38) on tire,

$$I_{\max}^+ = \frac{AR}{1 - R} \quad (2.39)$$

D'où l'intensité de sortie maximum du laser,

$$I_{\max}^s = \frac{(1 - R)}{R} I_{\max}^+ = A \quad (2.40)$$

Le nombre d'aller-retour dans la cavité est en principe limité par la durée de l'impulsion de pompage de 10 ns à deux et demi, ce qui ne permet pas d'atteindre le maximum de l'intensité de sortie. Mais en réalité, la dynamique du milieu à colorant provoque d'une part un retard dans le démarrage de la construction de l'impulsion, et d'autre part l'existence d'un gain non nul pendant une durée supérieure de quelques ns à celle de l'impulsion de pompage. Il faudra en particulier tenir compte du retard à la construction de l'impulsion pour implanter les étages d'amplification extérieurs à la cavité qui utiliseront le même laser de pompe. Ce retard a été mesuré à 20 ns, ce qui impose une ligne à retard de 6 m pour le pompage des amplificateurs extérieurs.

2.3.2 Asservissement

Si le principe d'injection par le mode continu de la cavité permet de piloter la fréquence du mode pulsé fabriqué dans la cellule intra-cavité, il reste néanmoins nécessaire de contrôler le mode continu. Il s'agit premièrement bien sur de ne pas injecter le mode impulsionnel avec un mode continu instable, mais également d'assurer la pérenité du mode pendant le balayage de la longueur d'onde d'émission du laser pour les besoins expérimentaux. Le spectre d'émission continu du compulé est donc affiné de manière traditionnelle à l'aide d'éléments sélecteurs placés

dans la cavité laser, et le mode émis est asservi au moyen d'une électronique d'asservissement capable de corriger l'accord spectral des éléments sélecteurs sur le mode continu pour éviter les sauts de mode pendant la dérive de l'émission laser.

Les éléments sélecteurs utilisés dans ce montage (outre le colorant utilisé, les miroirs de la cavité, et les modes de la cavité) sont un filtre de Lyot et un Fabry-Perot intracavité (modulable).

Le filtre de Lyot est un ensemble de 3 lames biréfringentes planes et parallèles, inclinées à l'angle de Brewster par rapport à l'axe de la cavité. Il permet une première sélection grossière en découpant une bande passante dans la bande d'émission du colorant. Les trois lames dont les épaisseurs respectives augmentent en progression géométrique dans le rapport 1 : 4 : 16 sont taillées de telle sorte que leurs axes neutres soient dans le plan parallèle aux faces et rigoureusement parallèles entre eux. La courbe de transmission résultante est constituée de pics espacés de l'intervalle entre ordres du Fabry-Perot formé par la lame la moins épaisse, et de la largeur spectrale du Fabry-Perot formé par la lame la plus épaisse. Si on fait tourner en bloc les lames autour de la normale aux faces au moyen d'une vis micrométrique, on fait varier la longueur d'onde transmise du pic principal (les autres pics n'étant pas en position de permettre l'oscillation laser). La largeur spectrale de l'émission laser avec ce seul élément sélecteur est de 0,05 nm, c'est-à-dire 40 GHz à 500 nm.

Le Fabry-Perot intracavité est un étalon Spectra Physics dont les lames possèdent un traitement diélectrique non absorbant qui présente l'avantage de n'introduire que très peu de pertes supplémentaires (en sus de celles de la cellule intracavité), mais présente l'inconvénient de ne pas être complètement achromatique. Il est donc nécessaire d'utiliser un étalon adapté à la bande d'émission du colorant employé. Les lames du Fabry-Perot sont montées sur une céramique piezo-électrique tubulaire qui permet de faire varier la longueur de l'étalon lorsqu'elle est soumise à l'application d'une tension électrique. L'intervalle entre ordres du Fabry-Perot est de 75 GHz, supérieur à la largeur spectrale de 40 GHz correspondant à l'émission obtenue avec le filtre de Lyot, ce qui assure qu'un seul ordre de l'étalon puisse être transmis. Sa bande passante est d'environ 7,5 GHz. Remarquons que pour éliminer les couplages entre les miroirs de la cavité et les faces de l'étalon, il est nécessaire de désaxer ce dernier jusqu'à ce qu'un fonctionnement monomode soit assuré, ce qui augmente légèrement les pertes dans la cavité.

Finalement, comme le montre la fig. 2.7, les éléments sélecteurs de la cavité ont une fonction de transmission résultante qui augmente considérablement les pertes pour la plupart des modes de cavité, ce qui empêche leur oscillation. Ceux qui peuvent osciller sont confinés dans un domaine restreint qui est la bande passante de la cavité.

Le sommet de la courbe de transmission du Fabry-Perot intra-cavité représente l'élément le plus sélectif, et agit donc directement sur l'intensité de sortie du laser lorsqu'il est décalé par rapport au mode oscillant dans la cavité. Le signal d'erreur de l'asservissement est donc obtenu

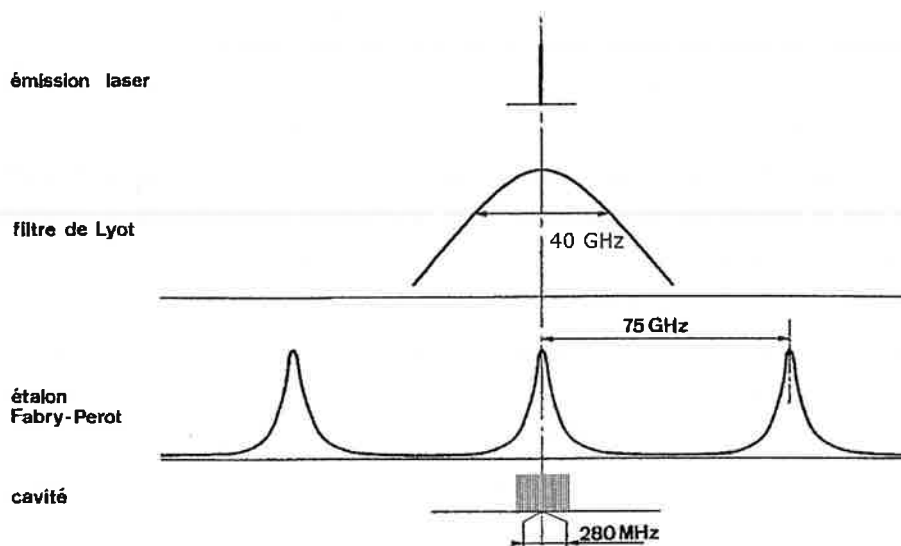


FIG. 2.7: Transmission des éléments sélecteurs de la cavité du compulsé

par la modulation rapide de l'épaisseur du Fabry-Perot intracavité. Le déplacement alternatif du sommet de sa fonction de transmission autour du mode de la cavité crée une modulation à la fréquence double sur l'intensité de sortie du continu. On détecte en phase cette modulation d'intensité, ce qui fournit un signal d'erreur lorsque le mode de cavité n'est plus centré sur un mode de transmission du Fabry-Perot. La construction d'une réponse adéquate superposée à la modulation rapide sur la céramique du Fabry-Perot permet de le recalibrer sur la fréquence laser. Ceci empêche les sauts de modes de la fréquence d'émission laser, mais ne constitue pas le moyen d'empêcher la dérive du mode. Pour réaliser un blocage du mode laser, il faut utiliser une référence fixe apportée électroniquement par un sigmamètre.

Le principe de base du sigmamètre utilisé est celui d'un interféromètre de Michelson d'1m de différence de marche. La polarisation du faisceau à l'entrée du sigmamètre est orientée à 45° du plan d'incidence sur la séparatrice. Dans l'une des voies de l'interféromètre, on fait subir un déphasage de $\frac{\pi}{2}$ à l'onde qui s'y propage grâce à une réflexion totale interne en aller-retour. On associe à chacune des voies un état de polarisation correspondant respectivement à la direction contenue dans le plan d'incidence et à la direction perpendiculaire à ce plan. Pour cela on dispose de polarisateurs croisés devant les deux détecteurs placés en sortie d'interféromètre. Les signaux analysés sur chacun des détecteurs sont donc en quadrature de phase $I_{\parallel} = I_0(1 + \sin \varphi)$ et $I_{\perp} = I_0(1 + \cos \varphi)$. Après soustraction et division par le signal de référence I_0 , proportionnel à l'intensité du laser, on obtient directement les $\sin \varphi$ et $\cos \varphi$ représentatifs de la phase du laser, que l'on représente comme un point sur le cercle trigonométrique décrit lorsqu'elle varie de 2π (visualisé en affichant l'un des 2 signaux en fonction de l'autre sur un oscilloscope). Il est alors possible d'asservir le laser en bloquant l'émission à une phase parfaitement déterminée pour

peu que la différence de marche du sigmamètre soit elle-même asservie par un laser stabilisé (habituellement un Helium-Néon asservi sur une raie de l'iode).

Ce système d'asservissement est également conçu pour permettre le balayage de la longueur d'onde du laser. Il est effectué en comparant la phase déterminée par le sigmamètre avec une phase électronique quelconque que l'on fait varier. Il s'agit mécaniquement d'appliquer une rampe de tension sur la céramique du miroir M_3 afin de changer continûment la longueur optique de la cavité, et par conséquent la fréquence du laser. Le Fabry-Perot suit naturellement le déplacement de fréquence du mode central grâce au processus d'asservissement habituel, assurant la continuité du balayage. Le point délicat réside dans la dynamique réduite de la céramique du miroir. Compte tenu de sa faible amplitude de balayage, il est nécessaire d'y appliquer une tension en dents de scie. Le retour de la dent de scie provoque un saut de mode trop rapide pour que la réponse du Fabry-Perot le corrige. Le saut de mode est parfaitement calé de manière à rattraper un ordre consécutif du mode de la cavité (saut d'un intervalle entre ordre). La figure 2.8 illustre ce principe.

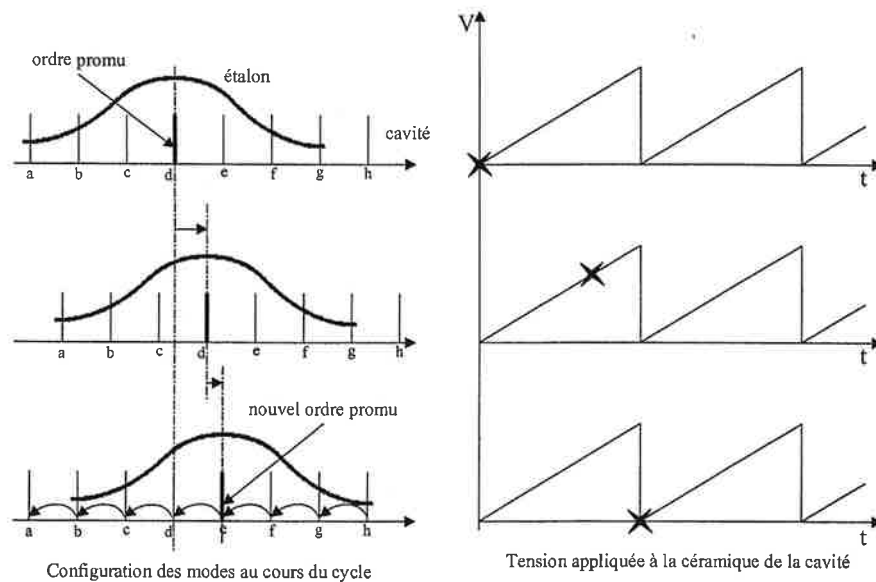


FIG. 2.8: Principe du saut d'un intervalle entre ordre du mode de la cavité pendant le balayage du compulsé

Remarquons également qu'il est nécessaire sur ce montage de faire suivre à la main le filtre de Lyot lors d'un balayage de fréquence plus grand que sa bande passante. L'amplitude de la bande de fréquence balayable continûment en retouchant manuellement le filtre de Lyot est limitée par la dynamique de la céramique du Fabry-Perot et s'élève à environ 8 cm^{-1} (240 GHz).

2.3.3 Caractéristiques du compulsé

Les caractéristiques obtenues expérimentalement à la sortie du compulsé sont présentées dans le tableau suivant.

Energie par impulsion	1,5 μJ
Durée d'impulsion	15 ns
Largeur spectrale	$1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (55 MHz)
Accordabilité	largeur de la bande de fluorescence du colorant utilisé
Accordabilité continue	8 cm^{-1} (240 GHz)
Facteur M^2	2
Facteur R	1,8

On voit que le phénomène d'injection assure bien la qualité spectrale de la source. Cependant il est évidemment indispensable d'amplifier ce faisceau pour obtenir des énergies vraiment intéressantes. Ceci est réalisé à travers une succession de différents étages amplificateurs extérieurs à la cavité et présentés ci-après.

2.4 Chaîne d'amplification

L'ensemble du dispositif du compulsé comporte un certain nombre d'éléments extérieurs à la cavité destinés en partie à diagnostiquer le fonctionnement instantané du système (Fabry-Perot analyseur de mode, asservissement, visualisation de l'impulsion) mais surtout à amplifier l'énergie fournie par le faisceau. Une succession d'amplificateurs à colorant permettent d'augmenter l'énergie émise par le compulsé sans en dégrader les qualités spectrales.

2.4.1 Principe

Dans ce montage, les amplificateurs sont de simples cellules à colorant pompées par le même laser Nd : YAG que celui qui pompe la cellule intracavité. Le gain de ces dispositifs ne profite au faisceau utile que si le volume de pompage dans la cellule est correctement utilisé. Ceci suppose que le trajet du faisceau dans le colorant coïncide spatialement avec le volume excité par le laser de pompe. Le colorant utilisé dans ces amplificateurs est le même que celui de la cellule intra-cavité, et dans notre cas le même que celui du jet du laser continu (en l'occurrence de la Pyridine 2). Le gain de tels amplificateurs est limité par la longueur finie de la cellule et par la saturation. Il est nécessaire de faire une chaîne d'amplificateurs pour atteindre une énergie suffisamment importante pour effectuer un doublage de la fréquence du laser avec une bonne

efficacité. La figure 2.9 représente l'ensemble du système laser appelé compulsé, avec les lasers de pompage, les amplificateurs et le doublage en fréquence de l'émission.

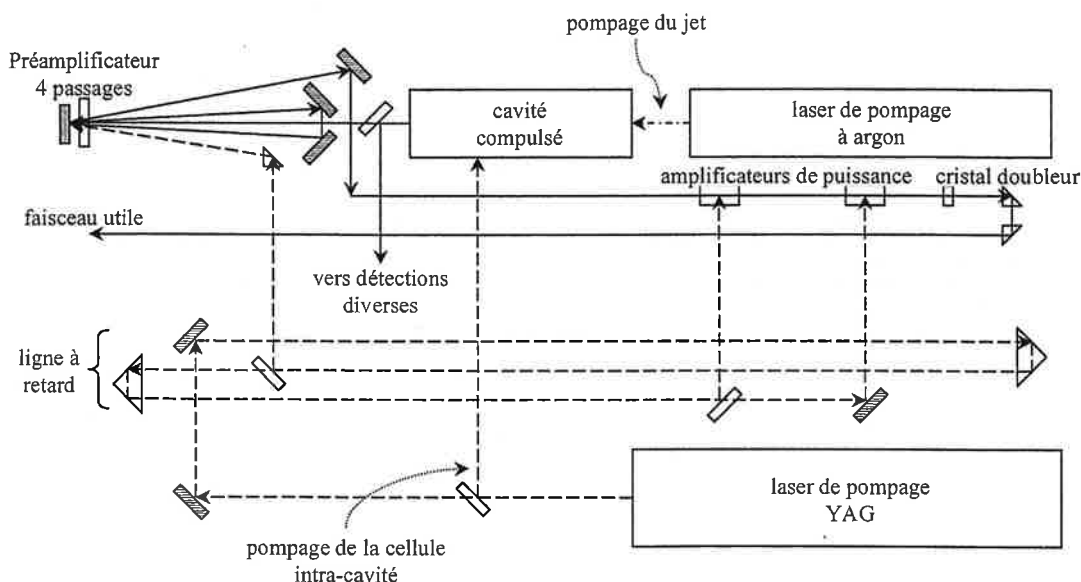


FIG. 2.9: Implantation du compulsé et sa chaîne d'amplification

Le temps de construction de 20 ns de l'impulsion dans la cellule intracavité, est à l'origine de la double ligne à retard que traverse le faisceau de pompage du laser Nd : YAG. Entre la première extraction (pompage de la cellule intracavité) et le préamplificateur, l'impulsion Nd : YAG parcourt 6 m, acquérant un retard adéquat. Le compulsé est suivi de trois étages d'amplification. Le premier est un préamplificateur à quatre passages fournissant un gain important. Les deux suivants sont à simple passage.

Chaque étage d'amplification doit être adapté en terme de gain pour amplifier le faisceau incident le plus efficacement possible. Malheureusement, il n'y a pas eu à ce jour d'étude systématique des caractéristiques de la Pyridine 2, si bien qu'il ne nous a pas été possible de déterminer à l'avance les meilleures conditions de fonctionnement du système d'amplification. Une détermination empirique des concentrations et puissances de pompage nécessaires sur chaque étage de la chaîne a néanmoins été réalisée par tâtonnements. Il est possible de donner quelques arguments qualitatifs.

La principale difficulté d'un système d'amplification à plusieurs étages consiste à assurer que les qualités spectrales du faisceau ne soient pas dégradées au cours du processus. Il existe un risque important d'augmentation du fond de fluorescence à la sortie d'un amplificateur qui peut avoir pour origine l'amplification d'un fond déjà superposé au signal d'entrée, une mauvaise

adaptation du taux de pompage à l'intensité du signal d'entrée, ou un mauvais recouvrement du volume pompé avec le signal d'entrée.

Dans tous les cas, il est possible de diminuer fortement l'intensité de la fluorescence en pratiquant une dispersion de fluorescence puis un filtrage spatial avant et après chaque amplificateur. En pratique il suffit d'écartier suffisamment les amplificateurs les uns des autres pour permettre à la fluorescence (non directive) de diverger fortement avant d'attaquer un nouvel amplificateur. Il est éventuellement possible de la stopper avec un diaphragme entre chaque amplificateurs si leur écartement ne suffit pas.

Le signal sur fond de fluorescence est néanmoins toujours limité par l'adaptation géométrique du faisceau avec le volume pompé qui n'est jamais parfaite. Remarquons qu'elle est en principe meilleure lorsque le pompage se fait longitudinalement plutôt que transversalement, c'est pourquoi il est préférable de choisir la première solution lorsque les risques de dégradation du rapport signal sur fond de fluorescence sont critiques.

Finalement, suivant l'intensité du signal à amplifier, nous pouvons grossièrement distinguer deux catégories d'amplificateurs :

- L'amplificateur adapté à un signal faible. L'amplificateur est alors non saturé. Il doit fournir un gain élevé sans pour autant diminuer le rapport signal sur fond de fluorescence, ce qui n'est pas forcément conciliable si nous travaillons à une longueur d'onde éloignée du maximum de l'émission spontanée. Dans cette situation il est préférable de pomper modérément l'amplificateur, d'effectuer plusieurs passages et de choisir une solution de pompage longitudinale pour réduire les effets d'un mauvais recouvrement. Le préamplificateur 4 passages de notre montage est de ce type car il intervient directement sur le faisceau d'intensité très faible issu de la cavité du compulsé.
- L'amplificateur adapté à un signal de forte intensité. Ici, le gain est saturé par le signal d'entrée, mais même s'il est faible, toute l'énergie emmagasinée dans le colorant est extraite par le faisceau avec un signal sur fond de fluorescence toujours excellent. En d'autres termes, puisqu'il y a saturation, le gain est très faible à toutes les longueurs d'onde et ne profite vraiment qu'à un faisceau déjà intense, dans ce cas précis le faisceau laser. Les deux derniers amplificateurs de puissance du montage sont de ce type. Dans ce cas, le pompage transversal peut être choisi plus volontiers parce qu'il est souvent d'usage plus facile et plus souple.

Le recouvrement du faisceau avec le volume pompé est optimisé en focalisant plus ou moins les faisceaux de pompage de chaque amplificateur. La géométrie du préamplificateur nécessite évidemment d'utiliser un volume de pompage plus large que le faisceau laser compulsé pour garantir qu'il englobe chacun des 4 passages. L'attaque des amplificateurs de puissance par le faisceau YAG est réalisé avec des lentilles cylindriques qui allongent le faisceau suivant l'axe

du cylindre et le focalisent transversalement. Elles sont tournées d'un léger angle par rapport à l'horizontale pour assurer le recouvrement du volume pompé avec l'axe de propagation du faisceau dans la cellule de l'amplificateur. Les faces des amplificateurs sont en effet à l'angle de Brewster pour minimiser les pertes par réflexion du faisceau laser (dont la polarisation est linéaire et verticale), ce qui provoque sa déviation par rapport à l'horizontale. Dans ces conditions, il est nécessaire de redresser la polarisation du faisceau de pompage YAG avec une lame demi-onde avant l'attaque des amplificateurs afin qu'elle coïncide avec celle du faisceau laser amplifié. Le gain est ainsi meilleur car la direction du moment de transition des molécule due au pompage est la même que celle de la polarisation du faisceau laser.

Le rendement d'un amplificateur est défini comme le rapport de l'énergie acquise sur l'énergie de pompage : $\frac{E_{\text{sortie}} - E_{\text{entrée}}}{E_{\text{pompage}}}$.

Les caractéristiques des amplificateurs sont présentées dans le tableau suivant.

	Préamplificateur	Amplificateur 1	Amplificateur 2
Concentration	$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
Type d'excitation	longitudinale	transversale	transversale
Energie de pompage	10 mJ	20 mJ	25 mJ
Longueur	10 mm	1 cm	1 cm
Nombre de passage	4	1	1
Gain en énergie	~ 100	8	4
Rendement	1,35 %	11,75 %	30 %
Energie de sortie	0,1 à 0,3 mJ	2,5 mJ	10 mJ

Ces caractéristiques présentées comme optimales correspondent en fait à une configuration où la qualité spatiale du faisceau laser (mode approximativement gaussien) n'est pas dégradé. Il est possible d'obtenir de plus fortes énergies en bout de chaîne au prix d'une distribution spatiale du faisceau très dégradée, ce qui signe également une dégradation des qualités spectrales puisque la cause en est forcément un mauvais recouvrement avec le volume pompé.

Le doublage en fin de chaîne est effectué au moyen d'un cristal doubleur de KDP de type I monté sur une platine tournante pour assurer manuellement l'accord de phase. L'énergie maximale obtenue à la fréquence doublée est de 0,5 mJ.

2.4.2 Adaptation du compulsé

Notre système compulsé (le laboratoire en compte plusieurs) a toujours été utilisé avec du colorant DCM, mais des longueurs d'onde accessibles avec d'autres colorants sont nécessaires pour travailler dans Li_2 . Nous avons en particulier utilisé du LDS 722 (pyridine 2) dont l'émission

est distribuée en limite infra-rouge du spectre visible. Le F-P intracavité du compulsé n'est pas spécialement adapté à ce domaine, ce qui ne favorise pas sa sélectivité. La société Spectra Physics qui fabriquait ce modèle de F-P n'en commercialise cependant plus, si bien que nous n'avons pu acquérir un F-P mieux adapté et n'avons donc pas travaillé dans les meilleures conditions.

Par ailleurs, la pyridine 2 se dilue plus volontier dans le diméthyl-sulfoxyde (DMSO) que dans le méthanol qui était utilisé comme solvant pour le DCM. Comme de plus le DMSO décale le centre de la bande d'émission du LDS 722 vers la longueur d'onde de 725 nm correspondant à nos besoins, nous avons adapté le système à ce solvant particulier. Le DMSO rend le caoutchouc poreux, de sorte qu'il fut nécessaire de remplacer certains éléments de la circulation (notamment les joints). Enfin, les amplificateurs étaient sur l'ancien système des capillaires dont l'inclinaison à Brewster avait été calculée pour l'indice du méthanol, qui est le solvant le plus couramment utilisé. Il a donc fallu revenir à des cellules avec un angle de Brewster en accord avec l'indice de réfraction du DMSO car son utilisation dans les capillaires en diminuait la section d'utilisation, provoquant une baisse de rendement d'amplification.

2.5 Limitations du compulsé

En définitive le compulsé présente un certain nombre de limitations qu'il est difficile de circonvenir :

- Bien que le principe de ce laser fonctionne quelle que soit sa longueur d'onde d'émission, en pratique les éléments sélecteurs de la cavité sont optimisés pour une plage de longueur d'onde finie. Il s'ensuit que le système peut fonctionner plus ou moins bien selon qu'on dispose ou non d'éléments adaptés. En particulier, nous avons essentiellement fait fonctionner le compulsé aux limites de sa "bande passante", expérimentant du même coup les limites du système tel quel. Nous pensons notamment que l'adéquation imparfaite du F-P intracavité avec la longueur d'onde d'émission a conduit à une instabilité du système par manque de sélectivité du mode longitudinal oscillant.
- On voit également les problèmes que peut poser l'utilisation de colorant en terme de qualité de faisceau. En effet, malgré le soin apporté à l'écoulement des solutions de colorant, à la viscosité des solvants et aux recouvrement des volumes pompés avec les faisceaux amplifiés, les turbulences dans les fluides sont telles qu'on ne peut jamais parfaitement se placer durablement dans les meilleures conditions. Cette difficulté n'existe pas dans les milieux solides.
- Il est très difficile d'allonger les impulsions d'un tel système alors même que cela permettrait d'obtenir de plus fortes puissances et d'affiner le profil spectral de l'émission.

- Le pompage très énergétique de la cellule à colorant intracavité provoque l’extinction du continu pendant une centaine de μs après la création de l’impulsion compulsée. Bien que nous vérifions que le laser continu récupère au terme de cette extinction le mode qui la précédait, elle est le signe d’une très grande perturbation du milieu amplificateur à colorant. Ce n’est évidemment pas bénéfique dans le cadre d’un fonctionnement stable du système.
- Nous supposons que c’est pour des raisons identiques, qu’il existe en réalité un décalage systématique de 40 MHz entre la fréquence de l’émission impulsionnelle et la fréquence de l’émission continu. Ce n’est pas un véritable problème puisqu’il suffit d’en tenir compte, mais notons que pour une raisons encore inconnue, ce décalage ne semble pas exister dans les systèmes en anneau.
- Le facteur R de la source reste différent de 1. Le compulsé n’atteint pas la limite de Fourier de l’élargissement spectral à la durée de ses impulsions.
- La qualité spatiale du faisceau n’est pas parfaite. La mesure du caractère gaussien du compulsé donne $M^2 = 2$.

Il paraît possible d’obtenir des performances encore supérieures avec un système solide s’inspirant du principe du compulsé. Cela nous a conduit à imaginer le laser saphir-titane qui fait l’objet de la suite.

Chapitre 3

Le laser saphir-titane pulsé injecté

Le compulsé est un outil très performant, mais qui a déjà quinze ans d'âge. Aux difficultés expérimentales liées à l'usure des systèmes électroniques et mécaniques, s'ajoute souvent l'impossibilité de remplacer des pièces défectueuses pour cause de cessation de production (cas du F-P intracavité). D'autre part, bien qu'ils aient de nombreuses qualités, l'utilisation de colorants comme milieux amplificateurs n'est pas complètement satisfaisante. D'un point de vue purement pratique, les circulations de colorant apportent des contraintes qui s'accordent mal avec les demandes actuelles en termes d'ergonomie, de compacité et de mise en oeuvre. De plus, les fluides en circulation que sont les colorants ont nécessairement une influence négative sur les qualités de distributions spatiales des faisceaux produits. Enfin, comme je l'ai déjà fait remarquer, le compulsé possède des qualités spectrales et spatiales limites que l'on ne peut espérer dépasser en l'état.

Le récent et rapide succès des matériaux lasers solides a permis d'imaginer un système laser plus performant utilisant ces nouveaux cristaux et tout particulièrement le cristal de Saphir dopé aux ions Titane ($Ti^{3+} : Al_2O_3$). Ce matériau laser possède un grand nombre de caractéristiques attrayantes. Il peut par exemple émettre sur n'importe quelle longueur d'onde d'une très large bande d'émission (entre 680 et 1050 nm). Son gain, bien que plus faible que celui d'un colorant, présente également un type d'élargissement homogène. Sa bande d'absorption (maximum autour de 500 nm) permet une grande efficacité de pompage à la longueur d'onde d'émission des cristaux classiques de Nd : YAG doublé en fréquence.

Nous allons commencer par donner un aperçu des caractéristiques souhaitées et du système global.

3.1 Cahier des charges

Afin de rendre ce nouveau laser attractif par rapport au compulsé, nous lui avons imposé certaines exigences. Il s'agit de combler les faibesses du compulsé (qualité du faisceau, nécessité d'amplifier le faisceau pour obtenir une puissance utilisable) tout en atteignant des qualités spectrales supérieures (meilleure résolution, limite de Fourier). Le cahier des charges pour ce système laser stable fonctionnant en impulsion est le suivant :

- Une très grande cohérence spatiale (limite de diffraction). C'est à dire un profil spatial gaussien avec un facteur M^2 voisin de 1..
- Une très grande cohérence spectrale (limite de Fourier). C'est à dire une résolution comprise entre **20 et 50 MHz** pour un rapport R entre la largeur spectrale expérimentale et la transformée de Fourier de la durée d'impulsion proche de 1.
- Une très grande accordabilité. C'est à dire un domaine spectral d'émission le plus grand possible, et une accordabilité continue d'au moins **5 cm⁻¹** sans saut de mode.
- Une puissance crête élevée afin de pouvoir réaliser facilement des interactions optiques non-linéaires donnant accès au domaines UV, VUV ou IR par doublage ou mélange de fréquences.
- Une durée d'impulsion "longue" de **20 à 50 ns** qui présente le meilleur compromis entre résolution et puissance.
- Une très grande stabilité temporelle (de l'ordre de la ns) et spectrale (de l'ordre du MHz).

3.2 Présentation du système

Les caractéristiques des cristaux de saphir-titane ne permettent cependant pas de concevoir un système d'injection maître-esclave dans une seule et même cavité comme c'est le cas du compulsé. En effet, le gain du Sa : Ti est très largement inférieur à celui des colorants. Pour obtenir la même énergie par impulsion à la sortie du laser, il faudrait soit pomper le cristal au delà de la résistance au flux des optiques, soit le faire suivre d'un nombre considérable d'amplificateurs. Ils seraient d'autant plus nombreux d'ailleurs que le fonctionnement en configuration d'amplification du Sa : Ti est lui aussi très médiocre. La figure 3.1 illustre la forte disparité entre le gain des colorants et le gain du Sa : Ti. Malgré une longueur de milieu amplificateur très inférieure pour la rhodamine 6G, son gain reste très supérieur à celui du Sa : Ti pour une même intensité de pompage. L'égalité relative des intensités de saturation pour les deux milieux est une coïncidence due aux paramètres de sections efficaces et de durées de vie dont les variations d'un milieu à l'autre se compensent mutuellement.

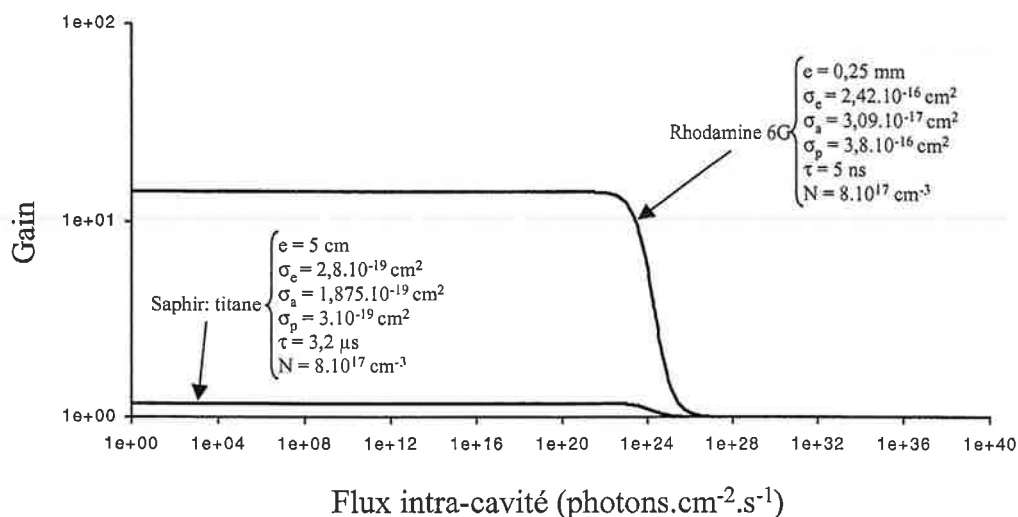


FIG. 3.1: Comparaison du gain des colorants avec le gain du saphir : titane dans les mêmes conditions de pompage, à longueurs du milieu différentes

Par ailleurs, des essais d'introduction d'un cristal de Sa : Ti en remplacement de la cellule à colorant dans la cavité du compulsé nous ont montré que le temps de construction de l'impulsion dans le cristal ainsi que la durée de l'impulsion produite étaient beaucoup plus longs que dans les colorants. La figure 3.2 montre une représentation schématique de l'impulsion injectée que nous avons observée dans cette configuration.

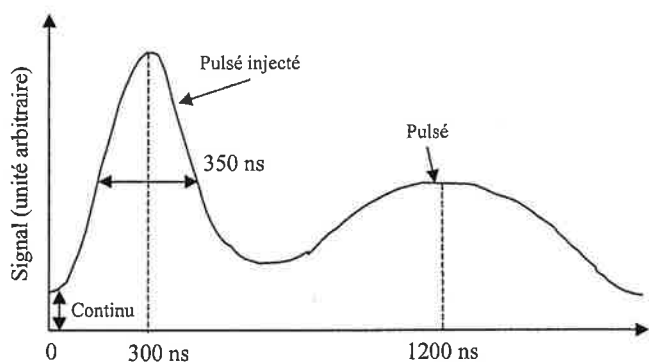


FIG. 3.2: Impulsion obtenue en remplaçant la cellule à colorant intracavité du compulsé par un cristal de Sa : Ti

L'impulsion double comporte en fait une partie injectée (premier pic) qui disparaît lorsque nous coupons le pompage du continu, et une partie qui est le résultat d'un fonctionnement pulsé du cristal seul (deuxième pic). Ce comportement peut s'expliquer par un probable mauvais

recouvrement du volume pompé par le faisceau continu, de sorte que le gain inutilisé pour l'impulsion compulsée permette une oscillation laser pulsé du Sa : Ti seul. Le retard de ces impulsion par rapport au pompage s'explique par la faiblesse du gain et la très grande durée de vie de $3,2 \mu\text{s}$ du Sa : Ti (relativement à celle d'un colorant) qui permet à l'impulsion d'être amplifiée longtemps après l'excitation par le faisceau de pompage.

Nous voyons qu'une telle configuration avec du Sa : Ti conduirait à une longueur d'impulsion trop grande, et nécessiterait un retard tel pour le pompage des amplificateurs extérieurs qu'il faudrait utiliser à cette fin un second laser.

Ces contraintes apportées par les matériaux imposent une configuration d'injection plus classique avec un ensemble de deux cavités, l'une maître et l'autre esclave. Notons cependant que les gains obtenus avec les cristaux utilisés dans les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) sont comparables à ceux des colorants, ce qui permet d'imaginer le remplacement de la cellule intracavité du compulsé par un cristal OPO adapté, avec un fonctionnement similaire sinon meilleur.

Prenant en compte les qualités par ailleurs très bonnes du Sa : Ti, nous avons néanmoins cherché à développer un schéma laser utilisant ce matériau, et susceptible de fournir des performances meilleures que celles obtenues avec le compulsé. Le système laser que je vais présenter ici en est le résultat. Je le nomme simplement "système laser", mais il s'agit en fait d'un assemblage de différentes sources d'émission laser. Nous pouvons distinguer deux parties différentes (voir fig. 3.3). Le premier ensemble est composé de la cavité Sa : Ti maître et de son laser Nd : YAG quasi-continu de pompage. Il contrôle les propriétés de résolution spectrale et d'accordabilité du système. Le second ensemble est composé de la cavité Sa : Ti esclave et de son laser Nd : YAG pulsé à conjugaison de phase de pompage. Il contrôle les propriétés énergétiques et temporelles du système.

Nous allons analyser séparément chacun des ces éléments.

3.3 Nd : YAG quasi-continu

Cet élément fut chronologiquement le premier à être réalisé. Il s'agit d'un laser Nd : YAG en anneau pompé par diode laser. Historiquement, la toute première cavité imaginée reposait sur un concept de laser en anneau continu avec deux barreaux de Nd : YAG pompés dans le même bras de la cavité en X. Des distorsions de polarisation apparurent dans les barreaux, empêchant la diode optique de jouer son rôle correctement et de sélectionner efficacement un sens de propagation dans la cavité. De ce problème est née la solution d'un fonctionnement en mode **quasi-continu**. Ce concept est encore actuellement l'aspect essentiel de cette cavité bien

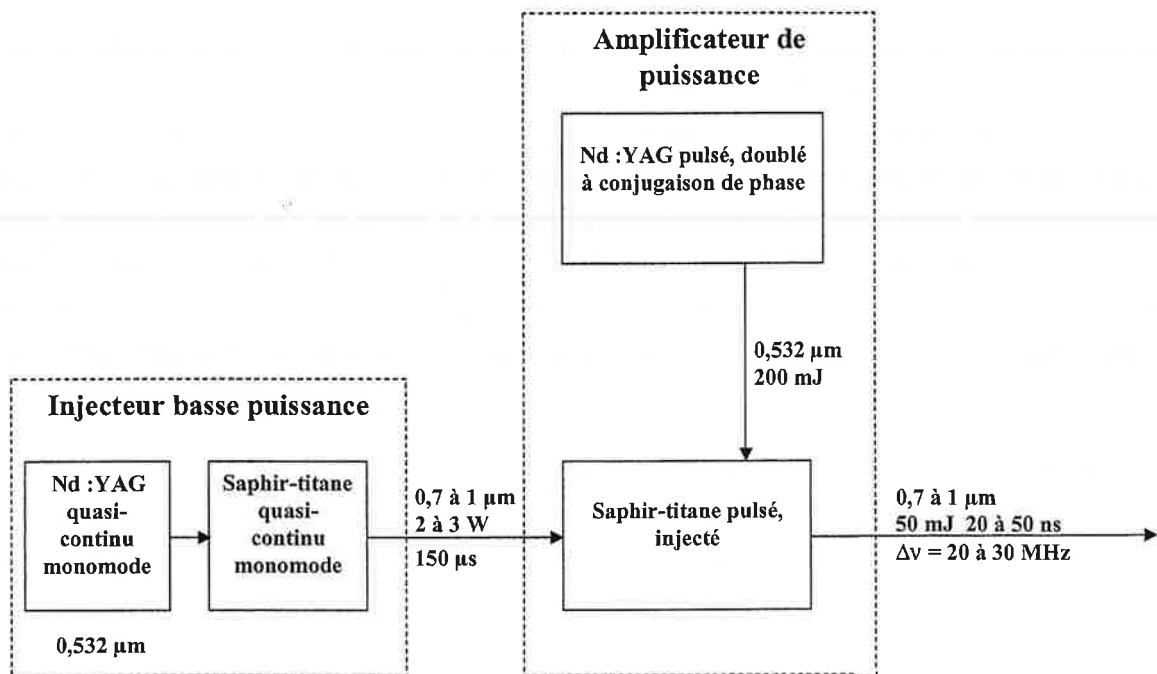


FIG. 3.3: Schéma de principe du laser Sa : Ti

qu'elle ne comporte désormais plus qu'un unique milieu amplificateur. Le fonctionnement en mode quasi-continu permet de s'affranchir des effets thermiques induits par le pompage dans le milieu amplificateur tout en profitant d'une puissance crête élevée. Le terme de "quasi-continu" désigne en fait un fonctionnement pulsé dont les impulsions ont une durée très grande (plusieurs centaines de μs) comparée à ce qui est couramment obtenu dans les lasers (de quelques dizaines de ns à quelques fs). De cette manière, le laser atteint pratiquement pendant l'impulsion un mode de fonctionnement stationnaire et n'est pas perturbé par les effets d'échauffement du cristal parce qu'il lui est donné le temps d'évacuer l'excédent thermique entre deux impulsions (cadence 50 Hz). Ce type de fonctionnement est rendu possible par la grande souplesse d'utilisation des diodes de pompage du barreau de Nd : YAG en terme de durée d'impulsion. Les diodes lasers sont pompées électriquement, et permettent donc de bénéficier de la "malléabilité" des tensions et courants électriques tant du point de vue de l'amplitude que de l'évolution temporelle.

Cette cavité est aujourd'hui complètement achevée et fonctionne de manière routinière. Ce n'est pas un élément central du système complet car elle est destinée au pompage optique de la cavité Sa : Ti qui contrôle les caractéristiques spectrales de l'ensemble (voir figure 3.3). Le principal objectif concernant cet élément se situe au niveau de la qualité du faisceau de sortie qui en raison de son rôle de pompe de la cavité Sa : Ti doit présenter un profil spatial gaussien et un mode aussi propre que possible. Le faisceau est en effet focalisé sur le cristal de Sa : Ti de la cavité suivante avec un très petit waist ce qui rend critique ces deux caractéristiques. Ces exigences

sont cependant surtout requises pour une éventuelle utilisation de cet élément en continu ou comme pompe d'un oscillateur paramétrique optique. L'étude de ses caractéristiques et de son comportement a été réalisée de manière conventionnelle pour la plupart des paramètres habituels qui décrivent les sources laser, mais une investigation plus approfondie et originale a été réalisée pour la dérive en fréquence du mode laser pendant la durée de l'impulsion. Notons que le mode de fonctionnement quasi-continu s'impose naturellement à la cavité Sa : Ti que cet élément pompe. Bien qu'il élimine certains problèmes liés à l'échauffement des milieux lasers, il pose néanmoins des problèmes en terme d'asservissement du système qui n'est plus en fonctionnement continu comme dans le cas du compulsé. Nous verrons par la suite lesquels, et la manière dont nous les avons abordés et résolus.

Une présentation rapide du Nd : YAG quasi-continu est réalisée dans la suite immédiate. Elle tente d'apporter les informations qui ne sont pas contenues dans l'article 1 rédigé par notre équipe [14] et qui porte sur le déplacement de la fréquence de l'émission au cours de l'impulsion. Cet article est incorporé à ce manuscrit.

3.3.1 Milieu amplificateur

Le milieu amplificateur de cet élément est un barreau de YAG (pour Yttrium Aluminium Garnet) qui est un grenat d'yttrium et d'aluminium ($Y_3Al_5O_{12}$) dopé aux ions Néodymes Nd^{3+} qui sont les éléments actifs du milieu (ils se substituent à environ 1% des ions Y^{3+}). Les lasers au Nd : YAG sont de loin les plus utilisés des lasers solides dans les applications scientifiques autant que médicales, industrielles et militaires. Cela est dû à son fort gain, et à ses excellentes propriétés thermiques et mécaniques. La matrice cristalline du YAG présente de bonnes qualités optiques et une grande conductivité thermique. Sa maille cubique favorise une émission sur une bande spectrale de fluorescence étroite (0,45 nm) [15]. Classiquement, le schéma de pompage du Nd : YAG est un système à quatre niveaux dont le diagramme simplifié est présenté sur la figure 3.4.

En raison de sa grande force d'oscillateur, la transition laser se fait depuis la composante R_2 du niveau ${}^4F_{3/2}$ jusqu'à la composante Y_3 du niveau ${}^4I_{11/2}$ dont la durée de vie est faible (30 ns). A température ambiante et aux échelles de temps considérées ici, les niveaux R_1 et R_2 de l'état ${}^4F_{3/2}$ sont en équilibre thermique permanent avec une répartition de Boltzmann $R_1 = 60\%$ et $R_2 = 40\%$ correspondant à l'écart d'énergie de 88 cm^{-1} entre ces deux sous-niveaux. Les nombreuses composantes du niveau fondamental ${}^4I_{9/2}$ assurent un dépeuplement constant du niveau bas de la transition. Le niveau ${}^4F_{3/2}$ n'est pas pompé directement. Dans notre cas, le pompage se fait à la longueur d'onde d'émission des diodes lasers (808 nm) qui correspond

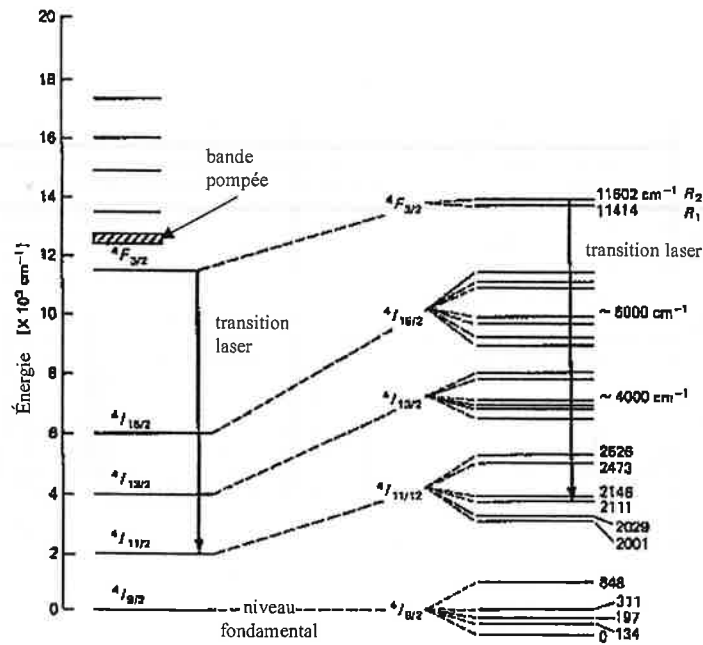


FIG. 3.4: Schéma de pompage du Nd : YAG [15]

parfaitement à la bande du spectre d'absorption du Nd : YAG due aux niveaux situés vers 12500 cm^{-1} (voir fig. 3.5).

La bande de gain possède un type d'élargissement homogène : tous les sites de la maille cristalline occupés par les ions dopants sont équivalents. L'élargissement de la raie est dû au couplage entre électrons et phonons du réseau cristallin. La transition laser principale (60% de l'émission totale) se situe à la longueur d'onde de 1064 nm. Les autres composantes sont présentées sur la figure 3.6 qui présente le spectre d'émission du Nd : YAG.

3.3.2 Cavité

C'est une cavité en anneau en configuration X classique (voir article 1). Afin d'obtenir un mode longitudinal propre, un étalon F-P en silice de 3mm d'épaisseur est inséré dans le bras collimaté. Le faisceau ne se propage que dans une direction grâce à l'intervention d'une diode optique. Un prisme rhomboédrique corrige l'astigmatisme introduit par les miroirs sphériques de la cavité utilisés hors d'axe. Le cristal de Nd : YAG est pompé par deux empilements de trois diodes laser de GaAlAs pouvant émettre une puissance maximale de 360 W pendant $200 \mu\text{s}$. Il se présente sous la forme d'un demi cylindre dont la face arrière est réfléchissante à 808 nm (longueur

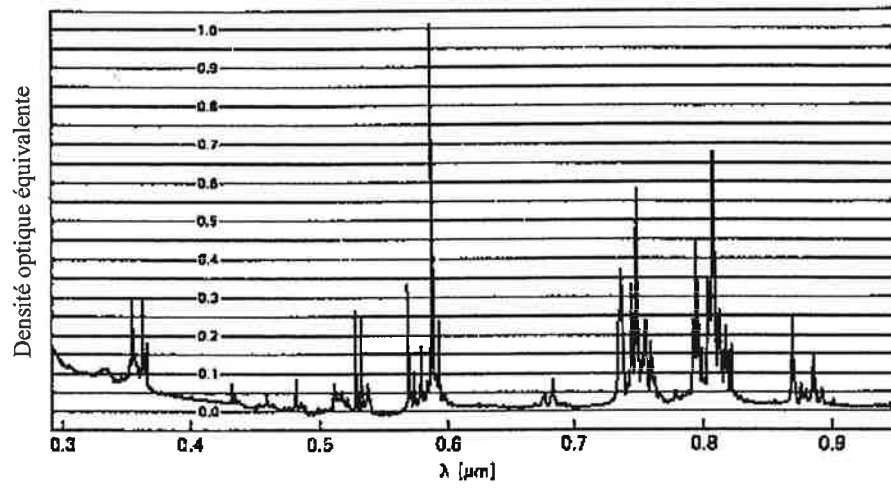


FIG. 3.5: *Spectre d'absorption du Nd : YAG à 300 K* [15]

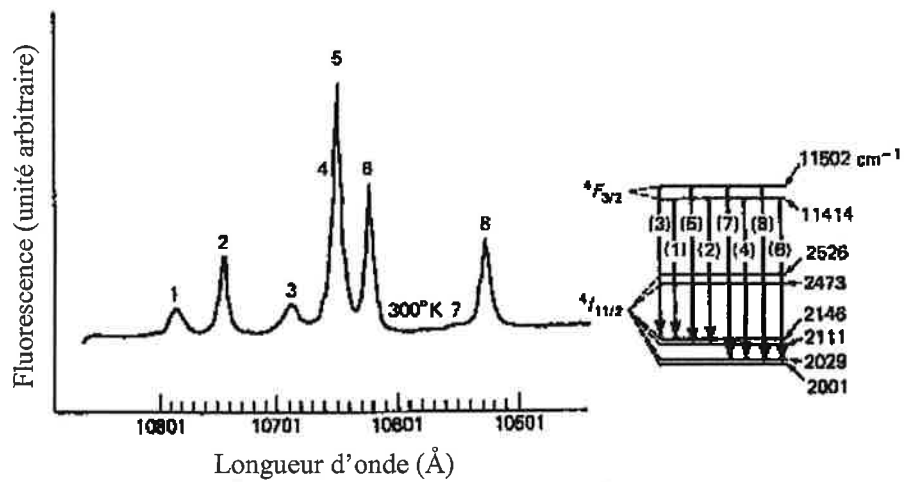


FIG. 3.6: *Spectre d'émission du Nd : YAG à 300 K dans la région 1,06 μm* [15]

d'onde de pompe), et dont les faces utiles sont anti-reflêt à 1064 nm (longueur d'onde d'émission du YAG). La chaleur déposée dans le milieu amplificateur est évacuée via une pièce en cuivre mise en contact avec la face arrière du barreau.

Un cristal doubleur peut être inséré au waist du faisceau intracavité entre les deux miroirs concaves (100 mm de rayon de courbure). Il s'agit d'un cristal de type I de LBO en accord de phase non critique fonctionnant à une température d'environ 148 °C. Ce cristal est traité anti-reflet aux deux longueurs d'onde 532 nm et 1064 nm. Notons qu'un cristal de KTP fut autrefois essayé, mais qu'il ne résista pas au flux laser et fut endommagé. Le flux de lumière à 532 nm issu du LBO est réfléchi par un premier miroir et extrait par un second miroir plan dichroïque de manière collimatée.

3.3.3 fonctionnement

Les diodes de pompage émettent des impulsions d'une durée de 200 μ s avec un taux de répétition de 50 Hz. De cette manière, le laser fonctionne comme je l'ai déjà mentionné en mode quasi-continu avec des impulsions de 150 μ s. Cette configuration conduit à deux sortes de comportements temporels très classiques (voir article 1) :

- Lorsque le cristal doubleur est ôté de la cavité, le laser produit un train d'impulsions de relaxation en régime d'oscillations libres à 1064 nm. Dans ces conditions en effet, les équations d'évolution du laser ne connaissent pas de solutions stationnaires stables, mais peuvent avoir des solutions dont la dépendance temporelle compliquée s'apparente à des oscillation amorties autour de la valeur stationnaire. Qualitativement, le processus d'émission stimulé vide rapidement le niveau haut de la transition laser, aboutissant à une impulsion laser brève puis à un arrêt de l'oscillation laser. Le pompage peut alors rétablir au bout d'un certain temps l'inversion de population, et le laser redémarre : on obtient naturellement un train d'impulsion.

Ces oscillations ne sont pas complètement amorties à la fin des 200 μ s de l'impulsion de pompe.

- Lorsque le cristal doubleur est installé dans la cavité, il introduit des pertes non-linéaire proportionnelles au carré de l'intensité qui modifient complètement les équation d'évolutions du laser. Les impulsions de relaxations à 1064 nm sont amorties beaucoup plus rapidement. Ceci provoque une émission laser à 532 nm qui tend vers un régime quasi-stationnaire pendant la durée du pompage. Le régime stationnaire n'est cependant pas parfaitement atteint à la fin de l'impulsion. L'émission résiduelle à 1064 nm émergeant du miroir de couplage au maximum de la puissance de sortie du laser montre alors un profil similaire, mais dont les oscillations de relaxation (au début de l'impulsion) sont plus amorties que pour l'impulsion à 532 nm.

La puissance de sortie maximale obtenue pour un courant de diode de 76 A et un miroir de couplage optimum de réflectivité 90,5% est de 60 W à 1064 nm et 30 W à 532 nm.

Le caractère gaussien du faisceau a été analysé en mesurant l'étendue des sections verticales et horizontales de la distribution spatiale en intensité en plusieurs points le long de l'axe de propagation après le passage dans une lentille convergente. Cette étude a été réalisée aussi bien pour le faisceau à la fréquence doublée que pour le faisceau à la fréquence fondamentale. A titre d'exemple, la figure 3.7 présente l'ajustement du facteur M_x^2 de la section horizontale le long de l'axe de propagation pour la fréquence doublée ainsi que le schéma de la mesure.

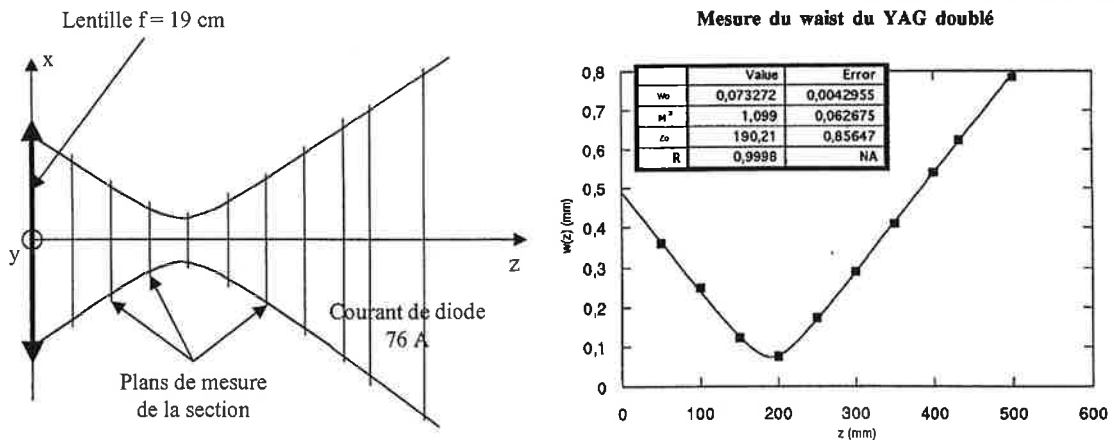


FIG. 3.7: Exemple de mesure du facteur M^2 pour le YAG doublé

Le faisceau doublé présente une bonne cohérence spatiale, avec un waist de 500 μm , et un facteur M^2 moyen d'environ 1,1. Le faisceau fondamental est moins satisfaisant puisqu'il présente un waist de 900 μm et un facteur M^2 moyen d'environ 1,8, mais ce n'est pas a priori le faisceau utile.

L'article ci-joint présente également l'allure des fronts d'onde à 532 nm et 1064 nm, lesquels présentent un astigmatisme résiduel faible (respectivement 0,043 μm et 0,1 μm). Ils ont été enregistrés avec l'analyseur de front d'onde HASO-32 commercialisé par la société Imagine Optique dont le principe repose sur l'utilisation d'une matrice de micro-lentilles (32x32). Bien que cet appareil nous ait permis d'effectuer ces enregistrements, il se révèle très peu pratique pour notre usage. L'adéquation entre ce qu'il est sensé mesurer (les faisceaux laser) et la dynamique des détecteurs est très mauvaise. Ces derniers sont trop sensibles pour les flux lasers qu'il faut diviser par un facteur 10^3 à 10^4 pour ne pas saturer l'appareil. Il est évident que l'utilisation de densités optiques pour obtenir les bons flux est susceptible d'introduire des déformations de front d'onde qui font perdre tout son sens à la mesure si leur qualité optique n'est pas excellente.

En particulier, il est impossible avec une si faible dynamique d'analyser les faisceaux en temps réel, ce qui aurait permis d'effectuer des réglages de cavité en diagnostiquant la propreté du front d'onde. En fin de compte, l'outil pour analyser au mieux en temps réel la cohérence spatiale d'un laser n'existe pas encore.

La grande stabilité de l'intensité du faisceau à 532 nm est également très satisfaisante, car elle permet de penser que cette source laser serait d'une grande efficacité pour pomper un OPO, ce qui a été envisagé pour compléter le domaine de longueurs d'onde accessibles avec la source Sa : Ti.

Enfin, nous avons observé un déplacement de la fréquence d'émission centrale du laser pendant la durée de l'impulsion ("chirp"). Ce point précis fait particulièrement l'objet de l'article joint à cette thèse. La section suivante se contente de rappeler succinctement le principe de la mesure et les résultats obtenus.

3.3.4 Etude du déplacement de la fréquence d'émission au cours de l'impulsion

Cet oscillateur laser présente un fonctionnement tout à fait satisfaisant en terme de puissance de sortie et de qualité spatiale du faisceau. Etant destiné à pomper à 532 nm une cavité Sa : Ti, ses qualités spectrales ne sont en principe pas limitatives. Néanmoins, comme je l'ai dit quelques lignes plus haut, l'idée de départ était de concevoir aussi cette source comme une alternative au pompage d'un laser OPO pour lequel les caractéristiques spectrales deviennent particulièrement importante. Dans le but de confirmer l'éventualité d'une telle utilisation, nous avons réalisé l'analyse du déplacement en fréquence du mode principal pendant la durée de l'impulsion. A cette fin, une méthode d'analyse simple et attrayante a été imaginée et mise en oeuvre. Il s'agit d'analyser la déformation du profil de l'impulsion laser induite par le passage dans un Fabry-Perot extérieur fixe et de le comparer avec l'impulsion initiale. Nous avons donc séparé le faisceau laser en deux bras à l'aide d'une lame séparatrice, l'un des bras servant de faisceau de référence, l'autre étant envoyé dans le Fabry-Perot d'analyse. Il s'agit d'un Fabry-Perot sphérique (FPS) confocal fixe dont le schéma est donné sur la figure 3.8.

Sa fonction de transmission peut s'écrire,

$$T(\nu) = \frac{1}{1 + \left(\frac{2}{\pi}F\right)^2 \sin^2 \frac{\pi\nu}{\Delta\nu}}. \quad (3.1)$$

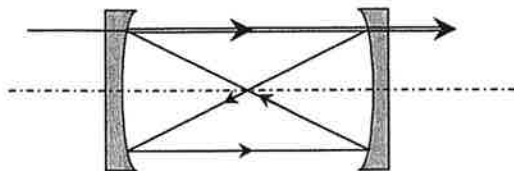


FIG. 3.8: *Fabry-Perot sphérique confocal*

où $\Delta\nu = \frac{c}{4d}$ est l'intervalle spectral libre (intervalle entre ordres) du FPS de longueur d , où ν est la fréquence du faisceau analysé, c la célérité de la lumière et F est la finesse du FPS : $F = \frac{\Delta\nu}{\delta\nu}$ ($\delta\nu$ est la largeur à mi-hauteur des pics de transmission).

Cette fonction de transmission est une fonction d'Airy (voir fig. 3.9) proche de celle d'un Fabry-Perot plan, mais modifiée par le fait que les rayons lumineux susceptibles d'interférer émergent du FPS après avoir effectué deux aller-retours dans la cavité au lieu d'un seul pour le Fabry-Perot plan.

L'un des miroir du FPS est monté sur une céramique piezo-électrique qui permet de changer la longueur de l'étalon et de décaler consécutivement la position des pics d'Airy. Néanmoins, lors de la mesure, la longueur du FPS reste fixe ; une tension constante y est donc appliquée.

Lorsqu'on envoie l'impulsion sur le FPS fixe, en raison de la dérive en fréquence du laser, la transmission $T(\nu)$ évolue au cours du temps et l'impulsion transmise est donc déformée. En d'autres termes, la transmission instantanée n'est pas la même au début et à la fin de l'impulsion. La déformation est d'autant plus visible que la pente de la fonction de transmission est grande dans le domaine spectral parcouru lors de la dérive. En particulier, une même dérive faible peut être visible si elle est enregistrée sur une partie pentue de la courbe d'Airy, et invisible si elle est enregistrée au sommet de celle-ci. La sensibilité de la mesure est donc mauvaise au sommet de la courbe d'Airy.

Pratiquement, on enregistre à l'aide de deux détecteurs rapides absolument identiques l'impulsion transmise $I(t)$ et l'impulsion de référence $I_0(t)$ dont le rapport donne la transmission $T(t)$ du FPS au cours du temps. Pour pouvoir comparer cette transmission $T(t)$ à la fonction d'Airy $T(\nu)$, il faut la normaliser. Deux situations se présentent alors :

- Si la dérive en fréquence est suffisamment grande, elle peut parcourir le sommet de la courbe d'Airy pendant la durée de l'impulsion sans que la déformation devienne invisible. La normalisation se fait alors aisément en divisant $T(t)$ à chaque instant par sa valeur maximum. C'est le cas pour la cavité Sa : Ti maître que nous présentons plus loin.
- Si la dérive en fréquence est trop petite pour être encore visible lorsqu'elle parcourt le sommet de la courbe d'Airy, il faut réaliser séparément un enregistrement au sommet de la courbe d'Airy pour déterminer spécifiquement le facteur de normalisation. Il faut ensuite

l'appliquer à la mesure de la dérive qui, elle, est faite sur la partie pentue de la fonction de transmission. C'est le cas pour le Nd : YAG quasi-continu.

Pour obtenir l'amplitude de la dérive en fréquence, il suffit alors de tracer numériquement à partir des enregistrements,

$$\nu(t) = \frac{\Delta\nu_{ISL}}{\pi} \sin^{-1} \left[\frac{\pi}{2F} \sqrt{\frac{1}{T_N(t)} - 1} \right] \quad (3.2)$$

où $T_N(t)$ est la transmission du FPS normalisée pour l'impulsion analysée. Nous faisons remarquer que la connaissance des paramètres du FPS utilisé sont critiques, or il n'a pas été possible à ces longueurs d'onde (532 nm et 1064 nm) de les déterminer expérimentalement avec une grande précision. Tous les calculs ont donc été ici menés à partir de la simple mesure de la transmission des miroirs du FPS.

L'amortissement des oscillations de relaxation étant meilleur pour les impulsions résiduelles à 1064 nm, elles sont plus indiquées pour réaliser cette étude. Nous avons néanmoins réalisé l'analyse aux deux longueurs d'onde 532 nm et 1064 nm, afin de comparer les résultats obtenus et de valider la méthode. Les résultats montrent une dérive linéaire très reproductible de $5,4 \pm 1,2$ MHz pour l'impulsion de 150 μ s à 1064 nm lorsque le courant des diodes est de 65 A ; la dérive sur le faisceau à 532 nm est le double, ce qui est cohérent avec le processus de doublage.

Remarquons que ceci donne une mesure relative et non-absolue de la dérive en fréquence. D'autre part, du fait de la racine carrée dans $\nu(t)$, le sens de la dérive ne peut être extrait directement. Pour le connaître, nous avons effectué une mesure indirecte en utilisant la céramique d'un des miroirs de cavité. En y appliquant une gamme de tensions croissante, nous avons vérifié que la céramique se dilatait, augmentant du même coup la fréquence du laser. Nous avons donc visualisé la déformation de l'impulsion transmise par le FPS au repos pour des fréquences croissantes. Pour une fréquence de départ de l'impulsion inférieure à la fréquence du maximum de la fonction d'Airy du FPS, la déformation diminue la pente de l'impulsion, en revanche elle l'augmente pour une fréquence de départ supérieure (voir fig. 3.9). Ceci prouve que la dérive de fréquence se fait vers les petites valeurs de ν , c'est à dire que la fréquence diminue au cours de l'impulsion.

Nous avons pu faire une étude systématique de cette dérive en fonction du courant des diodes de pompage et mettre ces résultats expérimentaux en regard d'un modèle évaluant le changement d'indice du milieu amplificateur dû aux effets thermiques dans le barreau (voir article 1).

Pour finir nous avons également compensé la dérive en fréquence au cours de l'impulsion en appliquant une rampe de tension adéquate sur la céramique du miroir de cavité. Ceci est rendu possible grâce à la linéarité de la dérive. Nous avons ainsi obtenu une stabilité en fréquence inférieure au MHz.

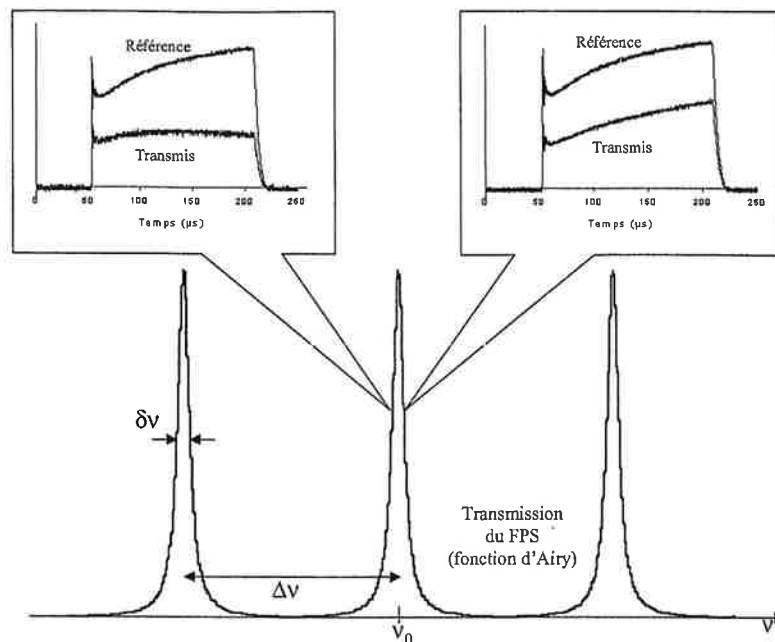


FIG. 3.9: Détermination du sens de la dérive en fréquence

Cette méthode d'analyse des dérives en fréquences est limitée en précision à environ 1 MHz. Les facteurs limitant la méthode dans la gamme temporelle qui nous intéresse sont d'ordre acoustiques (vibrations qui modifient la longueur optique du FPS d'analyse) et électriques (fluctuations de la tension d'alimentation de la céramique).

En conclusion, cette source possède, après correction du déplacement en fréquence, de grande qualité spectrales, énergétiques et spatiales. Il s'ensuit qu'elle ferait une excellente pompe pour un oscillateur paramétrique optique qui nécessite ce type de caractéristiques pour conduire à un fonctionnement monomode stable.

3.3.5 Article 1

Transient Frequency Shift in a Single-Mode Quasi-Continuous Diode-Pumped Nd:YAG Laser

Louis Cabaret, Josselin Philip, and Pierre Camus

Abstract—The transient frequency shift of a quasi-continuous single-mode frequency-doubled diode-pumped Nd:YAG ring laser has been measured using a confocal spherical Fabry-Perot. At a rate of 50 Hz, a quasi-linear shift of 5.4 MHz at the fundamental 1.06- μm wavelength has been measured during the 150- μs laser pulse duration. The doubled frequency, which is obtained by an intracavity LBO crystal, shows also a similar but doubled linear shift. This observed frequency shift is interpreted as due to thermal effects in the rod and fits well a modeling of the pulsed laser diode pumping. Introducing intracavity compensation, a piezoceramic transducer mounted cavity mirror, has limited the observed shift to less than ± 1 MHz. Such a quasi-continuous Nd:YAG single-mode and frequency stabilized device should be a very suitable single-mode laser source to pump optical parametric oscillator systems.

Index Terms—Frequency measurements, laser stability, Neodymium YAG lasers, pulse analysis, ring lasers, thermo-optic effects, transient response.

I. INTRODUCTION

QUASI-CONTINUOUS operation of a diode-pumped laser may have multiple applications and is sometimes more attractive than the purely continuous regime if high power and good beam quality are required simultaneously. The quasi-continuous mode cannot be used in all cases, but only those situations such as coherent LIDAR, and pumping oscillators for injection seeding in which pulsed operation is useful. Except in the particular case of pumping single-mode optical parametric oscillators, pumping sources do not require a high degree of temporal coherence, although spatial coherence is generally preferable. On the other hand, laser sources that require spectral purity and stability are not easily obtained using a quasi-continuous pumping, owing to the transient nature of the pulsed laser emission. Moreover, an important challenge in the present analysis is the evaluation and measurements of the various physical phenomena that can affect the frequency stability of the laser during its emitting period.

The main effects that are visible when pumping a solid-state laser medium are spatial optical perturbations that can affect the stability range of a laser cavity (and ultimately the beam quality), resulting from temporal evolution of the amplitude and phase of the laser beam. During the transient buildup of the laser oscillation, a great number of parameters vary simultaneously, including pumping rate, gain, intensity, cavity parameters, and frequency, and a complete description of the spatial and tem-

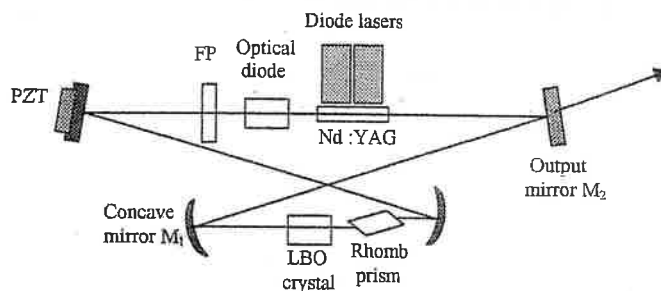


Fig. 1. Scheme of the quasi-CW intracavity frequency doubled Nd:YAG ring laser.

poral evolution of the laser beam characteristics is quite difficult. For this reason, most of the theoretical and experimental investigations concern either spatial optical effects of pumping (mainly thermal lenses [1] and other more or less mixed wavefront distortions) or temporal evolution of the emitted intensity (pulse shape or fluctuations). Such an evaluation is rarely done in the frequency domain because the shift amplitude must be measured during a single pulse of limited duration [2], [3].

In this paper, we present first the characteristics of our home made diode pumped frequency doubled Nd:YAG ring laser. Second, we describe an accurate and simple method for measuring the transient frequency shift of its single mode laser emission, and, finally, we give an interpretation for the observed frequency shift.

II. QUASI-CONTINUOUS DIODE PUMPED Nd:YAG RING LASER CHARACTERISTICS

The laser configuration is shown in Fig. 1. The ring cavity is designed with a standard X geometry [4]. For single longitudinal mode measurements, a 3-mm SiO_2 Fabry-Perot étalon is inserted in the collimated arm. Unidirectional operation is obtained using an optical diode. A rhomb prism is used to correct the astigmatism introduced by the spherical mirrors. The pumping source consists of two three-bars stacked diode arrays with a total power of 360 W. Between the diodes and the Nd:YAG medium a simple direct transverse coupling scheme with no line focus or cavity has been adopted [5], [6]. The uniformity of the deposited energy is increased using a half-cylindrical rod (2.2 mm radius, 25 mm long, D-shaped cross section). The rear plane face of the half-cylinder is R_{max} coated at $\lambda = 808$ nm, and the barrel is fine grounded to eliminate possible parasitic oscillations. The end faces are AR coated at 1064 nm and are orthogonal to the cylinder axis. Heat generated

Manuscript received April 4, 2000; revised June 21, 2000.

The authors are with the Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Orsay Cedex 91405 France.

Publisher Item Identifier S 0018-9197(00)09760-8.

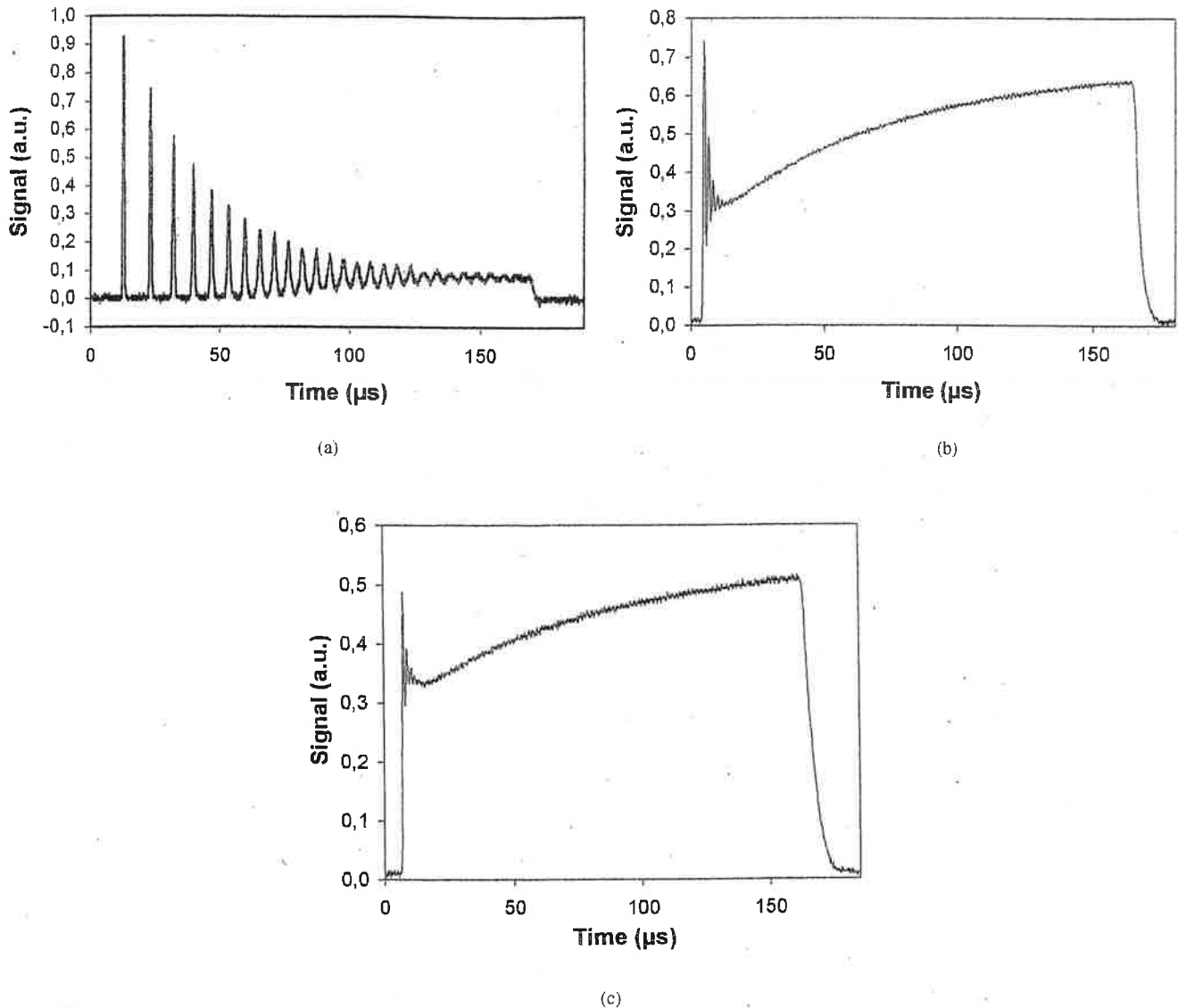


Fig. 2. (a) Transient free running laser emission pulse at 1064 nm without the intracavity doubling crystal $I = 50$ A. (b) Transient laser emission pulse at 532 nm: $I = 65$ A. (c) Residual laser emission pulse at 1064 nm with the phase-matched intracavity doubling crystal: $I = 65$ A.

in the rod is removed by a copper heat sink in contact with the rear face of the rod.

A doubling crystal can be inserted in the beam waist between two concave mirrors (100 mm radius of curvature). In this experiment, a type I, 10-mm-long LBO crystal is used in the non-critical configuration ($\theta = 90^\circ$, $\phi = 0^\circ$) at a temperature of around 148 $^\circ\text{C}$. KTP has been tried as well, but it quickly failed due to surface damage. The crystals are from Casix China and are dual-band AR-coated for 1064 and 532 nm. The beam at 532 nm is first reflected by the concave mirror M_1 and then extracted through the plane dichroic mirror M_2 in a collimated form.

With this design, two classical kinds of temporal behavior are observed. The first one, without the intracavity doubling crystal, produces free running laser emission at 1064 nm initiated by high contrast relaxation oscillations, which can be seen in Fig. 2(a). These oscillations are not completely damped at the end of the 200- μs pumping pulse. The second, recorded with the intracavity doubling crystal, leads to a quick damping of the oscillations at 1064 nm and to subsequent 532-nm steady-state

laser emission [see Fig. 2(b)]. In these conditions, the residual 1064-nm emission at the maximum output R_c mirror reflectivity for this wavelength shows a time profile [see Fig. 2(c)] very similar to that for 532 nm. However, the oscillations at the beginning of the 1064-nm transient pulse, which are somewhat smoother, make them suitable for frequency shift measurement. The high stability of the beam intensity at 532 nm makes it also very attractive for quasi-continuous applications such as pumping and optical parametric oscillator (OPO) injection.

The maximum peak power values obtained at a diode current of 76 A are 60 W at 1064 nm for an optimum output coupler reflectivity $R_c = 90.5\%$ and 30 W at 532 nm.

The spatial properties were evaluated at 1064 nm without the intracavity crystal, first by measuring the transverse beam dimensions in various planes along its propagation through the focus of a convergent lens and, second, by analyzing the structure of the laser wave with the HASO 32 wavefront optical analyzer from Imagine Optic France. In each plane, the beam profile was obtained by moving a 35- μm hole in the x and y di-

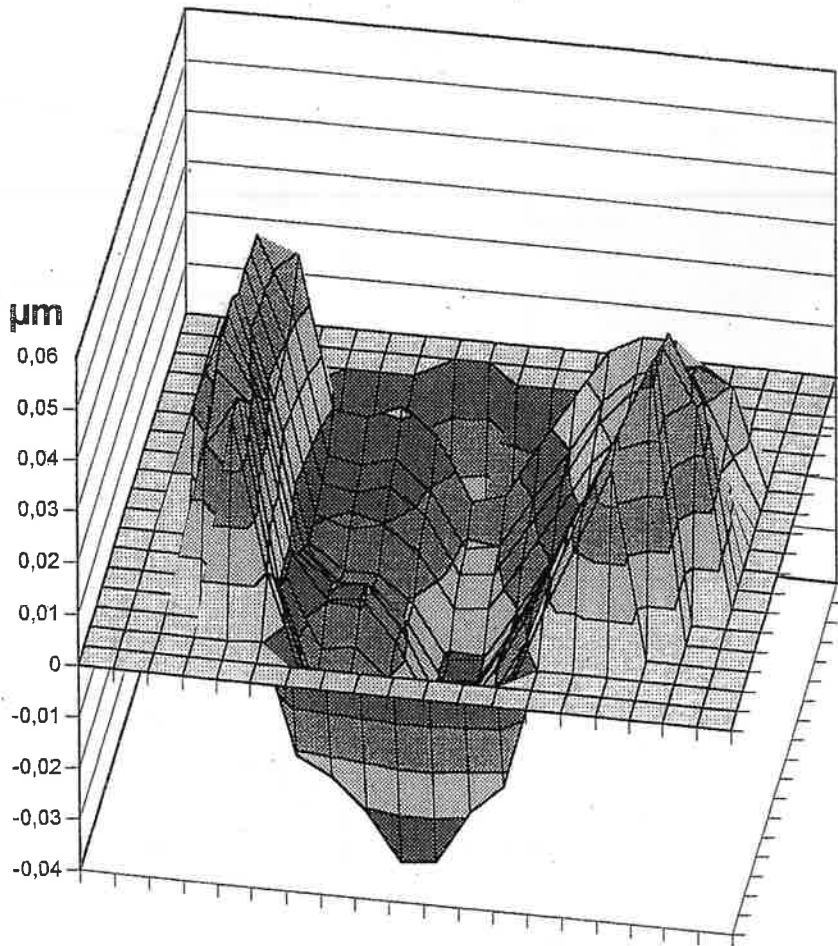


Fig. 3. Wavefront distortion of the laser beam at 1064 nm: $I = 75$ A, $R_c = 94.6\%$.

rections, respectively, horizontal and vertical. At a diode current intensity of 75 A and with $R_c = 94.6\%$, we obtain at 1064 nm the following waist radius (I_{max}/e^2) in the output plane: $w_{ox} = 0.83 \pm 0.04$ mm with $M_x^2 = 1.97 \pm 0.03$ and $w_{oy} = 0.87 \pm 0.07$ mm with $M_y^2 = 1.64 \pm 0.04$. The transverse intracavity beam dimensions are then smaller than that of the transverse pumped region. The wavefront analysis of the 1064 nm beam shows in Fig. 3 a peak-to-valley distortion of 0.1 μm corresponding to an rms value of 0.02 μm . This distortion is attributed to a residual astigmatism resulting from a nonperfect compensation in the focused arm of the cavity.

Similar spatial beam measurements have been performed at 532 nm, and we obtain $w_{ox} = 0.48 \pm 0.11$ mm with $M_x^2 = 1.07 \pm 0.02$ and $w_{oy} = 0.51 \pm 0.13$ mm with $M_y^2 = 1.065 \pm 0.02$. The wavefront analysis is given in Fig. 4 for a diode current intensity of 50 A. It shows similarly a residual astigmatism with a slightly better peak-to-valley distortion of 0.043 μm , which corresponds to an rms value of 0.01 μm .

III. PRINCIPLE OF FREQUENCY SHIFT MEASUREMENT

The small frequency shift, in the range 1–100 MHz, occurring during a 150- μs laser pulse can be measured with the aid of a

confocal spherical Fabry–Perot (FP) étalon. The “finesse” formula obtained from the transmission Airy curve of a confocal spherical FP of thickness d and mirror reflectivity R differs slightly from that for a plane FP. It can be expressed as

$$I = \frac{I_0}{1 + m \sin^2 \phi/2}$$

where

$$m = \frac{4R^2}{(1 - R^2)^2} \quad \text{and} \quad \phi = \frac{2\pi}{\lambda} \times 4d.$$

The “finesse” factor is then

$$F = \frac{\Delta\nu_{\text{FSR}}}{\delta\nu_{\text{FP}}} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\arcsin\left(\frac{1 - R^2}{2R}\right)} \approx \frac{\pi R}{1 - R} \quad \text{with } R \approx 1$$

where $\Delta\nu_{\text{FSR}} = c/4d$ is the free spectral range (FSR) of the confocal spherical FP and $\delta\nu_{\text{FP}}$ is the full-width at half-maximum (FWHM) of the Airy peak. By varying the thickness d with a piezoceramic transducer (PZT) mounted on a mirror, one can adjust the frequency transmission peaks of the spherical FP relative to the laser frequency. When the FP is at rest, if the laser

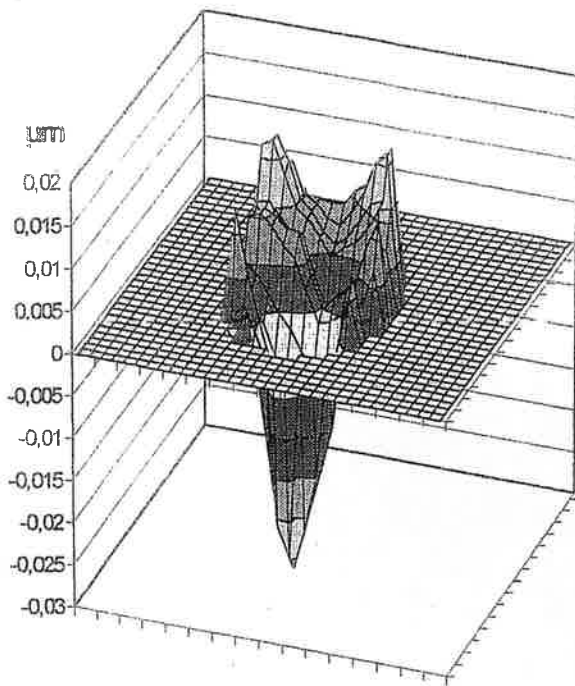


Fig. 4. Wavefront distortion of the laser beam at 532 nm: $I = 50$ A.

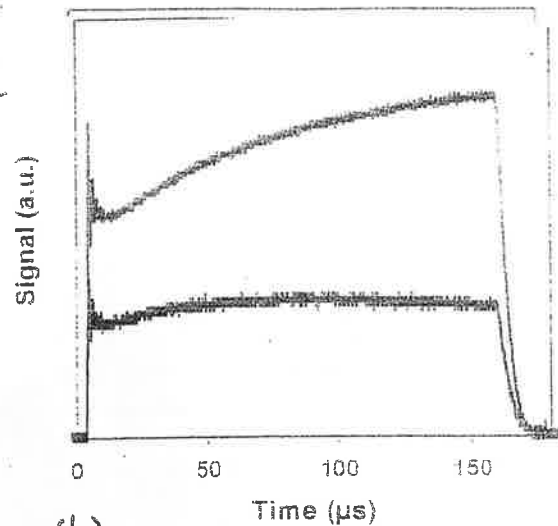
frequency varies during the transient laser pulse of initial intensity $I_0(t)$, this variation is detected by measuring the intensity change of the transmitted Fabry–Perot pulse $I(t)$ close to a maximum peak transmission. The best sensitivity is obtained if the mean laser frequency is adjusted near a high slope point, i.e., on the Airy curve edge. Under these conditions, the instantaneous frequency $\nu(t)$ with respect to the frequency ν_{0k} at the maximum peak transmission of the order k is related to the measured transmitted intensity $I(t)$ by

$$\nu(t) - \nu_{0k} = \frac{\Delta\nu_{\text{FSR}}}{\pi} \text{Arc sin} \frac{\pi}{2F} \sqrt{\frac{I_0(t)}{I(t)} - 1}. \quad (1)$$

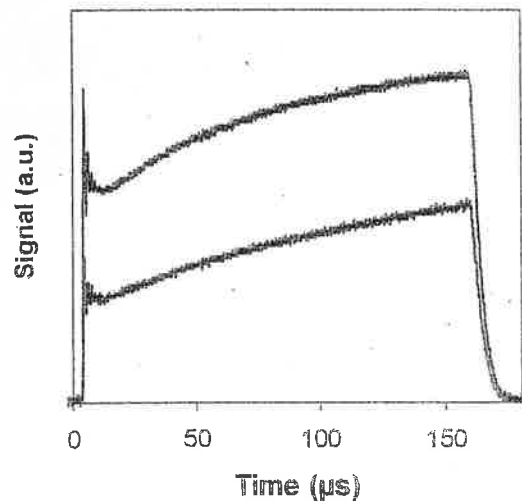
Since the laser intensity $I_0(t)$ is not constant from the beginning to the end of the pulse [see Fig. 2(b) and (c)], a point-to-point normalization is required during the pulse duration. Unfortunately, a simultaneous analysis of $I_0(t)$ —the instantaneous transmission at the maximum of the Airy peak—and $I(t)$ is not possible. Only, a precise evaluation of a linear attenuation factor η of the FP allows us to relate the incident pulse intensity $I_{i0}(t)$, which can be partially recorded before the FP with the transmitted shape $I_0(t)$ at the maximum Airy peak transmission. The factor η actually contains not only the maximum peak transmission of the FP but also detectivity, gain, and geometrical parameters that can affect the linearity. Consequently, great care must be taken to reduce all the sources of nonlinear behavior along the detection chain, including:

- 1) saturation of the detectors;
- 2) nonidentical rise times of the detectors; and
- 3) bad centering of the beam in the middle of the detector area.

Editor
error



(b)



(a)

Fig. 5. Initial transient $I_{i0}(t)$ emission pulse at 1064 nm before the FP (upper trace) and transmitted transient $I(t)$ emission pulse after the FP (lower trace). (a) For a frequency smaller than the maximum transmitted frequency ν_0 of the FP. (b) For a frequency larger than the maximum transmitted frequency ν_0 of the FP.

Once the linearity is checked on two identical detectors, a perfect simultaneous superposition of the $I_{i0}(t)$ and $I(t)$ pulse shapes, respectively, picked before and after the FP can be obtained by adjusting the voltage on the PZT mounted FP mirror. However, this is true only at the maximum transmission peak where no deformation of the transmitted pulse shape occurs (slope is zero), with the condition that the frequency shift is much smaller than $\delta\nu$. Thus, we are able to measure the constant proportionality factor

$$\eta = \frac{I_{i0}(t)}{I_0(t)}$$

When the maximum transmission of the spherical FP is adjusted to the mean laser frequency at one of the high slope edges

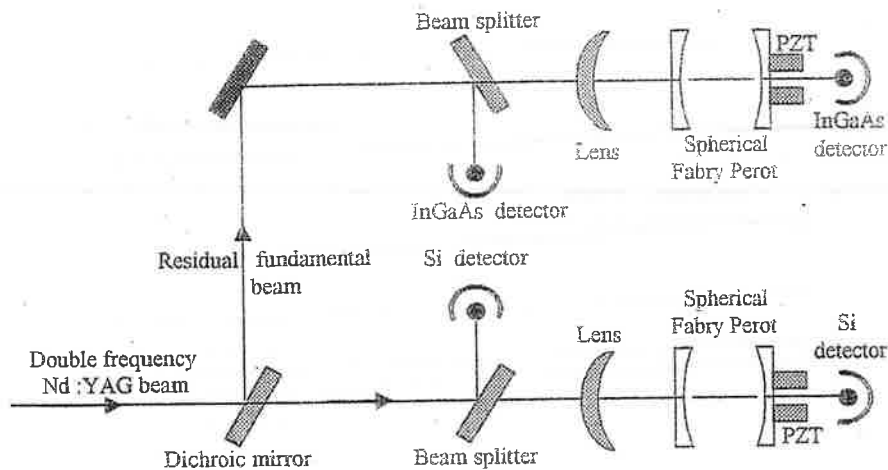


Fig. 6. Scheme of the set up used to measure simultaneously the frequency shifts of the quasi-CW transient pulses at $\lambda = 1064$ nm and 532 nm.

of the Airy peak, any pulse shape distortion indicates the presence of a frequency shift. Knowing the position on the edge relative to the increasing frequency gives the sign of this shift. For example, the FP transmitted pulse shape $I(t)$ is distorted in Fig. 5(a) (lower trace) with a higher slope than the incident original pulse shape $I_{i0}(t)$ on the front edge (upper trace), which means that we have a negative shift and in Fig. 5(b) with a smaller slope on the back edge, leading to a positive shift.

Finally, the temporal frequency shift of the laser during the transient pulse is given by the average of the different slopes extracted from the above procedure.

The frequency shift excursion, which can be measured by this method, extends from about 1 MHz to several gigahertz. The analysis can be achieved during the major part of the pulse, for instance, from 10 to 150 μs after the beginning of the pulse in our case, and is essentially limited in the early part of the pulse by the bandwidth of our detectors. Obviously, an exact analysis is impossible during the earlier relaxation oscillations at the beginning of the transient quasi-continuous pulse.

IV. ACCURATE DETERMINATION OF THE TRANSIENT FREQUENCY SHIFT OF THE PULSED LASER EMISSION

All the frequency measurements at 1064 nm have been made with the intracavity doubling crystal and by using the fundamental beam losses through the output dichroic mirror M_2 . It is quite obvious that the strong relaxation behavior of the free running laser emission without the intracavity doubling crystal [see again Fig. 2(a)] makes the FP method unusable. The spherical FP and detector arrangement for simultaneous measurements at 1064 and 532 nm is given in Fig. 6. It consists for the fundamental beam of a confocal spherical FP interferometer, which has a thickness $d = 10$ cm, corresponding to a 750-MHz mode separation. Its length is matched by applying a voltage to the PZT ceramic mounted FP mirror to obtain an approximate coincidence between resonant modes of laser and FP cavities and can be considered to be constant during the 150- μs laser pulse duration. Its "finesse" of $F = 23.8$ is fully characterized at the 1064-nm laser wavelength, and the transmission peak (FWHM)

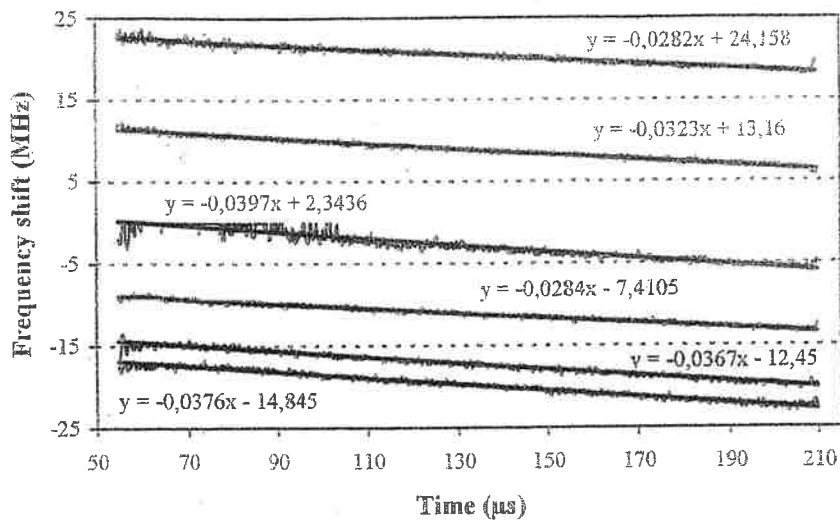
at 31.5 MHz is well matched to the laser mode frequency excursion. It has been first determined by measuring the transmission of one mirror to be $T = 6.37\%$ at the fundamental wavelength. Moreover, the transmission Airy curve which has been recorded by using another available tunable single-mode continuous-wave (CW) laser, fits perfectly the Airy curve calculated with the above measured finesse value, indicating that excellent beam matching is realized inside the FP. Fast InGaAs photodetectors are used for the fundamental wavelength.

As described above, the FP transmission curve $I(t)$ contains the frequency shift of our quasi-CW Nd:YAG laser so that the normalized intensity variation can be directly related to the frequency shift via a simple deconvolution process.

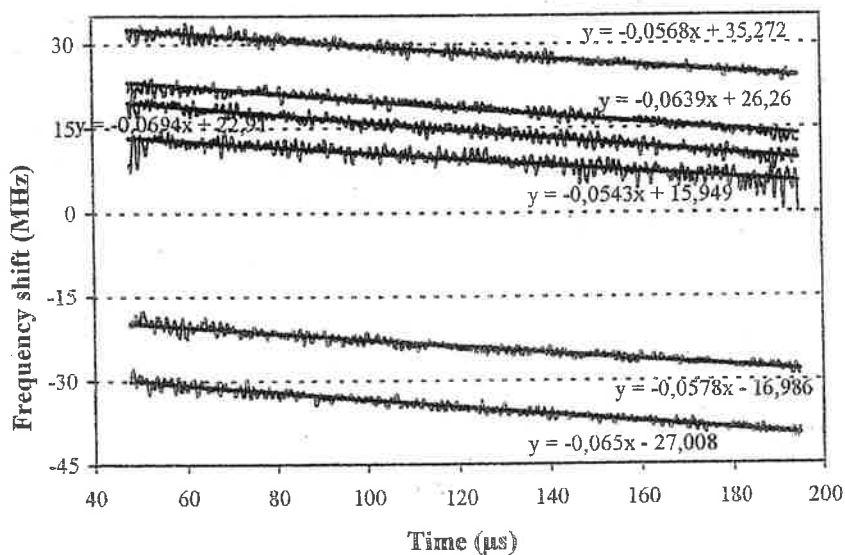
A number of measurements were made at different positions of the mean laser frequency with respect to the FP peak center. As can be seen in Fig. 7(a), the evolution of the calculated frequency, using (1), shows a reproducible linear slope. However, a pulse-to-pulse dispersion is evident and is attributed to low-frequency residual perturbations (mechanical or acoustical) acting on the laser cavity and/or on the FP analyzer during the pulse itself. Taking several measurements, we obtained an average of the different slopes, which gives the following linear frequency shift observed per unit of time for the 1064-nm fundamental wavelength and a pumping diode current of 65 A

$$\Delta\nu/\Delta t = 0.036 \pm 0.008 \text{ MHz}/\mu\text{s}.$$

Another way to verify the validity of the analysis method is to realize a similar experiment at the doubled frequency, $\lambda = 532$ nm, without changing the cavity parameters, but only the FP analyzer and the photodetectors. At this wavelength, we have no tunable single-mode laser source to trace the actual Airy transmission curve. However, due to the excellent correspondence between the experimental and calculated Airy curves obtained at 1064 nm from the measured finesse value, only the mirror reflectivity was measured. At the second harmonic, the shift is directly controlled by the shift at the fundamental wavelength and must be exactly a factor of two higher. The average of the different slopes reported on the Fig. 7(b) gives the following



(a)



(b)

Fig. 7. Frequency shifts of the transient quasi-CW single-mode laser pulse using different starting points on the Airy peak edge of the FP. (a) $\lambda = 1064$ nm. (b) $\lambda = 532$ nm. Linear fitted slopes are indicated close to each trace.

linear frequency shift observed per unit of time at 532 nm:

$$\Delta\nu/\Delta t = 0.061 \pm 0.008 \text{ MHz}/\mu\text{s}.$$

This is in agreement, to within experimental error, with the measurements at 1064 nm.

So, for the 150- μs pulse duration and a typical pumping diode current of 65 A, the linear shift of the single-mode laser frequency observed at 1064 nm is

$$\Delta\nu = 5.4 \pm 1.2 \text{ MHz}.$$

A systematic study of the fitted slopes $\Delta\nu/\Delta t$ at 1064 nm has been performed versus I , the pumping diode current. From the measured points reported on Fig. 8, we have extracted a linear fitted equation $\Delta\nu/\Delta t = (0.0826I - 1.79) \text{ MHz}/100 \mu\text{s}$ where I is expressed in A.

The result is that quasi-linear frequency shifts of 2–8 MHz have been measured at 1064 nm for pumping diode currents from 50 to 70 A.

The interpretation of these results using a theoretical model developed below shows that transient heating of the laser medium by the absorbed pumping light is responsible for the observed linear frequency shift of our quasi-CW single-mode Nd: YAG laser.

V. THEORETICAL ANALYSIS OF THE FREQUENCY SHIFT OBSERVED

In this kind of long pulse laser, intensities are not high enough to produce a significant frequency shift due to the contribution of the nonlinear part of the refractive index. On the other hand,

except during the first relaxation oscillations, the population inversion is quite stable during laser emission and there is no inversion-dependent change of the refractive index. Such an effect was observed and explained in early ruby laser experiments [7] in which large inversion variations occur during the giant pulse emission, producing rapid frequency shifts, on the order of 1 MHz per nanosecond. On the contrary, for our experimental conditions, thermal variation of the linear refraction index is orders of magnitude larger, even with little temperature gradients, and is responsible for the frequency shift observed. Once again, this thermal effect has been investigated early in a long-pulse, high-energy ruby laser by employing an interferometric analysis method [8].

A. One-Dimensional Model in the Thermal Steady-State Regime

Our frequency analysis is done when the thermal steady state of the rod is reached. Under these conditions, there is an equilibrium between the energy deposited in the medium by the pumping beam and the energy extracted by the cooling apparatus. Consequently, the temperature oscillates around a constant mean value, which is given, in the center of a homogeneously pumped and cooled rod of radius r_0 , by the relation

$$T(0) = T_F + \dot{Q}(r_0^2/4K + r_0/2h) \quad (2)$$

where

- T_F temperature of the cooling fluid;
- \dot{Q} heat dissipated per unit volume inside the rod;
- K thermal conductivity of the laser medium;
- h surface heat transfer coefficient.

The first term between the brackets is the heat transfer contribution of the rod material, and the second term is the contribution of the exchange surface. At this equilibrium, the temperature increases during pumping and decreases by the same amount during cooling, with a time ratio given by

$$\tau = \Delta t_p \cdot R_L \quad (3)$$

where Δt_p is the length of the pumping pulse and R_L is the repetition rate of the laser.

Without heat extraction, the temperature rise at a point of the laser rod is simply obtained, for a constant pump heating power density P_h of duration Δt_p , from the relation

$$\Delta T = Q/c\gamma = (P_h/c\gamma)\Delta t_p \quad (4)$$

where c is the specific heat capacity of the laser material and γ its mass density. In our particular case, the pumping pulse duration Δt_p is about 200 μ s and the repetition rate R_L is 50 Hz, which gives a time ratio of only 1%. Therefore, we can consider that the temperature rise during the pumping pulse is quite insensitive to heat extraction [9], [14] and that its value is given to a good approximation by the linear relation (4). This conclusion also shows that, in order to extract the value of ΔT , it is not necessary to know the cooling parameters of the exchange surface (heat transfer coefficient and geometry) but only the heat dissipated per unit volume. Cooling parameters are often difficult to measure or to evaluate [10] if the rod has a nonclassical shape, as is the case here.

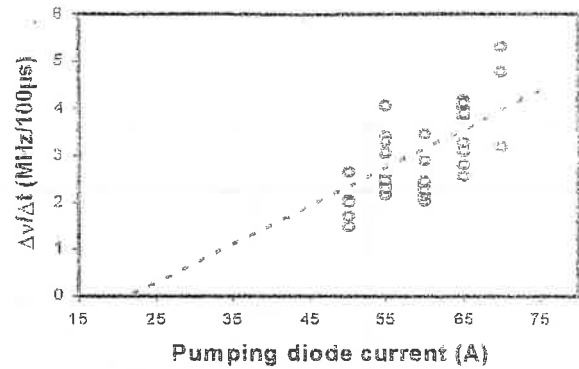


Fig. 8. Dependence of the $\Delta\nu/\Delta t$ frequency shifts at 1064 nm versus the pumping diode laser current intensity I : the dashed curve is the calculated dependence. The circles are the measured values using the FP method.

What we have to measure is a frequency shift of the longitudinal mode of the laser during its emission, due to a variation of the cavity optical length L . The ring cavity length can be expressed by the sum of two terms

$$L = L_0 + nl_p \quad (5)$$

where n and l_p are, respectively, the refractive index and the length of the pumped region at the steady-state temperature, and L_0 is the remaining optical length not affected by the pumping. Here, the heat energy deposition is supposed to be homogeneous in the whole volume of the beam inside the laser medium. If we assume the other cavity parameters to be perfectly stable during the analysis, the variation of the cavity length is

$$dL = dL_0 + d(nl_p). \quad (6)$$

Temperature variations affect simultaneously the refractive index and the length of the amplifying medium. Since the geometric cavity length is constant, the increase of the length l_p corresponds to an equivalent decrease of L_0 , and finally

$$\Delta L = l_p[(\Delta n/\Delta T)_n + (n-1)\alpha]\Delta T \quad (7)$$

where $(\Delta n/\Delta T)_n$ is the thermal variation refractive index coefficient and α is the thermal expansion coefficient. The associated frequency shift $\Delta\nu$, for a ring cavity, obeys the relationship

$$\Delta\nu = \nu \cdot \Delta L/L. \quad (8)$$

Combining the linear relation (4) with (7) and (8), the temporal variation of the laser frequency can be estimated from the following expression:

$$\Delta\nu/\Delta t = P_h/c\gamma \cdot \nu/L \cdot l_p[(\Delta n/\Delta T)_n + (n-1)\alpha] \quad (9)$$

with $(\Delta n/\Delta T)_n = 7.3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $\alpha = 6.9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

The main difficulty in comparing the experimental and theoretical values of $\Delta\nu/\Delta t$ comes from the actual estimation of the average heating power density P_h inside the excited volume. In [5], we find the description of a similar D-shape pumping design. One can see, from the fluorescence pattern, that an almost homogeneous region exists in the central part of the rod, corresponding to the beam position and, in our case, to the transverse beam diameter. The thermal power density P_h deposited inside the laser mode volume cannot be measured directly. The

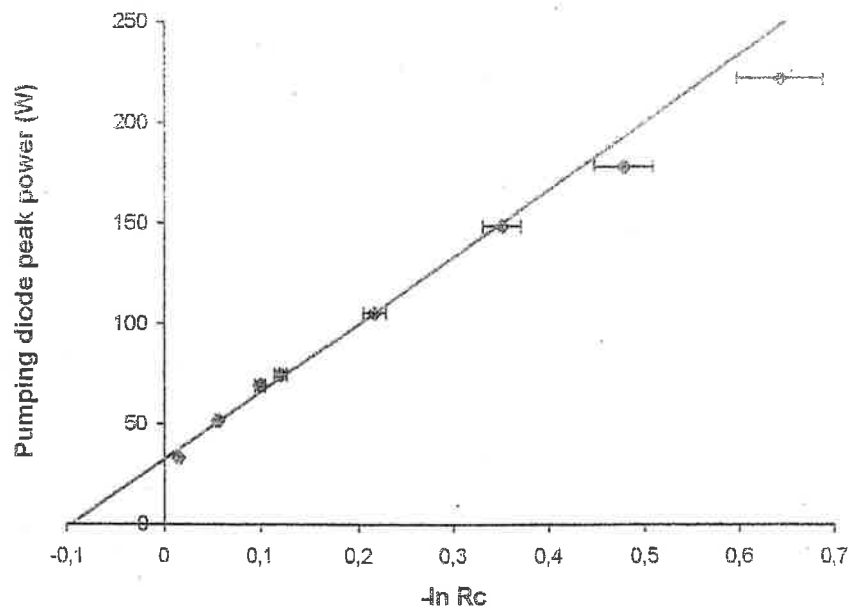


Fig. 9. Pumping power at the threshold versus the output coupling mirror reflectivity, of M_2 (FC curve).

most accurate evaluation of this parameter can be probably obtained by fitting the output power characteristics to the results of a numerical calculation, knowing all the other cavity and beam parameters. Our calculation employs standard one-dimensional coupled differential rate equations for the time rate of change of the population inversion density and the internal photon density in the cavity [11].

B. Determination of the Deposited Thermal Power Density Inside the Laser Mode Volume

Without the intracavity doubling crystal, one-pass losses have been estimated at $\lambda = 1064$ nm using the Findlay-Clay (FC) method [12]. This method implicitly assumes that the laser medium is homogeneously pumped and that the laser beam fully occupies the rod. Under these conditions, $-\ln R_c$ is a linear function of the pumping power at threshold P_{th} . The value of the cavity losses is then given by the extrapolation to zero of P_{th} . Our experimental points are reported in Fig. 9, where we see that the relation between $-\ln R_c$ and P_{th} is approximately linear if we exclude the two points corresponding to the lowest R_c values. For the highest threshold values, this small distortion can be attributed to a more critical alignment of the cavity, which may have changed the experimental conditions. If we ignore these two points, the extrapolated value of the losses is then near 9.1%. This rather high value, due mainly to diffraction losses, is the result of a tradeoff in order to favor the TEM_{00} mode without sacrificing output power.

To carry out the numerical calculation, one also needs to know the laser beam area. So, we have measured the beam size for various coupling mirror reflectivities and pumping diode currents with a well-characterized focusing lens. The corresponding calculated beam inside the laser medium exhibits a variation of its

diameter, which explains the observed dependence of the output power versus the diode current intensity plotted in Fig. 10.

As an example, the best fit of the calculation to the experimental points is obtained for a value of $2.5 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-3}$ of pumping power density at a 65-A diode current. Hence, if we apply the factor of 0.4 [13], which represents the ratio of pumping power deposited as heat in the Nd:YAG rod, we get a value of $1 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-3}$ for P_h . The P_h values for each current intensity are found and introduced in (9) to get the calculated $\Delta\nu/\Delta t$ dependence reported in Fig. 8 (dashed curve). The good correspondence between the experimental points and the calculated linear curve confirms the above assumption about the thermal origin of the linear frequency shift observed in our Nd:YAG laser.

VI. COMPENSATION OF THE FREQUENCY SHIFT

One of the ring cavity mirrors is mounted on a PZT ceramic for tuning purposes (see Fig. 1). Since the frequency shift has a linear and reproducible dependence, it can be corrected very well by applying a linear voltage ramp to the ceramic. The cavity length variation can be evaluated with the aid of (6) and (7). For a total shift of 5 MHz, the corresponding length variation is only 13 nm, which is corrected by a 100-mV amplitude voltage ramp applied to our low voltage ceramic. There is a generally satisfactory compensation, which can be seen in Fig. 11, where the measured frequency shift with the FP method is near zero. However, a ringing effect persists at the beginning of the pulse, leading to overshoots of ± 1 MHz. Such a ringing effect is the residual of a mechanical resonance appearing just after the ramp starting even at a very low voltage level. It could probably be eliminated by increasing the delay between the ramp starting and the laser pulse. In any case, by the use of intracavity compensation, we

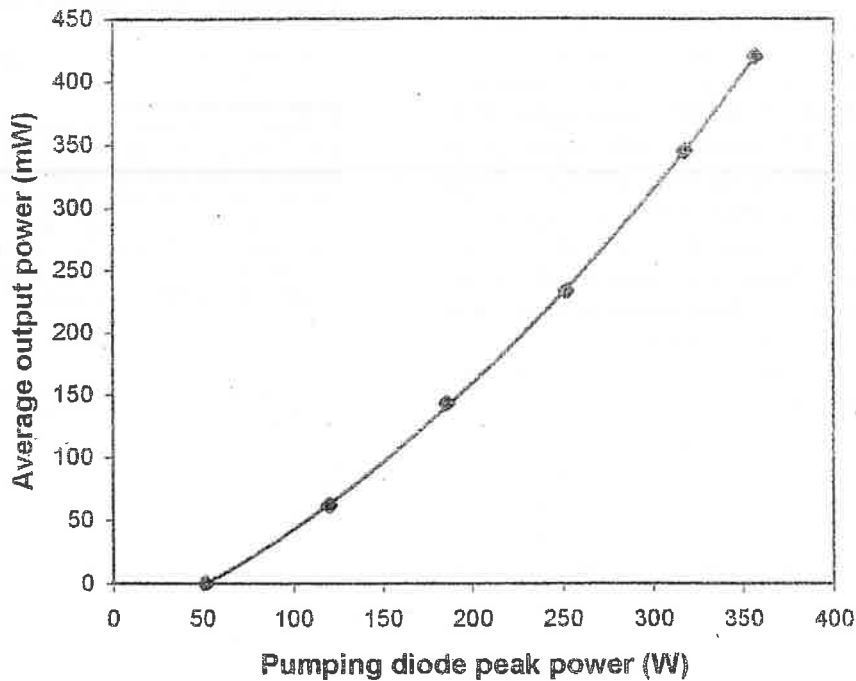


Fig. 10. Variation of the output power at 1064 nm versus the pumping diode peak power: the square dots are the experimental points for $R_c = 94.6\%$; the full curve is calculated by using the extrapolated losses from the FC curve and the measured beam dimensions.

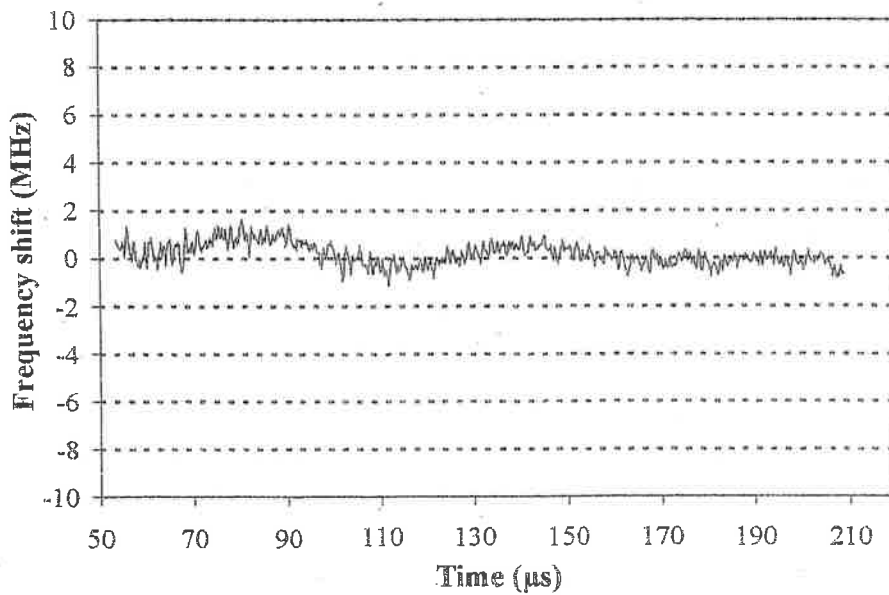


Fig. 11. Residual frequency shift of the transient quasi-CW single-mode laser pulse at 1064 nm when a PZT compensation of the observed linear shift is applied to the length of the cavity. The slope is almost horizontal.

can limit the shift to less than ± 1 MHz during the larger part of the transient laser.

VII. CONCLUSIONS

In this paper, we have described the performance of a single-mode diode pumped quasi-CW Nd:YAG laser. The

linear frequency shift that occurs during the pulse emission has been attributed to thermal effects introduced by the dissipation of the absorbed pumping light in the amplified medium. A measurement method, based on the transmission analysis through a confocal spherical FP étalon, has been employed, and the results obtained agree with the evaluation of the effective pumping power density. Great care must be taken to

eliminate all sources of nonlinear behavior in the detection system. Similar experiments at the fundamental and doubled wavelength give coherent results and confirm the validity of the method. In our experimental conditions, mechanical and acoustical vibrations limit the sensitivity of the method to about 1-MHz shift amplitude. A partial compensation of the shift has been done using a PZT mounted cavity mirror, giving the possibility of fully stabilizing the laser emission to better than 1 MHz. This performance, which is obviously not enough for metrology applications, is more than adequate for most spectroscopic laser devices. Further investigations will include the extension of the frequency analysis method to larger shifts and to other types of laser cavities or materials.

One of the most promising applications of a quasi-CW stable and high peak power single-mode laser source is the possibility of pumping a singly resonant optical parametric oscillator with a simple-low average power system. Furthermore, such a single-mode laser design would have a large tuning range, a stable high-resolution emission line, and a fine tuning capability. It would be particularly useful for injection locking pulsed cavities for high-resolution spectroscopy.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge C. Deisart and T. F. Gallagher for careful reading of the manuscript, C. Salou and R. Mercier for cavity design optimization on their computer code, and R. Leroux for building the electronic parts of the set up.

REFERENCES

- [1] M. Shimosegawa, T. Omatsu, A. Hasegawa, M. Tateta, and I. Ogura, "Transient thermal lensing measurement in a laser diode pumped $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ laser using a holographic shearing interferometer," *Opt. Commun.*, vol. 140, pp. 237-241, 1997.
- [2] A. P. Veduta, A. M. Leontovich, and V. N. Smorchkov, "Changes in the resonator of a ruby laser when heated by pumping," *Sov. Phys. JETP*, vol. 21, pp. 59-63, 1965.
- [3] D. Pohl, "Inversion dependent frequency shifts in giant pulse ruby lasers," *Phys. Lett.*, vol. 26A, pp. 357-358, 1968.
- [4] K. I. Martin, W. A. Clarkson, and D. C. Hanna, "High-power single-frequency operation, at 1064 nm and 1061.4 nm of a Nd:YAG ring laser end-pumped by a beam-shaped diode bar," *Opt. Commun.*, vol. 135, pp. 89-92, 1997.
- [5] D. Welford, D. M. Rines, and B. J. Dinerman, "Efficient TEM₀₀-mode operation of a laser-diode side-pumped Nd:YAG laser," *Opt. Lett.*, vol. 16, pp. 1850-1852, 1991.
- [6] D. Welford, D. M. Rines, B. J. Dinerman, and R. Martinsen, "Observation of enhanced thermal lensing due to near gaussian pump energy deposition in a laser diode side pumped Nd:YAG laser," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 28, pp. 1075-1080, 1992.
- [7] T. P. Hughes and K. M. Young, "Mode sequences in Ruby laser emission," *Nature*, vol. 196, pp. 332-334, 1962.
- [8] D. J. Bradley, G. Magyar, and M. C. Richardson, "Intensity dependent frequency shift in Ruby laser giant pulses," *Nature*, vol. 212, pp. 63-64, 1966.
- [9] W. Koechner, "Transient thermal profile in optically pumped laser rods," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 3162-3170, 1973.
- [10] U. O. Farrukh, A. M. Buoncristiani, and C. E. Byvik, "An analysis of the temperature distribution in finite solid state laser rods," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 24, pp. 2253-2263, 1988.
- [11] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, 3rd ed. New York: Springer-Verlag, 1992, ch. 1.
- [12] D. Findlay and R. A. Clay, "The measurement of internal losses in 4-level lasers," *Phys. Lett.*, vol. 20, pp. 277-278, 1966.
- [13] T. Y. Fan, "Heat generation in Nd:YAG and Yb:YAG," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 29, pp. 1457-1459, 1993.
- [14] W. Koechner, "Transient thermal profile in optically pumped laser rods," in *Solid-State Laser Engineering*, 3rd ed. New York: Springer-Verlag, 1992.

Louis Cabaret, photograph and biography not available at the time of publication.

Josselin Philip, photograph and biography not available at the time of publication.

Pierre Camus, photograph and biography not available at the time of publication.

3.4 Injecteur saphir-titane

Le deuxième élément développé dans le cadre de cette source est lui aussi quasi achevé. Il s'agit de l'injecteur Sa : Ti maître. Il est destiné à injecter la cavité Sa : Ti de puissance qui vient derrière dans le montage. Son fonctionnement est plus ou moins piloté par l'élément Nd : YAG présenté précédemment. En particulier, il fonctionne également en mode quasi-continu. Les caractéristiques demandant un effort particulier sont là aussi la qualité spatiale du mode d'une part, et la qualité spectrale de l'émission d'autre part (finesse et stabilité).

Une présentation rapide du Sa : Ti maître est réalisée dans la suite immédiate. L'article rédigé par notre équipe [16] portant sur l'asservissement spécifique de cet élément est joint à cette thèse. Nous rappelons dans la suite quelques points qui y sont déjà mentionnés, et apportons les informations qui n'y sont pas contenues.

3.4.1 Milieu amplificateur

Le milieu amplificateur de cet élément est un cristal de Saphir (Al_2O_3) dopé aux ions Titane Ti^{3+} qui sont les éléments actifs du milieu. Ils remplacent certains ions Al^{3+} dans les sites à symétrie trigonale tous équivalents, ce qui conduit à un type d'élargissement homogène de l'émission laser. L'électron de la configuration 3d des ions Titane qui est impliqué dans les transitions optiques est fortement couplé aux vibrations (phonons) du réseau du cristal de Saphir. Les spectres d'absorption et d'émission apparaissent donc sous la forme de bandes larges qui rendent le milieu laser facilement pompable avec les sources existantes, et surtout largement accordable (voir fig. 3.10).

Le niveau fondamental de la transition laser est nommé 2T_2 et le niveau excité est appelé 2E . Les interactions vibroniques avec le réseau rendent en fait ce système assimilable à un système à 4 niveaux (voir fig. 3.11). Il n'y a pas de niveaux excités supérieurs à 2E , ce qui élimine d'emblée toute absorption néfaste de l'émission laser par le milieu lui-même. Le Saphir est un matériau réfractaire, très dur, d'excellente conductivité thermique et chimiquement stable, toutes caractéristiques bénéfiques dans une cavité laser.

Le Sa : Ti est un milieu laser relativement jeune (milieu des années 80), mais ses remarquables qualités l'ont rapidement imposé dans tous types de sources lasers : continues, pulsées, et bien sûr pulsées "femtoseconde" puisqu'il est historiquement le premier milieu à avoir présenté le "verrouillage de mode par effet Kerr optique". Ce n'est cependant pas de cette manière que nous l'utilisons.

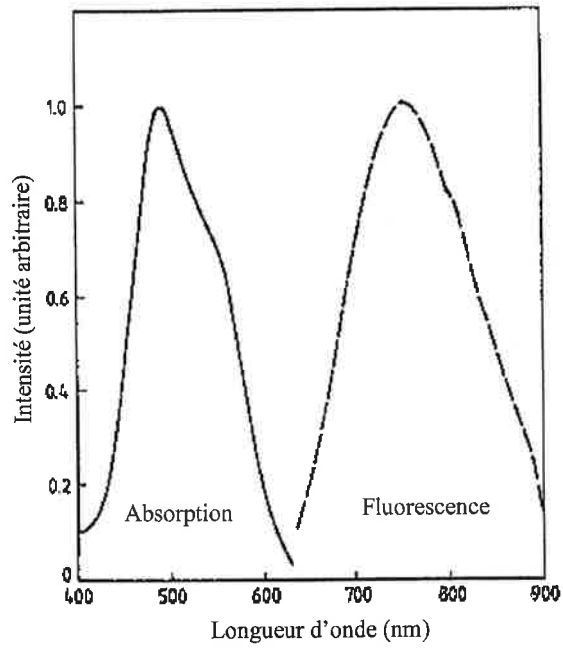


FIG. 3.10: Spectres d'absorption et de fluorescence des ions Ti^{3+} dans Al_2O_3 (saphir)

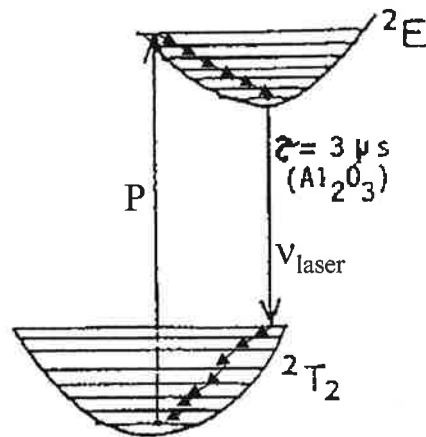


FIG. 3.11: Schéma de pompage des ions Ti^{3+} dans la matrice cristalline du saphir

3.4.2 Cavité

C'est une cavité en anneau (voir article 2) en configuration X classique, contenant le cristal de Sa : Ti dans l'un des bras. S'y trouvent également un filtre de Lyot piloté électriquement pour suivre le balayage de la longueur d'onde d'émission, un Fabry-Perot électro-optique en LiNbO_3 utilisé à des fins d'asservissement, et une diode optique pour sélectionner le sens de parcours de la cavité. L'une des innovations les plus intéressantes consiste en l'utilisation de deux prismes achromatiques en réflexion totale comme miroirs de cavité (dont l'un est monté sur une céramique piezo-électrique), si bien que la bande d'émission du Sa : Ti peut être entièrement parcourue en ne changeant qu'un seul miroir de la cavité. Dans les cavités Sa : Ti commerciales, tous les miroirs doivent être changés lorsqu'on change de domaine spectral dans la bande d'émission, ce qui impose du temps de réglage. Notre système est plus attrayant dans la mesure où le changement du miroir unique ne demande presque aucun réglage. Ce miroir doit être choisi parmi un jeu de trois qui renforcent dans leur domaine spectral respectif la sélectivité de la cavité (le filtre de Lyot n'est en lui-même pas suffisamment sélectif pour inhiber les modes parasites).

3.4.3 Fonctionnement

Dans le cadre de la source pulsée injectée, cet élément fonctionne en mode quasi-continu en raison du pompage par la cavité Nd : YAG présentée précédemment. Elle fournit alors des impulsions de $150 \mu\text{s}$ avec une puissance crête de 3 W (extraites par réflexion).

La cavité peut également fonctionner en mode continu si le pompage est réalisé dans ce sens. Avec 3 W de pompe continue, elle fournit 100 mW de puissance.

La cavité Sa : Ti maître présente également une dérive en fréquence que nous avons étudiée de la même façon que pour la cavité Nd : YAG quasi-continue.

Comme elle est par ailleurs destinée à injecter la cavité esclave, il est nécessaire de contrôler son mode d'émission laser avec la plus grande précision et de la rendre accordable. Ceci suppose d'asservir la cavité, mais le fonctionnement en mode quasi-continu pose alors des problèmes qui contraignent à envisager une méthode et des outils originaux. La réponse apportée par notre équipe à ce problème spécifique fait, comme je l'ai déjà dit l'objet de l'article 2 joint à ce mémoire.

3.4.4 Etude du déplacement de la fréquence d'émission au cours de l'impulsion

L'étude est ici facilitée par deux aspects :

- L'amplitude de la dérive est beaucoup plus grande, ce qui permet de connaître directement et exactement le facteur de normalisation pour la transmission du FPS en fonction du temps. Nous voyons sur la figure 3.12 donnée en exemple que le passage par le sommet de la courbe d'Airy est effectivement d'une lecture aisée.
- Il a été possible de mesurer expérimentalement la fonction de transmission exacte du FPS à la longueur d'onde de la cavité grâce au laser Sa : Ti continu du laboratoire. Les paramètres de la courbe d'Airy sont donc déterminés avec une grande exactitude.

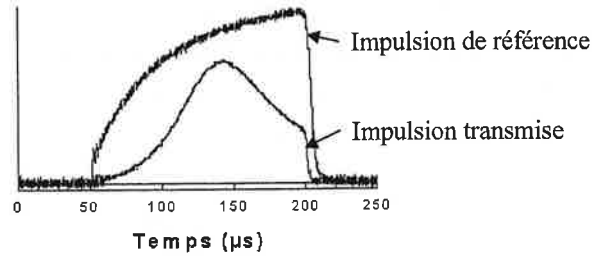


FIG. 3.12: Exemple d'enregistrement pour la dérive en fréquence du Sa : Ti maître

Les résultats de la déconvolution sont exposés sur la figure 3.13.

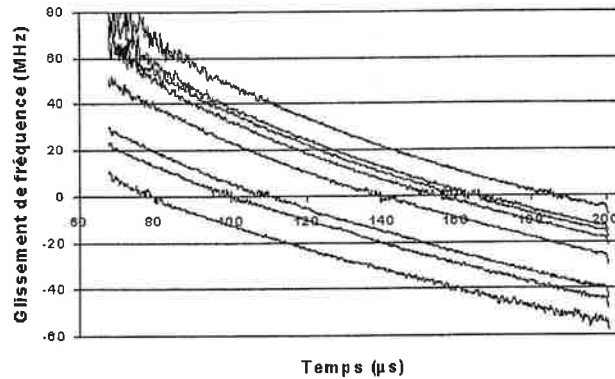


FIG. 3.13: Plusieurs exemples de mesure de l'amplitude de la dérive en fréquence du Sa : Ti maître

Ce déplacement en fréquence est légèrement non-linéaire, très reproductible et d'environ 60 MHz. Il n'est pas nécessaire de le compenser. En effet dans la configuration d'injection, seule une très courte partie de cette impulsion est utile. L'impulsion de pompe de la cavité Sa : Ti esclave sera très courte devant la durée de l'impulsion quasi continue du Sa : Ti maître (20 ns contre

150 μ s), de sorte que pendant le pompage, la fréquence d'émission quasi-continue pourra être considérée comme constante. Seul un déclenchement adapté et un asservissement de la cavité injectée seront nécessaires pour assurer l'injection de la fréquence de l'impulsion. Néanmoins, si une utilisation directe du faisceau de sortie du Sa : Ti venait à être souhaitée pour des besoins spectroscopiques moins gourmands en puissance, il serait nécessaire de corriger la dérive. Sa quasi linéarité permet l'utilisation de la même méthode que pour le Nd : YAG, c'est à dire l'application d'une rampe de tension sur la céramique d'un des miroirs de cavité, avec néanmoins une dérive résiduelle probablement plus grande dans ce cas.

3.4.5 Asservissement

L'un des objectifs importants concernant cette cavité est la possibilité de l'asservir. Comme ce laser est réalisé à des fins spectroscopiques, et comme c'est cet élément qui contrôle ses caractéristiques spectrales de l'ensemble, il est nécessaire d'assurer la stabilité de son mode, et de pouvoir le balayer continûment sur un domaine d'au minimum 5 cm^{-1} sans saut de mode. Un tel asservissement, classique sur les lasers continus, est compliqué ici par le fonctionnement quasi-continu. En effet le taux de répétition des impulsions et leur durée imposent de moduler le Fabry-Perot intracavité avec une fréquence supérieure à 100 kHz pour obtenir le signal d'erreur induit par les déplacements alternatifs de son pic de transmission. Les céramiques piezo-électriques classiques fonctionnent correctement dans un domaine de 1 à 10 kHz. Aux fréquences supérieures, en particulier à plus de 100 kHz, leur réponse est si faible qu'il faut considérablement augmenter l'amplitude de la tension pour obtenir des dilatations utiles. Mais le surplus d'énergie dissipée dans la céramique provoque alors sa détérioration.

Ce problème a été résolu grâce à l'utilisation d'un cristal électro-optique, dont l'indice est modifié par l'application d'une tension sur ses faces (ce qui revient à allonger la longueur de l'étalon Fabry-Perot équivalent). L'effet électro-optique à l'origine du changement d'indice a une réponse instantanée et l'élément peut facilement supporter une cadence supérieure à 100 kHz. Pour l'explication exhaustive du fonctionnement de ce dispositif, nous renvoyons à l'article 2 ci-joint.

La figure 3.14 représente le Fabry-Perot électro-optique de LiNbO_3 tel qu'il est monté dans la cavité.

Nous voyons que nous employons une céramique multi-couche pour provoquer une rotation du cristal électro-optique dans la cavité. En effet, si le cristal électro-optique répond correctement aux fréquences de modulation rapide, ce qui fournit le signal d'erreur, l'amplitude de la tension nécessaire pour réaliser un balayage spectral étendu sans saut de mode serait beaucoup trop importante. C'est la rotation de l'élément, qui assure cette fonction dans le processus d'asservissement.

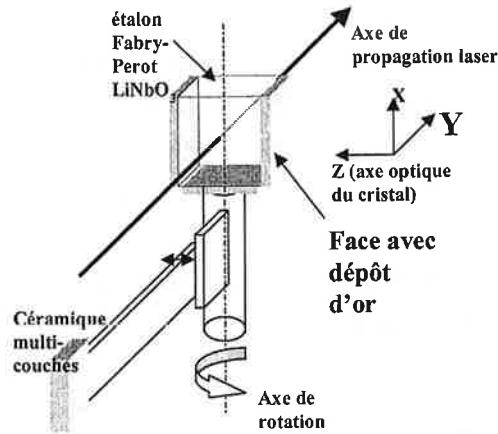


FIG. 3.14: *Fabry-Perot électro-optique*

L'épaisseur optique du Fabry-Perot électro-optique est modulée à 266 kHz via la tension sinusoïdale d'une amplitude de 100 V appliquée au cristal de LiNbO_3 . L'intensité émise par le laser est donc légèrement modulée à la même fréquence. On détecte en phase cette modulation d'intensité, ce qui fournit un signal d'erreur qui s'annule lorsque le mode de cavité est centré sur un mode de transmission du Fabry-perot électro-optique. La réinjection de ce signal d'erreur dans la boucle de gain force donc ce mode de transmission à rester en coïncidence avec le mode oscillant par l'intermédiaire de la céramique multi-couches (rotation du fabry-perot électro-optique).

Nous avons obtenu des résultats de balayage très satisfaisants sur plus de 3 cm^{-1} en assurant (comme dans le cas du compulsé) le retour de la céramique du miroir de cavité sur un ordre différent du même mode de cavité avec une rampe de tension en dents de scie (le balayage continu présenté dans l'article 2 représente l'amplitude de balayage continu de cette céramique avec une simple rampe). La limitation actuelle de l'amplitude de balayage est uniquement due à la trop faible dynamique de la céramique multi-couches employée. Nous croyons possible de doubler le domaine spectral balayé afin d'obtenir une accordabilité continue sur 6 cm^{-1} , voire 10 cm^{-1} , ce qui remplirait largement nos objectifs.

3.4.6 Article 2

Intracavity LiNbO₃ Fabry-Perot etalon for frequency stabilization and tuning of a single-mode quasi-continuous-wave titanium:sapphire ring laser

L. Cabaret, P. Camus, R. Leroux, and J. Philip

Laboratoire Aimé Cotton, Centre National de la Recherche Scientifique, II, Bâtiment 505, Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France

Received February 1, 2001

We describe an intracavity LiNbO₃ Fabry-Perot etalon for frequency stabilization and tuning of a single-mode quasi-continuous-wave Ti:Al₂O₃ ring laser. Taking into account the 150- μ s pulse duration and the 40-Hz repetition rate of our laser, we achieve stabilization by 266-kHz modulation of 100-V peak-to-peak voltage applied to the electro-optic crystal. Tuning is ensured by the presence of a gain loop that contains a lock-in amplifier reacting with a multimorphous ceramic by means of 0–300-V dc voltage, which causes slight rotation of the LiNbO₃ Fabry-Perot etalon. A continuous frequency scan of 6 GHz was made that potentially can be extended to 6 cm⁻¹. © 2001 Optical Society of America

OCIS codes: 120.2230, 140.3570, 140.3590, 230.2030, 260.1180.

In a wideband continuous-wave (cw) laser, longitudinal mode selection and tuning are easily achieved by use of a set of wavelength selectors such as a classic optical Lyot filter and Fabry-Perot etalons (FPEs). These FPEs were replaced recently in many applications by electro-optic devices.^{1–6} For instance, for a cw laser, one usually prevents mode hops by forcing the transmission peak of the most selective element to follow the oscillating mode drift. This selective element is generally a thick air-spaced FPE with one mirror mounted upon a piezoceramic transducer (PZT). We modulate the FPEs thickness by applying low ac voltage to the PZT to move its transmission peak slightly relative to the cavity mode. We then inject the detected intensity modulation into a lock-in amplifier to control the drift of the mode. Single-mode operation of a short-pulsed (10⁻⁸-s) lasing oscillator, however, is preferably obtained by injection locking because high gain often prevents clean mode selection if the standard selection procedure above is used. Consequently we have searched for the best procedure for the stabilization and tuning of a quasi-continuous-wave (Q-cw; 150- μ s pulse duration) single-mode laser oscillator. As this type of oscillator's working behavior is close to that of the cw oscillator, we are encouraged to search for a way to control it in a way similar to that for a cw oscillator by using classic optical PZT elements. However, when the duty cycle is low, useful locking information must be extracted from a short-time-duration signal, which considerably increases the phase frequency modulation and the number of corrections that have to be applied with a long time constant. In all, locking and tuning of a single mode-laser are possible only if the three following conditions are fulfilled: First, the selected mode must not vary from shot to shot. Second, the physical phenomena that drive frequency drift must have a main component with a long time constant. Third, the modulated frequency needs to have an amplitude high enough to produce a well-defined error signal. Fortunately, when its environment is

quiet, the two first conditions are easily satisfied for a well-designed solid-state ring laser cavity. In general, the single frequency of the selected mode changes slowly owing to thermal relaxation of the pumped gain medium and mechanical structure, and, after an undefined period, a mode hop may occur if the maximum transmissions of the selectors are not adjusted exactly. So our challenge is reduced to keeping these maxima superimposed, as in a conventional cw laser. But, with Q-cw pulses that have durations of a few hundred microseconds, the last-named condition is not so easy to achieve because the frequency modulation has to be larger than 100 kHz for a not-too-small signal-to-noise error signal to be detected. Such high modulation frequencies lie outside the range of common piezoelectric ceramics, so classic optical PZT mounted components are consequently prohibited because of their low-amplitude response. To obtain detectable signal intensities, one has to apply high ac voltage, which results in irreversible damage to the ceramics as a result of internal dissipated power.

In this Letter we describe the design of a lithium niobate electro-optic FPE (LiNbO₃ FPE) used as a selector in a Q-cw titanium:sapphire (Ti:Al₂O₃) ring cavity (Fig. 1) pumped by a single-mode Q-cw diode-pumped Nd:YAG laser⁷ to achieve single-mode operation. The high frequency modulation and large continuous wavelength tuning capabilities of our device are obtained in either of two ways. High frequency modulation is possible by use of the electro-optic effect in a correctly oriented LiNbO₃ FPE, and tuning is achieved by a slight rotation of the LiNbO₃ FPE when the laser mode shifts. The uncoated optical parallel faces of the LiNbO₃ crystal are polished in the X–Z plane (see Fig. 1), and the laser beam propagates as an extraordinary wave along the Y axis. The high-reflection coefficient of the bare surface (12.6%) is sufficient to ensure good mode selectivity. Electric field modulation is applied along the Z (optical crystal) axis. In this geometry the index variation produced by the applied electric field V/d is given by

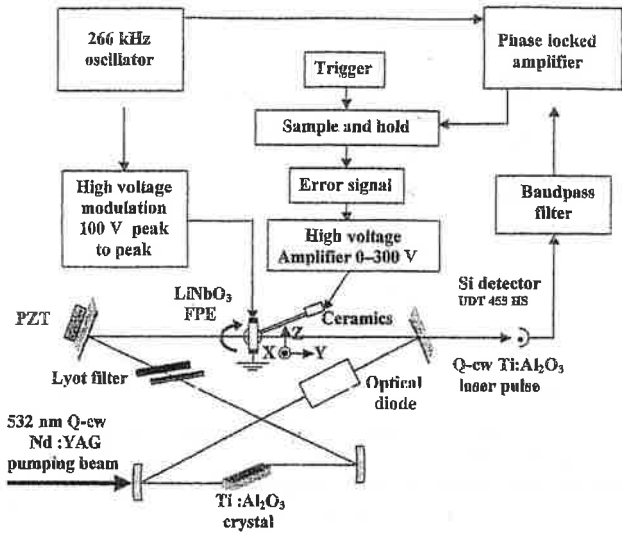


Fig. 1. Optical and electronic locking schematic of the intracavity LiNbO_3 FPE inside the single-mode Q-cw $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ ring laser. A high-speed silicon detector from United Detector Technology is used.

$$dn = \frac{n_e^3 r_{33}}{2} \frac{V}{d},$$

where d is the distance between the electrodes, n_e is the extraordinary index of refraction for LiNbO_3 , and r_{33} is the remaining electro-optic coefficient ($r_{33} = 30.2 \text{ pm/V}$). The corresponding frequency shift of the LiNbO_3 FPE transmission peaks $d\nu_k$ follows from the relation

$$dn = n_e \frac{d\nu_k}{\nu_k} = \frac{n_e \lambda_k}{c} d\nu_k,$$

where c is the speed of light in vacuum. With an optical length L for the $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ ring cavity, the total frequency-shift amplitude needed to modulate the laser intensity must certainly be less than the longitudinal mode interval of the laser cavity, i.e., c/L . Then a maximum electric field amplitude of

$$\frac{V}{d} = \frac{2\lambda_k}{Ln_e^2 r_{33}}$$

must be sufficient to produce appropriate modulation of the laser intensity. Taking as our experimental values $L = 1 \text{ m}$, $n_e = 2.176$, $\lambda_k = 0.8 \times 10^{-6} \text{ m}$, and $d = 5 \times 10^{-3} \text{ m}$, we arrive at a calculated modulation amplitude of 56 V, which is easily achievable. To measure the index modulation amplitude we performed a separate experiment to analyze; through a slit with a photodetector, the interference fringes given by reflection of a He-Ne laser beam upon the LiNbO_3 FPE. When electric field modulation is applied to the crystal, the fringe direction moves over an angle di according to the following relation (to first order):

$$di = \frac{n_e}{i} dn = \frac{n_e^4 r_{33}}{2i} \frac{V}{d},$$

where i is the angle of incidence of the beam upon the LiNbO_3 FPE. As interference rings are observed at infinity, for $i = 0$ there is no real displacement of the

fringes but only an intensity variation. For instance, at $i \approx 3^\circ$ we find a single and almost straight fringe in the field of the He-Ne laser beam. The theoretical angular displacement that corresponds to the maximum 160-V/cm electric field is $di_{\text{max}} = 9 \times 10^{-5} \text{ rad}$. Finally, at the selected frequency of 266 kHz, 20-V peak-to-peak modulation of the LiNbO_3 FPE is large enough to permit small fringe displacements to be detected. We observed a variation of the modulation index that is linear but two times lower than the calculated value. Consequently we used an amplitude modulation of 100 V peak to peak.

The residual frequency modulation of the laser mode, $d\nu_l$, that is due to the index variation of the LiNbO_3 FPE is

$$d\nu_l = \frac{n_e e}{L} d\nu_k,$$

where $e = 3 \times 10^{-3} \text{ m}$ is its thickness. For the maximum modulation amplitude this residual shift will be no more than 1.8 MHz. The tuning is obtained by a piezoelectric multimorphous positioning element (see Fig. 1), which drives the rotation with a maximum angular amplitude of $0.056 \text{ rad} (>3^\circ)$.

In the Q-cw regime the working conditions are particularly rigorous, and locking at 266 kHz is more difficult to attain than with the few kilohertz generally used in the cw regime if one employs conventional phase-locking methods. However, it is always possible to use such conventional methods if some specific modifications are made to the electronic locking-controller device. The following functions, which correspond to the electronic scheme of Fig. 1, are summarized step by step in Fig. 2: electric sinusoidal modulation of the LiNbO_3 FPE at a frequency of 266 kHz, detection of the slightly modulated laser signal superimposed upon the Q-cw $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ laser emission, rejection of the undesirable frequency components with a bandpass filter followed by an amplifier with demodulation in the lock-in amplifier, selection of the usable part of the signal by an adjustable gate, and

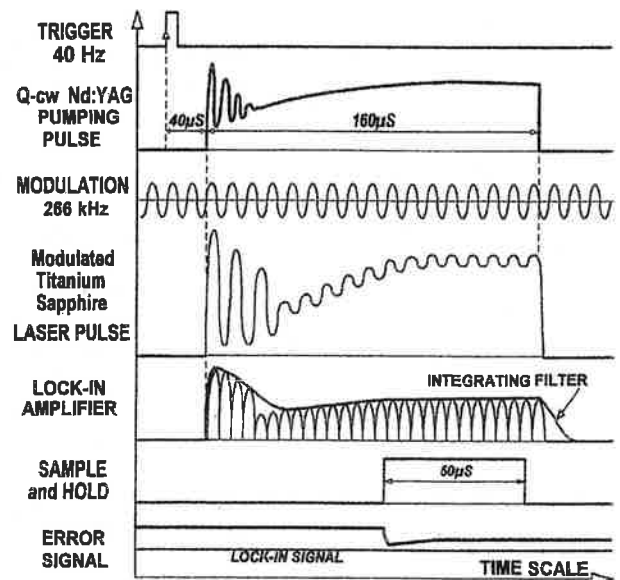


Fig. 2. Sequential functions of the lock-in device for the LiNbO_3 FPE.

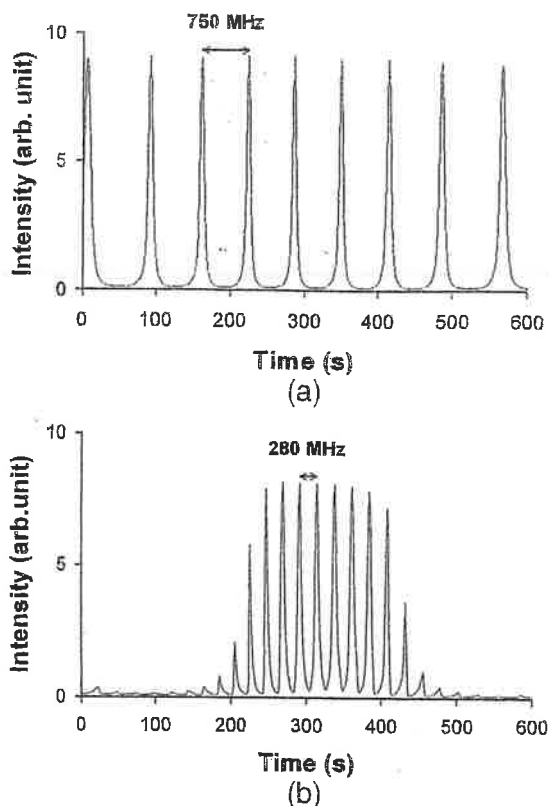


Fig. 3. Analysis of a continuous laser scan of the single-mode Q-cw $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ ring laser through an external 750-MHz free spectral range spherical FPE: (a) 6-GHz scan with the locked intracavity LiNbO_3 FPE, (b) similar time-duration scan with the unlocked intracavity LiNbO_3 FPE.

creation of a high-level continuous error signal by a sample-and-hold state.

Finally, the gain loop is closed on the multimorphous ceramics by a high-voltage amplifier with a long integration time constant (>1 s), which drives the rotation of the LiNbO_3 FPE. To lock the LiNbO_3 FPE correctly, the applied modulation voltage must produce only phase modulation on the intracavity beam. However, in certain frequency ranges an acoustic resonance induces a high-contrast loss modulation superimposed upon the phase modulation. At exact resonance, the loss modulation is large, and a 1-V peak-to-peak voltage is sufficient to modulate the laser beam completely. In our configuration, numerous resonances appear beyond 300 kHz. The adopted 266-kHz value permits almost total freedom from loss modulation and is high enough to produce a good signal-to-noise ratio in the demodulated signal.

We tested the locking of the LiNbO_3 FPE by tuning the $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ laser frequency. To achieve this we applied a linear voltage ramp to the PZT mirror of the ring cavity (see Fig. 1). When the system is locked, the single-mode frequency must vary continuously without any mode hop. An analysis of the frequency scan was made through an external spherical Fabry-Perot etalon of 750-MHz free spectral range.

A 10-min continuous scan larger than 6 GHz was recorded and is shown in Fig. 3(a). We notice a weak

dispersion in the Airy peaks on both sides of the scan that is due to the nonlinear response of the PZT at low and high voltages. Inasmuch as the free spectral range of our $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ laser cavity is near 280 MHz, this scan demonstrates the excellent behavior of our locking method. For comparison, a similar scan without locking is shown in Fig. 3(b), in which periodic 280-MHz cavity modes can be clearly seen that are in quasi coincidence with the mode transmission of the external spherical FPE. The maximum scan speed is limited both by the time constant of the gain loop and by the mechanical time response of the multimorphous ceramics assembly (0.25 s). In fact, the gain loop time constant is the main limitation to increasing the scan speed because its value is adjusted at ~ 1 s to ensure good locking. The slight rotation of the FPE during the scan (here 10^{-3} rad) does not affect the intensity or the adjustment of the cavity.

In conclusion, we have developed and demonstrated a LiNbO_3 Fabry-Perot etalon for active 266-kHz locking and tuning of a quasi-continuous-wave $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ single-mode ring laser with a 150- μs pulse time duration at a 40-Hz repetition rate. A continuous frequency scan of 6 GHz (more than 21 times the free spectral range of the cavity) demonstrates the locking performance of our setup. The next step consists in validating a larger frequency scan range by applying a saw-toothed voltage ramp to the piezoceramic transducer mirror of the ring cavity. A 3-cm^{-1} continuous scan has already been obtained, which potentially can be extended to more than 6 cm^{-1} . The scan range in principle can be limited by laser intensity decreases caused by beam walk-off inside the FPE and a possible change in the direction of the output beam. The principle of the method can be extended to other quasi-cw single-mode lasers, provided that electro-optic materials are available at the desired laser wavelengths. This frequency stabilization and tuning of a Q-cw laser is an important step in meeting our challenge to build a widely tunable single-mode titanium:sapphire oscillator pumped by a Q-cw diode-pumped double-frequency Nd:YAG laser⁷ for high-resolution molecular spectroscopy.

The authors' institution is associated with the Université Paris Sud. L. Cabaret's e-mail address is louis.cabaret@lac.u-psud.fr.

References

1. H. Walther and J. L. Hall, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 239 (1970).
2. H. Gerlach, *Opt. Commun.* **8**, 41 (1973).
3. J. M. Telle and C. L. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 85 (1974).
4. C. Chappuis and J. P. Goedgebuer, *Opt. Commun.* **47**, 12 (1983).
5. Y. Fujii and J. Minowa, *Appl. Opt.* **30**, 1017 (1991).
6. V. Daneu and A. Sanchez, in *Conference on Lasers and Electro-Optics*, Vol. 14 of 1987 OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington, D.C., 1987), p. 296.
7. L. Cabaret, J. Philip, and P. Camus, *IEEE J. Quantum Electron.* **36**, 1323 (2000).

3.5 Reste du montage

Les éléments qui sont présentés ci-après ne sont pas achevés ou encore en cours d'analyse. Ils sont sujets à modification selon qu'ils fournissent ou non les caractéristiques attendues. Afin de ne pas trop alourdir ce mémoire nous nous contenterons de ne présenter que les éléments ou résultats les plus marquants.

3.5.1 Nd : YAG pulsé à conjugaison de phase

C'est le système qui doit fournir les impulsions de pompage pour la cavité Sa : Ti esclave. A ce stade, les exigences portent sur l'intensité et la qualité de faisceau. Ce dernier point est essentiel ; il est requis pour assurer la pérennité du mode laser injecté autant en terme spectral que spatial. La figure 3.15 donne un aperçu du système.

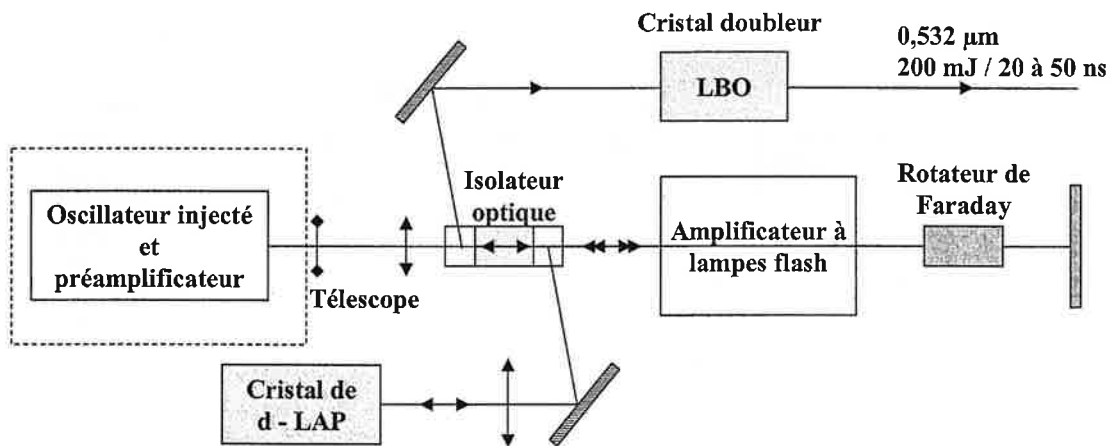


FIG. 3.15: Schéma de principe du Nd : YAG à conjugaison de phase

Le principe est le suivant :

Le faisceau émerge de l'oscillateur Nd : YAG (sur lequel nous reviendrons ci-après), à travers l'isolateur optique et est amplifié deux premières fois (un aller-retour) dans l'amplificateur à lampes flash. Le rotateur de Faraday a alors fait tourner sa polarisation de sorte qu'il soit envoyé vers le miroir à conjugaison de phase (cristal d-LAP à effet Brillouin) sur lequel la réflexion corrige les distorsions de fronts d'onde induites par les effets thermiques dans l'amplificateur. Le faisceau dont la polarisation n'a pas changé dans ce bras est alors renvoyé dans l'amplificateur à lampes flash pour deux nouvelles amplifications et sa polarisation est alors à nouveau tournée de sorte qu'il soit extrait et envoyé dans le cristal doubleur de LBO.

Les 4 passages dans l'amplificateur à lampes flash sont nécessaires pour amplifier considérablement le faisceau initial tout en saturant l'amplification. L'énergie du faisceau émergent de l'oscillateur doit être environ de 1 mJ pour pouvoir atteindre les 400 mJ nécessaires à l'obtention des 200 mJ souhaités sur la fréquence doublée à 532 nm. A un taux de répétition de 20 Hz, le barreau de l'amplificateur à lampes flash présente des distorsions thermo-optiques importantes, l'utilisation d'un miroir à conjugaison de phase s'impose alors pour conserver une bonne qualité de faisceau malgré les 4 passages.

Le montage qui fournit le faisceau initial à la fréquence fondamentale de 1064 nm est d'une grande complexité. C'est en lui-même un système injecté maître-esclave suivi d'un préamplificateur YAG pompé par diode laser. Un tel montage est justifié par la nécessité d'obtenir en sortie des impulsions monomodes d'une durée allant de 20 à 50 ns. Cette durée plutôt longue rend possible une conjugaison de phase efficace dans le cristal de d-LAP et l'utilisation ultérieure dans des expériences nécessitant une excellente résolution. La figure 3.16 donne une représentation schématique du montage.

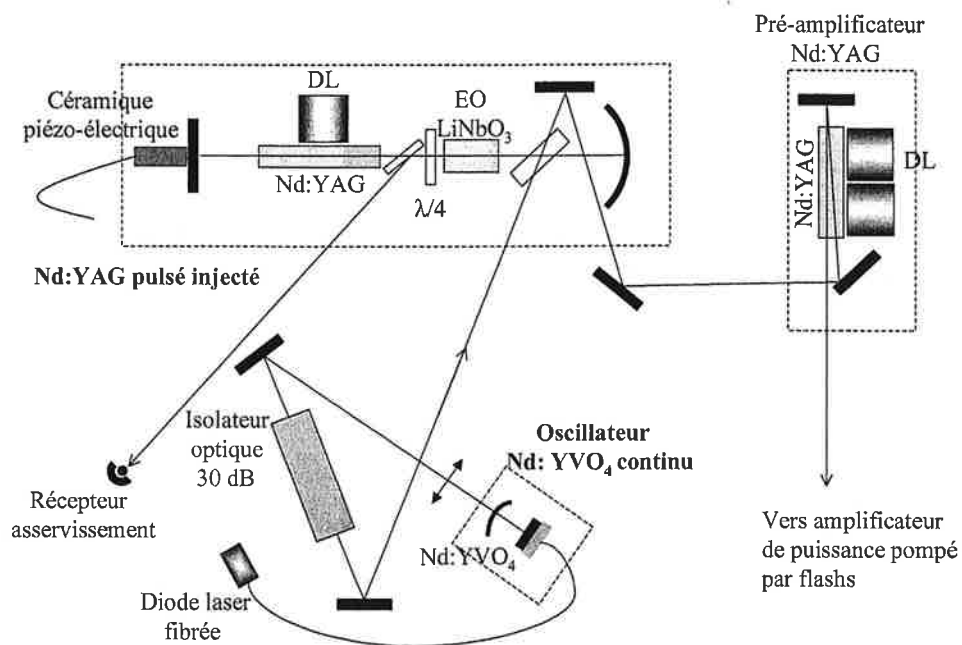


FIG. 3.16: Oscillateur Nd : YAG injecté et préamplificateur

Le premier élément est un petit oscillateur plan-concave continu dont le miroir plan est la face externe du cristal de Nd : YVO₄ qui est pompé longitudinalement par une diode fibrée. La finesse du milieu amplificateur (0,5 mm) placé au niveau d'un des miroirs de cavité et la longueur réduite de la cavité assurent la sélection naturelle d'un unique mode longitudinal. La

plaquette de Nd : YVO₄ est plaquée contre une lame de Saphir pour éviter les déformations thermiques du milieu amplificateur. Cet oscillateur injecte l'élément suivant. Le pompage avec 400 mW fournit un faisceau de 40 mW avec un waist de 120 μm et un facteur M² = 1,3.

Le second élément est un oscillateur plan-concave Nd : YAG pulsé de 16,7 cm de long, injecté par la petite cavité précédente. L'injection et l'extraction se font par une lame polarisante à l'angle de Brewster. Le cristal est pompé par un empilement de trois diodes qui fournit une puissance de 180 W pour une durée d'impulsion de 70 μs. Le démarrage de l'oscillation laser est déclenché par l'application d'une tension sur l'électro-optique en LiNbO₃. Une lame $\frac{\lambda}{4}$ pivotante insérée dans la cavité permet de faire varier les pertes et de changer ainsi la durée de l'impulsion de 25 à 50 ns. Nous obtenons en sortie 60 μJ avec un waist de 360 μm et un facteur M² = 1,4.

Les résultats de l'injection de cette cavité sont présentées sur la figure 3.17. Les effets importants de l'injection sont le démarrage avancé de l'impulsion (dû au fait que le gain sature plus vite s'il existe déjà des photons dans le mode oscillant), la réduction du jitter de 5 ns à 1 ns (dû au pilotage du mode par l'injection) et bien sûr le blocage sur le mode d'injection visualisé ici via la figure d'interférence d'un Fabry-Perot extérieur fixe.

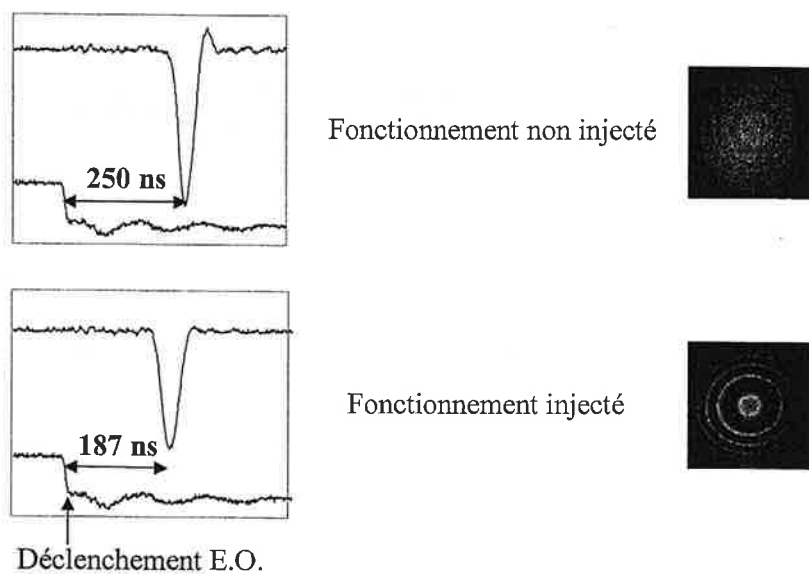


FIG. 3.17: *Injection de l'oscillateur Nd : YAG pulsé*

Le dernier élément est un préamplificateur Nd : YAG à double passage pompé par un empilement de 4 diodes qui fournit 240 W pour une durée d'impulsion de 200 μs. L'énergie obtenue après amplification sur le faisceau extrait de l'oscillateur précédent est de 280 μJ, ce qui représente un gain de 4. Ceci est très insuffisant pour attaquer la suite du montage et l'amplification à conjugaison de phase. L'ajout d'un empilement de 3 diode supplémentaire pour utiliser toute la

longueur du barreau permettra d'obtenir plus de 0,5 mJ, ce qui bien qu'en dessous des exigences initiales reste raisonnable pour attaquer l'amplificateur de puissance. Les premiers essais avec l'amplificateur de puissance, limités pour l'instant à un passage, ont fourni un gain de 8 et une énergie de 2,3 mJ.

Cependant, avant d'achever cette partie du montage un certain nombre de défauts restent à corriger. Le mode laser injecté est sujet à des dérives thermiques qui ont déjà été fortement réduites en stabilisant l'oscillateur continu en température à $28,4 \pm 0,1$ °C à l'aide d'une régulation électrique de résistances chauffantes. Le front d'onde de l'injecteur continu subit également d'importantes déformations lorsqu'on change l'intensité de son pompage. Nous avons diagnostiqué une mauvaise distribution d'intensité en bout de fibre optique de la diode de pompage. Cette distribution non-gaussienne (voir fig. 3.18) présente une asymétrie et se décale avec l'augmentation de l'intensité de pompage.

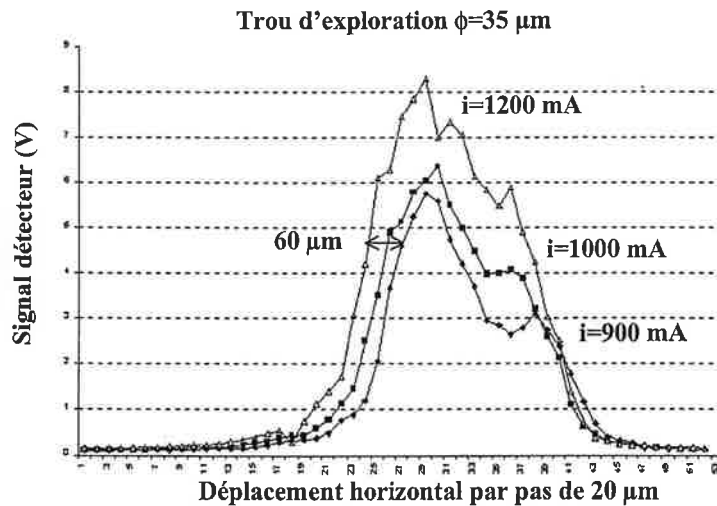


FIG. 3.18: *Assymétrie et glissement de la distribution en intensité de la diode fibrée*

L'emploi d'une nouvelle diode non fibrée devrait permettre de corriger ces défauts.

3.5.2 saphir-titane esclave

Il s'agit de la cavité Sa : Ti esclave qui est l'élément central de cette source laser puisqu'elle fait le lien entre l'injecteur basse puissance achevé et l'ensemble de pompage que nous venons d'évoquer. Une représentation de la cavité se trouve sur la figure 3.19.

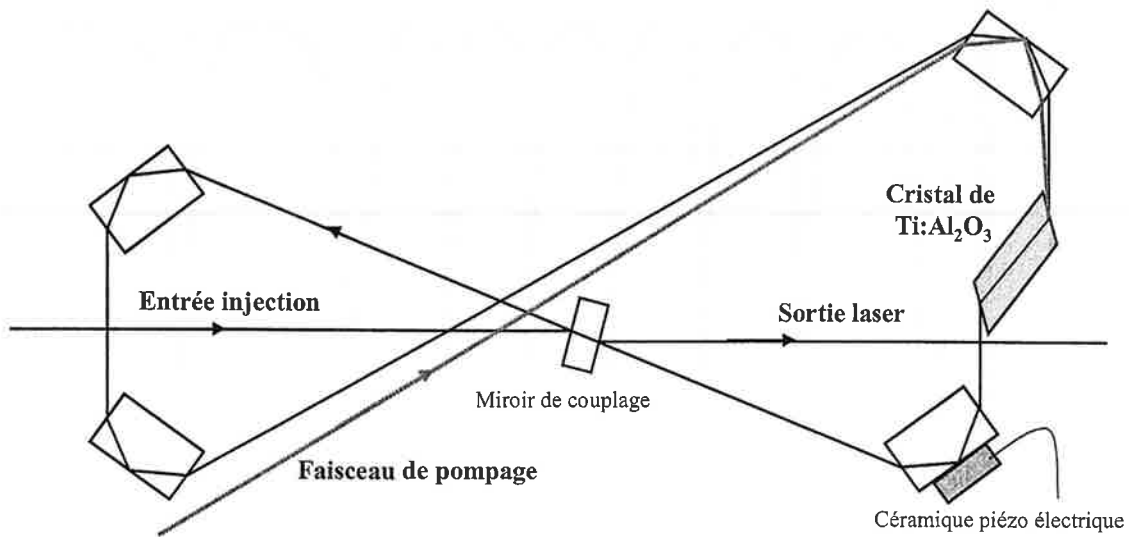


FIG. 3.19: Schéma de la cavité Sa : Ti esclave

Cet oscillateur optique est achromatique puisque les "miroir" de cavité sont des prismes de BK7 de forme parallélépipédique dont l'un est collé sur une céramique piezo-électrique. L'angle d'incidence sur la face du prisme est calculé pour être celui de Brewster et assurer une transmission totale de l'intensité laser. Le miroir de couplage est traité anti-reflet sur la face d'entrée et réfléchissant à 50% sur la face de sortie. Bien qu'elle soit actuellement disponible, les travaux réalisés sur cette cavité sont très préliminaires. Nous l'avons alignée optiquement à l'aide d'un laser He-Ne monomode extérieur, ce qui a permis de mesurer sa fonction de transmission en balayant la longueur de la cavité par application d'une rampe de tension sur la céramique de l'un des miroirs. Elle est présentée sur la figure 3.20.

Cette figure interférentielle peut être expliquée de la manière suivante :

- Lorsque la cavité n'est pas accordée sur la fréquence injectée, toute l'intensité est transmise, et l'amplitude observée passe donc par un maximum.
- Lorsque la cavité est accordée sur la fréquence injectée, les faisceaux interfèrent dans la cavité créant une répartition spatiale concentrique d'intensité en sortie. En effet, le faisceau gaussien de l'He-Ne, de diamètre réduit, n'est pas assimilable à une onde plane. La mesure ne porte alors que sur la tache centrale et passe donc par un minimum d'amplitude.

Cette fonction de transmission peut être obtenue théoriquement en menant le calcul d'interférence entre le faisceau directement transmis, celui qui parcourt une fois la cavité avant d'être réfléchi vers la sortie, celui qui parcourt deux fois la cavité, etc... Pour obtenir le même profil (fonction d'Airy renversée), il faut néanmoins introduire un facteur de perte phénoménologique

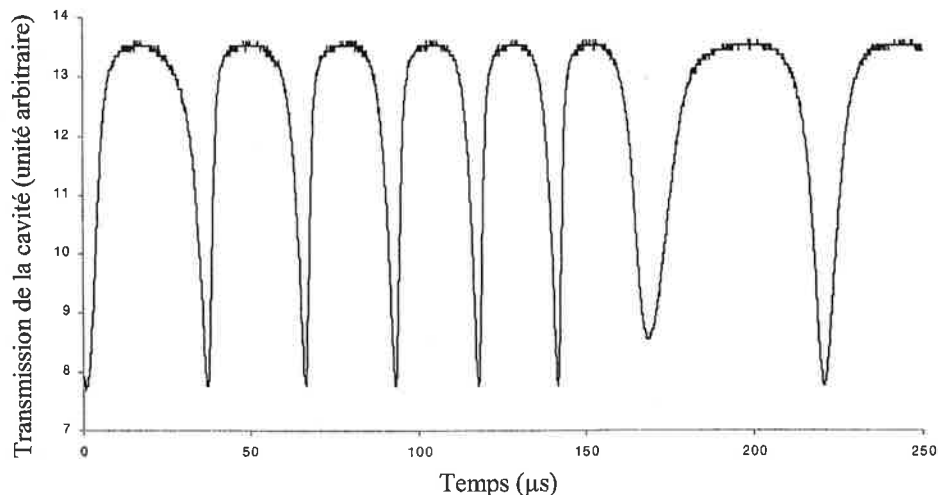


FIG. 3.20: Visualisation des modes de la cavité Sa : T_i esclave

p sur la propagation dans la cavité en plus des multiples réflexions sur le miroir de couplage. Il correspond à la partie de la figure d'interférence non collectée par le détecteur. Nous trouvons,

$$\frac{I_s}{I_0}(\phi) = T + \frac{2T(1-T)(1-p)^2 + (1-T)^2(1-p)^2 - 2(1-T)\sqrt{T}(1-p)\cos\phi}{1 + T(1-p)^2 - 2(1-p)\sqrt{T}\cos\phi} \quad (3.3)$$

où T est la transmission du miroir de couplage (face arrière) et ϕ le déphasage acquis lors d'un tour dans la cavité.

3.6 Faisabilité d'une expérience STIRAP dans Li_2

Nous avons envisagé de démontrer les qualités du laser Sa : Ti en réalisant une expérience de transfert cohérent STIRAP [18] dans Li_2 . Le processus STIRAP est une technique pompe-Stokes qui fait intervenir trois états distincts en configuration Λ (voir figure 3.21).

En partant d'une population dans l'état Ψ_1 , le transfert STIRAP permet de peupler sélectivement et efficacement le niveau Ψ_3 sans tenir compte des pertes induites lors du passage par l'état intermédiaire Ψ_2 . La technique prend tout son sens si on cherche par exemple à peupler un état vibrationnellement très excité de l'état électronique fondamental d'une molécule diatomique afin d'obtenir une population de molécules dans un état précis. Nous n'allons pas ici entrer dans les détails du processus qui se traite dans le formalisme de la matrice densité, mais simplement rappeler les points importants de la technique, notre but étant d'évaluer la

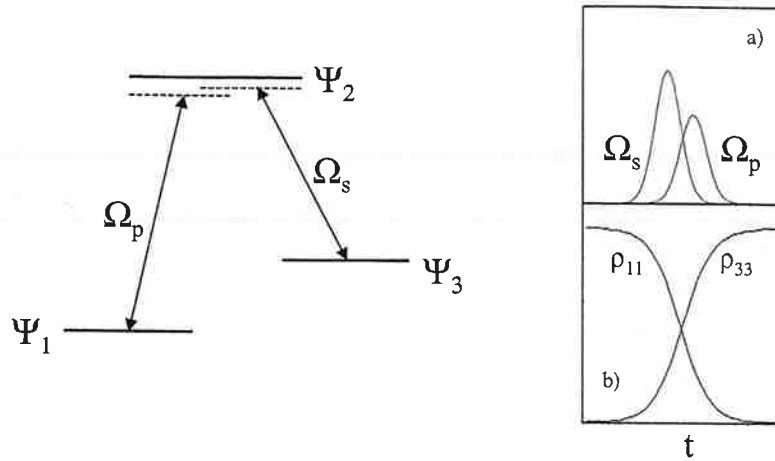


FIG. 3.21: *Transfert cohérent STIRAP*

possibilité de la réaliser à l'aide de notre outillage. L'aspect essentiel de la technique, est que les molécules doivent voir l'impulsion Stokes avant l'impulsion pompe, les deux impulsions se recouvrant partiellement. Le train d'impulsion adéquat est représenté dans la fenêtre a) de la figure 3.21. Il y a alors création d'un état noir, superposition de Ψ_1 et Ψ_3 , qui est découplé des champs lasers et qui évolue adiabatiquement de Ψ_1 vers Ψ_3 pendant la durée du processus (voir la fenêtre b) de la figure 3.21).

La figure 3.22 présente deux transitions de Li_2 qui correspondent aux longueurs d'onde de nos lasers (en particulier Sa : Ti) pour lesquels nous allons évaluer les caractéristiques nécessaires à la réalisation d'un transfert STIRAP de $v_X = 0$, $J_X = 11$ vers $v_X = 8$, et $J_X = 11$.

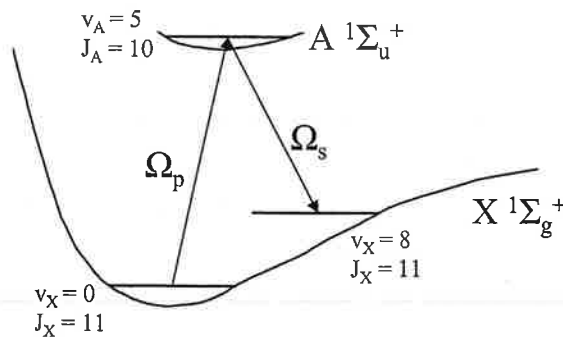


FIG. 3.22: *Projet de transfert STIRAP dans Li_2*

Le critère d'adiabaticité pour STIRAP est [17],

$$\Omega_0^2 \Delta\tau > \frac{B}{\Delta\tau} (1 + R^2) \quad (3.4)$$

où $B \simeq 100$, où R est le rapport entre la largeur spectrale expérimentale et la transformée de Fourier de la durée d'impulsion $\Delta\tau$, et où $\Omega_0^2 = \frac{1}{2} (\Omega_p^2 + \Omega_s^2)$ est la moyenne des carrés des deux pulsations de Rabi des deux transitions considérées. Les premières démonstrations du processus ont été réalisées avec des lasers continus, les atomes traversant les faisceaux de manière à les voir comme le train d'impulsion présenté dans la fenêtre a) de la figure 3.21. Mais une analyse quantitative du critère d'adiabaticité révèle que les intensités typiquement disponibles sur les lasers continus accordables commerciaux (≤ 1 W) ne sont suffisantes que pour les systèmes atomiques ou moléculaires possédant un moment de transition dipolaire électrique particulièrement grand [19]. Beaucoup des systèmes moléculaires intéressants demandent une puissance laser que seuls les lasers pulsés peuvent délivrer.

Pour les transitions présentées sur la figure 3.22 dans Li_2 , nous avons,

$$\Omega_p = \frac{1}{\hbar} \langle v_A = 5, J_A = 10 | \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} | v_X = 0, J_X = 11 \rangle \quad (3.5)$$

$$\Omega_s = \frac{1}{\hbar} \langle v_X = 8, J_X = 11 | \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} | v_A = 5, J_A = 10 \rangle \quad (3.6)$$

où $\vec{\epsilon}$ est la polarisation du mode du champ électrique lumineux, et $\vec{\mu}$ le moment dipolaire de la transition. Nous avons,

$$\langle \phi'_{el}, v', J' | \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} | \phi''_{el}, v'', J'' \rangle = d_{el} \sqrt{\frac{I}{c\epsilon_0}} A_{v'}^{v''} \cdot H_{J'}^{J''} \quad (3.7)$$

où $A_{v'}^{v''}$ est le facteur de Franck-Condon (recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles), où $H_{J'}^{J''}$ est le facteur de Höln-London (recouvrement des fonctions d'onde rotationnelles), où I est l'intensité du laser (en W.m^{-2}), où d_{el} est le moment dipolaire électronique, où c est la célérité de la lumière, et où ϵ_0 est la permittivité du vide.

On trouve dans la littérature les valeurs des paramètres résumées dans le tableau suivant,

Excitation	Transition	Franck-Condon [55]	Höln-London	d_{el} (u.a.) [58]
Pompe (Ω_p)	A \rightarrow X 0-5 P(11)	0,113	11	3
Stokes (Ω_s)	X \rightarrow A 5-8 R(10)	0,098	11	3

Si l'on suppose que $I_s = I_p$, seuls les facteurs de Franck-Condon diffèrent pour les deux transitions, et nous pouvons donc exprimer le critère d'adiabaticité en terme d'intensité,

$$I > \frac{2\hbar^2 c \varepsilon_0 B (1 + R^2)}{\Delta \tau^2 (F_{0,5} + F_{8,5}) d_{el}^2 H_{10,11}} \quad (3.8)$$

La courbe de la figure 3.23 représente l'évolution du critère d'adiabaticité exprimé en mJ par impulsion en fonction du facteur R des lasers (pour simplifier le même pour le laser pompe et le laser Stokes). La section caractéristique des faisceaux (dans la zone d'interaction) utilisée dans le calcul est de 1 mm de rayon, la cadence des lasers étant de 10 Hz.

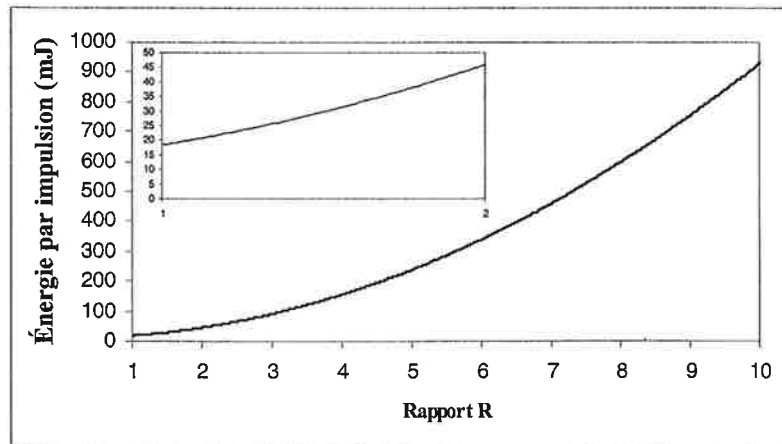


FIG. 3.23: Critère d'adiabaticité du transfert STIRAP

La partie supérieure de la courbe représente le domaine de validité de la technique STIRAP. L'incrustation montre la limite inférieure du critère d'adiabaticité. Nous voyons nettement que le critère est d'autant plus difficile à remplir que R augmente. Pour les lasers conventionnels dont le facteur R se situe entre 3 (continu amplifié en impulsion) et plusieurs dizaines (cavité à colorant Littman), il est pratiquement impossible de remplir les conditions nécessaires à la réalisation du transfert STIRAP. Le compulsé, dont le facteur R est proche de 1,8, devrait lui-même fournir 40 mJ pour que l'expérience soit viable. En revanche, les caractéristiques que nous cherchons à obtenir avec notre source Sa : Ti remplissent parfaitement ces conditions, ce qui fait de STIRAP une application possible et intéressante pour ce système laser.

Chapitre 4

Dispositif expérimental

Nous avons précédemment présenté en détail deux sources lasers non conventionnelles destinées à améliorer les possibilités de la spectroscopie pulsée en terme de haute résolution. Bien que proche d'être définitivement opérationnel, le laser tout solide saphir-titane pulsé injecté que nous développons n'est pas encore en mesure d'être utilisé à des fins spectroscopiques ou de manipulations cohérentes. Nous avons néanmoins cherché à tirer partie du compulsé pour effectuer des expériences préliminaires qui nous ont conduit à réaliser un travail de spectroscopies des états de Rydberg très excités de Li_2 . Les résultats de ces travaux de recherche expérimentale sont présentés dans le chapitre suivant.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter le reste du dispositif expérimental qui nous a permis d'effectuer ce travail sur les états de Rydberg de Li_2 . Les éléments de ce dispositif que nous allons présenter ci-après sont l'enceinte à vide, le jet moléculaire de Li_2 , les deux lasers pulsés à colorant conventionnels, et les systèmes de détection et de diagnostic. Toute l'implantation du montage a été réalisé au cours de ma thèse car elle faisait suite à un déménagement de l'équipe dans de nouveaux locaux. L'implantation des éléments les plus significatifs est représentée schématiquement sur la figure 4.1.

Ce schéma montre qu'il nous est possible de choisir d'exciter les molécules avec tout ou partie des lasers à colorant dont nous disposons, y compris le compulsé. Le saphir-titane pulsé injecté n'est pas représenté sur la figure 4.1 car il est développé dans une salle blanche voisine, spécialement dédiée à le recevoir pour qu'il fonctionne dans les meilleures conditions. En particulier, la salle blanche assure une température et un taux d'humidité constants, et est exempte des poussières néfastes pour les instruments d'optique surtout aux fortes puissances utilisées.

Nous allons ci-après détailler séparément chaque élément de manière à en donner les principales caractéristiques. La première partie est consacrée à l'enceinte expérimentale sous vide et son système de pompage. Dans la seconde partie nous nous intéressons au jet moléculaire et au four qui le produit. Le système de détection des ions éventuellement produits dans la zone

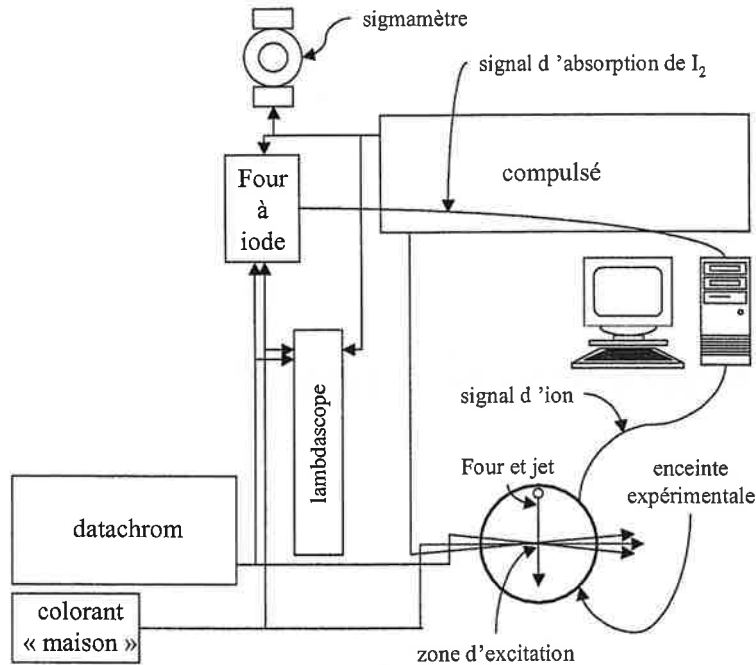


FIG. 4.1: *Implantation du dispositif expérimental*

d'excitation de l'enceinte expérimentale fait l'objet de la troisième partie. Pour finir, les lasers à colorant classiques et les systèmes de calibration des longueurs d'onde sont présentés dans la dernière partie.

4.1 Enceinte à vide

L'enceinte expérimentale est un volume cylindrique en acier inoxydable. La partie haute du dispositif est escamotable de manière à pouvoir intervenir à l'intérieur de l'enceinte pendant les phases de chargement du four, et lors de l'implémentation ou de la maintenance de l'appareillage qu'elle renferme. Le poids de ce couvercle qui repose sur un joint enduit de graisse à vide suffit à maintenir l'étanchéité du dispositif lorsqu'il est en cours de repompage. Trois hublots permettent d'introduire les faisceaux lasers excitateurs dans l'enceinte et peuvent également servir à contrôler visuellement l'espace intérieur. Ces hublots sont en suprasil ce qui permet de transmettre des faisceaux laser UV sans absorption néfaste. Ils sont inclinés, ce qui permet de contrôler la superposition spatiale des faisceaux laser dans la zone d'expérience en regardant la réflexion des faisceaux à la distance correspondante à l'extérieur de l'enceinte. Des passages de connexion permettent d'alimenter le four et les grilles de collection des ions en tension. Le four est également refroidi par une circulation d'eau.

La figure 4.2 présente l'enceinte expérimentale et ses principaux éléments.

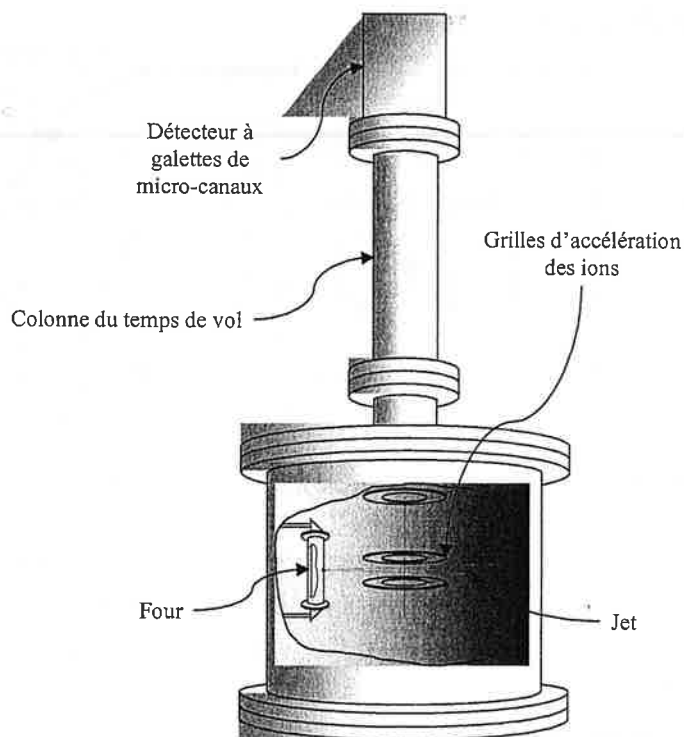


FIG. 4.2: *Vue en coupe de l'enceinte expérimentale*

Bien que la plupart des dispositifs que nous allons étudier dans la suite y soient représentés, nous allons dans un premier temps nous intéresser au dispositif de pompage de l'enceinte.

La figure 4.3 est une représentation schématique des pompes à vide et du circuit de pompage.

Les vannes 1 et 6 sont manuelles, tandis que les vannes 2, 3, 4 et 5 sont des vannes à air comprimé.

En fonctionnement normal, l'enceinte est pompée à la fois par la pompe primaire à palettes, et par la pompe secondaire à diffusion d'huile en utilisant le circuit commun (les vannes 1, 2, 3 et 4 étant ouvertes, 5 et 6 fermées). Le circuit parallèle de la vanne 5 ne sert que lorsque nous remettons le pompage en route. Il permet, les vannes 3 et 4 étant fermées, de pomper directement l'enceinte, de manière à obtenir dans tout le circuit le vide primaire nécessaire à l'amorçage de la pompe secondaire.

La vanne 6 est une vanne manuelle qui permet d'introduire un gaz inerte (usuellement de l'argon) dans l'enceinte lorsque nous arrêtons le pompage pour y intervenir. On peut aussi laisser l'enceinte sous argon de manière à éviter la pollution du four pendant un arrêt prolongé.

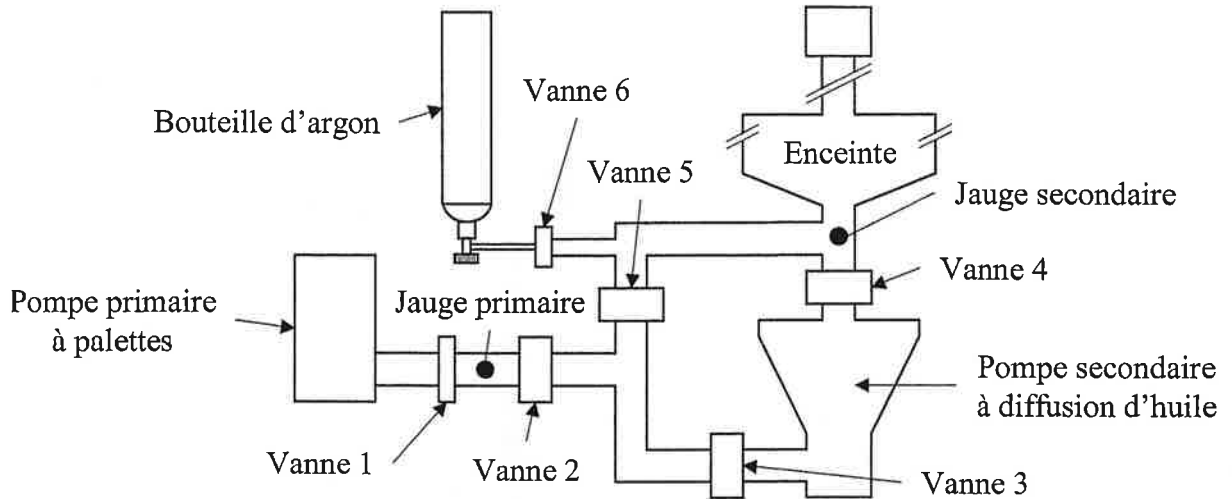


FIG. 4.3: Schéma du circuit de pompage de l'enceinte expérimentale

La pompe primaire est une pompe à palettes classique de marque Alcatel dont le vide limite est de $2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Il est nécessaire d'utiliser la pompe primaire seule au démarrage du pompage afin d'atteindre un vide d'environ $5 \cdot 10^{-2}$ mbar à partir duquel la pompe secondaire peut commencer à s'amorcer.

La pompe secondaire est une pompe à diffusion d'huile dont le vide limite est de 10^{-7} mbar. Elle est refroidie par une circulation d'eau.

Le vide est amélioré lors de la mise en route du four grâce à un piège cryogénique à azote liquide, ce qui permet en présence du jet moléculaire de conserver une pression de quelques 10^{-6} mbar dans l'enceinte.

Ce vide est suffisant pour collecter efficacement les ions produits lors de l'expérience d'excitation laser, mais est insuffisant pour faire une détection simultanée des électrons.

Le circuit de pompage est assujéti à un système électronique de sécurité qui contrôle la pression dans le circuit primaire et dans le circuit secondaire. En cas de fuite ou de coupure de courant, le système de sécurité coupe la pompe secondaire et ferme les vannes à air comprimé.

4.2 Four et jet moléculaire

Le four qui produit le jet moléculaire est à chauffage indirect. Il est représenté sur la figure 4.4.

L'élément central du four est un tube en métal long de 8 cm et de 12 mm de diamètre en niobium. Il contient environ de 1 à 1,5 g de Li sous forme solide. Il est serti aux deux extrémités

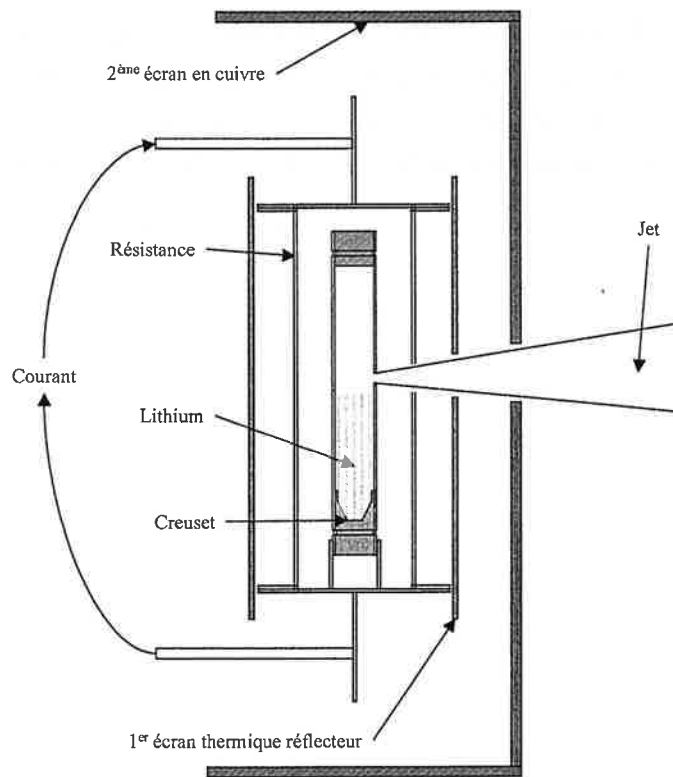


FIG. 4.4: Schéma du four

et percé d'un trou de 0,2 à 0,3 mm de diamètre à mi-hauteur. Le tube est placé le long de l'axe central d'une résistance en acier inoxydable de forme cylindrique, elle même percée d'un orifice pour permettre le passage du jet. Les bornes de la résistance sont reliées à des pièces en cuivre sur lesquelles est appliqué un courant qui peut atteindre 100 A sous basse tension. Lorsqu'on augmente le courant traversant la résistance, on chauffe par rayonnement le tube, ce qui provoque la fusion du Li et le mouillage par capillarité de toutes les parois du tube. La surface évaporative est alors très grande ; le gaz sous pression à l'intérieur du tube se peuple des espèces moléculaires par collisions atomiques et s'échappe par l'ouverture de manière effusive. Le premier écran thermique est en acier inoxydable ; il permet de réfléchir vers le tube le rayonnement émis par la résistance vers l'extérieur, assurant ainsi une meilleure efficacité de chauffage. Le deuxième écran est en cuivre ; il est maintenu à une température de quelques dizaines de °C pour minimiser le rayonnement du corps noir dans la zone d'excitation de l'enceinte expérimentale. Une pince ampèremétrique (1 : 100) permet de mesurer le courant qui passe dans l'élément chauffant. La figure 4.5 présente un étalonnage expérimental de la température du four en fonction du courant traversant la résistance.

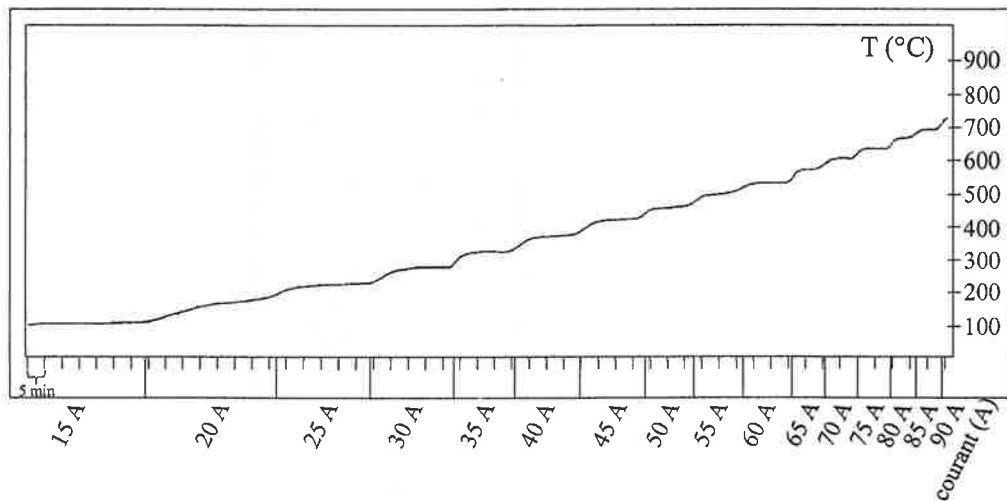


FIG. 4.5: Courbe d'étalonnage de la température du four

Le fonctionnement normal du jet se fait avec un courant d'environ 60 à 65 A, soit une température d'environ 550 °C. Même au repos, une intensité de deux dizaines d'ampères traverse constamment la résistance. Cela diminue l'inertie thermique quand on veut atteindre le point de fonctionnement et empêche l'oxydation du Li maintenu à l'état liquide (la température de fusion du lithium métallique est de 180,5 °C). Les pièces de cuivre qui supportent la résistance et le tubes sont refroidies par circulation d'eau, ce qui assure l'évacuation de la chaleur inutile.

Outre l'intensité du courant, les paramètres affectants le fonctionnement du jet sont d'une part la qualité du sertissage du tube, et d'autre part la taille de l'orifice d'où le jet est issu. Lorsque le sertissage du tube (fait manuellement) est de qualité moyenne, les extrémités du tube fuient, ce qui baisse le rendement du four et nécessite de fonctionner à plus haute température. De la même façon, le diamètre du trou ne doit pas être trop grand, et d'autant moins d'ailleurs que les collisions entre atomes sont plus nombreuses s'il est petit ce qui favorise la population du jet en molécules. L'utilisation d'un diamètre trop petit entraîne cependant le bouchage régulier de l'orifice, si bien que pour l'éviter nous avons déterminé un diamètre expérimental optimal pour notre expérience de 0,2 mm.

Le matériau qui constitue le tube est également d'une importance capitale. Sur ce montage, les tubes étaient initialement en acier inoxydable, mais lorsque nous avons commencé à travailler avec le lithium, nous avons observé une dégradation des tubes due à une corrosion avec le Li liquide ce qui conduisait à d'importantes fuites et finalement à un fonctionnement chaotique du jet quand dans le four presque vide, le Li fondu ne mouillait plus complètement la paroi. Nous avons également observé de très grosses bouffées de matière qui vidaient le four en quelques secondes (faisant remonter la pression de l'enceinte de manière très significative) après une période de fonctionnement relativement courte (1 ou 2 heures), ainsi que la pollution du jet par des espèces indéterminées. Le fait est que le lithium possède un très fort pouvoir corrosif à température élevée (le Li est un métal très réducteur), et que l'acier inoxydable n'y résiste pas. Afin de résoudre ce problème et de trouver un matériau capable de résister au pouvoir corrosif du lithium en fusion nous avons effectué une bibliographie sur les durées de vie des constituants des "heat pipe" contenant du lithium. Le tableau suivant indique quelques données relevées dans la littérature.

Matériaux	Température de la vapeur de lithium (°C)	Durée de vie (h)
Nb+1% Zr	1100	4300
Nb+1% Zr	1500	>1000
Nb+1% Zr	1600	132
Ta	1600	17
W	1600	1000
SGS-Ta	1600	1000
TMZ	1500	9000

L'un des éléments qui semble le mieux résister à la corrosion par le lithium est le niobium (Nb). Après des essais peu fructueux avec des tubes en tantale (dont nous pouvions disposer rapidement), nous avons finalement fait l'acquisition de tubes en niobium, lesquels se sont révélés extrêmement satisfaisants. En plus de résister effectivement au pouvoir corrosif du lithium, le niobium présente l'avantage non négligeable d'être malléable (alors que le tantale est cassant).

Cette dernière caractéristique s'est notamment révélée essentielle pour le sertissage des tubes dont nous avons déjà discuté l'importance.

Remarquons pour finir que les tubes une fois vidés ne sont pas récupérables, ce qui rend ce système peu économe malgré l'excellent état des tubes en niobium après usage.

4.3 Système de détection

Après avoir passé divers écrans destinés à protéger le reste de l'enceinte du rayonnement de chauffage, les molécules transportées par le jet parviennent finalement dans la zone d'excitation entre deux grilles séparées d'un centimètre. Elles y rencontrent à angle droit les faisceaux lasers de l'expérience qui dans certaines conditions de longueurs d'onde optimales les ionisent. Les particules chargées ainsi créées sont le produit de l'expérience ; il faut les détecter pour diagnostiquer le phénomène étudié. Pour récolter ces ions, nous appliquons sur les grilles délimitant verticalement la zone d'excitation une tension accélératrice qui représente le premier étage d'un système de temps de vol conduisant les ions à un détecteur composé de deux galettes de microcanaux après une séparation des différentes masses (voir figure 4.6).

4.3.1 Temps de vol

Le système de temps de vol que nous avons utilisé pour ces expériences est un système à deux étages de tension (configuration dite de Wiley-MacLaren [20]) qui présente l'avantage de mieux regrouper les ions qu'un système simple. La résolution d'un spectromètre de masse par temps de vol connaît en effet deux limitations : la défocalisation spatiale due à l'extension du volume d'ionisation, et la défocalisation énergétique due à la dispersion initiale de vitesse des ions. Il en résulte une dispersion du temps d'arrivée des ions de même masse sur le détecteur qui conduit à la non séparation des masses pour les grande valeurs. La configuration Wiley-MacLaren permet d'améliorer la résolution du système en compensant les effets de défocalisation grâce à l'ajustement des deux champs uniformes dans les deux zones d'accélération. La figure 4.6 montre une représentation schématique du système de détection par temps de vol.

La tension électrique présente dans la première zone (L_1 ; zone d'excitation) est faible (environ 20 V), ce qui permet de donner à deux ions spatialement distinct une accélération similaire à l'entrée de la zone L_2 . La tension appliquée dans la première zone est impulsional et démarre 50 ns après les impulsions lasers excitatrices. De cette manière l'espèce ionisée ne subit l'influence d'aucun champ électrique statique (hormis le champ résiduel) lors de l'ionisation laser. La tension appliquée (environ 200 V) dans la seconde zone d'accélération (L_2) apporte aux ions l'essentiel

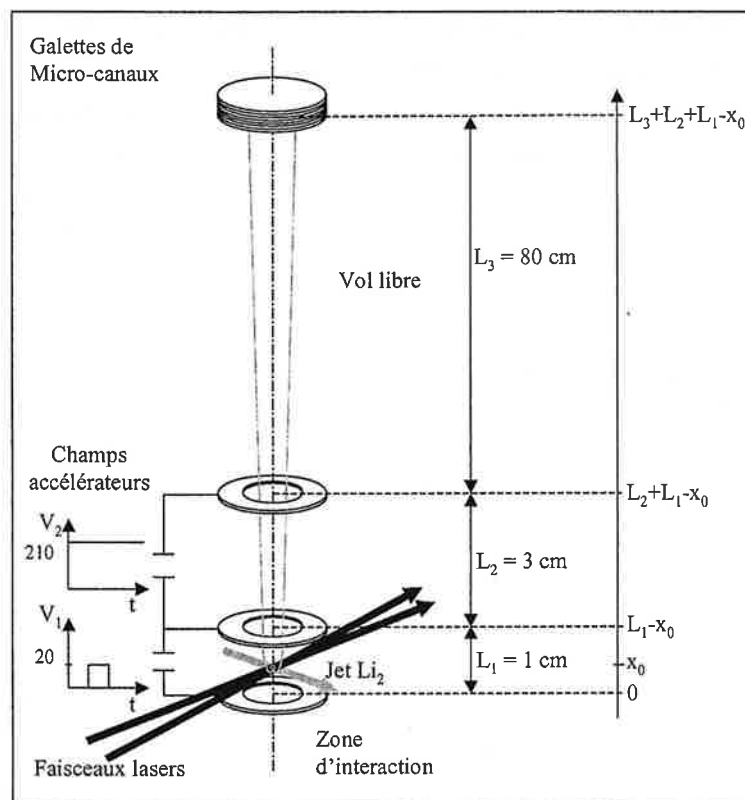


FIG. 4.6: Temps de vol

de leur énergie cinétique, et permet de réduire l'influence de leur dispersion initiale de vitesse. La position x_n de l'ion au sortir de la zone L_n au temps t_n ($n = 1, 2, 3$) s'exprime d'après la relation fondamentale de la dynamique comme,

$$x_n = \iint_{t_{n-1}}^{t_n} a_n \cdot dt^2 = \frac{1}{2} a_n (t_n - t_{n-1})^2 + v_{n-1} (t_n - t_{n-1}) + x_{n-1} \quad (4.1)$$

avec $a_n = \frac{eV_n}{mL_n}$ l'accélération subie par l'ion de charge e et de masse m dans la zone de longueur L_n soumise au champ d'amplitude V_n , et v_n la vitesse de l'ion au sortir de la zone L_n .

Dans notre situation expérimentale, l'axe du jet moléculaire est perpendiculaire à l'axe du temps de vol, si bien que la vitesse initiale v_0 des ions suivant l'axe du temps de vol peut être négligée ($v_0 \simeq 0$). Le temps d'arrivée sur le détecteur d'un ion initialement à la position x_0 est la somme des temps de parcours de chaque zone L_1 , L_2 et L_3 . Il est donné par,

$$\begin{aligned} T = & \left(\frac{2L_1 m}{eV_1} (L_1 - x_0) \right)^{\frac{1}{2}} \\ & + \left(\left(\frac{L_2}{V_2} \right)^2 \frac{2mV_1}{eL_1} (L_1 - x_0) + \frac{2mL_2^2}{eV_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\left(\frac{L_2}{V_2} \right)^2 \frac{2mV_1}{eL_1} (L_1 - x_0) \right)^{\frac{1}{2}} \\ & + \frac{L_3}{\left(\frac{2eV_1}{mL_1} (L_1 - x_0) + \frac{2eV_2}{m} \right)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Les courbes de la figure 4.7 montrent l'allure du temps d'arrivée T des ions sur le détecteur pour différents couples de tension V_1 et V_2 pour notre dispositif. Nous voyons que notre système de temps de vol est optimisé avec les valeurs $V_1 = 20$ V et $V_2 = 210$ V pour lesquelles le temps d'arrivée sur le détecteur est quasiment le même quelque soit la position initiale de l'ion (courbe "plate").

La figure 4.8 présente un spectre de masse des isotopes de Li_2 obtenu expérimentalement avec ce dispositif.

La résolution de notre système est suffisante pour nos expériences sur Li_2 puisqu'on sépare sans difficulté les isotopes ${}^6\text{Li}_2$, ${}^{6,7}\text{Li}_2$ et ${}^7\text{Li}_2$ de la molécule.

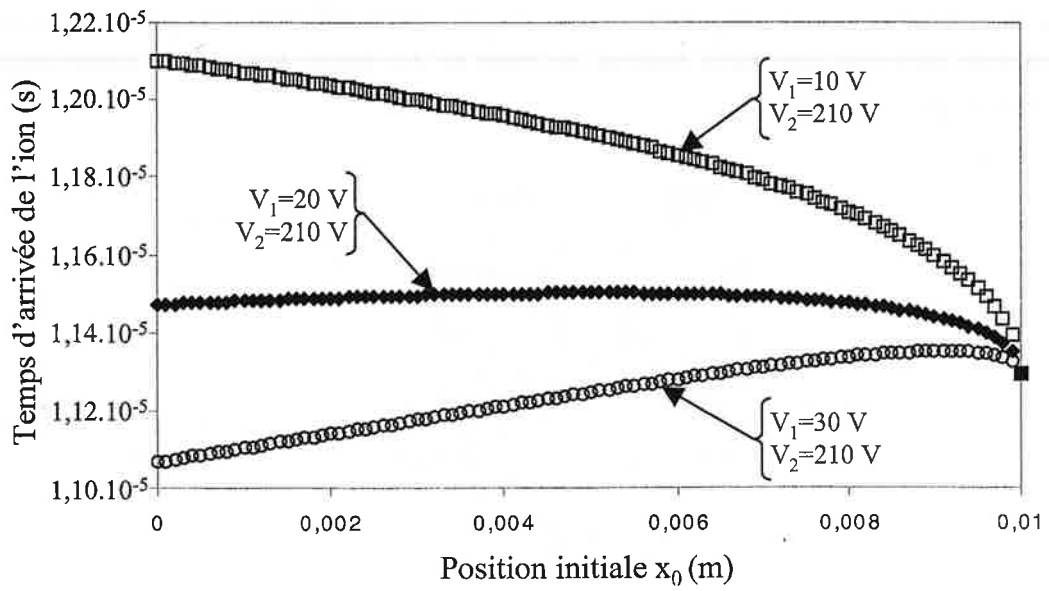


FIG. 4.7: Arrivée des ions sur le détecteur en fonction de leur position initiale

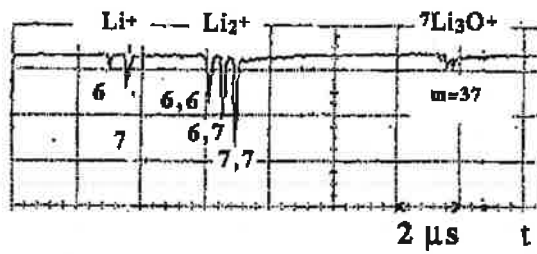


FIG. 4.8: Séparation du lithium isotopique par le temps de vol

4.3.2 Système d'acquisition

Le détecteur d'ion est constitué de deux galettes de microcanaux en quartz accolées. Les ions arrivent sur une couche sensible et provoquent l'éjection d'un courant d'électrons qui est amplifié dans les microcanaux des 2 galettes avec un gain de 2×10^6 . Chaque galette de microcanaux fonctionne sous une très forte tension de 1500 V. La figure 4.9 résume schématiquement le fonctionnement du détecteur.

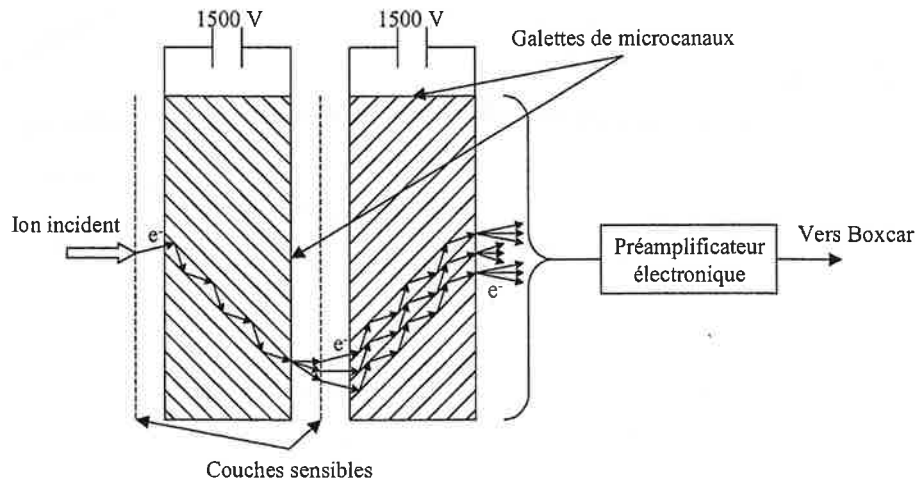


FIG. 4.9: Schéma de principe du détecteur d'ions

Le signal est ensuite amplifié électroniquement avec un gain de 5, puis envoyé dans un intégrateur de type boxcar dont la porte d'intégration est ajustée manuellement sur le temps d'arrivée des ions. L'ensemble étant un processus avec des durées caractéristiques de l'ordre de la dizaine de nanosecondes, la visualisation du signal est faite au moyen d'un oscilloscope numérique Techtronix TDS 784D dont le taux de saisie est très grand (jusqu'à 200 000 signaux par seconde). Le signal est pulsé avec une cadence de 10 Hz (taux de répétition des impulsions lasers). Le signal intégré sur un nombre de coups variable (usuellement 10) est ensuite envoyé sur l'entrée analogique d'une carte d'acquisition informatique de marque National Instrument, ainsi que sur une table traçante (afin de faire face à d'éventuels problèmes informatiques).

Le programme d'acquisition a été développé sous Labwindows au cours de ma thèse. Le système d'acquisition informatique a permis de traiter les enregistrements de manière informatique avec plus de souplesse que les enregistrements sur papier.

4.4 Lasers à colorant classiques

Dans cette partie nous allons présenter les deux lasers à colorant pulsés classiques avec lesquels nous avons également été amené à travailler. Ils ne permettent pas de travailler à haute résolution, mais restent néanmoins dans un domaine de largeur de raie (entre 1 et 3 GHz) qui est suffisant pour résoudre la plupart des structures rotationnelles des molécules, et ont le considérable avantage de proposer une accordabilité continue très étendue (pratiquement de la largeur de la bande d'émission du colorant).

Ces deux lasers à colorants pulsés sont pompés par un lasers Nd : YAG, et sont tous les deux d'un fonctionnement assez similaire. L'un, appelé Datachrom est une source commerciale (Quantel), l'autre est un montage "maison" qui en reprend le principe mais en améliore la conception. Dans un premier temps, nous allons justement présenter la cavité du laser à colorant "maison", de manière à en montrer les améliorations comparée à celle du laser Datachrom. La chaîne d'amplification, le système de doublage en fréquence, les éléments de contrôle et de commande associés au Datachrom seront également mentionnés.

4.4.1 Laser à colorant pulsé "maison"

La cavité de cette source de rayonnement laser est présentée sur la figure 4.10. Elle est de type Littman [24] améliorée.

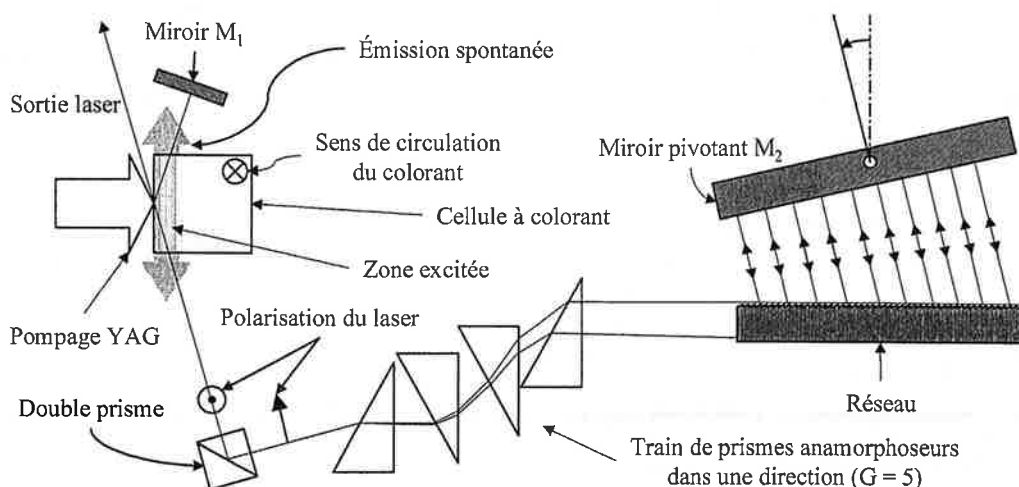


FIG. 4.10: Schéma de la cavité

Le milieu amplificateur est une cellule à colorant pompée transversalement par le faisceau laser Nd : YAG doublé. L'extraction du faisceau laser hors du volume de pompage du colorant

par transmission au travers de la face avant de la cellule permet de séparer le rayonnement laser de l'émission spontanée amplifiée dont la direction de propagation est quasi-perpendiculaire au faisceau de pompe. Cette séparation spatiale qui écarte l'émission spontanée de l'axe optique présente l'avantage de ne pas permettre son amplification, ni au sein de la cavité, ni dans la chaîne d'amplificateurs qui suit la cavité. C'est un aspect primordial pour l'amplification ultérieure, car cela permet de ne pas "polluer" le faisceau laser utile avec l'émission spontanée amplifiée large bande. Cette disposition de la cavité (brevet Moya) est à l'origine de l'amélioration des performances spectrales des sources à colorant pulsées. Les miroirs de la cavité sont plans.

Le deuxième élément sélecteur de longueur d'onde de la cavité est le réseau. Il s'agit d'un réseau 1800 traits/mm qui diffracte les différentes contributions de longueurs d'onde avec différents angles. La rotation du miroir M_2 de fond de cavité permet de sélectionner l'élément spectral étroit qui est diffracté vers lui à angle droit. Il le réfléchit sur le réseau suivant le même angle de sorte que la lumière est de nouveau diffractée dans l'axe qui lui permet de parcourir le reste de la cavité et de subir une amplification dans la cellule à colorant. Toutes les autres contributions spectrales étant renvoyées non perpendiculairement par le miroir M_2 , elles sont hors de l'axe de la cavité et sont éliminées.

Le balayage de la longueur d'onde du laser se fait en faisant pivoter le miroir M_2 autour de son axe de manière à sélectionner continûment de nouvelles contributions spectrales. La rotation du miroir autour de son axe est contrôlée par un moteur électrique pas à pas commandé à distance. Le boîtier de commande permet de sélectionner le sens et la vitesse du balayage automatique, et permet d'effectuer un balayage manuel.

L'innovation apportée au laboratoire sur ce laser en comparaison des systèmes commerciaux équivalents, réside dans l'ajout du double prisme à réflexion totale. Il fait tourner la polarisation du faisceau laser de $\frac{\pi}{2}$, ce qui permet à l'axe du miroir pivotant d'être vertical dans le référentiel du laboratoire, si bien que le poids du miroir ne crée pas de couple sur son arbre et ne provoque donc aucune instabilité mécanique.

Les caractéristiques de cette cavité fonctionnant avec du colorant DCM et pompée avec une énergie par impulsion de Nd : YAG doublé de 15 mJ sont présentées dans le tableau suivant :

Energie de sortie	1 à 2 mJ
Résolution	0,1 cm ⁻¹
Accordabilité	20 à 30 nm
Durée d'impulsion	10 ns
Cadence	10 Hz

En pratique nous n'avons pas besoin d'une telle quantité d'énergie par impulsion, et nous avons atténué le faisceau à l'aide de densités optiques pour les besoins de l'expérience.

4.4.2 Datachrom

Cavité

La cavité du Datachrom fonctionne sur le même principe que la cavité présentée ci-dessus, mais sans le double prisme à réflexion totale. L'orientation de la polarisation implique que l'axe de rotation du miroir M_2 de cette version commerciale est obligatoirement horizontal dans le référentiel du laboratoire (voir figure 4.11). Le fonctionnement se fait donc en dehors du centre de gravité du système d'entraînement, ce qui augmente les instabilités mécaniques.

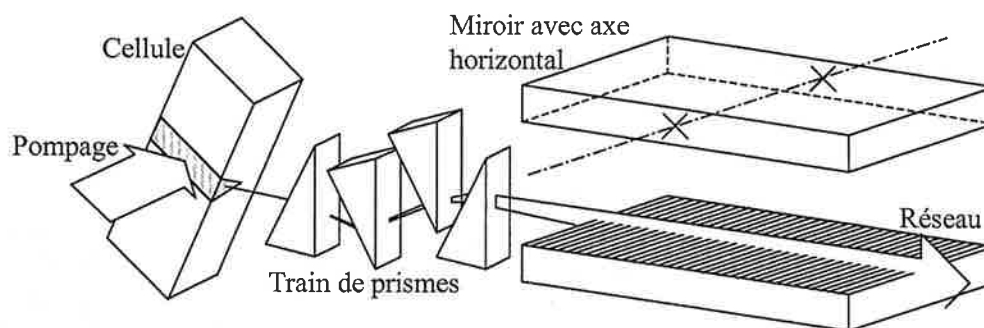


FIG. 4.11: Cavité du Datachrom (axe du réseau horizontal)

Les commandes de balayage de la cavité possèdent la même versatilité que celles du laser "maison" à l'exception notable du sens de balayage. Avec ce système en effet, seul un balayage des petites longueurs d'onde vers les grandes est possible (du bleu vers le rouge).

Employée avec du LDS 722 et pompée avec un faisceau laser Nd : YAG doublé de 10 mJ par impulsion, la cavité du Datachrom fournit les caractéristiques présentées dans le tableau suivant :

Energie de sortie	1,3 mJ
Résolution	0,08 cm^{-1}
Accordabilité	20 à 30 nm
Durée d'impulsion	10 ns
Cadence	10 Hz

Amplification

Dans la plupart des expériences spectroscopiques que nous décrivons au chapitre suivant, il est nécessaire de doubler la fréquence du Datachrom. Ceci demande de plus fortes puissances lasers pour la fréquence fondamentale afin d'obtenir des puissances comparables à la longueur d'onde double. Le Datachrom est en fait un système versatile, conçu pour fournir l'émission laser fondamentale du colorant, ainsi que la fréquence double et la fréquence triple correspondantes. Il dispose donc d'une chaîne d'amplificateurs qui permet d'obtenir les énergies nécessaires au doublage et au triplage, ainsi que des éléments d'optique escamotables destinés à prélever les fractions du faisceau à doubler ou à tripler pour les envoyer vers les cristaux non linéaires correspondants. Nous n'avons en pratique dans cette expérience jamais utilisé le schéma de triplage.

La figure 4.12 présente la chaîne d'amplificateur du Datachrom.

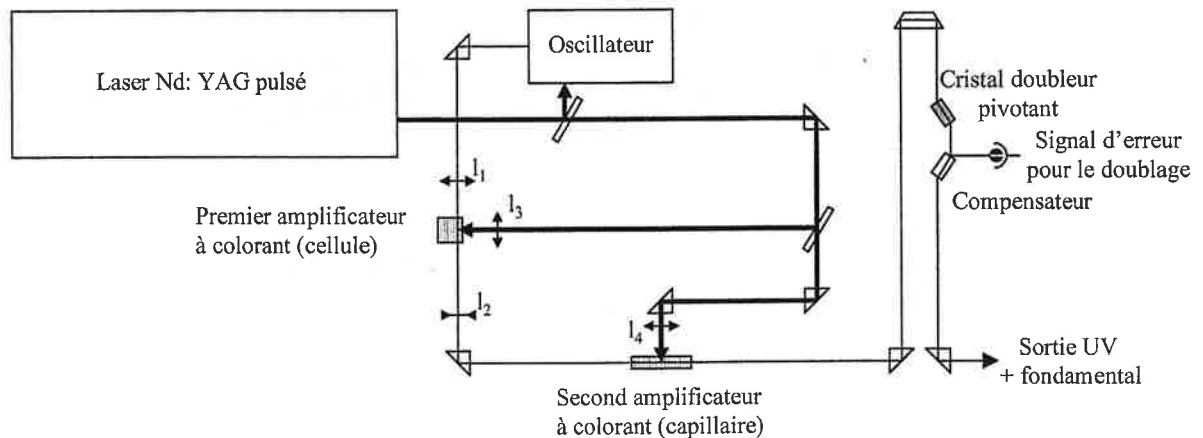


FIG. 4.12: Chaîne d'amplification du datachrom

Nous faisons remarquer que l'énergie incidente à amplifier est ici déjà assez conséquente, ce qui diffère du cas du compulsé. Les amplificateurs sont donc adaptés pour un signal d'entrée fort et pompés transversalement. Le premier amplificateur est une cellule similaire à la cellule de la cavité. Il est pompé transversalement par le Nd : YAG doublé avec une énergie de 25 mJ et permet d'obtenir une énergie laser de 3 mJ par impulsion, ce qui représente un gain de 2,3 pour un rendement de 6,8%.

Le second amplificateur est un tube capillaire de 5 cm de long et de 5 mm de diamètre. Il est pompé transversalement par le Nd : YAG doublé avec une énergie de 70 mJ pour une sortie laser de 17 mJ par impulsion, soit un gain de 5,7 pour un rendement de 20%. Bien que l'implantation de ce capillaire permette de l'incliner pour l'adapter à l'angle de réfraction du

solvant qui y circule, nous n'avons jamais parfaitement réussi à le régler pour l'angle de Brewster du DMSO. Malgré l'optimisation réalisée sur la mesure de l'énergie de sortie, nous pensons que cet amplificateur ne fonctionne pas au maximum de ses possibilités avec ce solvant.

Les lentilles cylindriques l_3 et l_4 sont destinées à focaliser les faisceaux de pompe sur les amplificateurs. La présence de lame $\frac{\lambda}{2}$ permet de faire tourner leur polarisation pour l'adapter parfaitement à celle du faisceau laser amplifié. La distance entre l'amplificateur et la lentille cylindrique est réglable.

Ce système demande un nettoyage régulier des optiques en raison des fortes puissances laser qui y circulent, lesquelles provoquent des dépôts de poussière sur les surfaces qui finissent par absorber les faisceaux.

Le changement régulier des colorants est également requis pour assurer les caractéristiques de fonctionnement de la source.

Système d'asservissement du doublage en fréquence : "tracking"

Le doublage de longueur d'onde s'effectue au moyen d'un cristal non linéaire de KDP de type I. L'ajustement de l'angle d'incidence pour l'optimisation du doublage, c'est-à-dire l'accord de phase, est effectué au moyen d'un système électronique de "tracking" de type INRAD. Une infime portion du faisceau doublé UV est prélevée et envoyée sur une photodiode dont la surface comporte deux récepteurs distincts accolés. Lorsque le cristal se désaccorde, en raison notamment du balayage de la longueur d'onde laser, la tache UV se dissymétrise de sorte que l'un des récepteurs de la photodiode devient plus éclairé que l'autre. Le système électronique fait donc pivoter le cristal de manière à rétablir une tache symétrique, c'est-à-dire à réaccorder le doublage en fréquence.

En pratique, ce système qui s'appuie sur la détection d'un signal d'erreur est d'un fonctionnement délicat. Selon l'âge des colorants circulant dans les cellules ou la propreté des optiques, la symétrie de la tache UV est parfois très approximative même pour l'accord de phase parfait. La détection du signal d'erreur demande également d'être au dessus d'un certain seuil de puissance laser pour être efficace, ce qui pose problème lorsqu'à l'usage les caractéristiques de puissance du laser diminuent. Il arrive donc fréquemment que le "tracking" ne reconnaisse plus la consigne de doublage et qu'il s'éloigne considérablement de l'accord de phase. Cela nécessite une surveillance continue pendant les enregistrements, et il est parfois nécessaire de retoucher le réglage de la consigne en cours de balayage. Les systèmes récents préfèrent un pilotage informatique (Lambda Physics) du moteur de rotation du cristal doubleur calculé à partir de la vitesse de balayage du laser. Bien que les deux balayages soient ainsi techniquement découplés, leur coïncidence peut être aisément assurée et se révèle moins délicate qu'avec un "tracking" optique.

Dans les conditions d'accord de phase et d'amplification optimales, le faisceau UV à la sortie du Datachrom possède les caractéristiques présentées dans le tableau suivant :

Energie de sortie	1,1 mJ
Résolution	0,16 cm ⁻¹
Accordabilité	10 à 15 nm
Durée d'impulsion	10 ns
Cadence	10 Hz

Le doublage en fréquence diminue évidemment la résolution du laser, mais également son domaine d'accordabilité.

4.5 Mesures des longueurs d'onde

Lors des sessions expérimentales, il est souvent nécessaire de contrôler la longueur d'onde des lasers que nous utilisons. Il s'agit autant de les mettre en résonance avec des transitions moléculaires de Li₂ prédéterminées, que de vérifier le bon déroulement des opérations de balayage en cours et de permettre le dépouillement des spectres enregistrés. Les deux outils de diagnostics présentés ci-après sont utilisés à ces fins.

4.5.1 Lambdascope

Le "lambdascope" [21] est un système de mesure des longueurs d'onde laser bon marché développé au laboratoire dans les années 80 par N. Pelletier-Allard et R. Pelletier. Il permet de mesurer la longueur d'onde d'une raie laser avec une précision de 0,001 nm. Son principe repose sur l'observation de la position de la raie laser diffractée par un réseau (1800 traits/mm) au sein du spectre de diffraction multiple, connu et catalogué, d'une lampe spectrale à hélium. La région du spectre de diffraction, c'est-à-dire l'ordre de diffraction auquel on se trouve, est déterminé au moyen du repérage des raies de diffraction d'un laser He-Ne dont la longueur d'onde est bien connue.

La figure 4.13 représente un schéma du "lambdascope".

Les raies des différents spectres de diffraction (laser à analyser, laser He-Ne et lampe à hélium) sont cataloguées suivant la même échelle en $k\lambda$, avec k l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde. On se place dans un domaine d'ordres élevés où les spectres de diffractions de plusieurs ordres de la lampe à hélium se recouvrent. La raie laser à analyser est repérée

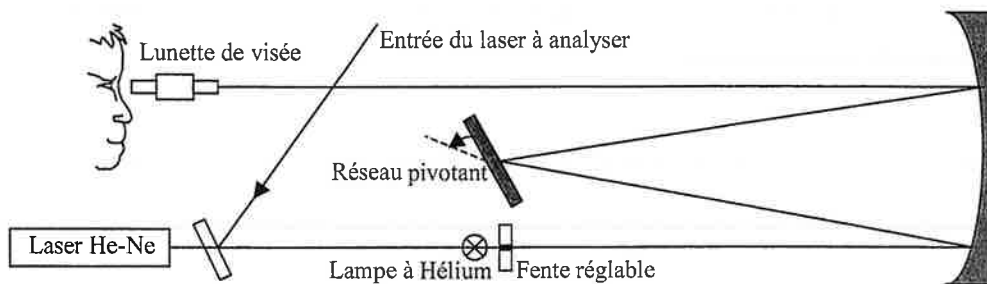


FIG. 4.13: Schéma de principe du lambdascope

au sein du spectre riche de la lampe à hélium grâce aux graduations du viseur. Sa longueur d'onde peut être déterminée grossièrement avec un spectromètre à réseau, ou en mesurant la position de deux ordres successifs k et $k + 1$ qui diffèrent exactement de λ . Il est alors possible de déterminer l'ordre de diffraction de la raie laser, et de faire une mesure plus précise de sa longueur d'onde avec le lambdascope. La détermination de l'ordre de diffraction de la raie laser n'est indispensable qu'après un saut de longueur d'onde d'émission laser important. La plupart du temps, les balayages des lasers se font sur des petits domaines, ou peuvent être suivis en temps réel sur le lambdascope, si bien qu'il n'est pas nécessaire de redéterminer l'ordre de diffraction qui reste inchangé.

4.5.2 Four à iode

Le four à iode est un élément classique de spectroscopie. Lorsque nous balayons un laser pour les besoins de l'expérience nous envoyons une fraction du faisceau à travers un four à iode porté à haute température (autour de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) de manière à enregistrer le spectre d'absorption de I_2 simultanément avec le spectre expérimental. Le spectre d'absorption de I_2 est bien identifié puisqu'il a été étudié à haute résolution en spectroscopie de transformée de Fourier au laboratoire et compilé dans divers atlas. Ceux-ci nous servent d'étalons standards de référence pour étalonner nos enregistrements. La précision de cet étalonnage est évidemment limitée par la résolution du faisceau laser absorbé dans le four à iode.

Dans les gammes de longueurs d'onde que nous avons utilisées (autour de 13400 cm^{-1} d'une part, et autour 15200 cm^{-1} d'autre part), nous disposons de deux atlas différents qui couvrent les gammes $14000\text{-}15600\text{ cm}^{-1}$ et $11000\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$ [22, 23].

Nous faisons remarquer que lorsque c'est le faisceau doublé UV que nous avons utilisé, nous avons mesuré le spectre d'absorption à la fréquence fondamentale du rayonnement ce qui impose de doubler les mesures de nombre d'onde données par les atlas lors du dépouillement.

L'utilisation des atlas de l'iode et maintenant du tellure restent indispensables dans la plupart des travaux de spectroscopie.

Troisième partie

**Spectroscopie des états de Rydberg
très excités de Li_2**

Chapitre 5

Les états de Rydberg très excités de Li_2

5.1 Présentation

Les états de Rydberg sont des états liés d'un atome ou d'une molécule pour lesquels l'un des électrons possède une orbite de très grande dimension. Au cours de son mouvement autour du coeur de charge positive (ion atomique ou moléculaire), cet électron "Rydberg" très excité passe un maximum de temps à grande distance où il voit essentiellement le champ coulombien créé par le coeur ionique. Les niveaux d'énergie de Rydberg d'un atome ou d'une molécule sont par conséquent structurés approximativement à la manière de ceux de l'atome d'hydrogène qui est naturellement le système de Rydberg modèle. La structure des états de Rydberg se complexifie avec l'augmentation de la taille du coeur ionique. Dans des atomes plus lourds, la structure des états de Rydberg est déjà beaucoup moins simple que dans l'atome d'hydrogène, et dans les molécules, la multiplication des états rovibroniques de l'ion rend le spectre encore plus complexe.

Dans les états très excités des molécules, il existe en effet une grande variété de couplages possibles entre les degrés de liberté électroniques, vibrationnels et rotationnels. La structure des niveaux dans ces états de Rydberg moléculaires est donc considérablement plus difficile à analyser. Ces couplages variés causent en particulier l'effondrement de l'approximation de Born-Oppenheimer (ABO), laquelle permet généralement de représenter avec fiabilité les états de basse énergie dans les molécules. Néanmoins, les couplages entre le mouvement de l'électron de Rydberg et le mouvement du coeur ionique sont intéressants en eux-même car ils sont susceptibles de fournir des informations importantes sur les mécanismes de conversion d'énergie électronique en énergie rovibronique, et *vice versa*.

Etant donnée la multiplicité d'états rovibroniques de l'ion moléculaire, la densité d'états de Rydberg augmente rapidement avec le nombre quantique principal de l'électron, et avec elle la

probabilité de perturbations entre états proches. Les états de Rydberg moléculaires qui se situent au dessus du potentiel d'ionisation et dont le couplage avec le continuum électronique conduit à l'autoionisation sont d'un intérêt tout particulier. Le processus inverse de recombinaison d'un électron libre avec un ion moléculaire pour former un état de Rydberg neutre qui peut être stabilisé par une émission radiative peut se révéler d'une très grande importance dans les nuages gazeux interstellaires. Les états de Rydberg quasi-discrets et plongés dans le continuum sont aussi d'une importance significative dans les processus de diffusion. Ils donnent naissance à des résonances dans la section efficace de diffusion d'un électron libre par un ion moléculaire dont l'association forme justement un système susceptible de s'agencer comme un état de Rydberg. Les états de Rydberg sont donc finalement de bon candidats pour expérimenter différents types de perturbations qui peuvent être très localisées en énergie.

Les premiers travaux de recherches concernant les états de Rydberg moléculaires découlent de l'observation expérimentale des spectres d'absorption dans l'ultra-violet de H_2 effectuées à la fin des années 60, notamment par Herzberg [25]. Fano démontra dans une publication célèbre [26] que ces états de Rydberg moléculaires de H_2 pouvaient être analysés à l'aide de la théorie du défaut quantique introduite pour les atomes par Seaton [27]. Cette théorie étendue à plusieurs voies a permis de traiter de nombreux problèmes aussi bien dans H_2 (pour laquelle on retiendra les travaux de Jungen et de ses collaborateurs [28, 29, 30]) que dans NO [31]. Les états de Rydberg de ces deux molécules restent à ce jour les plus étudiés. Dans les années 80, avec l'arrivée des lasers visibles accordables, un grand nombre de travaux de recherche impliquant une excitation à deux étages permit d'étudier les états de Rydberg de dimères d'alcalins : Na_2 [32, 33, 34, 35, 36], K_2 et finalement Li_2 [37, 38, 39, 40, 41, 42].

A la fin des années 80, Schwarz *et al.* [41] réalisèrent une première étude expérimentale des états de Rydberg très excités, proches ou au dessus de la première limite d'ionisation de Li_2 . L'analyse des spectres imposa l'utilisation de la théorie du défaut quantique multi-voie (MQDT pour Multi-channel Quantum Defect Theory) en collaboration avec Jungen pour une interprétation très satisfaisante, encore améliorée depuis par Roche et Jungen [42].

Les travaux de recherche antérieurs sur les états de Rydberg très élevés de H_2 et Na_2 restent fondamentaux pour aborder un travail similaire sur Li_2 . La très grande similitude de ces trois molécules est motif à des comparaisons systématiques et bienvenues pour aider à l'interprétation. Li et Na sont en effet des alcalins, de sorte que leurs dimères respectifs Li_2 et Na_2 sont conceptuellement des molécules simples à deux électrons externes comme H_2 . Dans le cadre précis des états de Rydberg moléculaires très élevés, les travaux les plus significatifs, sont ceux de Herzberg et Jungen [43] pour la molécule de dihydrogène, et ceux de Broyer et ses collaborateurs [32, 33, 34, 36] pour la molécule Na_2 . Ils développent les bases de la MQDT pour les états de Rydberg des diatomiques homonucléaires et éclairent un certain nombre de phénomènes spécifiques.

Nous avons réalisé une étude spectroscopique des états de Rydberg de Li_2 au delà des premières limites de ionisation vibrationnelles. Ces spectres ont été étudiés avec une approche expérimentale, puis analysés grâce à l'apport théorique de la MQDT via l'utilisation des programmes de calcul et d'ajustement des paramètres mis au point par Christian Jungen et ses collaborateurs. Ce chapitre s'attache à présenter quelques notions historiques théoriques utiles pour la suite.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la molécule Li_2 et un historique des travaux de recherche dont elle fut l'objet. Dans la seconde partie, nous tentons de décrire exhaustivement la physique des états de Rydberg moléculaires, en insistant en particulier sur l'effondrement de l'approximation de Born-Oppenheimer, les processus de relaxation dans ces états, et les principes de la MQDT.

5.2 La molécule Li_2

La principale motivation à l'origine de la majeure partie des travaux sur Li_2 est simple : Li_2 est l'une des molécules homonucléaires stables les plus légères. Li_2 possède une structure électronique simple, composée de six électrons seulement, modélisable avec un nombre de paramètres raisonnable, d'où son intérêt du point de vue théorique. A ce titre, elle a fait très tôt l'objet d'une attention particulière de la part des spectroscopistes qui voyaient en elle l'étape naturelle évidente pour l'extension aux autres espèces moléculaires de toutes les études menées précédemment sur H_2 . Rappelons que le lithium ${}^7\text{Li}$ est l'alcalin qui suit immédiatement l'hydrogène dans la colonne correspondante de la classification périodique de Mendeleïev. Li et H ont donc *a priori* la même structure électronique externe et les mêmes propriétés chimiques (un électron sur la couche externe), ce qui conduit à imaginer un "comportement" similaire pour leurs dimères respectifs et explique les investigations menées dans le sens de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Nous faisons dans la suite immédiate un état des lieux des travaux de spectroscopie effectués sur la molécule Li_2 et donnons son diagramme d'énergie.

5.2.1 Etat de l'art

Un historique complet et détaillé de la spectroscopie de Li_2 jusqu'en 1978 a été publié par Hessel et Vidal [44]; nous allons en donner ici un rapide résumé, puis le compléter avec les travaux réalisés après cette période, en particulier sur les états très excités.

Les premières études théoriques et expérimentales menées sur Li_2 ont été réalisées pratiquement à la même époque; elles datent des années 1930. Ces travaux spectroscopiques, effectués par différentes équipes, ont porté prioritairement sur le niveau d'énergie électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule, avec comme objectif principal la détermination de ses constantes moléculaires. L'attention s'est portée ensuite très rapidement sur les premiers niveaux d'énergies électroniques excités $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$ à travers l'étude des spectres d'absorption des transitions $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ et $B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. L'analyse des données spectroscopiques permet à l'époque de collecter des informations encore inconnues; Van Wijk et Van Koeveringe [46] mesurent par exemple en 1931 le spin nucléaire du ${}^7\text{Li}$ ($I=\frac{3}{2}$) en tirant partie de l'alternance en intensité des raies rotationnelles dans ${}^7\text{Li}_2$.

Pendant les quarante années qui suivirent de nombreux travaux conduisirent à l'observation par diverses équipes des états électroniques plus excités $C^1\Pi_u$ et $D^1\Pi_u$, et à la détermination selon la méthode Rydberg-Klein-Rees (RKR) des courbes de potentiels électroniques des états observés expérimentalement.

Les premières études théoriques précises menées sur la molécule sont dues à Das et Wahl [60], puis Das seul [61], pour l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$; les calculs théoriques commencent alors à devenir prédictifs. Ils sont suivis d'un regain d'intérêt des théoriciens pour la molécules qui aboutira aux travaux de Konowalov *et al.* [59] et finalement Schmidt-Mink *et al.* [58] au milieu des années 80. Les potentiels électroniques de la molécule et de l'espèce ionisée sont alors déterminés par les calculs *ab initio* avec une précision tout à fait satisfaisante (voir figure 5.1). Si plus d'une trentaine de niveaux excités de Li_2 ont déjà été identifiés expérimentalement, peu ont fait l'objet d'une étude complète (ils étaient 6 en tout en 1985), et beaucoup n'ont jamais été vus. Certains des niveaux les plus hauts en énergie restent uniquement prédits par le calcul.

Expérimentalement, une étape importante à nos yeux est franchie en 1969 par Velasco, Ottinger et Zare [62] qui réalisent la première excitation par laser à Argon de la bande $B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ de Li_2 . Kush et Hessel [45], puis Hessel et Vidal [44] réalisent dans la décennie qui suit une étude approfondie et précise des spectres de fluorescence induite par laser des bandes $A^1\Sigma_u^+-X^1\Sigma_g^+$ et $B^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ de la molécule.

Il faut attendre le début des années 1980 avec les travaux de Bernheim *et al.* [47, 48] et l'avènement des techniques d'excitation en double résonance optique pour pouvoir atteindre et étudier les états électroniques de symétrie *gerade* $E^1\Sigma_g^+$, $F^1\Sigma_g^+$ et $G^1\Pi_g$ qu'il est impossible d'exciter avec un seul photon en raison des règles de sélection électroniques. Les premières observations des états de Rydberg (de nombre quantique principal $n=3-15$) de même symétrie *gerade* suivent rapidement, ce qui permet alors une première détermination très précise du potentiel d'ionisation de la molécule [38].

Schwarz *et al.* [41] étudient expérimentalement les états de Rydberg proches ou au dessus

de la première limite d'ionisation de Li_2 en 1988. Les enregistrements collectés dans cette région du spectre de Li_2 sont particulièrement fournis en transitions, et en conséquence très difficiles à analyser en raison de multiples causes de perturbation dont la signature est noyée dans le nombre. La complexité des spectres impose finalement l'utilisation de la théorie du défaut quantique multi-voie (MQDT pour Multi-channel Quantum Defect Theory) en collaboration avec Ch. Jungen. Elle permet l'analyse complète, aussi bien en terme de position que d'intensité de la majeure partie des spectres observés. Un mélange entre les moments angulaires s et d de l'électron externe de Rydberg ainsi qu'un fort découplage rotationnel sont identifiés et pris en considération, ce qui permet de simuler les enregistrements avec une déviation standard de $0,09 \text{ cm}^{-1}$ au cours d'une procédure d'ajustement des paramètres par rapport à l'écart en énergie portant sur 158 positions de raies entre 41500 et 42024 cm^{-1} . Cet ajustement fut repris et amélioré par la suite par Roche et Jungen [42] qui introduisirent la dépendance vibrationnelle dans le calcul des défauts quantiques.

La molécule Li_2 est encore actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche.

Des travaux de spectroscopie à haute résolution avec des lasers continus effectués récemment au laboratoire ont mis en évidence des effets de brisure de symétrie dans la molécule isotopique $^6,^7\text{Li}_2$ [51], et les niveaux électroniques de basse énergie de la molécule continuent d'être explorés par diverses équipes dans le monde [52].

Récemment, Uberna *et al.* [49] ont réalisé des expériences d'excitation cohérente pompe-sonde dans Li_2 avec un laser pulsé femtoseconde. Ils observent l'évolution du paquet d'onde formé par deux niveaux excités de l'état $E^1\Sigma_g^+$ en le projetant sur un état rovibronique du niveau électronique fondamental de l'ion. Ils concluent en stigmatisant le manque d'informations spectroscopiques sur les états excités de symétrie *ungerade* (qui ne peuvent être atteints qu'avec un nombre impair de photons), preuve que la spectroscopie est un prérequis indispensable dans bien des expériences d'excitation cohérente actuelles.

Des expériences de formation de molécules froides de Li_2 par photoassociation sont actuellement menées par Abraham *et al.* [50], ce qui permet de récolter des informations spectroscopiques sur le comportement des potentiels électroniques de basses énergies ($A^1\Sigma_u^+$ et $1^3\Sigma_g^+$) aux grandes elongations vibrationnelles ($v=62-97$).

Cela ouvre à terme la possibilité de faire du piègeage de Li_2 , et de coupler ce type de manipulation avec des expériences de contrôle cohérent et incohérent, et de la dynamique femtoseconde.

5.2.2 Niveaux d'énergie de la molécule

Les propriétés de Li_2 se situent entre celles de H_2 et celles de Na_2 : son énergie de liaison est relativement faible (1,05 eV contre 4,48 eV pour H_2 et 0,74 eV pour Na_2) et sa distance internucléaire est assez grande (2,67 Å contre 0,74 Å pour H_2 et 3,10 Å pour Na_2). L'ion Li_2^+ est par ailleurs fortement anisotrope car son moment quadrupolaire est grand (17,3 u.a. contre 1,5 u.a. pour H_2^+) et sa polarisabilité est énorme (calculée à 59 u.a. contre 2,9 u.a. pour H_2^+). Ceci est en général une indication que les effets de corrélation électronique sont importants dans l'espèce neutre [41].

Nous voyons sur le diagramme d'énergie de la figure 5.1 que Li_2 est par ailleurs une excellente candidate pour toutes les expériences impliquant une excitation laser. Elle possède en effet un potentiel d'ionisation relativement bas (5,15 eV soient $41494,7 \text{ cm}^{-1}$) qui rend facile une excitation au-delà du seuil avec des lasers fonctionnant dans le domaine du visible. D'une manière générale, les transitions énergétiques de Li_2 sont d'ailleurs accessibles avec des lasers à colorants classiques, ce qui permet de bénéficier des efforts incessants pour améliorer la résolution spectrale de ce type de sources.

5.3 Les états de Rydberg moléculaires

5.3.1 Définition

Les états de Rydberg présentent des différences notables avec les états de valence (peu excités) de la molécule et ne peuvent généralement pas être décrits suivant le même formalisme.

Les électrons de Rydberg se meuvent sur des orbitales de très grande dimension (voir figure 5.2) et voient à longue portée le noyau moléculaire et son nuage électronique comme une charge positive ponctuelle exhibant un potentiel attractif coulombien, de la même manière que dans l'atome d'hydrogène l'électron voit le proton. Les énergies des états de Rydberg souscrivent donc en première approximation à la célèbre formule de Rydberg,

$$E = E_0 - \frac{R_y}{n^2}. \quad (5.1)$$

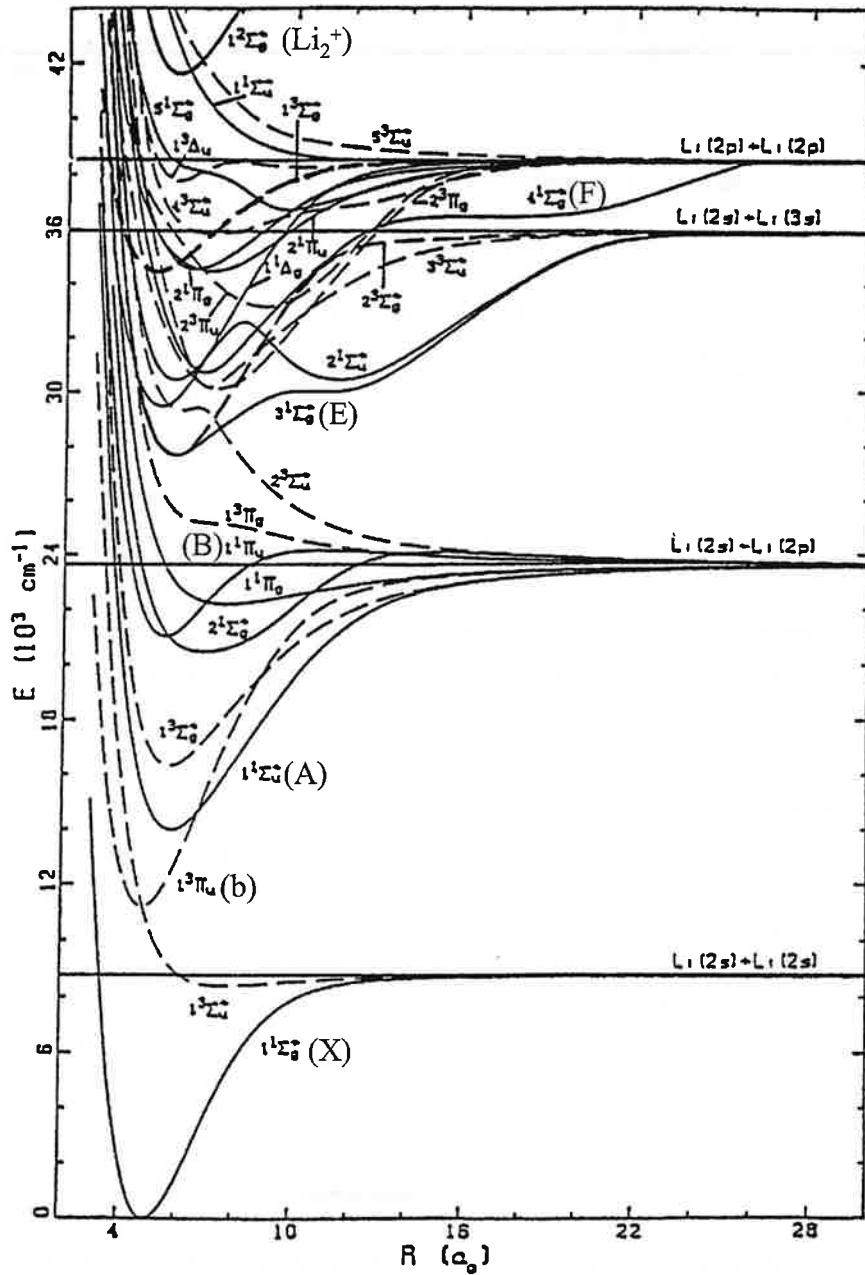


FIG. 5.1: Diagramme des potentiels électroniques de Li_2 [59]

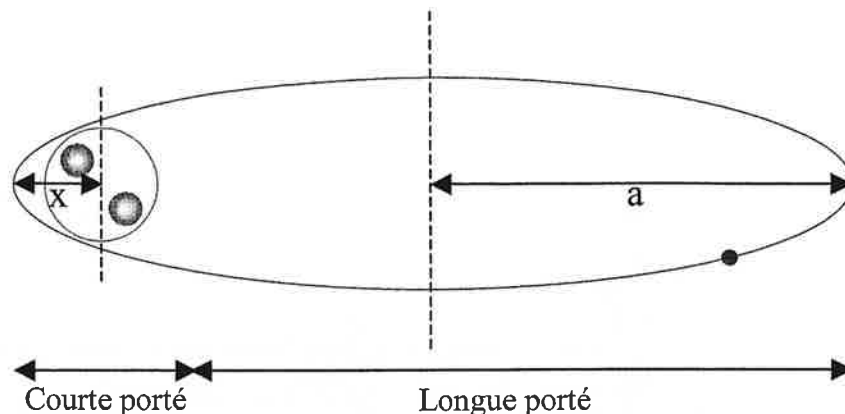


FIG. 5.2: Représentation schématique d'un état de Rydberg pour une molécule diatomique

où $R_y = \frac{M^+}{M^+ + m_e} R_\infty$ est la constante de Rydberg pour la molécule considérée, avec M^+ la masse du coeur ionique, m_e la masse de l'électron et $R_\infty = 109737,31 \text{ cm}^{-1}$ la constante de Rydberg pour une masse infinie. Comme nous le voyons, les deux paramètres essentiels qui permettent de décrire un état de Rydberg particulier sont E_0 , la limite d'ionisation (un état de l'ion moléculaire) pour l'état considéré, et n le nombre quantique principal de l'électron externe. La limite d'ionisation de l'état de Rydberg donne son sens à l'appellation "séries de Rydberg" en désignant l'ensemble des états dont la structure discrète converge vers elle. Bien que notre étude concerne des valeurs de n élevées (entre 10 et 35), on trouve dans la littérature l'appellation "états de Rydberg" pour une molécule dès que la valeur de n est supérieure ou égale à 3. Ils correspondent évidemment aux premiers membres des séries. Suivant cette appellation, les niveaux $E^1\Sigma_g^+$ et $G^1\Pi_g$ (noté $2^1\Pi_g$ sur la figure 5.1) de Li_2 qui correspondent aux valeurs du nombre quantique électronique principal $n = 3$ des séries $s\sigma$ et $d\pi$, sont parfois nommés niveaux de Rydberg [38].

La valeur de n est très importante, car elle conditionne l'approche théorique qui doit être utilisée pour traiter le problème. En effet, la taille a de l'orbite de l'électron de Rydberg (voir figure 5.2) est proportionnelle au carré de n selon,

$$a = n^2 a_0 \quad (5.2)$$

où $a_0 = 0,28 \text{ \AA}$ est le rayon de l'orbite de Bohr. Plus on avance dans la série vers les n élevés, et plus l'orbite de l'électron est allongée. Quand n devient très grand, l'orbite électronique est extrêmement allongée, mais ayant d'infimes sections efficaces d'excitation, de tels états ne sont pas observables. Dans l'absolu, lorsque n est infiniment grand, l'électron toujours lié est à l'infini du coeur ionique, ce qui explique que les séries de Rydberg convergent vers les limites ioniques de la molécule.

Nous distinguerons les états de n bas qui peuvent être traités dans le cadre de l'ABO (comme pour l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ ou les premiers états excités $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$), et les niveaux de n élevés pour lesquels l'ABO n'est plus valable. En effet, plus n est élevé, moins les éléments du système lié $\text{Li}_2^+ - e^-$ sont couplés. L'orbitale de l'électron autour de la charge positive exhibée par le coeur ionique devient non-liante, ce qui exprime que son mouvement en soit largement découplé. Par opposition, les états de valence de n bas font intervenir des orbitales liantes ou anti-liantes qui couplent le mouvement des noyaux à celui des électrons.

5.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer pour les états de n bas

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de résoudre l'équation de Schrödinger du Hamiltonien moléculaire pour les états de basse énergie en offrant une méthode de séparation des contributions électroniques et nucléaires à la fonction d'onde totale. L'idée à la base de l'ABO vient de la constatation suivante : l'énergie cinétique du mouvement des électrons est très supérieure à celle du mouvement des noyaux. Dans le référentiel des électrons, le coeur moléculaire paraît donc figé, ou pour le moins animé d'un mouvement excessivement lent. En d'autres termes, il est possible de traiter séparément les parties électroniques et nucléaires en réalisant l'opération décrite ci-après.

On fige dans un premier temps artificiellement les noyaux afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour les fonctions d'onde des orbitales électroniques. Ceci permet de calculer les potentiels électroniques (i.e. les états d'énergie électroniques) de la molécule qui dépendent paramétriquement de la façon dont ont été gelés les noyaux, c'est-à-dire de la distance internucléaire R pour une molécule diatomique comme Li_2 .

Dans un deuxième temps, on utilise ces potentiels électroniques pour résoudre l'équation de Schrödinger des fonctions d'onde radiales (vibration) et angulaires (rotation) de l'édifice nucléaire plongé dans le potentiel moyen créé par le nuage électronique. Les niveaux d'énergie électroniques liants présentent un ou plusieurs puits de potentiel pour lesquels on obtient par calculs quantiques usuels les niveaux d'énergie discrets liés de la molécule. Il s'agit des niveaux d'énergie rovibroniques de la molécule dont la figure 5.3 montre schématiquement l'agencement dans une molécule diatomique.

Le fait que le mouvement des électrons est très rapide par rapport à celui des noyaux représente l'hypothèse fondamentale de l'ABO. Le calcul d'ordre de grandeur qui suit montre que cette hypothèse est valable lorsque l'extension de l'orbitale de l'électron externe est comparable à la taille du coeur ionique, ce qui correspond à des niveaux électroniques faiblement excités avec des valeurs de n petites.

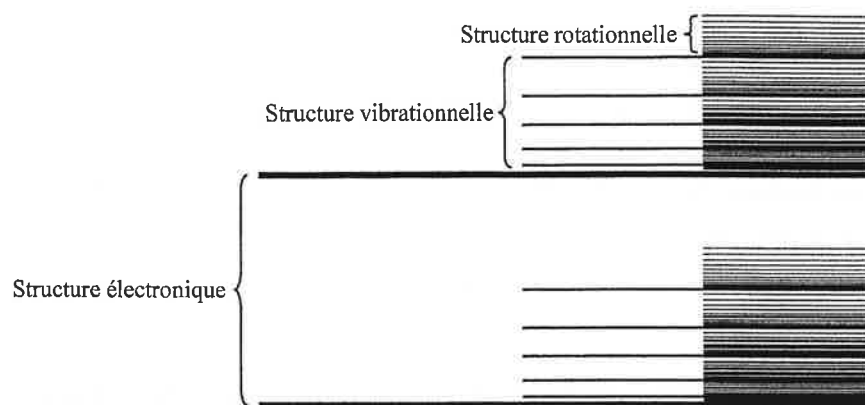


FIG. 5.3: *Agencement des structures énergétiques*

La figure 5.4 est une représentation schématique d'un tel état d'énergie dans une molécule diatomique.

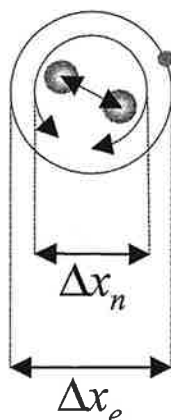


FIG. 5.4: *Représentation schématique d'un état électronique peu excité*

Dans l'état fondamental d'une molécule diatomique on peut approximer très grossièrement les paramètres d'élongation et de vitesse de l'électron externe (respectivement Δx_e et $\Delta p_e = m_e \Delta v_e$; voir figure 5.4), puis du coeur ionique (respectivement Δx_n et $\Delta p_n = m_n \Delta v_n$; voir également figure 5.4) en utilisant les relations d'incertitudes d'Heisenberg.

$$\Delta x_e \Delta p_e \approx \hbar \tag{5.3}$$

$$\Delta x_n \Delta p_n \approx \hbar \quad (5.4)$$

Comme dans ce cas $\Delta x_e \approx \Delta x_n$ (voir figure 5.4), on tire des équations 5.3 et 5.4 que,

$$\Delta p_e \approx \Delta p_n \equiv \Delta p \quad (5.5)$$

Ceci permet d'écrire approximativement les vitesses de l'électron externe et du coeur ionique (respectivement) comme,

$$\Delta v_e \approx \frac{\Delta p}{m_e} \quad (5.6)$$

$$\Delta v_n \approx \frac{\Delta p}{m_n}. \quad (5.7)$$

Le rapport de la vitesse du coeur à celle de l'électron donne donc

$$\frac{\Delta v_n}{\Delta v_e} \approx \frac{m_e}{m_n} \approx \frac{1}{1836} \ll 1. \quad (5.8)$$

La vitesse associée au mouvement du coeur ionique est donc beaucoup plus petite que celle de l'électron externe ce qui justifie l'utilisation de l'ABO dans un tel cas.

5.3.3 Effondrement de l'approximation de Born-Oppenheimer pour les états de n élevés

Quand l'orbite de l'électron extérieur devient très grande devant l'étendue du coeur ionique, comme c'est le cas pour les états de Rydberg moléculaires très excités (n élevés), il y a effondrement de l'ABO. Il est possible de reprendre le calcul d'ordre de grandeur effectué précédemment pour montrer que dans cette situation l'hypothèse à la base de l'ABO n'est plus vérifiée. La figure 5.5 montre une représentation schématique d'une molécule dans un état de Rydberg.

Dans ce cas, les élongations ne sont plus comparables

$$\Delta x_e \gg \Delta x_n \quad (5.9)$$

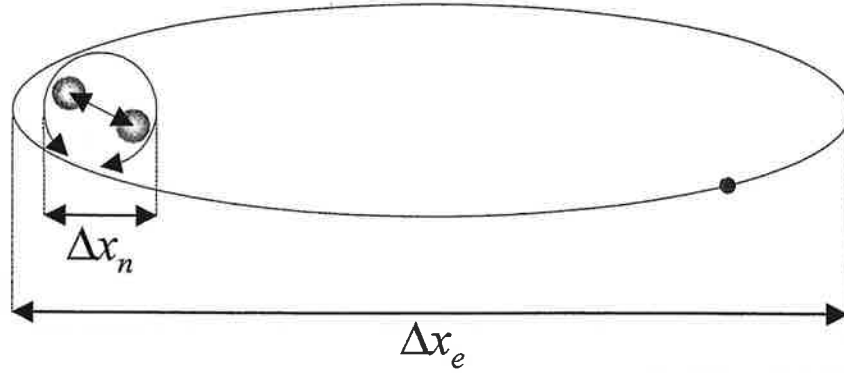


FIG. 5.5: Représentation schématique d'un état électronique très excité

Il s'ensuit d'après (éq. 5.3 et éq. 5.4) que la quantité de mouvement de l'électron s'exprime approximativement,

$$\Delta p_e \approx \frac{\Delta x_n}{\Delta x_e} \Delta p_n \quad (5.10)$$

D'où nous pouvons déduire les vitesses,

$$\Delta v_e \approx \frac{\Delta x_n}{\Delta x_e} \frac{\Delta p_n}{m_e} \quad (5.11)$$

$$\Delta v_n \approx \frac{\Delta p_n}{m_n} \quad (5.12)$$

Ce qui permet d'établir d'après l'équation 5.9 que,

$$\frac{\Delta v_n}{\Delta v_e} \approx \frac{\Delta x_e}{\Delta x_n} \frac{m_e}{m_n} \gtrsim 1 \quad (5.13)$$

Les vitesses des mouvements du coeur et de l'électron sont comparables; l'hypothèse à la base de l'ABO n'est plus vérifiée et elle s'effondre.

En d'autres termes, puisque l'électron de Rydberg fait l'expérience du potentiel électrique coulombien classique en $-\frac{1}{r}$ (où r est la distance de l'électron au coeur) exhibé par le coeur ionique de charge positive, il existe une distance électron-coeur pour laquelle l'énergie électronique devient comparable aux énergies vibrationnelles puis rotationnelles, c'est-à-dire à l'écart en énergie de deux niveaux vibrationnels ou rotationnels consécutifs. Ceci est montré sur la figure 5.6.

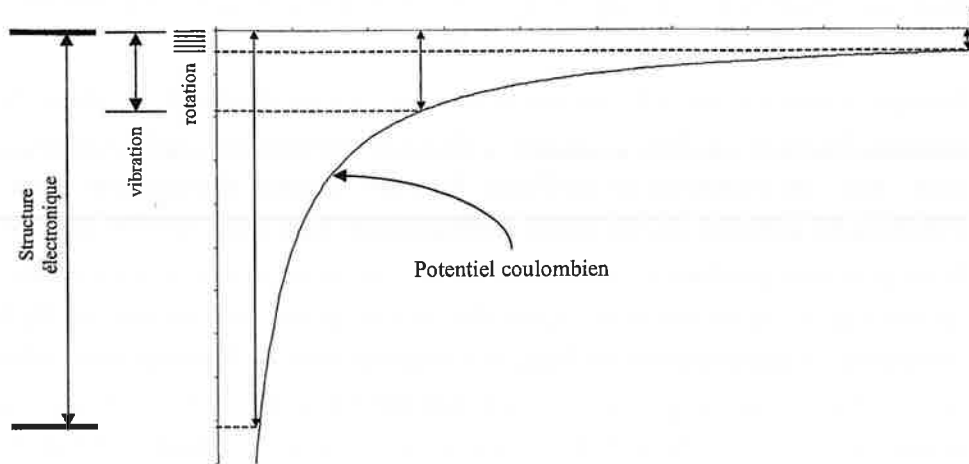


FIG. 5.6: Comparaison du potentiel coulombien avec les différentes structures énergétiques

Le fait que les énergies dues aux mouvements de différentes natures deviennent du même ordre de grandeur revient à infirmer l'ABO.

5.3.4 Quantification des états moléculaires et cas de Hund

La procédure de quantification d'un état moléculaire particulier comporte les mêmes étapes de base qu'il soit de n bas ou de n élevé. Il s'agit toujours dans un premier temps de quantifier le mouvement des particules les plus rapides en figeant les particules lentes, puis, dans un second temps, de quantifier le mouvement des particules les plus lentes dans l'environnement créé par le mouvement des particules rapides.

Dans le cas des valeurs de n basses, cela se traduit effectivement par l'application de l'ABO telle que nous l'avons décrite : quantification du mouvement rapide des électrons, puis quantification du mouvement plus lent des noyaux. Les bons nombres quantiques du problème sont le nombre quantique électronique principal n , la vibration du cœur v , la rotation de l'édifice J , et la projection Λ du moment angulaire \vec{J} sur l'axe inter-nucléaire. En d'autres termes, le mouvement de l'électron peut être décrit dans le référentiel moléculaire. C'est ce qu'exprime la projection Λ de \vec{J} sur l'axe inter-nucléaire.

Dans le cas des valeurs de n élevées, puisque l'orbite de l'électron peut le conduire à courte ou longue distance du cœur ionique, deux situations se présentent :

- Lorsque l'électron est proche du cœur ionique (partie gauche de la figure 5.2), on se trouve dans une situation similaire à celle de l'ABO. Il est possible de quantifier l'état moléculaire

dans une région restreinte autour du coeur de la même manière que précédemment et avec les mêmes nombres quantiques n , v , J , et Λ .

- Lorsque l'électron est loin du coeur ionique (partie droite de la figure 5.2), c'est bien entendu l'inverse : il faut quantifier d'abord le mouvement rapide des noyaux, puis celui plus "lent" de l'électron de Rydberg. En effet, l'orbite électronique étant très étendue, l'électron la parcourt en un temps suffisamment long pour que les noyaux aient modifié leurs positions pendant sa révolution ; il ne voit donc plus le coeur comme étant figé. La quantification du mouvement rapide des noyaux privés de l'électron de Rydberg revient à considérer la quantification de l'ion, et s'exprime donc en fonction de sa vibration v^+ et de sa rotation N^+ . Le coeur ionique ayant largement le temps d'effectuer une rotation pendant la révolution de l'électron de Rydberg, la projection du moment orbital de l'électron sur l'axe inter-nucléaire n'est plus une constante du mouvement ; elle n'a plus de sens. La quantification du mouvement de l'électron est alors complètement exprimée par son nombre quantique principal et son moment orbital lui même, c'est-à-dire n et ℓ . En d'autres termes, ℓ se découple du mouvement des noyaux à mesure que n augmente ; il n'est alors plus possible de décrire le mouvement de l'électron dans le référentiel de la molécule ; il s'exprime donc dans le référentiel du laboratoire.

Les bons nombres quantiques pour un état donné permettent d'indexer les fonctions d'onde de la molécule. Ils sont extraits de la détermination des opérateurs quantiques qui commutent avec le hamiltonien de la molécule, ainsi qu'entre eux séparément. Il existe un grand nombre de situations moléculaires (c'est-à-dire de nombreuses façons d'écrire le hamiltonien interne de la molécule) qui conduisent à la nécessité d'utiliser une base d'opérateurs particuliers. Choisir l'une de ces bases pour traiter un problème moléculaire revient à se placer dans l'un ou l'autre des différents cas de Hund. Nous ne distinguerons par souci de concision que deux bases d'opérateurs quantiques qui correspondent aux situations que nous rencontrons dans notre expérience : les cas (b) et (d) de Hund. Le tableau suivant récapitule les divers éléments associés aux différents cas de Hund qui interviennent dans notre expérience et y associe les états de Li_2 qu'ils décrivent.

Cas de Hund	Hamiltonien diagonal	Bons nombres quantiques	Approximation	état de Li_2
cas (b)	$H^{el} + BN^2$	n, J, N, Λ, S	$A\Lambda \ll BJ$	$X^1\Sigma_g^+, A^1\Sigma_u^+$
cas (d)	$H^{el} + BN^{+2} - B(J^+\ell^- + J^-\ell^+)$	n, J, N^+, N, S, ℓ	$BJ > [E^0(n^{2S+1}) - E^0(n^{2S+1} - 1)]$ et $A\Lambda \ll BJ$	Rydberg $n\ell$

Dans le tableau précédent, H^{el} est le hamiltonien électronique, B est la constante rotationnelle de l'état considéré, \vec{J} (de valeur propre J) est le moment angulaire total, \vec{N} (de valeur propre N) est le moment angulaire privé du spin électronique \vec{S} (de valeur propre S), \vec{N}^+ (de valeur propre N^+) est le moment angulaire privé du spin électronique et du moment orbital $\vec{\ell}$ (de valeur propre

ℓ) de l'électron de Rydberg (i.e. le moment angulaire de l'ion), A est le couplage spin-orbite, et Λ est la projection de \vec{J} sur l'axe inter-nucléaire.

Le cas (b) de Hund correspond à une situation où le terme d'énergie rotationnel est très grand devant le terme de couplage spin-orbite. La situation est plus ou moins dans le cadre de l'ABO, mais la fonction de spin est découplée de la fonction d'onde totale. La plupart des molécules sont décrites par une situation intermédiaire entre le cas (a) (base naturelle de l'ABO avec le spin couplé, non décrite ici) et le cas (b) de Hund. Le cas (d) s'applique spécifiquement aux états de Rydberg moléculaires.

Finalement, nous voyons qu'il s'avère nécessaire de considérer deux régions de l'espace pour les états de Rydberg moléculaires de n élevés qui nous préoccupent : l'une à courte portée dans laquelle nous pouvons décrire l'état comme $|v, J, \Lambda\rangle$ (cas (b), ABO), et l'autre à longue portée dans laquelle nous pouvons l'écrire $|v^+, N^+, \ell\rangle$ (cas(d)). C'est le problème essentiel de la jonction des fonctions d'onde décrites dans les deux bases différentes à l'interface des deux régions de l'espace qui représente le point crucial du traitement théorique des états de Rydberg. La projection d'un état du coeur $|v, J, \Lambda\rangle$ sur les états $|v^+, N^+, \ell\rangle$ est non nulle. Les traitements perturbatifs standards imposent donc une sommation sur tous les états de Rydberg qui rend un tel traitement lourd, voire impossible. Le formalisme de la MQDT permet de s'affranchir de cette difficulté.

5.3.5 Propriétés des états de Rydberg très excités

Nous nous intéressons maintenant exclusivement aux états de Rydberg très excités de n élevé. C'est le type d'états que nous avons observés dans nos expériences spectroscopiques.

Sur la figure 5.2, a représente la taille de l'orbite de l'électron, et x la distance minimale d'approche de celui-ci au coeur. Comme pour a , tous les paramètres moléculaires affichent une dépendance en n , de sorte que les états de Rydberg très excités pour lesquels n est grand constituent toujours des situations extrêmes pour la molécule. La dépendance en n de différents paramètres moléculaires est rappelée dans le tableau suivant.

Propriété	loi de variation en n
énergie de liaison	$\frac{R_y}{n^2}$
intervalle entre niveaux successifs	$\frac{2R_y}{n^3}$
rayon de l'orbite	$n^2 a_0$
dipole électrique entre n et n ± 1	n^2
dipole électrique entre n et valence	$\frac{1}{n^3}$
durée de vie radiative	n^3
section efficace de collision	$n^4 a_0^2$

La mesure de x permet d'estimer les effets de pénétration de l'électron dans le coeur, et donc l'interaction entre l'un et l'autre. On distingue deux sortes d'états de Rydberg :

- Les états pénétrants qui correspondent à des moments orbitaux ℓ petits : s, p, d
- Les états non pénétrants qui correspondent à des moments orbitaux ℓ grands : f, g, ...

On peut en effet exprimer x en fonction de ℓ de la manière suivante,

$$x = \frac{1}{2} \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^2 a_0 \quad (5.14)$$

où l'on voit que plus ℓ est grand, moins l'électron pénètre dans la région d'influence du coeur ionique.

Lorsqu'il y a pénétration de l'électron externe dans le coeur ionique au périégée de sa trajectoire, les effets d'interaction avec le coeur rendent la formule de Rydberg des niveaux d'énergie (éq. 5.1) inadéquate. On doit alors la corriger en introduisant un défaut quantique noté δ tel que le nombre quantique effectif ne soit plus entier. On le note alors,

$$n^* = n - \delta \quad (5.15)$$

et l'équation 5.1 devient,

$$E = E_0 - \frac{R_y}{n^{*2}} \quad (5.16)$$

Le défaut quantique effectif δ est un nombre décimal compris entre 0 et 1. D'une certaine manière, il exprime le fait que le coeur ionique n'est pas ponctuel. Cette définition du défaut quantique est individuelle, c'est-à-dire associée à l'état de Rydberg considéré. Même si nous

pouvons toujours déterminer ce défaut quantique une fois toutes les autres grandeurs connues, ce n'est jamais évident *a priori*, car la dépendance en énergie de δ peut être compliquée. Cette manière de considérer l'énergie des états de Rydberg en tenant compte de la limite ionique E_0 vers laquelle la série converge correspond en fait à une description dans le cas (d) de Hund. Physiquement, considérer le défaut quantique $\mu_{\ell\Lambda}(R)$ défini dans le cas (b) de Hund apporte plus de sens, car les effets d'interaction de l'électron avec le coeur ont lieu à courte portée. $\mu_{\ell\Lambda}(R)$ est défini pour les potentiels électroniques $U_{n\ell\Lambda}(R)$ comme,

$$U_{n\ell\Lambda}(R) = U^+(R) - \frac{R_y}{(n - \mu_{\ell\Lambda}(R))^2} \quad (5.17)$$

avec $U^+(R)$ le potentiel électronique fondamental de l'ion. Cette définition du défaut quantique est plus globale; il est qualifié de structural ("body frame") et fait le lien avec la chimie quantique des courbes de potentiel. La dépendance en énergie du défaut quantique $\mu_{\ell\Lambda}(R)$ est beaucoup plus simple que celle de défaut quantique effectif δ . L'un des avantages de $\mu_{\ell\Lambda}(R)$ est qu'il rend compte presque directement de certains couplages propres à la molécule. Les informations contenues dans $\mu_{\ell\Lambda}(R)$ sont les suivantes :

- La variation de $\mu_{\ell\Lambda}$ en fonction de R exprime la force des interactions vibrationnelles dans les états de Rydberg de la molécule. Plus cette variation sera forte, plus les couplages vibrationnels perturberont les séries.
- Si la dépendance du défaut quantique en Λ est forte, c'est à dire si $\mu_{\ell\Lambda} \neq \mu_{\ell\Lambda'}$ de manière prononcée, alors les interactions rotationnelles sont importantes dans les états de Rydberg.
- La dépendance en ℓ du défaut quantique exprime la pénétration de l'électron de Rydberg dans le coeur ionique. En règle générale, le défaut quantique tend à diminuer lorsque ℓ augmente.

La connaissance des niveaux d'énergie les plus bas est indispensable pour déterminer les paramètres de défauts quantiques et se faire une idée des couplages éventuels. Pour les niveaux très excités, l'appartenance à une série est difficilement identifiable car la structure électronique devient du même ordre de grandeur que la structure rovibronique, ce qui conduit à des densités d'états très grandes. A n élevé il est impossible d'extraire l'information directement à partir des spectres, et il faut souvent explorer des domaines d'énergie où les séries sont encore identifiables pour les extrapoler au-delà. Il arrive parfois également que des circonstances particulières forment des séquences répétitives de niveaux qui en facilitent la lecture (c'est notamment le cas dans Na_2 et NO).

Dans Li_2 , en raison de la grande constante de rotation, le découplage rotationnel du moment de l'électron excité intervient à une énergie plus basse que dans Na_2 . Les spectres sont partout

complexes et irréguliers [41], ce qui rend l'analyse très difficile. La complexité est renforcée par un fort mélange entre les séries de Rydberg de moments électroniques s et d (mélange absent dans Na_2 [34]) qui est renforcé par la quasi dégénérescence des séries $s\sigma$ et $d\sigma$ (car $\mu_{s\sigma} \simeq \mu_{d\sigma}$ [42]). Le couplage s - d dévoile en fait la symétrie cylindrique de la molécule. En effet le moment orbital électronique ℓ n'est correctement défini que pour un système à symétrie sphérique (cas d'un atome), et perd en partie son sens pour un système moléculaire homonucléaire à symétrie cylindrique. La possibilité de coupler s et d est donc le signe d'une anisotropie de cylindricité importante dans Li_2 . Notons que seuls les séries de même symétrie (de même parité de ℓ) peuvent se mélanger.

Tout ceci implique qu'il est impossible d'identifier visuellement les séries de Rydberg dans les spectres expérimentaux de Li_2 , et par conséquent impossible également d'en tirer les paramètres utiles. Ceux-ci sont donc déduits de l'observation des niveaux $n = 3$ qui sont les premiers membres des séries.

L'équation 5.17 montre par exemple clairement que les couplages vibrationnels (exprimés par la dépendance en R du défaut quantique) dérivent de la différence entre le potentiel électronique de l'état de Rydberg et le potentiel fondamental de l'ion. Lorsque le potentiel électronique est identique au potentiel fondamental de l'ion, c'est-à-dire lorsqu'ils possèdent la même distance d'équilibre et ne sont décalés en énergie que par une constante, le défaut quantique associé est naturellement indépendant de R (et le décalage constant en énergie est donc $\frac{R_y}{(n - \mu)^2}$). Lorsque le potentiel électronique est très différent du potentiel fondamental de l'ion, son défaut quantique varie en revanche très fortement avec R . Il est donc possible de se faire une idée de ces couplages vibrationnels à partir de l'observation du diagramme d'énergie de la molécule. Les potentiels électroniques des états de Rydberg convergent vers le potentiel de l'ion, et tendent à le reproduire pour n élevé. La comparaison des distances d'équilibre pour les premiers potentiels des séries de Rydberg (n bas) avec la distance d'équilibre de l'ion dans l'état fondamental fournit une indication représentative de la dépendance en R des défauts quantiques pour tous les membres des séries. Si le décalage est grand, c'est que la dépendance en R du défaut quantique est grande pour les premières valeurs de n . Par conséquent, même si elle va diminuer avec n , elle pourra être encore assez forte pour un grand nombre d'états de Rydberg.

Les décalages entre les distances d'équilibre des états excités $A^1\Sigma_u^+$, $B^1\Pi_u$ et $E^1\Sigma_g^+$ de Li_2 (respectivement 3,108 Å, 2,942 Å et 3,085 Å) et celle de Li_2^+ (3,099 Å) sont très faibles, ce qui permet d'évaluer une faible dépendance en R des défauts quantiques $\mu_{p\sigma}$, $\mu_{p\pi}$ et $\mu_{s\sigma}$ associés aux séries dont ces états sont les premiers représentants. Ceci est confirmé par les travaux antérieurs de A. L. Roche et Ch. Jungen [42] qui ont trouvé des variations en R très faibles pour les défauts quantiques des séries s et d de Li_2 (à l'exception de $\mu_{d\pi}$). La série p dont nous avons évalué ici le comportement n'intervient en réalité pas dans notre expérience en raison des règles de sélection pour le processus d'excitation qui interdisent d'observer les états de la parité correspondante.

Nous nous intéresserons donc désormais exclusivement aux défauts quantiques $\mu_{s\Lambda}$ et $\mu_{d\Lambda}$.

5.3.6 Processus de relaxation des états de Rydberg

Il est possible d'exciter des niveaux de Rydberg très proches de la limite d'ionisation, voire même au dessus de celle-ci car la structure rovibronique de l'ion Li_2^+ offre une multiplicité de limites vers lesquelles chacune des séries très imbriquées converge, et qui se situent au dessus de l'état électronique fondamental $v^+ = 0, N^+ = 0$ de l'ion (voir figure 5.7).

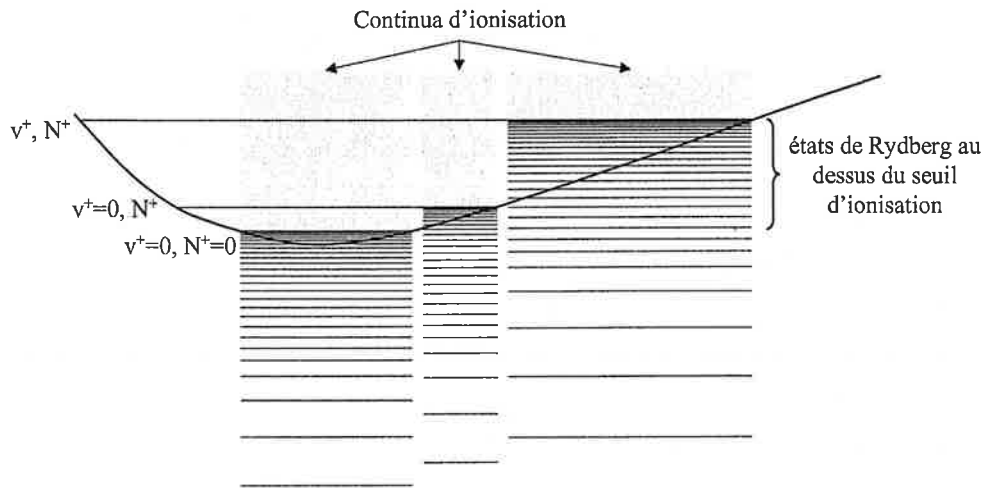


FIG. 5.7: *Etats de Rydberg au dessus des seuils d'ionisation rovibroniques*

Les états de Rydberg très excités de Li_2 auxquels nous nous intéressons sont justement situés assez largement au dessus des premières limites de ionisation ($v^+=0, 1, 2; N^+=0, 1, \dots$). Ils baignent par conséquent dans les continua de plusieurs états de l'ion moléculaire Li_2^+ , mais aussi dans les continua de divers états dissociatifs du système $\text{Li} + \text{Li}$ (voir figure 5.8).

Dans un tel domaine, trois modes de relaxation s'offrent à la molécule :

- Elle peut subir une désexcitation radiative qui lui permet de retomber dans un état d'énergie de valence. En fait, la durée de vie radiative des états de Rydberg (qui varie en n^3) est très grande, et la molécule est le plus souvent sujette à d'autres processus de relaxation avant que celui-ci ait lieu. Cela empêche définitivement d'observer le phénomène qui peut donc être négligé.

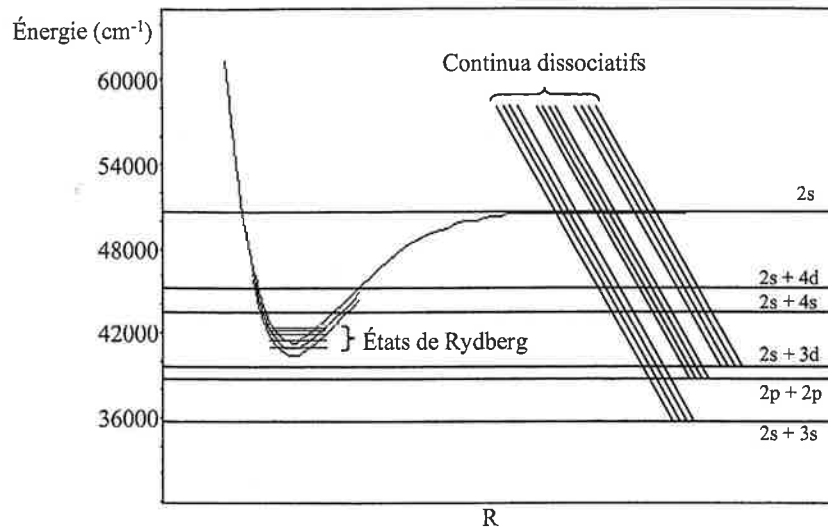


FIG. 5.8: *Présence de continua de dissociation*

- Elle peut subir une prédissociation. L'état d'énergie de Rydberg de la molécule étant situé au delà de plusieurs limites dissociatives, elle interagit avec leurs continua. La molécule a dès lors la possibilité de se fragmenter en deux atomes $\text{Li} + \text{Li}$ qui emportent le surplus d'énergie sous forme cinétique. La prédissociation est l'expression d'un transfert d'énergie électronique aux noyaux.
- Elle peut subir une autoionisation. L'état d'énergie de Rydberg de la molécule est également situé au dessus d'un grand nombre de limites d'ionisation. Elle interagit avec leurs continua de sorte que l'un des électrons finisse par s'échapper en emportant l'excédant d'énergie sous forme cinétique. L'autoionisation est due aux couplages vibrationnels (autoionisation vibrationnelle) et rotationnels (autoionisation rotationnelle) ; elle est la conséquence d'un transfert d'énergie rovibronique à l'électron. Le phénomène d'autoionisation est d'une grande importance dans notre expérience, car seuls les états d'énergie conduisant à des ions peuvent être détectés par notre dispositif.

Les deux phénomènes réellement compétitifs pour la relaxation des états de Rydberg très élevés sont la prédissociation et l'autoionisation. Leur grande probabilité en regard de celle de la désexcitation radiative est à rapprocher du faible échange d'énergie qu'ils impliquent en comparaison de celui associé à l'émission d'un photon par l'électron de Rydberg. La prédissociation et l'autoionisation sont les deux voies de sortie possibles de la collision à courte portée de l'électron avec le coeur. La figure 5.9 est un diagramme à deux dimensions de la molécule. L'axe des ordonnées correspond à la distance r de l'électron au coeur, et l'axe des abscisses à la distance internucléaire R .

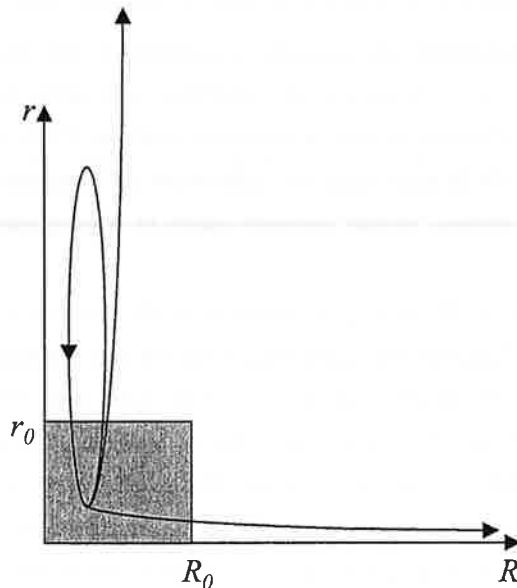


FIG. 5.9: Représentation schématisée de l'approche collisionnelle pour les états de Rydberg moléculaires

r_0 et R_0 limitent la région du coeur dans chacune des deux dimensions. Nous voyons sur ce schéma que le retour de l'électron dans le coeur au terme d'une révolution peut se traduire par une nouvelle révolution (état lié), l'éjection de l'électron (autoionisation) ou la séparation des noyaux (prédissoociation).

Autoionisation dans Li_2

Le processus d'autoionisation présente pour nous l'intérêt tout particulier d'être le point de départ de notre procédure de détection. Notre schéma expérimental ne permet de détecter que les états de Rydberg qui s'ionisent d'eux même après avoir été excités par les faisceaux lasers. Pour la plupart de nos enregistrements, nous veillons à n'appliquer pendant l'excitation laser aucune perturbation (en particulier électrique) susceptible d'orienter le processus de relaxation vers l'autoionisation. La collection des ions est réalisée avec un champ électrique pulsé qui démarre 50 ns après les impulsions lasers. Nous ne mesurons donc *a priori* que les ions qui se forment naturellement au terme de l'excitation. Nous ne pouvons cependant pas assurer l'absence totale de champs électriques statiques parasites inférieurs au Volt dans la zone d'excitation. Lors de nos études à haute résolution, nous avons en revanche volontairement appliqué un champ électrique constant pendant le processus d'excitation afin d'en mesurer l'influence sur la position et la largeur des transitions observées.

Dans les travaux antérieurs similaires, la résolution des lasers a empêché la détermination des profils des transitions, dressant un obstacle à la mesure des durées de vie d'autoionisation des états de Rydberg de Li_2 . La résolution des spectres que nous avons mesurés reste pareillement limitée par la résolution des lasers que nous avons utilisés. Cependant, dans le cas de l'utilisation du compulsé, la largeur de la raie laser est inférieure à l'élargissement Doppler résiduel de notre jet moléculaire (~ 300 MHz), lequel devient alors la limitation principale sur la précision des mesures.

Les spectres d'états de Rydberg autoionisants de Schwarz *et al.* [41] ne montrent aucune largeur supérieure à la largeur du laser employé, ce qui fournit une limite supérieure de $0,03 \text{ cm}^{-1}$ pour les largeurs d'autoionisation dans Li_2 . Les mesures de préionisation rotationnelle induite en champ électrique effectuées par Mahon *et al.* [57] conduisent à estimer la durée de vie d'autoionisation des Rydberg dans Li_2 comme étant inférieure à 10^{-7} s. Les calculs MQDT de A. L. Roche et Ch. Jungen [42] effectués en introduisant une voie vibrationnelle ouverte semblent confirmer cet ordre de grandeur qui confine la largeur des états de Rydberg autoionisants de Li_2 entre $0,025$ et $0,000025 \text{ cm}^{-1}$. C'est le même ordre de grandeur que dans Na_2 , mais beaucoup plus petit que dans H_2 (où les largeurs sont typiquement supérieures au cm^{-1}).

L'utilisation du compulsé comme laser résolvant dans notre expérience permet de mesurer les profils d'autoionisation de largeur supérieurs à la largeur Doppler de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Nous pouvons donc espérer mesurer les largeurs comprises entre $0,01$ et $0,03 \text{ cm}^{-1}$, ce qui reste un domaine très restreint, mais dans lequel A. L. Roche et Ch. Jungen prédisent l'existence de transitions que nous sommes en mesure d'observer.

Prédissociation dans Li_2

Dans la molécule Li_2 , le phénomène de prédissociation des états de Rydberg très élevés n'a jamais été observé expérimentalement, mais des différences notables entre les spectres d'autoionisation observés et calculés [41, 42] conduisent à en soupçonner l'existence.

A. L. Roche et Ch. Jungen [42] en ont formulé l'hypothèse pour expliquer le désaccord qu'ils obtiennent entre expérience et théorie. Les auteurs attirent par exemple l'attention sur le désaccord complet pour l'intensité des raies distinguées au moyen d'un cercle sur la figure 5.10 qui présente par ailleurs une comparaison satisfaisante entre les spectres observés et calculés via la MQDT.

La prédissociation, non incluse dans le calcul, est estimée responsable de cette différence, comme de l'absence dans les spectres expérimentaux des raies appartenant aux séries qui convergent vers les niveaux de vibration de l'ion $v^+=4$. Les mesures de Schwarz *et al.* [41] sur lesquels sont

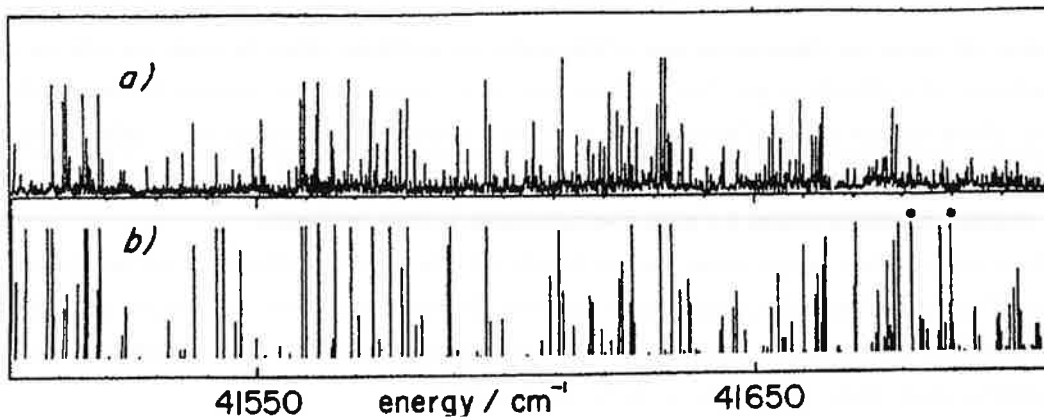


FIG. 5.10: a) *spectre expérimental*, b) *spectre calculé* [42]

basés ces calculs montrent également une disparition totale des transitions à l'extrémité du spectre exploré (voir figure 5.11).

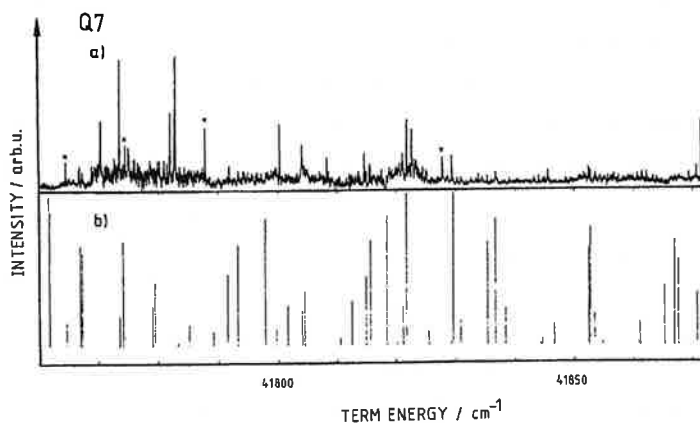


FIG. 5.11: *Spectres d'états de Rydberg autoionisant de Li₂*, a) *expérimental*, b) *calculé* [41]

Le croisement avec un état dissociatif appartenant aux états doublement excités $2p+2p$ ou $3p+3d$ a été envisagé pour expliquer l'absence de niveaux observables au delà des énergies qui correspondent à $v^+ \geq 2$.

La difficulté concernant l'observation directe d'un phénomène de prédissociation dans Li_2 réside dans la détection des produits du processus. En effet, les deux atomes de lithium issus du processus ne sont *a priori* pas chargés, et donc pas directement indétectables dans une expérience comme la notre. Dans nos tous premiers essais, nous avons néanmoins observé des comportements dissociatifs étranges et collecté un signal alors intense d'ions Li^+ (la séparation

des masses permettant de le séparer aisément du signal dû à Li_2^+). Ces expériences datent de l'époque où nous ne disposions pas d'éléments en niobium pour le four, ce qui en causait la dégradation et polluait le jet. Devant le manque de certitudes sur les conditions expérimentales de ces observations nous n'avons pas tenté d'interpréter ces résultats, mais ils indiquent la possibilité de mesurer de tels processus. Nous avons donc effectué diverses tentatives de mesures d'un chemin de dissociation à l'aide d'expériences à trois couleurs.

Dans un premier temps nous avons cherché à photoioniser directement les fragments Li au moyen d'un troisième laser, mais sans résultat. Le laser d'ionisation n'était probablement pas assez puissant pour assurer une bonne efficacité au processus, ou n'a pas été calé sur les bonnes transitions atomiques des produits de la dissociation.

Lors d'une seconde tentative nous avons cherché à mesurer ce processus au travers de la déplétion du signal d'ion continu issu d'un état autoionisant constamment excité (voir figure 5.12). Il s'agissait de mesurer le signal produit par une voie d'autoionisation fixe (un état de Rydberg autoionisant atteint par une excitation à deux étage fixe $\omega_1 + \omega_2$), et de balayer un troisième laser ω_3 dans le même domaine que ω_2 . Dans ce schéma, la voie d'autoionisation constante $\omega_1 + \omega_2$ est en réalité une mesure instantanée de la fraction de population de l'état intermédiaire qui est amenée à s'autoioniser par ω_2 . L'excitation par le troisième laser ω_3 d'états de Rydberg non-autoionisants doit dépeupler l'état intermédiaire au profit d'une voie non détectable, réduire la population autoionisée, et induire ainsi une décroissance du signal. Cette expérience fut malheureusement un échec en raison de l'instabilité du compulsé (utilisé ici comme deuxième étage fixe ω_2) dans ce domaine d'énergie. Les fluctuations de signal induites par le fonctionnement ératique du compulsé rendent le rapport signal-sur-bruit de telles expériences trop mauvais pour permettre l'interprétation des enregistrements.

De telles expériences restent néanmoins de bonnes perspectives de recherche dans Li_2 . Elle permettraient enfin de mesurer précisément les phénomènes de prédissociation qui échappent pour l'instant toujours à l'observation expérimentale directe.

5.3.7 Principes de la MQDT

Le formalisme de la MQDT offre une solution élégante pour les états de Rydberg en les traitant comme une collision électron-ion étendue au voies fermées, c'est-à-dire dont le "produit" peut être non seulement un état du continuum (deux particules libres : $\text{Li}_2^+ + e$ ou $\text{Li} + \text{Li}$) mais aussi un état lié (la molécule dans un état de Rydberg).

Les hypothèses de la MQDT reprennent l'idée que l'espace doit être divisé en deux régions pour le mouvement de l'électron optiquement excité :

- La région asymptotique, où la molécule est décrite dans le cas (d) par $|\nu^+, N^+\rangle$.

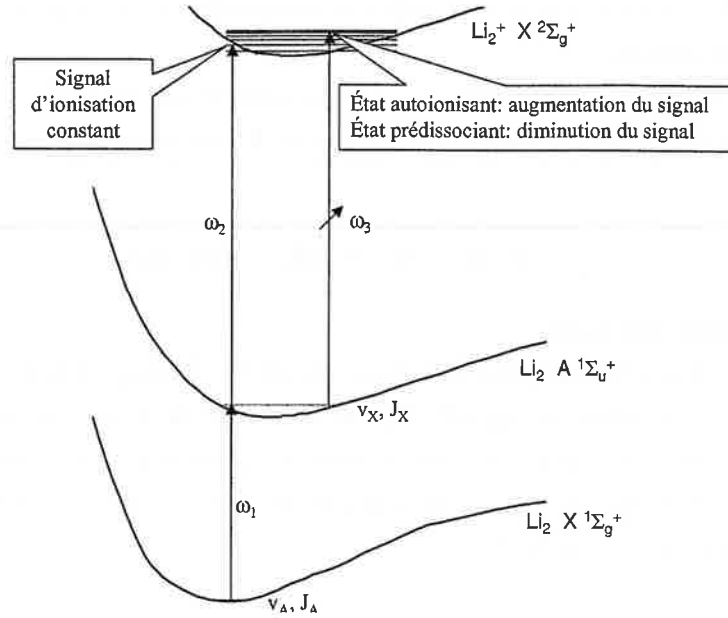


FIG. 5.12: Tentative de détection du phénomène de prédissociation

- La région du coeur, où la molécule est décrite dans le cas (b) par $|R, \Lambda\rangle$.

Dans l'approche collisionnelle, l'étape importante est de connecter la fonction d'onde à longue portée de l'électron de Rydberg incident avec sa fonction d'onde à courte portée. Ceci s'exprime via l'élément de matrice $\langle v^+ | R \rangle$ qui couple la partie radiale et l'élément de matrice $\langle N^+ | \Lambda \rangle$ qui couple la partie angulaire.

Dans le coeur, la fonction d'onde électronique peut subir un déphasage en raison de la perturbation induite par la présence des noyaux. Ce déphasage s'exprime via le défaut quantique $\mu_{\ell\Lambda}(R)$, qui pour ℓ donné est un opérateur qui agit sur $|R\rangle$ et $|\Lambda\rangle$.

Lorsque l'électron émerge du coeur, il faut à nouveau connecter sa fonction d'onde à courte portée avec sa fonction d'onde à longue portée. Dans l'hypothèse où l'état de la molécule est modifié par le passage de l'électron dans le coeur en raison des perturbations qu'il y subit (cas général), cela s'exprime par $\langle R | v^{+'} \rangle$ et $\langle \Lambda | N^{+'} \rangle$.

En d'autre terme la "collision" de l'électron avec le coeur est caractérisée par le couplage,

$$\langle v^+ | R \rangle \langle N^+ | \Lambda \rangle \mu_{\ell\Lambda}(R) \langle \Lambda | N^{+'} \rangle \langle R | v^{+'} \rangle \quad (5.18)$$

C'est-à-dire après sommation sur tous les états $|R, \Lambda\rangle$ possibles, par l'élément de matrice,

$$\mu_{v+N^+; v'+N^{+'}} = \sum_{\Lambda} \int dR \chi_{v^+}(R) \langle N^+ | \Lambda \rangle \mu_{\ell\Lambda}(R) \langle \Lambda | N^{+'} \rangle \chi_{v^{+'}}(R) \quad (5.19)$$

où les $\chi_{v^+}(R)$ sont les fonction d'onde vibrationnelles. Cette opération est en réalité une transformation de repère.

En l'absence de toute perturbation, $\mu_{\ell\Lambda}(R)$ ne dépend pas de R et Λ , et il peut être sorti de l'expression 5.19 qui devient d'après les relations de fermeture usuelles,

$$\mu_{v+N^+;v'+N^+} = \mu_{\ell}\delta_{v^+,v'^+}\delta_{N^+,N^+} \quad (5.20)$$

L'état reste donc inchangé.

En revanche, si $\mu_{\ell\Lambda}(R)$ dépend fortement de R , le couplage vibrationnel de $|v^+\rangle$ et $|v'^+\rangle$ devient possible, et de même, si $\mu_{\ell\Lambda}(R)$ dépend fortement de Λ , le couplage rotationnel de $|N^+\rangle$ et $|N'^+\rangle$ est lui aussi rendu possible. Ceci montre de quelle manière le formalisme de la MQDT prend mathématiquement en compte les considérations évoquées plus haut sur la variation du défaut quantique avec ces paramètres.

Les fonctions d'onde obtenues à la fin du processus s'écrivent,

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_{v^+N^+} \Psi_{v^+N^+} Z_{v^+N^+} \\ &= \sum_{v^+N^+} \sum_{v'^+N'^+} |v'^+N'^+\rangle [f(E_{v^+N^+}) \delta_{v^+N^+,v'^+N'^+} - g(E_{v^+N^+}) K_{v^+N^+,v'^+N'^+}] \end{aligned} \quad (5.21)$$

où f et g sont respectivement les fonctions d'onde régulière et irrégulière de Coulomb pour l'équation de Schrödinger, et où $K_{v^+N^+,v'^+N'^+}$ est la matrice de collision. Cette dernière résume toutes les interactions entre les voies :

$$K_{v^+N^+,v'^+N'^+} = U (\tan \pi \mu_{\ell\ell}^{\Lambda}) U^{-1} \quad (5.22)$$

où $\mu_{\ell\ell}^{\Lambda}(R)$ est tel que,

$$\mu_{v^+N^+,v'^+N'^+} = U \mu_{\ell\ell}^{\Lambda} U^{-1} \quad (5.23)$$

avec U une transformation unitaire (diagonalisation). $\mu_{\ell\ell}^{\Lambda}(R)$ est la matrice des défauts quantiques telle qu'elle est donnée par A. L. Roche et Ch. Jungen [42]. Dans ce formalisme, le mélange entre les série s et d présent dans Li_2 est introduit via l'élément de matrice de défauts quantiques non diagonal $\mu_{sd}^{\sigma}(R)$.

Les niveaux discrets sont finalement obtenus en imposant le comportement asymptotique de Ψ : $\Psi \rightarrow \infty$ quand $r \rightarrow \infty$, ce qui revient à résoudre,

$$\det [\tan \pi n_{\ell}^* \delta_{\ell\ell'} + \tan \pi \mu_{\ell\ell}^{\Lambda}] = 0 \quad (5.24)$$

avec n_{ℓ}^* le nombre quantique principal effectif.

5.4 Etude réalisée

Cette section introduit le travail spectroscopique expérimental que nous avons réalisé sur les états de Rydberg moléculaires très excités du dimère de lithium. Nous avons porté la molécule Li_2 dans des états d'énergie se situant au delà de la première limite de ionisation. Nous utilisons une excitation à deux étages, à l'aide de deux photons de couleurs différentes. Les deux faisceaux lasers sont envoyés quasi-colinéairement à angle droit avec le jet. Nous pouvons atteindre ainsi une région énergétique (au delà de 42000 cm^{-1}) qui se trouve dans les continua de plusieurs états rovibroniques de l'ion Li_2^+ . En d'autres termes, le deuxième étage donne une énergie suffisante pour porter l'un des électrons externes de Li_2 sur une orbite de Rydberg dont la série converge vers un état rovibronique excité de l'ion Li_2^+ . Il s'ensuit que la molécule peut s'autoioniser, ce qui permet en conséquence de détecter un courant d'ion à travers un dispositif de collection avec séparation des masses par temps de vol.

Le schéma d'excitation à deux étages que nous avons employé est aussi celui qui a été envisagé pour la détection d'un transfert adiabatique dans Li_2 pour lequel a été imaginé le laser saphire-titane innovant présenté dans le chapitre 3. La recherche d'une voie d'ionisation la plus efficace possible nous a conduit tout naturellement à l'étude des états de Rydberg très excités autoionisants. Les objectifs de ces travaux sont les suivants :

- Vérifier la validité de la MQDT dans Li_2 à ces hautes énergies. Comme le montre la figure 5.11, les travaux publiés par Schwarz *et al.* [41] révèlent un certain désaccord entre les observations et les calculs vers les hautes énergies. La présence d'un processus de dissociation à ces énergies pourrait expliquer ce désaccord apparent, et nous nous proposons d'effectuer de nouvelles mesures pour le confirmer.
- Mesurer les largeurs de résonances pour les états de Rydberg très élevés de Li_2 . Du fait de leur grande durée de vie, ils ont une finesse qui ne peut généralement pas être résolue par les lasers classiques. L'utilisation du laser compulsé à colorant présenté dans le chapitre 2 ouvre la possibilité de réaliser cette étude.

- Analyser le comportement de ces états de Rydberg très élevés en présence d'un faible champ électrique statique. Les états de Rydberg sont extrêmement sensibles aux champs électriques statiques, en particulier s'ils correspondent à des moments orbitaux électroniques élevés. D'ordinaire, ils se mélangent par effet Stark si rapidement qu'il est difficile de suivre l'évolution de cette perturbation avec la valeur du champ. Là encore, l'utilisation de lasers très résolvents est susceptible de faciliter cette étude.

Nous avons enregistré des spectres avec une résolution rotationnelle au delà des première limites de ionisation vibrationnelles de Li_2 . Les états de Rydberg que nous atteignons convergent massivement vers l'état vibrationnel de l'ion Li_2^+ de nombre quantique $v^+=5$. Nos expériences innoveent sur les travaux de Schwarz *et al.* [41] par le choix du chemin d'excitation et par la région énergétique explorée qui se situe plus haut dans le diagramme d'énergie de la molécule.

Chapitre 6

Description de l'excitation à deux étages

Dans ce chapitre, nous cherchons à caractériser au mieux la physique de l'excitation laser que nous avons utilisée dans nos expériences spectroscopiques. C'est en particulier nécessaire car nous souhaitons écarter tout risque d'élargissement par saturation pour les mesures de profil d'autoionisation que nous avons effectuées.

Nous allons en premier lieu présenter en détail le schéma d'excitation utilisé dans nos expériences. Les aspects physiques de l'excitation laser, les effets de saturation des transitions et leurs rendements font l'objet de la deuxième partie. Les troisième et quatrième parties détaillent respectivement le premier et le second étage du processus que nous avons utilisé, et rappelle les règles de sélection pour chaque transition.

6.1 Schéma d'excitation à deux étages

Le premier photon est dans le rouge et sa longueur d'onde est fixe (~ 657 nm, soient 15215 cm^{-1}); il permet d'atteindre un état relais rovibronique de l'état $A^1\Sigma_u^+$ de Li_2 bien déterminé. Dans le cadre de nos expérience notre choix s'est porté sur des transitions favorables de la bande $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$.

Le second photon est dans l'ultra-violet proche (obtenu par doublage de fréquence) et sa longueur d'onde est accordable (autour de 26800 cm^{-1} soient 373 nm). Elle est balayée continûment dans la région énergétique explorée; lorsque l'énergie du photon coïncide avec la valeur exacte d'une transition, nous peuplons un état de Rydberg de la molécule. Le dispositif expérimental (décrit dans les chapîtres précédents) permet la détection et l'enregistrement des résonances dues aux transitions aboutissant à ces états de Rydberg de Li_2 qui s'autoionisent naturellement.

Le schéma de principe de cette excitation double résonnante est présenté sur la figure 6.1. Nous y retrouvons les potentiels électroniques de Li_2 significatifs pour cette expérience de spectroscopie laser.

Dans la suite nous utiliserons v_X et J_X pour désigner les nombre quantiques de vibration et de rotation de l'état $X^1\Sigma_g^+$, v_A et J_A pour ceux de l'état $A^1\Sigma_u^+$ et v^+ et N^+ pour ceux de l'état fondamental de Li_2^+ , $X^2\Sigma_g^+$. Pour calculer les niveaux d'énergie rovibroniques des états $X^1\Sigma_g^+$ et $A^1\Sigma_u^+$ de Li_2 et $X^2\Sigma_g^+$ de Li_2^+ , nous utilisons le formalisme des coefficients Y_{ij}^α de Dunhams [53] dont les valeurs sont données dans la littérature [45, 44, 38]. Nous rappelons que l'expression de l'énergie d'un état de vibration v et de rotation J s'exprime dans ce formalisme de la manière suivante :

$$E_{\alpha v J} = \sum_{i,j} Y_{ij}^\alpha \left(v + \frac{1}{2} \right)^i [J(J+1) - \Lambda^2]^j \quad (6.1)$$

où α représente le niveau électronique dans lequel on se situe, où v , J et Λ représentent respectivement les nombres quantiques de vibration, de rotation (moment angulaire des noyaux) et de projection du moment angulaire électronique sur l'axe internucléaire.

Nous avons réalisé plusieurs enregistrements faisant intervenir les transitions depuis $v_X = 0$, $J_X \sim 10$ vers $v_A = 5$, $J_A = J_X \pm 1$ (les raies $J_A = J_X$ étant interdites dans ce cas comme nous le rappellerons plus loin) pour le premier étage du processus d'excitation. Les enregistrements obtenus seront identifiés dans la suite en fonction de la transition résonnante choisie pour le premier étage d'excitation. Elle est toujours notée de la manière suivante : $v_X - v_A P(J_X)$ ou $v_X - v_A R(J_X)$, avec les valeurs numériques des nombres quantiques correspondants.

Dans la suite L_1 désignera le laser qui excite le premier étage du processus et L_2 celui qui excite le second étage ; I_1 et I_2 sont leurs intensités ou énergies respectives.

Nous allons maintenant essayer de donner un aperçu des conditions optimales de l'excitation à deux étages résonnants.

6.2 Caractère de l'excitation à deux étages

Le traitement analytique complet d'un processus à deux étages résonnants est relativement compliqué. Il fait intervenir le formalisme semi-classique de la matrice densité et nécessite au minimum d'utiliser l'approximation du champ tournant (qui spécifie que la réponse du système excité oscille beaucoup plus lentement que le champ électromagnétique qui l'excite). La vertu de

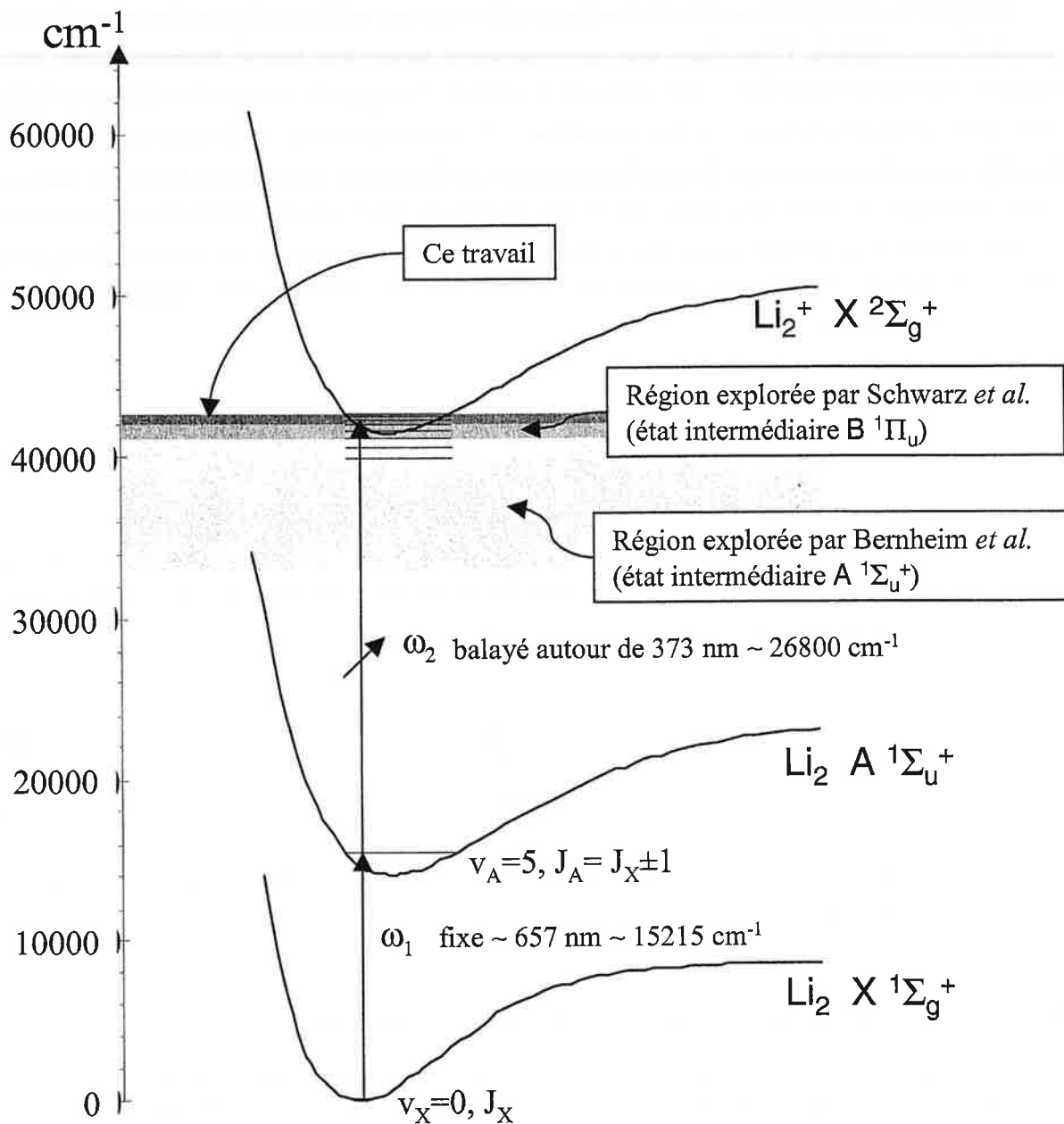


FIG. 6.1: Schéma d'excitation à deux étages dans Li_2

ce formalisme est de traiter le problème à la fois dans le domaine temporel et dans le domaine spectral ; néanmoins ce dernier aspect n'est en fait significatif que lorsque les effets cohérents de l'interaction (tels que les oscillations de Rabi entre les états) doivent être pris en compte.

L'approche des équations d'évolution des populations est suffisante lorsque les effets cohérents peuvent être négligés. C'est donc une approximation valide aux faibles fluences lasers, quand chaque étage est plus probable que celui qui le précède, ou quand le temps de cohérence du laser est court comparé à la longueur des impulsions. Ce dernier point est facilement assuré avec nos laser à colorant conventionnels dont la cohérence de l'ordre de la centaine de ps est beaucoup plus court que la durée de l'impulsion d'une dizaine de ns. Lors de l'utilisation du compulsé, dont le temps de cohérence approche la durée des impulsions (puisque son facteur R est proche de 1), il faut prendre plus de précautions et revenir à la condition de transition incohérente donnée par Letokhov [63] :

$$2\Omega \ll \gamma_h \quad (6.2)$$

où γ_h et Ω sont la largeur homogène et la pulsation de Rabi pour la transition considérée. En terme d'énergie par impulsion laser et avec les ordres de grandeurs des paramètres caractéristiques pour les transitions excitées dans Li_2 , la condition devient,

$$E \ll 30\mu\text{J} \quad (6.3)$$

Nous utilisons en réalité dans nos expériences des énergies de l'ordre de quelques μJ , ce qui remplit plus ou moins cette condition. Les effets cohérents peuvent donc être négligés et le taux de peuplement de l'état final peut être directement calculé à partir des taux pour les transitions incohérentes individuelles.

6.2.1 Formalisme des équations d'évolution des populations

Nous nous plaçons dans l'hypothèse d'un processus incohérent, ce qui est le cas de nos expériences. Les équations d'évolution des populations de chaque état impliqué dans le processus s'écrivent alors,

$$\begin{aligned}
\frac{dN_0}{dt} &= -N_0 I_1 \sigma_1 + N_1 \gamma_1 + N_1 I_1 \sigma_1 \\
\frac{dN_1}{dt} &= N_0 I_1 \sigma_1 - N_1 \gamma_1 - N_1 \gamma_{p1} - N_1 I_1 \sigma_1 - N_1 I_2 \sigma_2 + N_2 \gamma_2 + N_2 I_2 \sigma_2 \\
\frac{dN_2}{dt} &= N_1 I_2 \sigma_2 - N_2 \gamma_2 - N_2 \gamma_{p2} - N_2 \gamma_i - N_2 I_2 \sigma_2 \\
\frac{dN_i}{dt} &= N_2 \gamma_i
\end{aligned} \tag{6.4}$$

Dans ce système d'équations différentielles, N_0 , N_1 et N_2 sont les densités volumiques de population (en cm^{-3}) de chaque état $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|2\rangle$ tels qu'ils sont présentés sur la figure 6.2. N_i est la densité volumique de population ionisée à l'instant t . I_1 et I_2 représentent les intensités lasers (en $\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) pour le premier et le second étage respectivement, avec σ_1 et σ_2 les sections efficaces des transitions (en cm^2) correspondantes. γ_1 et γ_2 sont les taux d'émission spontanée (en s^{-1}) de $|1\rangle$ vers $|0\rangle$ et de $|2\rangle$ vers $|1\rangle$ respectivement. γ_i est le taux d'autoionisation (en s^{-1}). Enfin γ_{p1} et γ_{p2} représentent les taux de transfert radiatifs ou non-radiatifs (en s^{-1}) depuis $|1\rangle$ et $|2\rangle$ (respectivement) vers des états qui ne sont pas impliqués dans le processus; ils simulent les pertes du système formé des trois états résonnants. Les pertes γ_{p2} de l'état $|2\rangle$ comprennent en particulier le taux de pré-dissociation. En tant qu'étape nécessaire à la détection, nous nous intéressons exclusivement à l'optimisation du signal d'autoionisation.

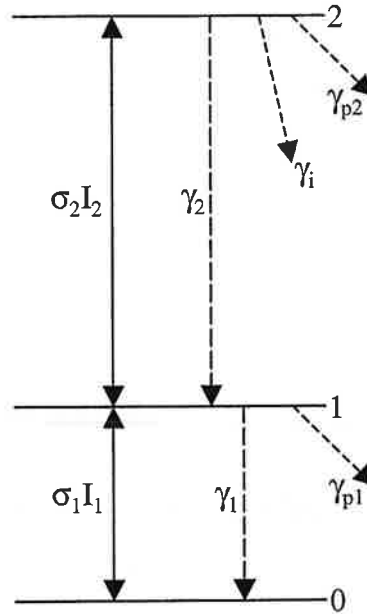


FIG. 6.2: Définition des paramètres de l'excitation incohérente à 2 étages

Même lorsque les conditions d'incohérence sont vérifiées, la résolution analytique du système d'équations 6.4 n'est pas triviale et nécessite des approximations supplémentaires pour être menée à bien. Nous pouvons néanmoins simuler numériquement le comportement des populations en procédant par intervalles de temps très courts. Dès lors que l'intervalle de temps Δt est court devant la durée du processus (i.e. devant la durée des impulsions lasers), nous pouvons en effet écrire à chaque instant t

$$N_j(t + \Delta t) = N_j(t) + \frac{dN_j(t)}{dt} \Delta t \quad (6.5)$$

où $j = \{0, 1, 2, i\}$.

Les $\frac{dN_j(t)}{dt}$ étant fournis par le système d'équations 6.4, il est possible de progresser de proche en proche pour déterminer l'évolution au cours du temps des populations des différents niveaux.

La figure 6.3 donne un aperçu d'une simulation effectuée avec des impulsions lasers gaussiennes.

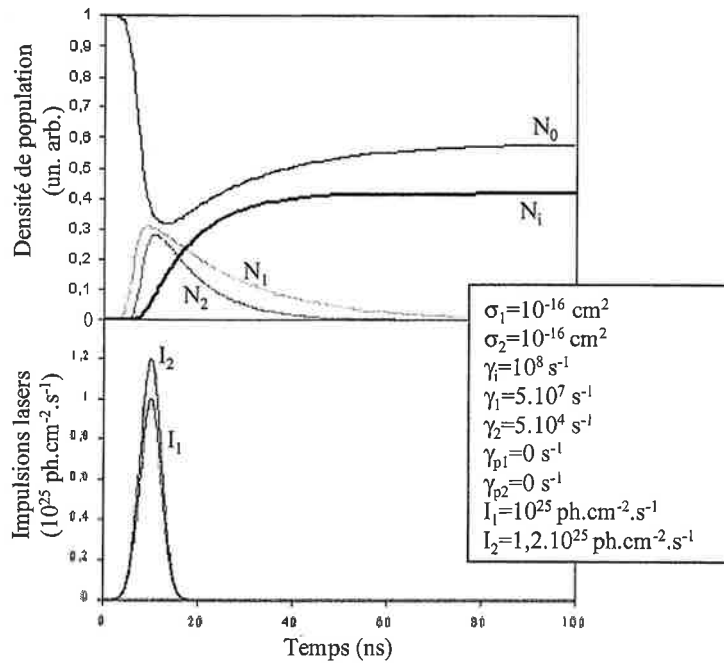


FIG. 6.3: Evolution des populations au cours du processus d'excitation à deux étages

Le comportement de la densité de population N_i en fonction des différents paramètres donne les caractéristiques essentielles du processus à deux étages. Nous pouvons le résumer de la manière suivante :

- Les deux impulsions lasers excitatrices doivent être simultanées pour produire le meilleur taux de transfert vers le niveau final autoionisant.
- Le transfert est d'autant plus efficace que le taux de pertes depuis l'état intermédiaire est faible. La meilleure efficacité de transfert est obtenue quand γ_1 et γ_{p1} sont négligeables ; il faut donc veiller à minimiser les pertes de tous types (radiatives ou non) dans l'état intermédiaire. Une illustration de ce phénomène est présentée sur la figure 6.4 où sont représentés deux cas limite.

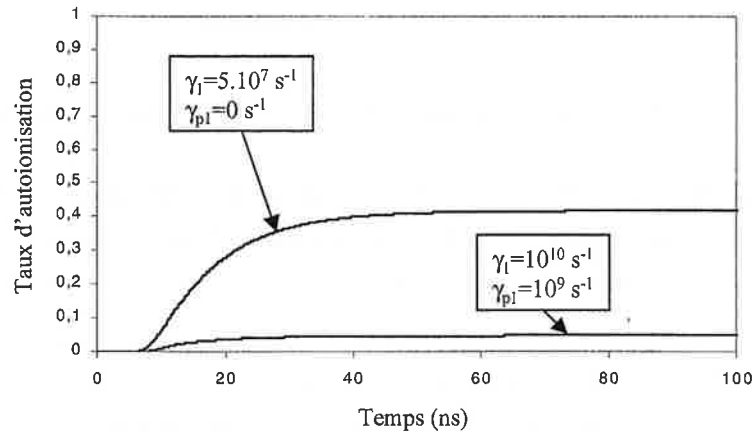


FIG. 6.4: Importance des pertes de l'état intermédiaire

- Si nous excluons le taux d'autoionisation, les pertes de l'état final doivent également être négligeables pendant la durée du processus (voir figure 6.5 pour l'illustration de deux cas limites). C'est une condition facile à remplir, car les états de Rydberg ont des durées de vie radiative très longues devant la durée du processus d'excitation. Ceci signifie que γ_2 et la partie radiative (vers d'autres états que |1>) de γ_{p2} sont en principe effectivement négligeables. En revanche le processus d'autoionisation doit être aussi rapide que possible, car il est doublement bénéfique en ce sens qu'il fournit le signal et qu'il dépeuple l'état final. Ce dernier point est important car le dépeuplement constant de l'état final retarde la saturation du processus, ce qui permet dans l'absolu d'atteindre un taux d'ionisation de 100%. Le phénomène de prédissociation n'est par contre pas bénéfiques car ils représentent une perte sèche pour le signal qu'il est difficile d'évaluer.
- L'augmentation des intensités lasers conduit rapidement à la saturation des deux transitions résonnantes. La saturation d'une transition isolée intervient lorsque les populations des deux niveaux impliqués sont approximativement égales. En raison de l'augmentation

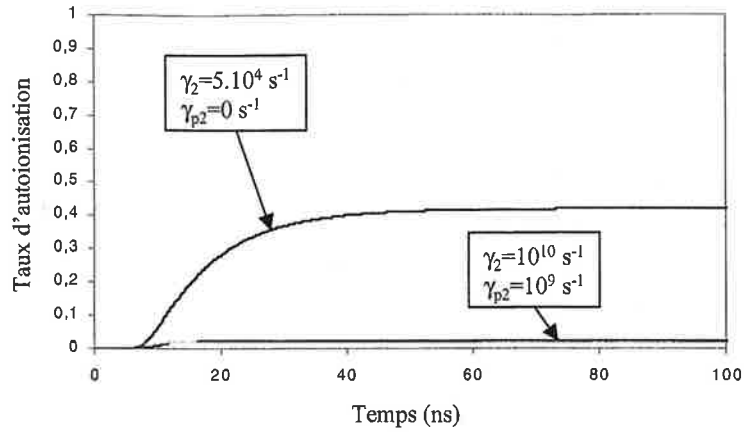


FIG. 6.5: *Importance des pertes dans l'état de Rydberg*

du taux d'émission stimulée quand les populations des deux états s'approchent, elles ne peuvent au mieux qu'être identiques. La saturation du premier étage se réfère donc à $N_1 = N_0$, et la saturation du deuxième étage à $N_2 = N_1$. Nous distinguons trois cas :

- les deux transitions sont saturées. La population des trois niveaux est la même pendant la majeure partie du processus d'excitation (voir la partie encadrée de la figure 6.6). C'est la situation qui fournit le meilleur rendement quantique.
- seul le premier étage est saturé. C'est l'intensité du second laser L_2 qui limite le taux de transfert.
- seul le second étage est saturé. Le rendement est limité par l'intensité du premier laser L_1 .

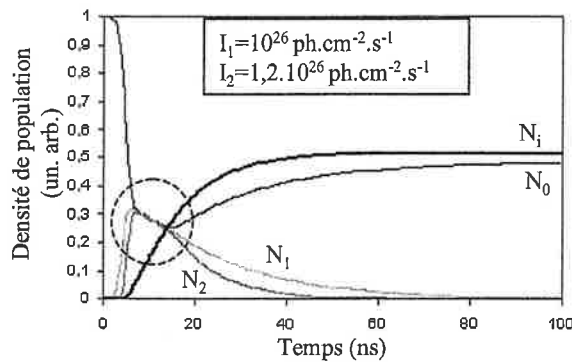


FIG. 6.6: *Saturation des deux étages d'excitation*

Les effets de la saturation sur l'intensité et la résolution du signal font l'objet de la partie suivante.

6.2.2 Effets de saturation

Saturer l'une des transitions, ou les deux, accroît la densité de molécules excitées et augmente d'autant le signal collecté. L'efficacité d'une transition est en effet sensible à l'intensité du laser d'excitation, c'est-à-dire à la densité de photons présente dans la zone d'interaction. La fluence à laquelle la saturation apparaît pour une transition donnée dépend de sa section efficace : plus elle est grande, plus la saturation intervient rapidement. La saturation a donc un effet bénéfique sur l'intensité du signal, et il paraît souhaitable de l'augmenter en saturant l'une ou l'autre des deux transitions de notre schéma d'excitation. Il faut pourtant se garder d'utiliser une trop grande énergie laser pour exciter une transition. Bien que la saturation améliore le signal et simplifie la dépendance en puissance du spectre (et donc l'analyse quantitative éventuelle des données), cela se fait au prix d'une perte d'informations dynamiques. La saturation d'une transition provoque son élargissement.

Pour traiter le problème des effets de la saturation sur la résolution spectrale du signal, nous reprenons les équations de taux 6.4 où nous négligeons les pertes γ_{p_1} et γ_{p_2} . Nous introduisons d'autre part la dépendance spectrale des transitions au moyen de leurs sections efficaces en écrivant leurs profils homogènes comme des lorentziennes d'amplitude σ_{0j} et de demi-largeur Γ_j , où $j = \{1, 2\}$.

$$\sigma_j(\nu_j) = \frac{\sigma_{0j}}{1 + \left(\frac{\nu_j - \nu_{0j}}{\Gamma_j}\right)^2} \quad j = \{1; 2\} \quad (6.6)$$

L'optimisation de la population ionisée N_i suppose en fait que la densité d'excitation de l'état $|2\rangle$ soit également optimisée. Nous allons donc pragmatiquement étudier le comportement de N_2 . Si nous nous plaçons en régime saturé pour les deux transitions, ce qui est l'objectif ici, nous pouvons admettre que les populations de tous les niveaux s'équilibrent rapidement au cours de l'excitation. A tout instant, $N_0 = N_1 = N_2$, ce qui signifie qu'elles évoluent de la même façon (voir figure 6.6) et qu'il est possible d'égaliser toutes les équations de taux : $\frac{dN_0(t)}{dt} = \frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{dN_2(t)}{dt}$.

Nous en tirons alors facilement le taux de transfert vers le niveau final en régime saturé,

$$\frac{N_2}{N_0}(\nu_1, \nu_2) = \frac{3\sigma_1(\nu_1) I_1 \sigma_2(\nu_2) I_2}{3(\sigma_2(\nu_2) I_2 + \gamma_2)(\sigma_1(\nu_1) I_1 + \gamma_1) + \gamma_2 [2(\sigma_1(\nu_1) I_1 + \gamma_1) + \sigma_2(\nu_2) I_2]}. \quad (6.7)$$

Selon le type de balayage que nous considérons : balayage du laser L_1 avec L_2 fixé sur une résonance ou l'inverse, nous sommes amenés à considérer la dépendance du taux de transfert en fonction de ν_1 ou de ν_2 . Pour la spectroscopie des états de Rydberg, c'est le laser L_2 qui doit être

balayé, mais il est parfois judicieux de balayer L_1 pour observer directement l'état intermédiaire. A ν_1 fixé, $\frac{N_2}{N_0}(\nu_1, \nu_2)$ est maximum pour $\nu_2 = \nu_{02}$, et de même à ν_2 fixé, $\frac{N_2}{N_0}(\nu_1, \nu_2)$ est maximum pour $\nu_1 = \nu_{01}$. Il est possible dans chaque cas de traiter le problème en tenant compte d'un léger désaccord de fréquence pour le laser fixe L_f de sorte que $\sigma_f(\nu_f) \lesssim \sigma_{0f}$ $f = \{1; 2\}$. Pour simplifier nous considérons au contraire dans chaque situation que le laser fixe est parfaitement accordé sur la résonance qu'il excite de sorte que $\sigma_f(\nu_f) = \sigma_{0f}$ $f = \{1; 2\}$. Nous avons alors un taux de transfert maximum équivalent dans les deux cas,

$$\frac{N_2}{N_{0\max}} = \frac{N_2}{N_0}(\nu_{01}, \nu_{02}) = \frac{3\sigma_{01}I_1\sigma_{02}I_2}{3(\sigma_{02}I_2 + \gamma_2)(\sigma_{01}I_1 + \gamma_1) + \gamma_i[2(\sigma_{01}I_1 + \gamma_1) + \sigma_{02}I_2]} \quad (6.8)$$

Premier étage fixe

Si ν_1 (premier étage) est fixe, le calcul de la largeur à mi-hauteur impose de résoudre $\frac{N_2}{N_0}(\nu_{01}, \nu_2) = \frac{1}{2} \frac{N_2}{N_{0\max}}$, ce qui donne l'équation du second degré en ν_2^2 suivante,

$$\nu_2^2 - 2\nu_{02}\nu_2 + \nu_{02}^2 - \Gamma_2^2 \frac{(\sigma_{01}I_1 + \gamma_1)[3(\sigma_{02}I_2 + \gamma_2) + 2\gamma_i] + \gamma_i\sigma_{02}I_2}{(3\gamma_2 + 2\gamma_i)(\sigma_{01}I_1 + \gamma_1)} = 0. \quad (6.9)$$

Les racines $\nu_{2\pm}$ de cette équation permettent de calculer la largeur à mi-hauteur de la transition,

$$\Delta\nu_2 = \nu_{2+} - \nu_{2-} = 2\Gamma_2 \sqrt{1 + \sigma_{02}I_2 \frac{3(\sigma_{01}I_1 + \gamma_1) + \gamma_i}{(\sigma_{01}I_1 + \gamma_1)(3\gamma_2 + 2\gamma_i)}} \quad (6.10)$$

Les différents graphiques de la figure 6.7 représentent la variation $\frac{N_2}{N_0}(\nu_{01}, \nu_2)$ et de $\Delta\nu_2$ en fonction de I_2 et de I_1 . A l'exception de ce qui est indiqué sur la figure, les paramètres sont ceux qui ont été utilisés précédemment (voir figure 6.3). La figure 6.8 montre l'évolution du profil de raie avec I_2 .

La saturation de I_2 élargit la transition; elle est donc néfaste. $\Delta\nu_2$ (courbe c)) possède une forme similaire à l'expression bien connue de l'élargissement par saturation d'une transition à 2 niveaux en $\sqrt{1 + \frac{I}{I_{sat}}}$ [63]. Par analogie, il est donc possible d'évaluer l'intensité de saturation du deuxième étage du processus en dessous de laquelle l'élargissement est négligeable. C'est,

$$I_{sat}^{(2)} = \frac{(\sigma_{01}I_1 + \gamma_1)(3\gamma_2 + 2\gamma_i)}{\sigma_{02}[3(\sigma_{01}I_1 + \gamma_1) + \gamma_i]} \quad (6.11)$$

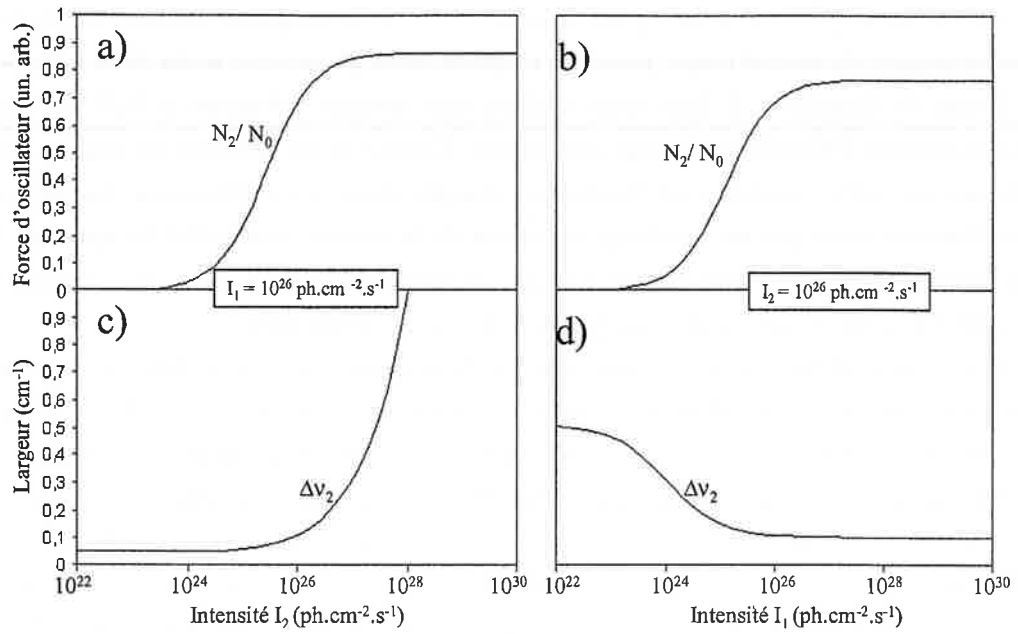


FIG. 6.7: Effets de saturation sur l'intensité et la largeur de la transition balayée par L_2

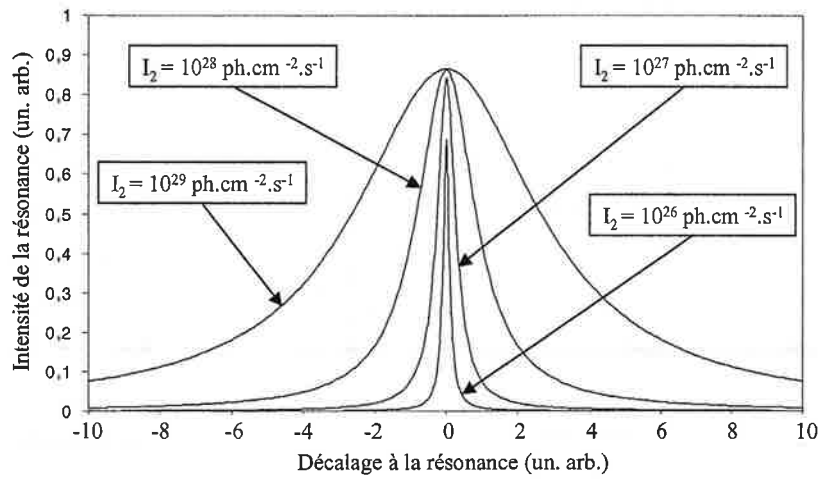


FIG. 6.8: Illustration de l'élargissement de la transition avec I_2

$I_{sat}^{(2)}$ augmente avec I_1 , et possède donc une limite inférieure $I_{sat}^{(2)min} = \frac{\gamma_1(3\gamma_2 + 2\gamma_i)}{\sigma_{02}(3\gamma_1 + \gamma_i)}$ pour $I_1 = 0$, ce qui fournit avec les valeurs numériques caractéristiques de la figure 6.3 une intensité de saturation $I_{sat}^{(2)min} \simeq 4.10^{23}$ photons.cm⁻².s⁻¹. A la longueur d'onde moyenne de 373 nm caractéristique du second étage, pour des impulsions de 10 ns et un waist dans la zone d'excitation de 2 mm de diamètre, il faut donc utiliser une énergie inférieure à 0,27 mJ par impulsion pour minimiser l'élargissement par saturation. Comme nous utilisons en réalité des énergies de quelques μ J, cette condition est facilement remplie dans nos expériences. La faiblesse du signal à ces fluences n'est pas un handicap en raison de la grande sensibilité du système de détection. Remarquons que cette valeur n'est qu'une estimation, puisque nous ne connaissons en réalité pas parfaitement les grandeurs qui permettent de la déterminer.

Si l'on en croit la courbe d), la saturation du premier étage est ici bénéfique puisque l'élargissement atteint sa valeur inférieure lorsque I_1 augmente. Ceci implique qu'il n'y a *a priori* aucune précaution à prendre avec la saturation du premier étage lorsqu'on enregistre les transitions vers les états de Rydberg, car cela augmente par ailleurs l'intensité du signal reçu. Néanmoins, l'allure de cette courbe appelle un commentaire, car il ne paraît pas vraisemblable que l'élargissement puisse diminuer avec la saturation d'une des deux transitions. Il s'agit probablement d'un artefact du calcul induit par le fait que selon l'hypothèse de départ, les deux étages d'excitation sont saturés. Ceci étant indubitablement inexact pour les faibles intensités, les résultats obtenus dans ce domaine sont sujets à caution.

La figure 6.9 présente quelques mesures expérimentales du phénomène dû à la saturation de I_2 sur le signal d'ion lorsque le premier étage est fixé sur la transition 0-5 P(11). L'état de Rydberg balayé par le second étage UV n'est ici pas connue car aucune identification n'avait encore été réalisée au moment de ces mesures. Plusieurs séries de mesures de la même transition figurent sur ces graphiques.

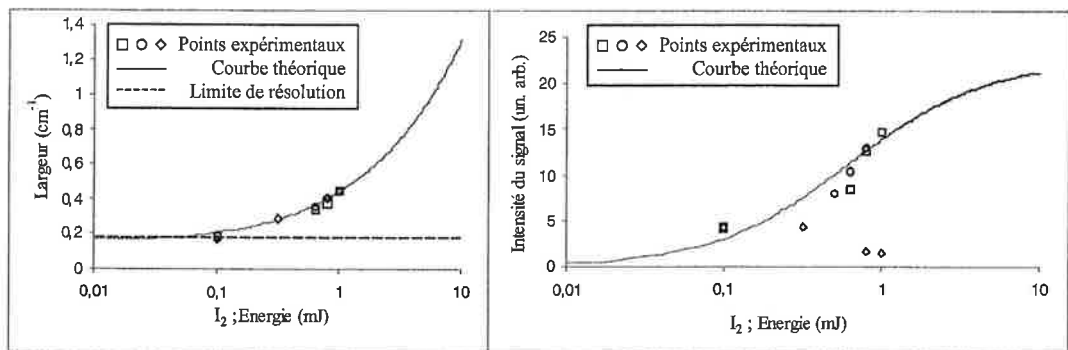


FIG. 6.9: Mesures expérimentales du phénomène de saturation de l'UV lorsque le premier étage est fixe

Les mesures de largeurs semblent montrer un accord satisfaisant avec la théorie proposée ci-dessus. La limite de résolution du laser UV est également représentée à l'aide de la droite horizontale ($\sim 0,18 \text{ cm}^{-1}$ en raison du doublage en fréquence nécessaire à l'obtention de la longueur d'onde UV) Il est bien sûr impossible de mesurer une largeur inférieure à cette limite. L'ajustement de la courbe théorique avec les largeurs expérimentales donne une énergie de saturation de 0,15 mJ, ce qui est du même ordre de grandeur que l'estimation effectuée ci-dessus.

Les mesures d'intensité du signal présentent un accord médiocre avec la courbe théorique. Ceci peut être dû à différents facteurs difficiles à identifier car la mesure des intensités est rarement reproductible. La série de mesure indiquée par des losanges est en désaccord très net avec la courbe théorique; elle correspond selon toute probabilité à des mesures effectuées avec un four presque vide, ce qui explique la décroissance du signal.

La figure 6.10 présente la mesure expérimentale du phénomène dû à la saturation de I_1 sur le signal d'ion lorsque le premier étage est fixé sur la transition 0-5 P(11).

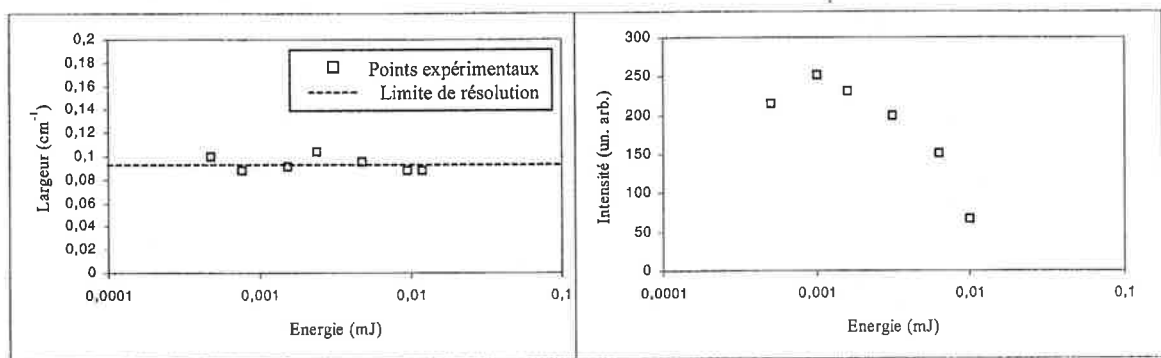


FIG. 6.10: Mesures expérimentales de la saturation du premier étage lorsqu'il est fixe

Il n'est pas possible de vérifier l'accord entre les largeurs expérimentales et la courbe théorique correspondante (courbe d) de la figure 6.7), car toutes les mesures sont égales à la limite de résolution du laser à colorant utilisé ($\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$). Les mesures d'intensité pour le signal sont en net désaccord avec le modèle présenté ci-dessus (courbe b) de la figure 6.7). La décroissance du signal peut cette fois-ci difficilement être imputée à un mauvais fonctionnement du jet, car les intensités observées sont relativement fortes. Seule une unique série de mesures a été réalisée ici, de sorte qu'il serait nécessaire de vérifier la reproductibilité du phénomène avant de tenter de l'expliquer.

Deuxième étage fixe

Si ν_2 (second étage) est fixe, le calcul de la largeur à mi-hauteur impose de résoudre $\frac{N_2}{N_0}(\nu_1, \nu_{02}) = \frac{1}{2} \frac{N_2}{N_{0\max}}$, c'est-à-dire l'équation du second degré en ν_1^2 suivante,

$$\nu_1^2 - 2\nu_{01}\nu_1 + \nu_{01}^2 - \Gamma_1^2 \frac{(\sigma_{01}I_1 + \gamma_1) [3(\sigma_{02}I_2 + \gamma_2) + 2\gamma_i] + \gamma_i\sigma_{02}I_2}{\gamma_i\sigma_{02}I_2 + \gamma_1 [3(\sigma_{02}I_2 + \gamma_2) + 2\gamma_i]} = 0. \quad (6.12)$$

Ce qui donne la largeur à mi-hauteur de la transition,

$$\Delta\nu_1 = 2\Gamma_1 \sqrt{1 + \sigma_{01}I_1 \frac{[3(\sigma_{02}I_2 + \gamma_2) + 2\gamma_i]}{\gamma_i\sigma_{02}I_2 + \gamma_1 [3(\sigma_{02}I_2 + \gamma_2) + 2\gamma_i]}} \quad (6.13)$$

La figure 6.11 présentent l'allure du taux de transfert $\frac{N_2}{N_0}(\nu_1, \nu_{02})$ et de $\Delta\nu_1$ en fonction de I_1 et de I_2 . La figure 6.12 montre l'évolution du profil de raie avec I_1 .

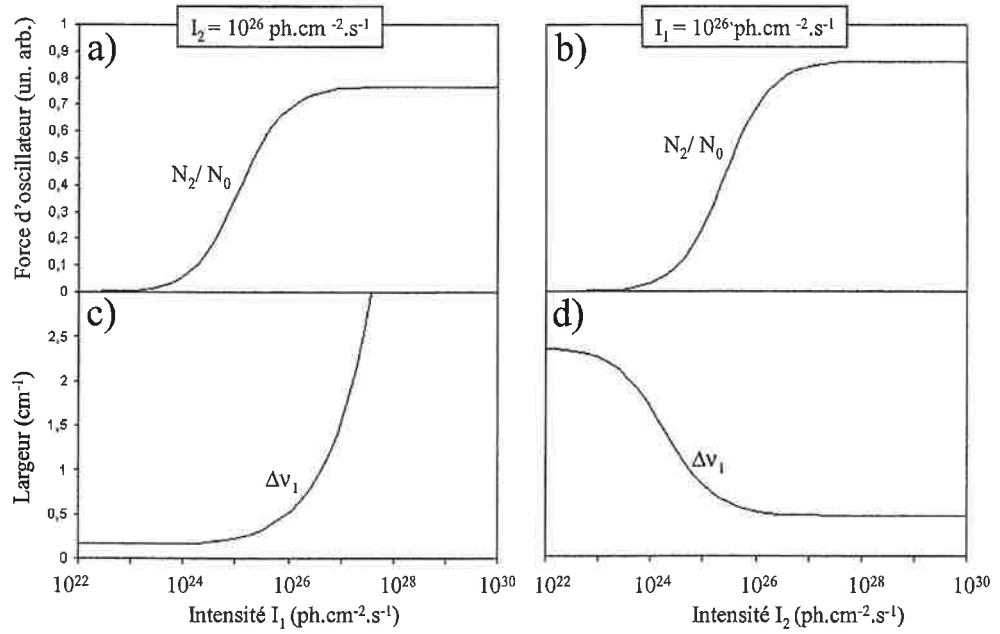


FIG. 6.11: Effets de saturation sur la transition balayée avec L_1

La saturation avec I_1 élargie la transition, et l'évaluation de l'intensité de saturation du premier étage du processus en dessous de laquelle l'élargissement est négligeable donne,

$$I_{sat}^{(1)} = \frac{\gamma_i\sigma_{02}I_2 + \gamma_1 [3(\sigma_{02}I_2 + \gamma_2) + 2\gamma_i]}{\sigma_{01} [3(\sigma_{02}I_2 + \gamma_2) + 2\gamma_i]} \quad (6.14)$$

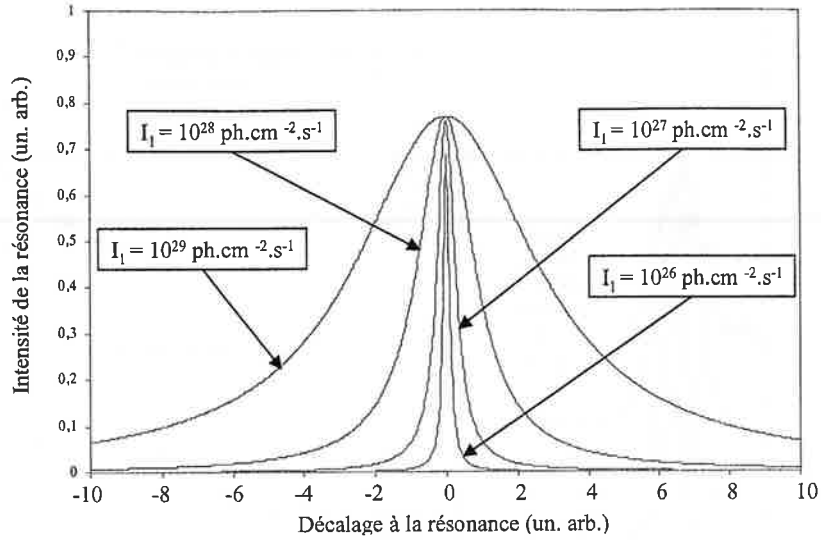


FIG. 6.12: Illustration de l'élargissement de la transition avec I_1

$I_{sat}^{(1)}$ augmente avec I_2 (jusqu'à la valeur supérieure $\frac{\gamma_1}{\sigma_{01}} + \frac{\gamma_i}{3\sigma_{01}}$), et possède une limite inférieure $I_{sat}^{(1) \min} = \frac{\gamma_1}{\sigma_{01}}$ pour $I_1 = 0$, soit une intensité de saturation $I_{sat}^{(1) \min} \simeq 5.10^{23}$ photons.cm⁻².s⁻¹. A la longueur d'onde moyenne de 657 nm caractéristique du premier étage, pour des impulsions de 10 ns et un waist dans la zone d'excitation de 2 mm de diamètre, il faut donc utiliser une énergie inférieure à 0,2 mJ par impulsion pour minimiser l'élargissement par saturation. En réalité, cela n'est requis qu'à l'occasion de l'observation directe de la résonance du premier étage, et n'est donc pas une vraie limitation. Par ailleurs, comme nous ne connaissons pas parfaitement γ_1 et σ_{01} , cette valeur de l'énergie de saturation n'est qu'indicative, mais pas exacte. La courbe d) appelle les mêmes commentaires que dans le cas précédent.

La figure 6.13 présente une mesure expérimentale du phénomène dû à la saturation de I_1 sur la transition du premier étage lorsque le deuxième étage UV est fixe. Grâce à un jeu de densités optiques, la transition 0-5 P(11) a été enregistrée dans différentes conditions de fluence du laser L_1 .

Bien que le nombre de points expérimentaux soit faible, ils semblent être en excellent accord avec la théorie présentée ci-dessus. Les mesures sont ici toujours supérieures à la limite de résolution du laser à colorant utilisé ($\sim 0,1$ cm⁻¹). L'ajustement de la courbe théorique sur les largeurs donne une énergie de saturation expérimentale de 0,1 mJ, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur de 0,2 mJ obtenue par le calcul ci-dessus, et dont nous rappelons qu'elle n'est qu'une estimation.

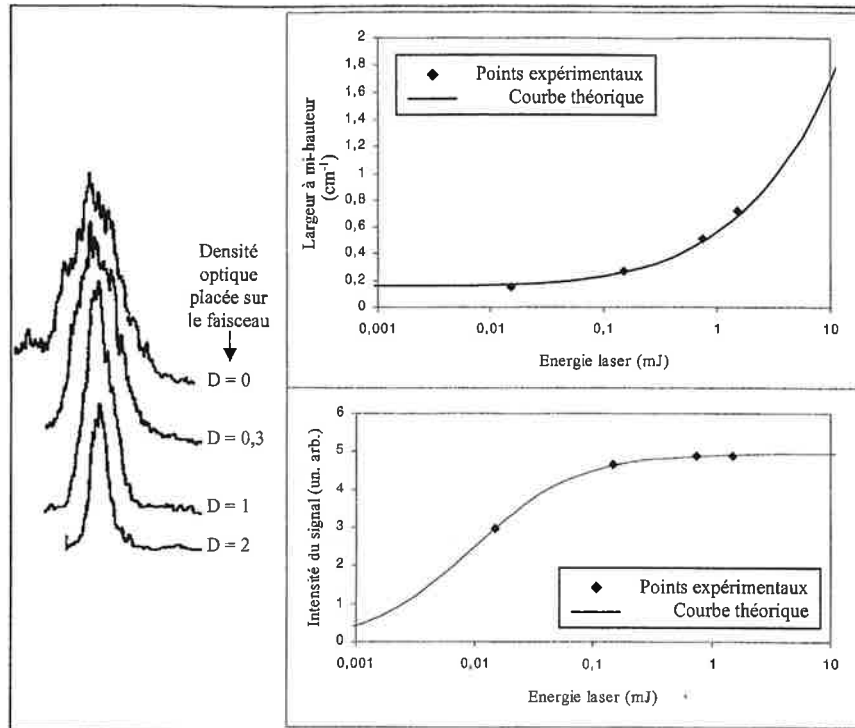


FIG. 6.13: *Saturation du premier étage*

6.2.3 Rendement quantique

L'intensité des transitions observées par le biais de ce processus reste assujétie à la connaissance des sections efficaces de chacune des deux étapes résonnantes de l'excitation. Ces paramètres sont en général obtenus théoriquement, au moins de manière approchée et dès lors que les niveaux impliqués sont identifiés. Le rendement du processus complet est toujours égal au produit des rendements des deux étages, néanmoins tous les paramètres jouent un rôle dans le rendement global, et il n'est *a priori* pas possible de ne le calculer qu'au moyen du produit des probabilités de chaque transition. Selon le modèle précédent, le rendement est dictée par la densité de population N_i qui est elle même dépendante de tous les paramètres introduits dans le modèle : $\sigma_1, \sigma_2, I_1, I_2, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_i, \gamma_{p_1}$ et γ_{p_2} . Cependant notre procédure expérimentale implique que le premier étage d'excitation reste fixe en longueur d'onde comme en intensité au cours de l'enregistrement (aux fluctuations de la source près). La densité de population transférée dans l'état intermédiaire est donc invariablement la même pour tous les états de Rydberg enregistrés pendant la même session. Il s'ensuit que la dépendance de l'intensité du signal collecté en σ_1, γ_1, I_1 , et γ_{p_1} est constante sur tout l'enregistrement. Pratiquement, ce n'est qu'un facteur d'atténuation global de l'intensité qui s'applique à tout le spectre et que l'on peut donc ignorer. Finalement, seul le dernier étage d'excitation est significatif pour le calcul des intensité de raies,

l'effet du premier étage n'étant du point de vue du dépouillement qu'un élément d'ajustement. Tout se déroule en fait comme si l'état intermédiaire était un nouvel état fondamental pour la seconde transition.

Il faut de plus mentionner que les mesures d'intensités de nos enregistrements n'ont qu'une valeur relative et en aucun cas absolue. Elles dépendent en effet dans notre expérience de trop de paramètres expérimentaux par ailleurs souvent incontrôlables, si bien que chaque enregistrement n'a valeur que pour lui même en terme d'intensités. En d'autres termes, il est possible de mesurer les rapports d'intensité des raies entre elles à l'intérieur d'un même enregistrement (qui suppose déjà approximativement une stabilité de tous les paramètres qu'il est impossible d'assurer réellement sur la durée d'un enregistrement de plusieurs heures), mais il faut prendre des précautions lorsqu'il s'agit de mesurer des rapports entre raies provenant de différents enregistrements. Nous nous assurons toujours lorsque c'est nécessaire le recouvrement d'une partie du domaine spectral des différents enregistrements de manière à pouvoir comparer l'amplitude des raies qui leur sont communes.

Bien que le premier étage résonnant ne soit pas capital pour ce qui concerne la mesure des intensités des transitions, il n'en a pas moins une influence considérable sur les autres aspects du processus. L'état intermédiaire impose en effet une sélectivité sur les états de Rydberg susceptibles d'être excités. L'absorption d'un photon par une molécule s'accompagne en effet d'un certain nombre de restrictions qui portent sur les nombres quantiques des niveaux d'énergie : les règles de sélection.

Les règles de sélection s'appliquant aux nombres quantiques électroniques, vibrationnels et rotationnels des états moléculaires impliqués dans le processus à deux étages limitent la richesse des spectres en sélectionnant les états que l'on peut atteindre au travers de l'excitation.

La détermination des règles de sélection, ainsi que des sections efficaces (nécessaires pour le second étage) découle de l'application de l'opérateur de transition dipolaire électrique sur les fonctions d'ondes propres du hamiltonien libre de la molécule.

Nous rappelons ici que dans l'approximation dipolaire électrique, le hamiltonien de la molécule est modifié par l'opérateur de transition dipolaire électrique et devient

$$H = H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} \quad (6.15)$$

où H_0 est le hamiltonien diagonal non perturbé.

L'intensité d'une transition de Ψ_i vers Ψ_f est reliée à sa probabilité qui d'après la règle d'or de Fermi est proportionnelle aux éléments non-diagonaux du hamiltonien qui couplent les états Ψ_i et Ψ_f selon

$$P_{i \rightarrow f} \propto |\langle \Psi_f | \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (6.16)$$

où les Ψ_i et Ψ_f doivent être précisés (en terme de bons nombres quantiques) pour chaque transition.

Le calcul analytique de cette expression fait intervenir l'algèbre de Racah (coefficients 3-j) et demande d'exprimer les différents opérateurs dans le référentiel du laboratoire autant que dans celui de la molécule à l'aide du formalisme tensoriel. L'expression obtenue après application du théorème de Wigner-Eckart pour une polarisation linéaire (notre cas) est,

$$P_{i \rightarrow f} \propto d_{el}^2 |A_{v_i}^{v_f}|^2 \|\epsilon\|^2 \sum_{q=0;\pm 1} \delta_{S_f S_i} (-1)^{L_f - \Lambda_f} \times \\ \begin{pmatrix} L_f & 1 & L_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_f & 1 & L_i \\ -\Lambda_f & q & \Lambda_i \end{pmatrix} \times \\ (-1)^{M_i - \Omega_i} \sqrt{(2J_i + 1)(2J_f + 1)} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -M_f & 0 & M_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_i \\ -\Omega_f & q & \Omega_i \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

Dans l'expression 6.17, les opérateurs quantiques sont ceux du cas (a) de Hund, avec $\vec{L} = \vec{J} - \vec{N}$ le moment orbital électronique, Λ la projection de \vec{L} sur l'axe internucléaire, Ω la projection de \vec{J} sur l'axe internucléaire, et M la projection de \vec{J} sur l'axe principal du référentiel du laboratoire.

$|A_{v_i}^{v_f}|^2$ est le facteur de Franck-Condon. Il exprime le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles de l'état de départ et d'arrivée. De manière qualitative, la vibration de l'édifice nucléaire est très approximativement équivalente au mouvement d'un oscillateur harmonique quantique. Selon l'incertitude d'Heisenberg, la probabilité de présence d'un tel oscillateur à une position donnée est naturellement inversement proportionnel à sa vitesse en cette même position. Les positions où sa vitesse est nulle sont naturellement celles qui offrent la plus grande probabilité de présence. Dans le cas d'un mouvement vibratoire de très faible amplitude (cas du niveau de vibration fondamental), cette position est la position d'équilibre. Dans le cas de mouvements d'amplitudes plus grandes (cas des niveaux $v=1; 2; 3; \dots$), il s'agit des positions extrêmes du mouvement (point de retournement) où la vitesse s'annule et le déplacement change de sens. L'idée sous-jacente des Franck-Condon est que l'absorption ou l'émission d'un photon est quasi-instantanée, de sorte que l'élongation de la molécule ne change pas pendant le processus et qu'il est donc d'autant plus efficace que les densités de probabilité aux point de départ et d'arrivée sont grandes. La figure 6.14 illustre ce principe en montrant comment le facteur de Franck-Condon est affecté par le décalage suivant la distance internucléaire R des deux puits de potentiel électroniques mis en jeu.

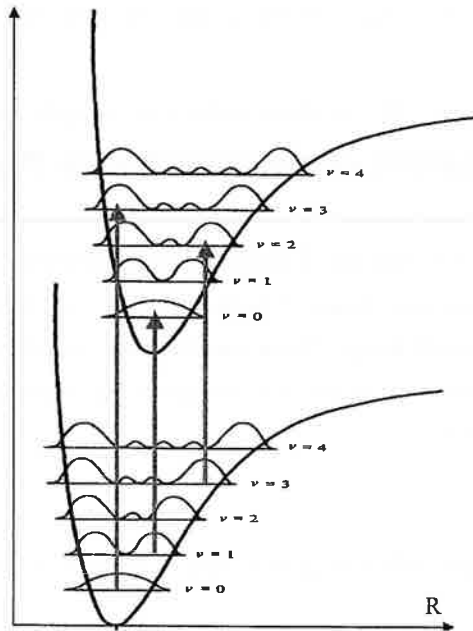


FIG. 6.14: *Illustration du principe des facteurs de Franck-Condon*

Les intensités expérimentales sont en général analysées en terme de facteurs de Franck-Condon et donnés dans la littérature.

d_{el}^2 représente le recouvrement de la partie électronique de la fonction d'onde et donne la force d'oscillateur pour la transition électronique correspondante. d_{el}^2 est de l'ordre de $(ea_0)^2$ (c'est-à-dire $\|\vec{\mu}\|^2$).

Les règles de sélection issues de l'expression 6.17 sont les suivantes :

- L'absorption ne modifie pas la valeur du spin électronique de la molécule : $\Delta S = S_f - S_i = 0$.
- La transition à un seul photon impose un changement de parité totale des niveaux, un changement de parité u/g (symétrie du centre de masse, uniquement pour les molécules homonucléaires comme Li_2), et un changement de parité e/f (symétrie spin-électronique). Ceci en raison du caractère impair de l'opérateur dipolaire électrique (en \vec{r}).
- Les règles de sélection sur la rotation et le moment angulaire électronique découlent des propriétés intrinsèques des coefficients 3-j dans l'expression 6.17 :
 - $\Delta J = J_f - J_i = 0; \pm 1$. Mais $\Delta J = 0$ est une transition interdite si $\Lambda_i = \Lambda_f = 0$ (transition entre deux états Σ), ce qui est le cas du premier étage de notre schéma d'excitation. Chaque type de transition rotationnelle est notée historiquement comme suit : les raies P correspondent à $\Delta J = -1$, les raies Q à $\Delta J = 0$, et les raies R à $\Delta J = +1$.

- $\Delta L = L_f - L_i = \pm 1$. $\Delta L = 0$ est impossible car cela impliquerait de ne pas changer de parité.
- $\Delta \Lambda = q = 0; \pm 1 = \Delta \Omega$, car dans notre cas, le spin est nul.
- $\Delta M = 0$, car nous nous sommes restreint au cas d'une polarisation linéaire.

Dans le cas qui nous préoccupe on distingue deux situations différentes : une transition entre états de valence pour le premier étage d'excitation, et une transition entre état de valence et état de Rydberg pour le second étage. Nous considérons dans la suite en particulier chaque étage résonnant du processus à deux couleurs, en précisant les règles de sélection pour chacune de ces deux transitions résonnantes.

6.3 Premier étage résonnant de l'excitation

6.3.1 Choix de l'état intermédiaire

L'analyse menée à partir des équations de taux a montré que l'efficacité du processus d'excitation à 2 étages repose sur l'absence de pertes dues à l'état relais. Il faut donc choisir un état intermédiaire qui souscrit aux règles de sélection, qui offre un bon rendement quantique, et dont la durée de vie est plus longue que ne l'est le processus d'excitation. Compte tenu des règles de sélection (sur le spin, la parité $u-g$, et Λ) et de l'état initial $X^1\Sigma_g^+$, nous ne pouvons atteindre que des états relais du type $^1\Lambda_u$ avec $\Lambda = \{\Sigma; \Pi\}$. Le nombre d'états intermédiaires envisageables est donc relativement limité. Les premiers états possibles sont $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$. $B^1\Pi_u$ est l'état relais impliqué dans les travaux de Schwarz *et al.* [41], mais nous lui avons préféré $A^1\Sigma_u^+$ car les règles de sélection en font un cas plus simple. Il n'avait à notre connaissance jamais servi d'état relais pour atteindre les états de Rydberg autoionisants de Li_2 .

Le choix de l'état de vibration v_X initial est assujéti à l'agitation thermique des molécules dans le jet. En admettant que la température du jet est égale à celle du four, nous pouvons estimer que les molécules de Li_2 sont au maximum à une température de $600^\circ C$ dans le jet. En raison de l'écart en énergie des états, seuls les niveaux de vibration inférieurs à $v_X = 2$ ont une probabilité raisonnable d'être peuplés par l'agitation thermique, et statistiquement d'autant moins qu'ils sont éloignés en énergie du niveau fondamental. Le premier étage d'excitation concerne donc plus de molécules si la transition choisie pour le premier étage est initiée depuis $v_X = 0$.

Il est de plus souhaitable de choisir une transition vers un état v_A très favorable, ce qui est déduit des valeurs des facteurs de Franck-Condon donnés dans la littérature pour la bande $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ [55]. Bien que la transition de $v_X = 0$ vers $v_A = 3$ soit la plus favorable, le spectre

d'émission des colorants circulants dans nos systèmes lasers, nous a conduit à utiliser préférentiellement la transition de $v_X = 0$ vers $v_A = 5$ qui possède, comme le montre le tableau suivant, un facteur de Franck-Condon appréciable.

$v_X \setminus v_A$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,052	0,134	0,187	0,190	0,157	0,113	0,073	0,043	0,024	0,013	0,007
1	0,176	0,197	0,079	0,003	0,018	0,068	0,102	0,105	0,088	0,064	0,042
2	0,270	0,058	0,015	0,098	0,090	0,027		0,021	0,056	0,078	0,080

La structure rotationnelle étant beaucoup plus serrée que la structure vibrationnelle, l'agitation thermique peuple plus largement les niveaux de rotation de l'état fondamental. Il n'est donc pas nécessaire de se limiter aux valeurs du nombre quantique de rotation proches de $J_X = 0$ pour l'état initial du processus d'excitation. Les règles de sélection pour une transition $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ sont $J_A = J_X \pm 1$ (transition P et R). Des enregistrements avec différentes valeurs de J_X et J_A proches de 10 ont été réalisés.

D'après l'expression de type Dunham fournie par I. Schmidt-Mink *et al.* [58] pour le calcul des durées de vie des états rovibroniques de $A^1\Sigma_u^+$, la durée de vie des états $v_A = 5$, $J_A \sim 10$ est proche de 18,7 ns. C'est presque le double de la durée de nos impulsions lasers (10 ns), ce qui permet d'affirmer qu'il est possible d'emprunter ces états relais.

Notons que Preuss et Baumgartner ont identifié dans Li_2 une perturbation de l'état $A^1\Sigma_u^+$ par l'état $b^3\Pi_u$ qui réduit la durée de vie d'un nombre limité d'états rovibroniques de $A^1\Sigma_u^+$ [54]. Les coïncidences entre états rovibroniques de A et b (voir figure 6.15) entraînent une prédissoociation dans le continuum de l'état dissociatif $1^1\Sigma_u^+$ qui diminue d'autant plus leur durée de vie. Cependant, même lorsqu'ils subissent ce processus, les niveaux rovibronique de $A^1\Sigma_u^+$ ont des durées de vie supérieures à la dizaine de ns (comprises entre 12,7 et 19 ns), et par ailleurs, les états que nous avons choisis ne sont en principe pas concernés.

Diverses tentatives d'utilisation de la transition de $v_X = 0$, $J_X = 9$ vers $v_A = 4$, $J_A = 10$ (notée 0-4 R(9)), planifiées pour bénéficier d'un meilleur facteur de Franck-Condon se sont révélées infructueuses : le signal était instable et les spectres non-reproductibles. Ceci peut être expliqué par le fait que la transition choisie n'est pas isolée, de sorte qu'une partie de l'énergie d'excitation a pu se perdre dans des voies improductives. Par ailleurs, le domaine énergétique correspondant est éloignée du maximum de la bande d'émission des colorants que nous avons utilisés, d'où une perte substantielle d'efficacité de l'excitation laser. D'autre part, la mesure d'un faible signal constant d'ion Li^+ laisse imaginer la possibilité d'une dissociation de la molécule (suivie d'une ionisation des fragments par les lasers) bien que ce niveau intermédiaire ne soit pas l'un de ceux que Preuss et Baumgartner ont identifiés.

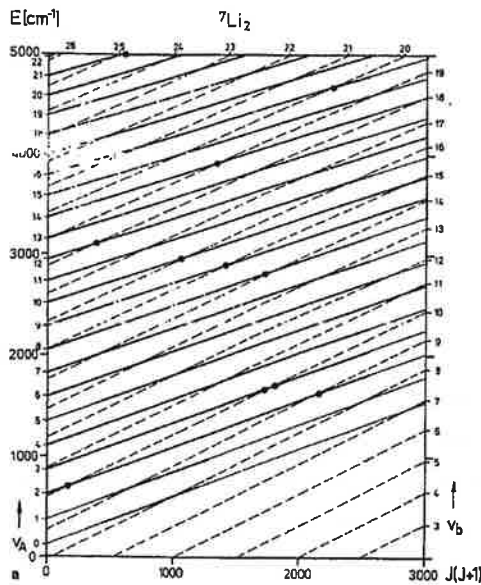


FIG. 6.15: Croisements $A^1\Sigma_u^+ - b^3\Pi_u$ [54]

6.3.2 Observation expérimentale de l'état intermédiaire

La figure 6.16 présente l'enregistrement d'un état de vibration-rotation de $A^1\Sigma_u^+$ ayant servi d'état relais pour atteindre les états de Rydberg élevés. Il a été réalisé en repérant une transition double résonnante fournissant un signal de collection d'ions Li_2^+ , puis en balayant continûment la longueur d'onde du laser du premier étage L_1 autour de la résonance de l'état relais, le laser L_2 restant fixe. Le profil obtenu correspond donc à l'enregistrement de la transition du premier étage résonnant avec la résolution du laser L_1 .

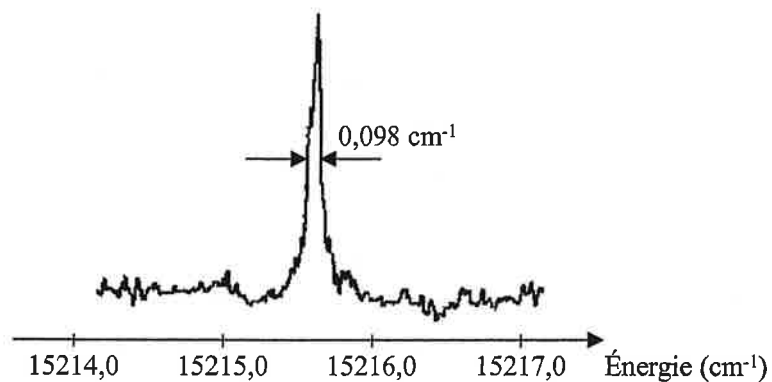


FIG. 6.16: Profil de la transition du premier étage 0-6 P(34)

La mesure de la largeur à mi-hauteur du profil de la transition donne $\Delta\nu = 0,098 \text{ cm}^{-1}$, ce qui aux incertitudes de mesure près correspond à la résolution du laser à colorant pulsé L_1 de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (3 GHz) utilisé pour cet enregistrement. Ceci empêche de mesurer la durée de vie de l'état intermédiaire, mais reste cohérent avec l'estimation des durées de vie de l'état intermédiaire.

Des expériences d'ionisation photorésonnantes à $(1+1)$ photons qui ont été réalisées dans l'équipe avant cette thèse [56] ont permis d'enregistrer des transitions de la bande A-X avec la résolution du compulsé. Dans ces expériences, le compulsé à colorant était balayé continûment pour exciter les transitions rovibroniques de la bande A-X, tandis qu'un laser à colorant conventionnel fournissant une longueur d'onde fixe d'environ 350 nm (après doublage de fréquence) permettait d'ioniser sélectivement les molécules excitées par le premier étage. Les ions moléculaires étaient ensuite collectés après séparation isotopique par temps de vol. La figure 6.17 présente une portion de spectre enregistrée dans ces conditions.

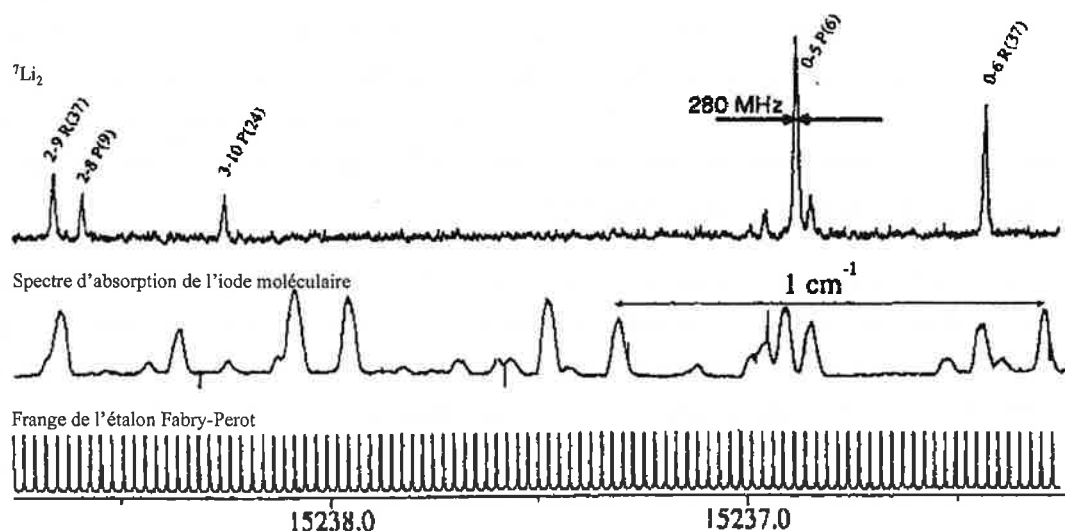


FIG. 6.17: Spectre IMPR haute résolution de la bande A-X de Li_2 [56]

Les observations avaient alors montré que les largeurs de raies étaient de l'ordre de 280 MHz ($\sim 0,01 \text{ cm}^{-1}$) plus grandes que celle du compulsé (55 MHz). Cet élargissement a été attribué à l'effet Doppler résiduel du jet effusif de lithium faiblement collimaté.

6.4 Deuxième étage résonnant de l'excitation

6.4.1 Sélectivité de l'excitation

Le fait que les états de Rydberg soient décrits dans deux bases différentes en même temps, fait perdre leur caractère absolu à certains nombres quantiques (en particulier Λ), et les règles de sélection qui leur sont associées ne sont plus strictes. L'excitation menée par le processus à 2 étages reste néanmoins très sélective, puisque empruntant l'état intermédiaire $A^1\Sigma_u^+$, nous ne pouvons exciter que des états de Rydberg :

- de symétrie *gerade* et de parité totale identique à la parité du niveau initial v_X, J_X ;
- de moment angulaire $J_R = J_A; J_A \pm 1$ (où l'indice R représente l'état de Rydberg) ;
- de moment angulaire de l'électron extérieur *s* ou *d* (car l'état $A^1\Sigma_u^+$ a un fort caractère *p*).

Nous devrions donc observer les triplets de la structure rotationnelle P, Q et R, ou les doublets P, R lorsque les raies Q sont interdites (pour des transition vers les états *s* σ et *d* σ). Nous faisons également remarquer que la notation J_R correspond ici au cas (b) de Hund, et que la composition des moments angulaires du cas (d) de Hund $\vec{J}_R = \vec{N}^+ + \vec{\ell}$ conduit à la détermination des états de rotation de l'ion vers lesquels converge les séries : $N^+ = J_R \pm 1$ pour les états de parité $-$, et $N^+ = J_R$ ou $J_R \pm 2$ pour les états de parité $+$.

L'état de vibration du niveau de Rydberg atteint obéit à la règle de propension $\Delta v = v^+ - v_A = 0$ qui découle de la grande similitude (dont nous verrons plus tard une signature expérimentale) entre l'état relais $A^1\Sigma_u^+$ et le fondamental de l'ion $X^2\Sigma_g^+$. Selon les travaux antérieurs [40, 41], l'excitation directe de niveaux vibrationnels tels que $\Delta v = \pm 1; \pm 2; \dots$ est moins favorable, mais le couplage vibrationnel des états de Rydberg rend cependant possible une projection des états sur différents quanta de vibration.

Notons finalement que le passage par un état intermédiaire apporte une simplification intrinsèque aux spectres en déterminant une fois pour toute le niveau initial de la transition vers les états de Rydberg. Si l'expérience avait été réalisée au moyen d'une excitation à un seul photon VUV depuis $X^2\Sigma_g^+$ vers les états de Rydberg, il serait nécessaire de prendre en compte la multitude d'états initiaux v_X, J_X peuplés par l'agitation thermique dans le jet pour interpréter des spectres d'autant plus riches.

6.4.2 Choix de la résolution et balayage spectral

L'un des objectifs de ces expériences concerne la mesure des largeurs d'autoionisation des raies. Une pré-expérience réalisée par P. Camus et P. Cacciani avec le compulsé comme premier

étage avait révélé des disparités dans la finesse des transitions, mais le dépouillement des données n'avait pas abouti à l'interprétation des spectres (dont un exemple brut est présenté sur la figure 6.18).

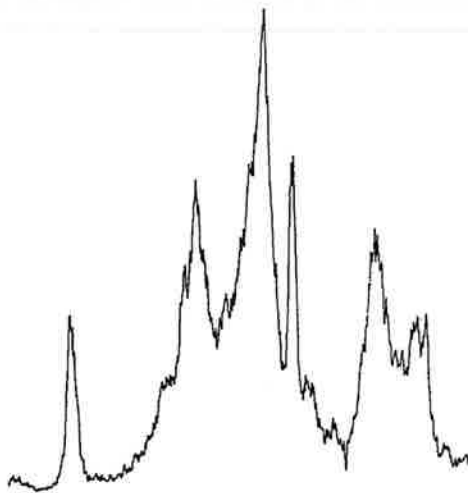


FIG. 6.18: *Exemple de spectre réalisé avant ma thèse*

Nous avons souhaité refaire des expériences en utilisant cette fois le compulsé comme second étage afin de bénéficier de sa finesse spectrale pour l'étage résolvent. Néanmoins, pour performant qu'il soit, le compulsé ne permet pas des balayages continus très étendus. Le domaine restreint d'accordabilité continue du compulsé est un handicap dès qu'il s'agit de se faire une idée globale du paysage spectral d'une région d'énergie donnée de la molécule. Comme par ailleurs la région dans laquelle nous avons travaillé est méconnue, il était nécessaire, avant d'utiliser le compulsé, de réaliser des enregistrements sur des domaines spectraux très étendus au moyen de lasers à colorants pulsés conventionnels moins résolvent mais dont l'accordabilité continue est très grande (de 400 à 500 cm^{-1} selon la bande passante du colorant). Ceci permet *a priori* d'interpréter les transitions observées plus facilement et ainsi d'orienter ensuite les expériences à haute résolution vers des transition connues.

Les spectres effectués avec les lasers à colorant pulsés classiques sont qualifiés dans la suite de spectres à moyenne résolution. Ils sont limités par la résolution de l'excitation UV du second étage résonnant dont la largeur spectrale est par conséquent le double de celle de l'émission fondamentale ($\sim 2 \times 3$ GHz).

Les spectres effectués avec le compulsé pour le second étage sont qualifiés de spectres à haute résolution. Ils sont limités par l'élargissement doppler résiduel du jet (300 MHz) qui est supérieur à la résolution de l'excitation UV obtenue par doublage de l'émission fondamentale du compulsé (2×55 MHz).

L'interprétation des spectres obtenus à moyenne résolution se révèle en réalité assez complexe, car aucune structure évidente n'est apparente sur les enregistrements, ce qui correspond aux observations de Schwarz *et al.* [41]. Des enregistrements complémentaires ont donc été effectués pour tenter de les comprendre ; puis le recours à la théorie du défaut quantique s'est vite révélée indispensable. L'ampleur de la tâche a donc limité *de facto* les études à haute résolution initialement prévues.

Chapitre 7

Résultats

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux nouveaux que nous avons obtenus en effectuant l'étude spectroscopique des états de Rydberg autoionisants de Li_2 . La première partie est consacrée à la présentation et l'analyse des enregistrements effectués à moyenne résolution ; nous insisterons en particulier sur les différentes expériences réalisées pour aider à l'interprétation des spectres. La seconde partie présente les résultats de la simulation MQDT que nous avons réalisée grâce au programme de calcul de Christian Jungen. Un ajustement des paramètres moléculaires a pu être réalisé grâce à ce programme. Nous discutons ensuite les résultats obtenus et tentons d'apporter une explication à la prédominance des transitions de type Q dans nos enregistrements en invoquant un processus de dissociation. Dans la dernière partie, nous présentons les mesures effectuées à haute résolution grâce au compulsé, c'est-à-dire les premières mesures directes de profils d'autoionisation dans Li_2 et l'observation d'un mélange Stark spécifique en champ électrique statique.

7.1 Etude spectroscopique à moyenne résolution

Le processus d'excitation étudié ci-dessus nous a permis d'enregistrer de nombreux spectres avec un rapport de signal sur bruit excellent. Nos expériences ont été réalisées sur fond noir, en prenant soin d'éviter la photoionisation directe des états de Rydberg (qui peut être induite par le deuxième photon quelque soit sa longueur d'onde). Les vérifications expérimentales effectuées en coupant alternativement l'un et l'autre laser assurent que le signal dépend à la fois des deux étages d'excitation. Qui plus est, les sections efficaces de photoionisation directe sont toujours très petite devant celles des transitions résonnantes ; le soin apporté par ailleurs à la fluence du laser UV pour éviter l'élargissement par saturation assure donc également l'impossibilité d'une photoionisation directe.

Nos spectres à moyenne résolution présentent un grand nombre de raies dont la finesse est approximativement celle du laser à colorant doublé utilisé pour effectuer l'étage UV de l'excitation ($\sim 0,2 \text{ cm}^{-1}$ dans ce cas). Le domaine énergétique exploré s'étend approximativement de 42000 à 42500 cm^{-1} au dessus de l'état fondamental de Li_2 , ce qui se situe à peu près entre 500 et 1000 cm^{-1} au dessus de la limite d'ionisation de la molécule. Nous avons choisi dans un premier temps de caler le premier étage d'excitation sur la transition 0-5 P(11), car elle possède un bon rendement, convient au colorant laser que nous avons utilisé, et présente l'avantage d'être relativement isolée, ce qui permet de la sélectionner précisément compte tenu de la résolution moyenne du laser du premier étage ($\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$). Aucune structure énergétique évidente n'est apparente sur ces enregistrements, ce qui confirme les observations de Schwarz *et al.* [41] menées dans des domaines d'énergie situés plus bas dans le diagramme de Li_2 . Quelques transitions présentent cependant une grande force d'oscillateur, et se détachent particulièrement du reste du spectre. Certaines raies montrent par ailleurs un élargissement supérieur à la largeur laser, mais dans la plupart des cas, il est difficile d'écarter la possibilité d'un groupement de raies non résolues par le laser UV.

L'interprétation de ces spectres demande un effort particulier, puisque la région n'est pas connue *a priori* et que l'oeil ne distingue aucune structure. La manière la plus sûre pour identifier les résonances est de réunir des indices expérimentaux de l'identité des niveaux observés. La présence de l'état relais est de ce point de vue bénéfique car elle apporte une simplification intrinsèque aux spectres de Rydberg très excités et offre une variable expérimentale supplémentaire pour leur interprétation. La possibilité de modifier le chemin du processus d'excitation à 2 étages, c'est-à-dire de changer l'état initial ou l'état intermédiaire, permet de jouer avec les règles de sélection de manière à effectuer des comparaisons intéressantes. Il est en effet possible de s'assurer que deux enregistrements dont les chemins d'excitation diffèrent, comportent cependant un certain nombre d'états de Rydberg communs. Pour ces comparaisons, les règles de sélection rotationnelles, et les changements de parité des niveaux sont prépondérants.

A ce stade, il convient de rappeler que la parité totale des états de valence de $X^1\Sigma_g^+$ et $A^1\Sigma_u^+$ est déterminée suivant le signe de $+(-1)^J$ où le signe + est donné par l'exposant Σ^+ , et où J est indifféremment J_X ou J_A selon que l'on s'intéresse à l'état initial ou intermédiaire. Les états électroniques des niveaux de Rydberg atteints au terme du processus sont de tous types (Σ, Π, Δ), et qui plus est mélangés. Leur parité totale s'exprime comme $\pm(-1)^J$ (sauf les états Σ qui présentent toujours une parité totale notée $+(-1)^J$). Il s'ensuit que nous les notons J^\pm selon le signe de $\pm(-1)^J$ qui convient, et qu'ils peuvent donner une structure rotationnelle quelque soit la parité imposée par l'excitation à deux étages. Dans ce processus faisant intervenir deux photons, l'état intermédiaire est toujours de la parité opposée à celle de l'état initial, et l'état final de même parité que l'état initial.

7.1.1 Vérification du processus d'excitation

Dans un processus à deux photons, la validité du chemin d'excitation supposé doit être vérifié systématiquement. La possibilité d'une excitation multiphotonique à partir d'une seule des deux longueurs d'onde impliquées peut être écarté simplement en s'assurant au cours du balayage que le signal détecté dépend bien de la présence des deux faisceaux lasers dans la zone d'excitation. Néanmoins, la simultanéité des deux excitations résonnantes dans notre schéma expérimental rend possibles des coïncidences parasites d'un autre type lors du balayage du deuxième étage UV. Elles peuvent dans l'absolu être de deux types :

- Inverse du schéma planifié. Le photon UV peut entrer en résonance avec la transition d'un niveau rovibronique v_X, J_X peuplé thermiquement vers un niveau intermédiaire indéterminé, tandis que le photon rouge excite un état de Rydberg depuis cet état intermédiaire. En d'autres termes, bien que l'excitation double résonnante souhaitée soit (Rouge+UV), il peut arriver fortuitement qu'une double résonance (UV+Rouge) devienne favorable et perturbe la sélectivité du spectre étudié.

En réalité cette possibilité est quasi inexistante car le seul état électronique susceptible de servir de relais pour un premier étage UV à nos énergies est l'état E dont la parité g interdit une transition directe depuis $X^1\Sigma_g^+$. L'état $2^1\Sigma_u^+$ de parité adéquate est situé trop haut en énergie. En supposant les facteurs de Franck-Condon favorables, une transition à l'énergie du photon UV aboutissant à l'état $v_2 = 0$ nécessiterait de partir de $v_X \sim 10$, ce qui supposerait de porter les molécules à une température de plus de 4500 °C.

- Multiphotonique. La somme des énergies du photon rouge et du photon UV peut accidentellement correspondre à une transition entre un état v_X, J_X quelconque et un état de Rydberg indéterminé sans passer par l'état intermédiaire. Il s'agit d'une absorption non résonnante à deux photons dont on ne peut pas évaluer la sélectivité car on n'en connaît pas l'état initial. Le risque d'occurrence de telles transitions est en principe amoindri par le fait que nous utilisons de faibles fluences lasers, ce qui ne favorise pas les processus multiphotoniques, mais il n'est pas complètement écarté car la présence éventuelle d'états au voisinage de la "jonction" des deux photons peut augmenter significativement sa probabilité.

Nous pouvons discriminer de telles transitions en changeant le premier étage du chemin d'excitation tout en conservant le même état intermédiaire (voir figure 7.1). Remarquons que la nécessité de passer par le même état intermédiaire assure ici automatiquement la correspondance des parités pour les deux spectres.

Les raies communes à ces deux types d'enregistrements sont forcément issues du même processus d'excitation, c'est-à-dire celui empruntant l'état intermédiaire commun. La comparaison

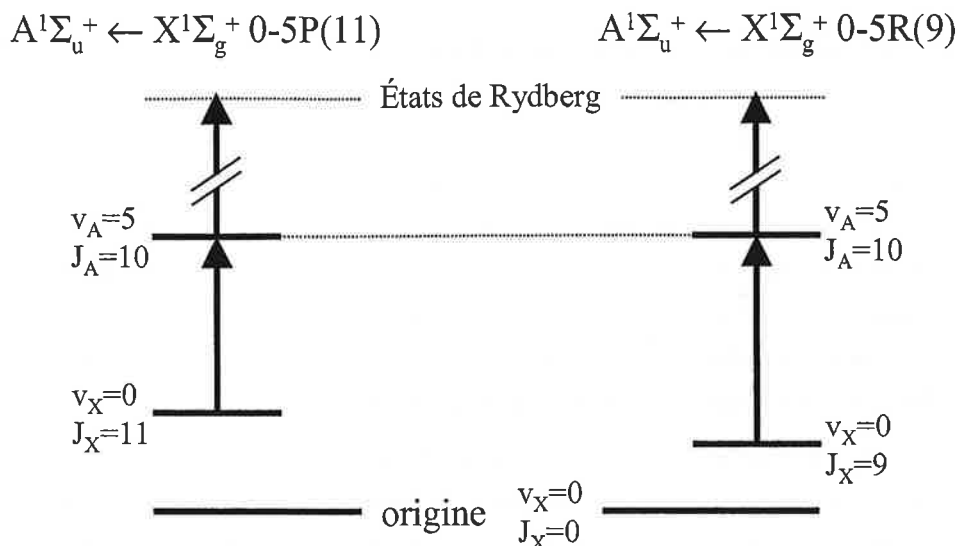


FIG. 7.1: *Principe de la vérification du chemin d'excitation*

des deux spectres permet d'observer des transitions qui n'apparaissent en revanche que pour l'un des deux différents chemins. Ces raies ne pouvant appartenir à la famille des transitions excitées depuis l'état intermédiaire par le photon UV, elles sont écartées de l'analyse. Il s'agit de transitions multiphotoniques. A titre d'exemple, la figure 7.1 présente la comparaison entre le spectre obtenu via 0-5 P(11) et le spectre obtenu via 0-5 R(9). Dans chacun des deux cas le niveau intermédiaire est $v_A=5$, $J_A=10$, et le deuxième étage explore la même région énergétique. Les deux spectres sont donc sensés être rigoureusement identiques.

La structure énergétique est majoritairement identique pour les deux enregistrements. Cette grande similitude assure que le chemin d'excitation est parfaitement connu et maîtrisé pour la plupart des transitions. Une comparaison plus minutieuse montre cependant la présence d'une raie qui n'existe que dans le spectre du bas (indiquée par une flèche dans la fenêtre de la figure 7.2). La position apparente de cette transition dont on ne connaît pas l'origine ne correspond pas à sa véritable position énergétique car l'indexation en énergie des spectres tient justement compte du processus d'excitation, et plus particulièrement de l'état intermédiaire. Cette transition inconnue étant indéterminable en raison de la méconnaissance des états de Rydberg, elle doit être écartée de l'analyse.

Dans les faits, nous avons très rarement observé de transitions parasites de ce type dans nos spectres, probablement en raison de leur probabilité d'occurrence infime. Etant données les intensités lasers faibles que nous avons utilisées, les transitions multiphotoniques sont quasiment impossibles.

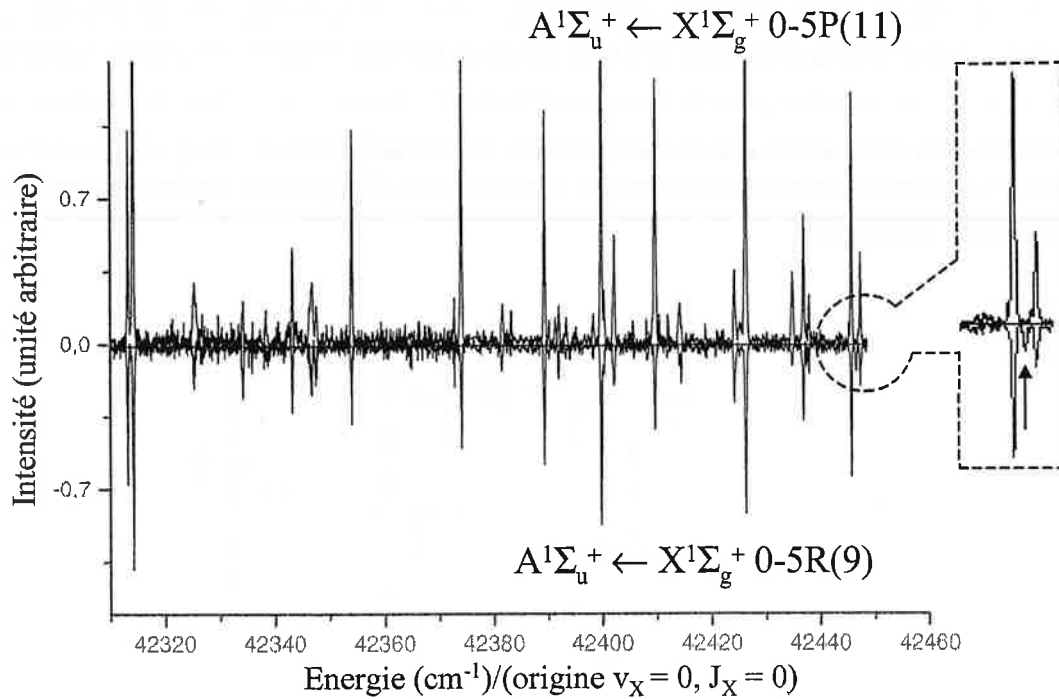


FIG. 7.2: Détermination des transitions parasites

7.1.2 Identification de la structure rotationnelle

En tirant partie des règles de sélection rotationnelles, il est possible d'atteindre un même niveau en empruntant deux états intermédiaires distincts. Cependant, la parité d'un niveau de $X^1\Sigma_g^+$ est fixée par le caractère pair ou impair de J_X , de sorte que deux niveaux rotationnels consécutifs (forcément de parités opposées) ne permettront pas d'atteindre les niveaux de même parité au terme de l'excitation à deux étages. En ajoutant à cela que les transitions Q sont interdites pour le premier étage, il n'existe finalement qu'une seule possibilité pour exciter un même état depuis deux états intermédiaires différents : utiliser deux états relais dont les modes de rotation diffèrent de deux unités.

En supposant que nous empruntons l'état relais J_A de parité $(-1)^{J_A}$, les états de Rydberg atteints par le deuxième étage sont de nombres quantiques de rotation $J_R = J_A ; J_A \pm 1$, et de parité inverse de l'état relais, soit $-(-1)^{J_A}$.

Si maintenant nous changeons le premier étage de façon à emprunter l'états $J_A + 2$ (ou symétriquement $J_A - 2$) qui présente l'intérêt d'avoir la même parité que l'état intermédiaire du schéma précédent, nous sommes susceptibles d'exciter $J_R = J_A + 1 ; J_A + 2 ; J_A + 3$ (symétriquement $J_A - 3 ; J_A - 2 ; J_A - 1$) avec la même parité pour les états de Rydberg. Ce deuxième enregistrement possède donc les états de type $J_R = J_A + 1$ (symétriquement $J_A - 1$) en commun avec le premier, ce qui par comparaison permet de les distinguer de l'ensemble des autres transitions.

Les premiers enregistrements exploitables d'états de Rydberg très excités que nous avons réalisés empruntent la transition 0-5 P(11) pour le premier étage (c'est aussi la transition pompe que nous avons planifié pour le transfert STIRAP). Dans le but d'en déterminer la structure rotationnelle, nous avons par la suite réalisés les enregistrements via 0-5 P(9) et 0-5 P(13). La figure 7.3 présente schématiquement les trois chemins d'excitation correspondants et les modes de rotation communs.

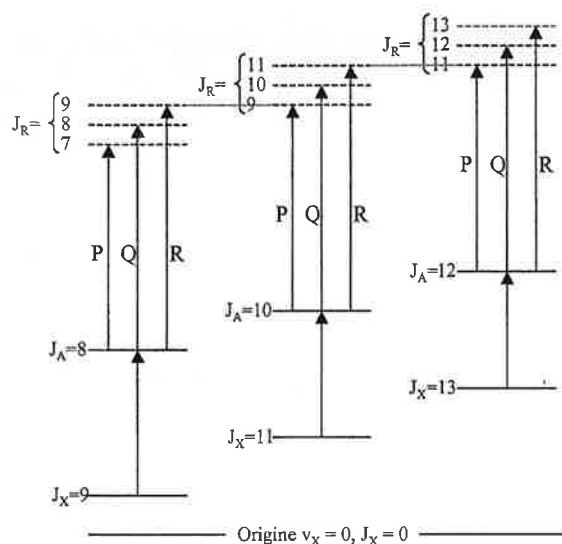


FIG. 7.3: Principe de la comparaison des spectres

La comparaison de 0-5 P(11) avec 0-5 P(9) met en évidence les transitions aboutissant à $J_R = 9$ (de type P pour le spectre 0-5 P(11) et R pour 0-5 P(9)) ; la comparaison de 0-5 P(11) avec 0-5 P(13) met en évidence les transitions aboutissant à $J_R = 11$ (de type R pour le spectre 0-5 P(11) et P pour 0-5 P(13)). Les niveaux de J_R pairs (raies de type Q) ne peuvent être atteints que par un chemin unique, et sont donc les seules transitions qui ne présentent aucune coïncidence lorsqu'on mène ce type de comparaison. Ils peuvent néanmoins être en principe identifiés par défaut, avec quelques réserves : il faut en effet prendre en compte la possibilité que les transitions de faibles forces d'oscillateur n'apparaissent que dans un spectre en raison de meilleures conditions expérimentales, en particulier si l'état intermédiaire est d'une manière ou d'une autre plus favorable.

La figure 7.4 présente une portion de spectre caractéristique sur laquelle est menée la comparaison entre les trois chemins d'excitation différents. Les coïncidences y sont repérées avec des flèches.

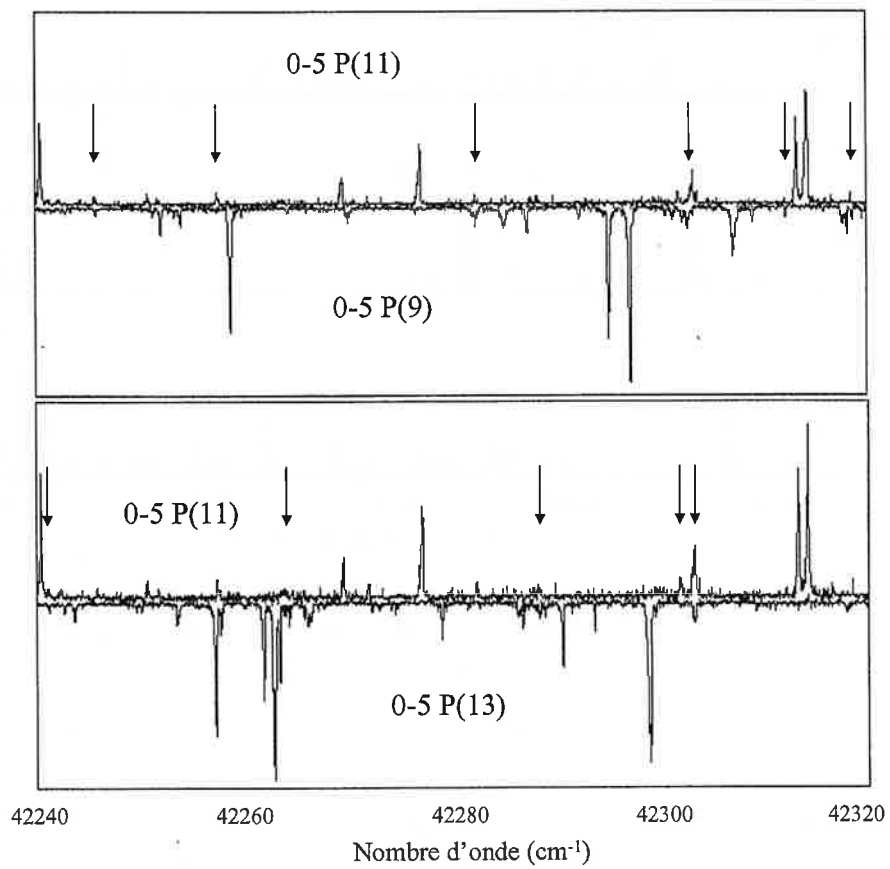


FIG. 7.4: Détermination des quanta de rotation grâce aux coïncidences

La figure montre clairement que les coïncidences ignorent les raies observées les plus intenses. C'est en fait le cas sur la quasi-totalité du domaine exploré. Les coïncidences relevées sont relativement peu nombreuses, et concernent prioritairement les transitions les moins intenses. On trouve par ailleurs plus de coïncidences dans les hautes énergies du spectre étudié.

Ces deux observations sont visibles sur la figure 7.5 qui présente la superposition de ces trois enregistrements et indique toutes les coïncidences relevées.

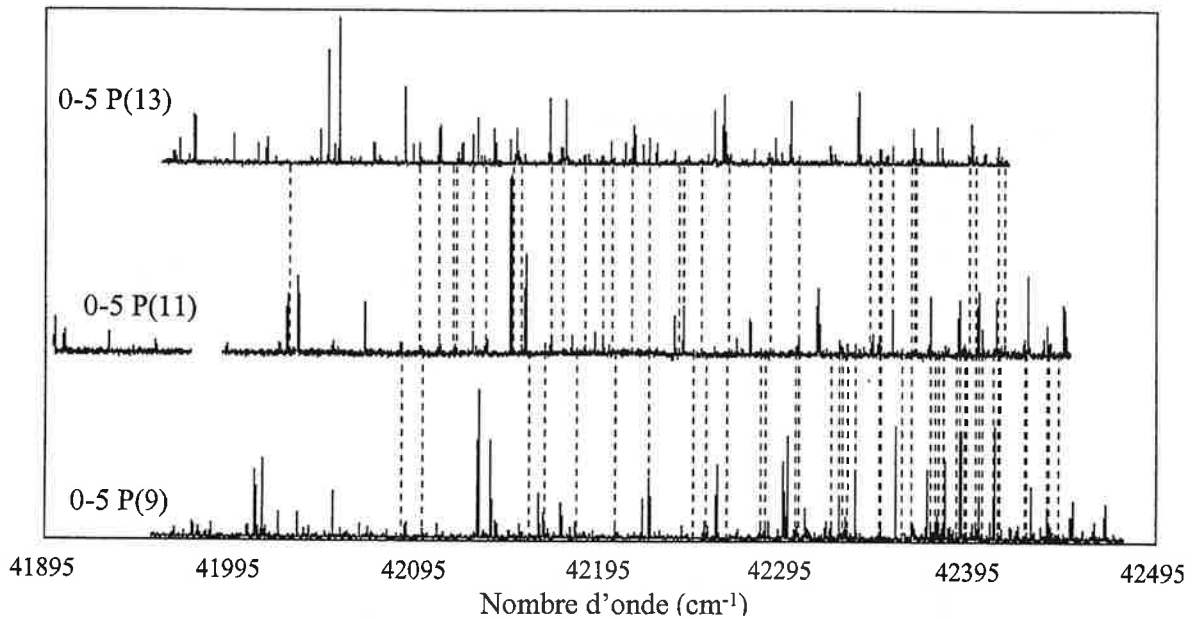


FIG. 7.5: *Identification de la structure rotationnelle*

Nous avons prioritairement cherché à identifier les transitions les plus intenses. L'absence de coïncidences les concernant les range dans la catégorie des transitions de type Q, mais c'est surprenant à plus d'un titre. Il n'y a en effet *a priori* aucune raison pour que la force d'oscillateur des raies Q soit à ce point supérieure à celle des raies P et R. Les raies P et R appartenant aux mêmes séries de Rydberg ($d\pi$ ou $d\delta$) devraient en particulier être du même ordre de grandeur puisque leur moment de transition dipolaire électrique est le même, or nous n'observons pratiquement aucune transition identifiée par coïncidence présentant de telles intensités. De plus, les raies Q devraient être statistiquement les moins nombreuses dans le spectre, car elle sont interdites dans le cas d'une transition $\Sigma - \Sigma$ et n'existent pas pour les séries $s\sigma$ et $d\sigma$. Le processus d'excitation, dont nous avons précédemment analysé chaque particularité, n'a non plus aucune raison d'être à l'origine d'une telle discrimination.

A ce stade nous pouvons en fait envisager deux cas :

- Si les transitions d’un certain type, par exemple P (réciproquement R), sont invisibles sur chaque spectre en raison d’une perturbation spécifique, il devient clairement impossible de trouver les coïncidences que nous cherchons car chaque spectre ne pourra présenter que des raies de type R (réciproquement P) et Q. Mais dans ce cas, l’absence de coïncidence ne signifie pas que toutes les raies observées sont de type Q, et l’identification peut donc se révéler incorrecte.
- Si seules les transitions de type Q sont visibles en raison de processus n’intervenant que pour P et R, il est pareillement impossible de trouver des coïncidences entre les spectres, mais alors l’identification est correcte.

Bien que nous ayons plus volontier envisager cette dernière hypothèse, il s’est révélé difficile de l’établir sur des faits solides. Nous allons voir dans la suites quelles tentatives ont été faites pour nous en assurer, et quelles considérations nous ont finalement conduit à trancher dans ce sens. En tout état de cause, une telle différence de comportement entre les raies P, Q et R reste à expliquer, et nous pouvons *a priori* estimer que les raies qui n’apparaissent pas sur ces spectres (quelles qu’elles soient) sont victimes d’un processus de relaxation qui entre en compétition avec l’autoionisation et qui n’est pas détectable avec notre expérience. Nous y revenons un peu plus loin.

7.1.3 Tentative d’identification supplémentaire

Pour aller plus loin dans la compréhension de ces spectres, et ainsi confirmer ou non l’identification des raies Q, nous avons cherché à multiplier les considérations susceptibles de nous informer sur la nature des transitions observées.

Nous pouvons remarquer une grande similitude entre les spectres 0-5 P(9), 0-5 P(11) et 0-5 P(13) de la figure 7.5. Une même structure semble s’y répéter mais décalée en énergie d’une valeur proche de l’écart entre les différents niveaux intermédiaires empruntés. Cela devient effectivement très net si on soustrait à l’échelle énergétique de chaque spectre la valeur du premier étage correspondant. La figure 7.6 montre qu’en plaçant ainsi l’origine en énergie au niveau de l’état intermédiaire, les spectres exhibent grossièrement une même structure.

Nous pensons que cela s’explique par l’extrême similitude entre l’état intermédiaire $A^1\Sigma_u^+$, et l’état final $X^2\Sigma_g^+$ de l’ion. Ces deux potentiels sont presque identiques (voir figure 5.1), et leurs structures rovibroniques sont gouvernées par des constantes de vibration et de rotation très proches. En particulier leur structure rotationnelle est identique aux mêmes valeurs de J. Comme le montre la figure 7.7, cela conduit à ce que des photons UV d’énergies proches excitent des états de Rydberg séparés de deux quanta de rotation.

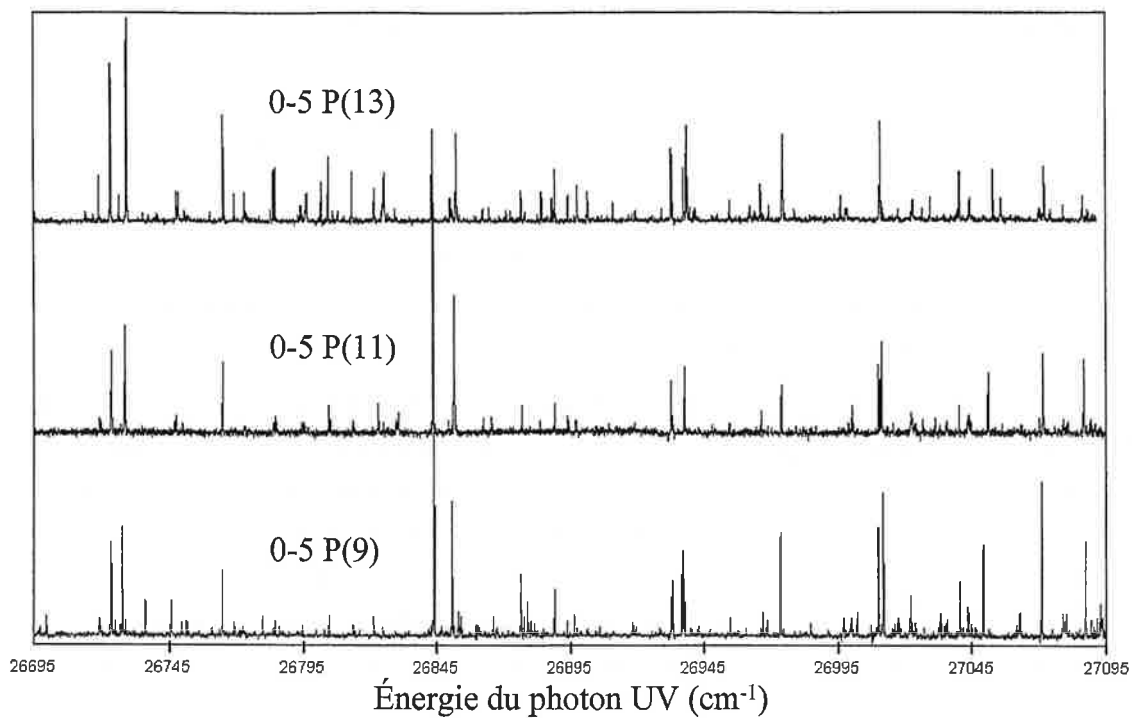


FIG. 7.6: Comparaison des spectres en fonction de l'énergie du photon UV

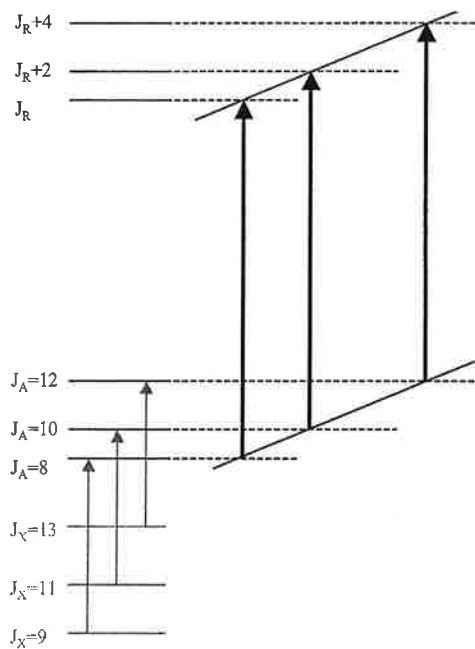


FIG. 7.7: Explication de la similitude des spectres

Nous avons imaginé utiliser cette observation pour confirmer la structure rotationnelle des séries de Rydberg. Une même énergie du photon UV permet dans chaque spectre différent d'atteindre des niveaux séparés de deux quanta de rotation. Il existe donc une relation directe entre les écarts en énergie observés et les nombres quantiques de rotation des états. Si l'on parvient à identifier sur chaque spectre une transition qui ne diffère que par son nombre quantique de rotation, c'est-à-dire un état J_R-2 sur 0-5 P(9), J_R sur 0-5 P(11), et J_R+2 sur 0-5 P(13), on peut alors écrire,

$$r = \frac{\Delta E_{J_R+2, J_R}}{\Delta E_{J_R, J_R-2}} = \frac{E_{J_R+2} - E_{J_R}}{E_{J_R} - E_{J_R-2}} = \frac{2J_R + 3}{2J_R - 1} > 1 \quad (7.1)$$

où l'on se limite aux premiers termes de l'équation 6.1 en écrivant $E_{J_R} = E_\alpha + B_{v+} J_R (J_R + 1)$, avec α l'ensemble des autres nombres quantiques, et $B_{v+} \simeq 0,5$ la constante de rotation.

Le point important est que cette expression ne dépend plus des coefficients de Dunham. Il s'ensuit qu'il est possible de déterminer les valeurs de J_R des états observés en identifiant des raies appartenant à la même série, et en mesurant expérimentalement leurs écarts en énergie. Le calcul donne alors,

$$J_R = \frac{1}{2} \frac{r + 3}{r - 1}. \quad (7.2)$$

Pour cette méthode, il s'agit en fait de suivre la structure rotationnelle des séries de Rydberg d'un spectre à l'autre. Deux choses nous ont cependant empêché d'utiliser un tel procédé pour aller plus loin dans la détermination des nombres quantiques de rotation des transitions observées :

- Il est parfois difficile d'identifier avec certitude deux raies semblables si elles ont des proches voisines, ce qui rend la procédure souvent sujet à litige. La figure 7.8 montre un cas où il n'est pas possible de choisir entre plusieurs raies, car la structure se complexifie dans l'un des spectres.
- La fonction qui donne J_R en fonction des écart en énergie de deux raies semblable diverge pour les faibles écarts en énergie, de sorte que l'incertitude sur la détermination de J_R due à une faible incertitude sur la mesure des énergies est beaucoup trop grande pour conclure. Ceci est illustré sur la figure 7.9.

Ces limitations ne nous ont donc malheureusement pas permis de confirmer l'identification de la structure rotationnelle de nos enregistrements.

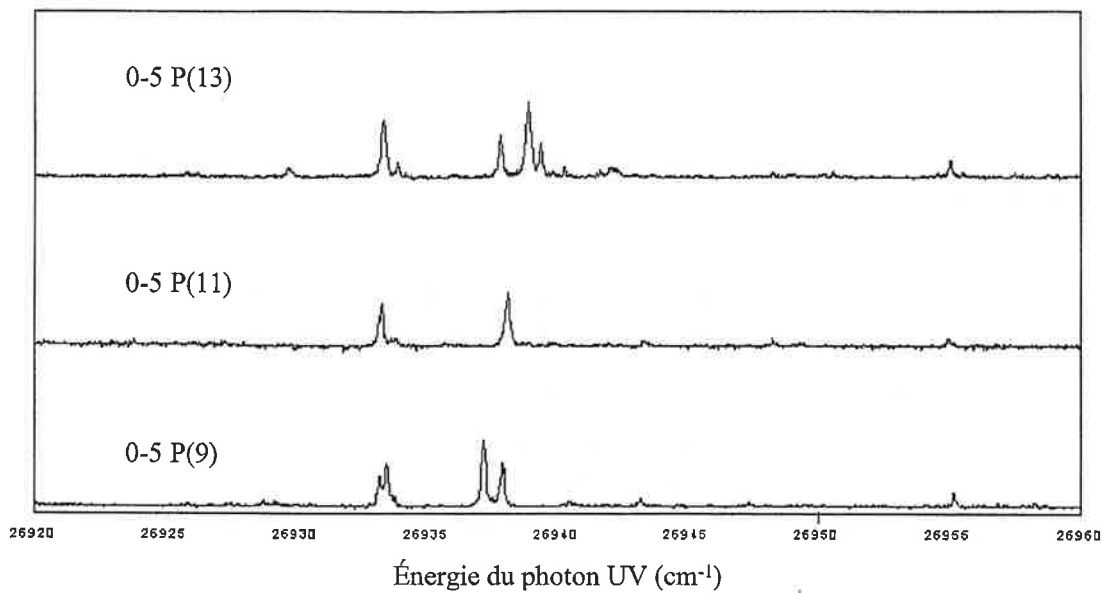


FIG. 7.8: Exemple de situation où il est impossible de suivre la structure rotationnelle d'un spectre à l'autre

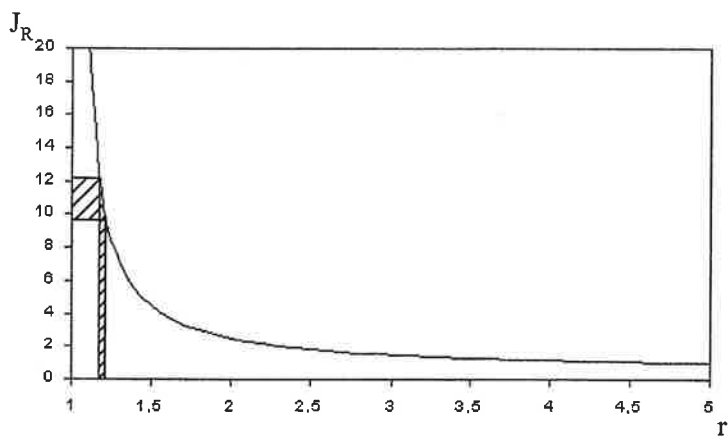


FIG. 7.9: Illustration de la grande incertitude obtenue sur J avec cette méthode

Il n'est par ailleurs pas évident de réaliser des expériences capables d'aider à l'interprétation des autres nombres quantiques. Nous avons vu que nous avons échoué à modifier le niveau de vibration de l'état intermédiaire, si bien que les quanta de vibration des états de Rydberg n'ont pas pu être identifier comme l'ont été les quanta de rotation. Quoiqu'il en soit, la règle de sélection sur le quantum de vibration est de toute façon moins stricte que pour la rotation.

En fin de compte, ces procédures expérimentales ne nous ont pas permis d'interpréter avec certitude, ni exhaustivité, les transitions observées. Nous avons donc fait appel au formalisme de la MQDT pour essayer de simuler les spectres à partir des informations recueillies.

7.1.4 Calculs MQDT

La MQDT permet de simuler de manière très satisfaisante les spectres d'états de Rydberg dans le domaine d'énergie élevé. Cette théorie est particulièrement adaptée dans la région s'étendant au-delà de la limite d'ionisation. Nous avons utilisé les programmes de calcul développés par Christian Jungen pour simuler nos spectres expérimentaux avec ce modèle. Nous avons pour cela en partie repris les paramètres utilisés dans les travaux de A. L. Roche et Ch. Jungen [42], lesquels fournissent une base sérieuse pour le développement de calculs ultérieurs dans un domaine d'énergie plus élevé..

Les paramètres essentiels que fournissent ces travaux antérieurs sont les défauts quantiques $\mu_{\ell\Lambda}(R)$, dont la variation en R revêt une grande importance puisqu'elle transcrit la possibilité de couplages vibrationnels qui permet en particulier l'autoionisation. Cette variation est considérée comme étant linéaire dans les calculs effectués. Le mélange entre les série s et d identifié dans Li_2 par Schwarz *et al.* [41] est introduit via l'élément de matrice de défauts quantiques non diagonal $\mu_{sd}^{\sigma}(R)$. Les valeurs de ces paramètres sont données à la fin de cette section.

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, notre schéma d'excitation obéit à une règle non stricte pour la sélection des états de vibration excitables. Cette règle qualifiée de règle de propension assure cependant que $\Delta v = v^+ - v_A = 0$ est la transition vibrationnelle la plus favorable, ce qui implique que la majorité des états que nous observons convergent vers $v^+ = v_A = 5$ (puisque $v_A = 5$ est l'état vibrationnel intermédiaire que nous empruntons dans toutes nos expériences). L'excitation directe des niveaux vibrationnels tels que $\Delta v = \pm 1; \pm 2; \dots$ est beaucoup moins favorable, mais le couplage vibrationnel des états de Rydberg provoque par ailleurs leur projection sur les quanta de vibration proches de $v^+ = 5$. Nous avons donc été amenés à considérer comme possible l'excitation d'états appartenant aux séries de Rydberg qui convergent vers $v^+ = 4; 5; 6$, c'est-à-dire que nous avons pris en compte ces voies (fermées) dans le calcul. Nous avons pû également identifier certaines transitions très intenses comme faisant partie des séries qui convergent vers des v^+ plus éloignés : notamment $v^+ = 3$ dans le domaine

d'énergie de nos enregistrements qui se situe encore suffisamment loin de cette limite pour présenter une force d'oscillateur visible ($\lesssim 42150 \text{ cm}^{-1}$), mais aussi quelques membres de n bas de la série $v^+ = 7$ ("interloper").

Le calcul des forces d'oscillateurs des transitions fait intervenir les moments dipolaires électroniques évalués dans le cas b) de Hund, car l'excitation photonique se fait selon le principe de Franck-Condon à courte portée. Il s'ensuit que les paramètres nécessaires sont les $D_{\ell\lambda}^{A\Sigma}$ qui traduisent la transition de l'état intermédiaire $A\Sigma$ vers les états de Rydberg $\ell\lambda$, soient dans notre cas $D_{s\sigma}^{A\Sigma} = -0,24$, $D_{d\sigma}^{A\Sigma} = -0,02$, $D_{d\pi}^{A\Sigma} = 0,22$ et $D_{d\delta}^{A\Sigma} = 0,60$. Dans tous les travaux précédents, le terme en $d\delta$ a été identifié comme étant le terme dominant. L'essentiel de la force d'oscillateur de tous les niveaux observés lui est en fait dû par la vertu du mélange en λ . Il convient, bien entendu de prendre également en compte les facteurs de Franck-Condon et de Höln-London adéquats.

Le calcul des positions des transitions aboutissant aux états rotationnels de J_R pairs (raies Q) est en accord très satisfaisant avec les relevés des raies intenses des spectres. Ceci semble confirmer leur interprétation expérimentale. Les positions calculées pour les raies P et R semblent également en accord satisfaisant avec les transitions présentant des coïncidences, mais nous disposons ici de trop peu de raies identifiées avec certitude pour confirmer la justesse de la simulation. En effet, nous n'observons pas toutes les raies P et R prédites par le calcul, et les intensités de celles que nous avons identifiées ne sont pas du tout reproduites. Nous avons néanmoins, grâce aux résultats MQDT, étendu l'interprétation des raies P et R à des cas litigieux où les coïncidences ne sont pas nettes en raison de très faibles intensités.

La figure 7.10 présente la comparaison finale des niveaux calculés avec les niveaux interprétés. Le calcul des positions semble en accord satisfaisant avec les relevés expérimentaux.

Nous voyons que la position des série de raies Q (qui correspondent aux $J = 8,10,12$) sont bien reproduites par le calcul. Il en est de même pour leurs intensités. Ceci est visible sur les spectres théoriques de la figure 7.11, où seules les raies Q ont été reportées.

Cela confirme que nous ne détectons que les transition de type Q dans cette région du spectre de Li_2 . Nous pouvons avancer qu'il existe donc un phénomène de relaxation spécifique qui n'affecte pas les niveaux atteints par les transitions de type Q, mais qui supplante l'autoionisation pour les niveaux atteints par les transitions de type P et R. Il est légitime d'envisager un phénomène de prédissociation pour expliquer ces observations, car il est non seulement indétectable dans notre expérience, mais aussi très probable dans les régions très excités que nous explorons. Aucun phénomène de prédissociation n'a été pris en compte dans les calculs MQDT que nous avons effectué, car aucun processus de dissociation n'avait été identifié auparavant. Il est donc

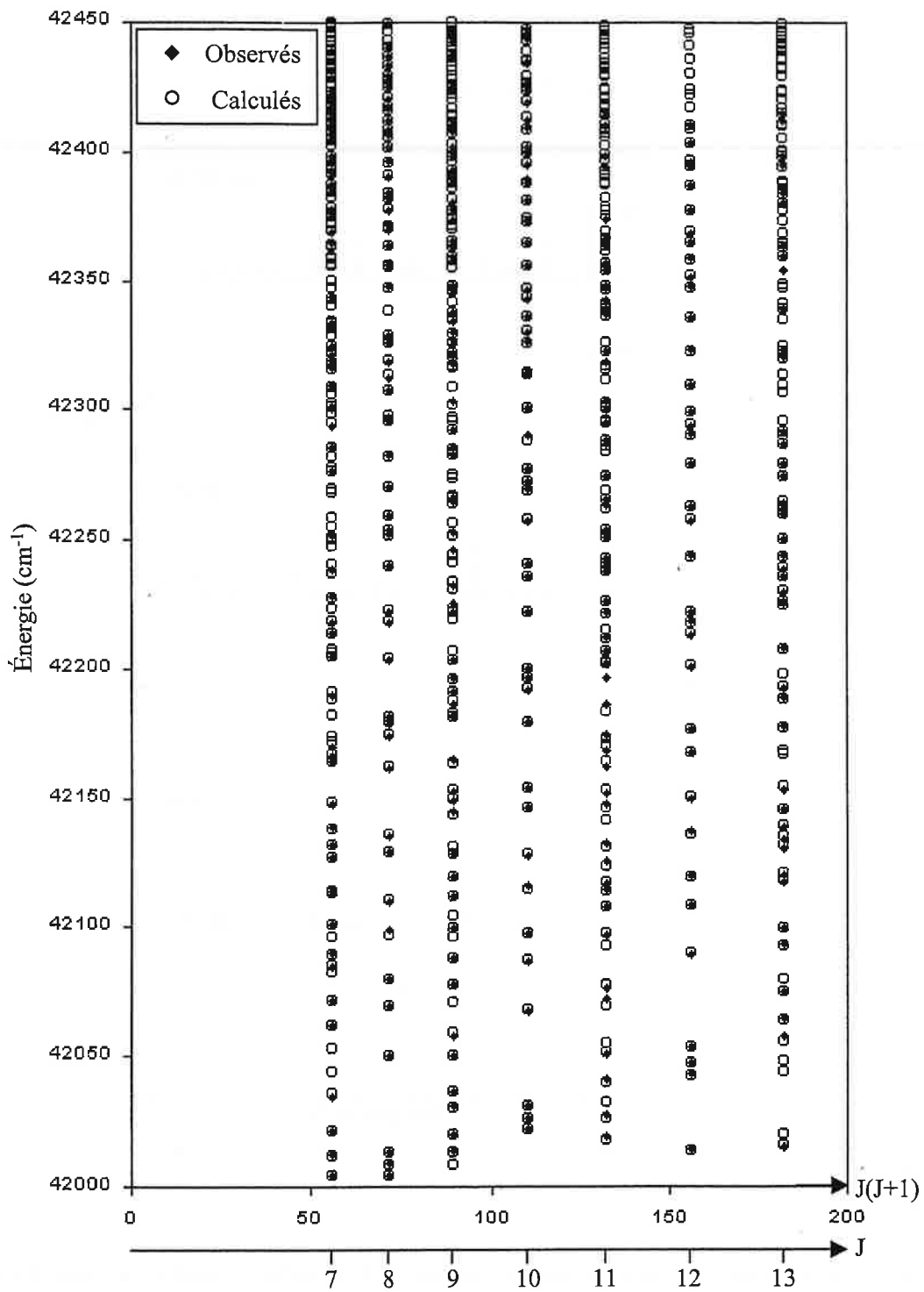


FIG. 7.10: Comparaison des niveaux observés et calculés

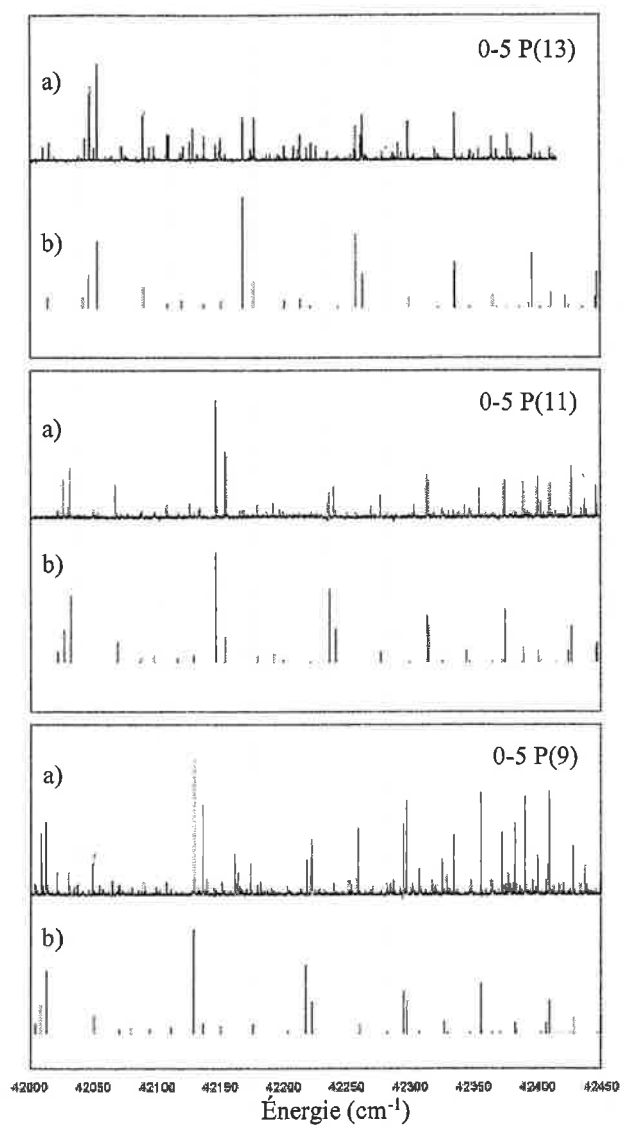


FIG. 7.11: Comparaison des spectres a) observés, et b) calculés (seules les raies Q sont représentées)

cohérent que les positions des raies soient néanmoins reproduites, et que seules les intensités des transitions (calculées pour l'autoionisation) soient inexactes. Nous formulons dans la section suivante quelques hypothèses sur la nature du processus à l'origine de la dissociation des raies P et R.

Le programme de calcul MQDT que nous avons utilisé permet d'ajuster les paramètres moléculaires (limite d'ionisation, coefficients de Dunham et défauts quantiques) par comparaison des niveaux calculés avec les données relevées expérimentalement. Nous avons effectués divers ajustements dans l'espoir d'améliorer, sinon confirmer les valeurs obtenues dans les précédents travaux. Les procédures d'ajustement ont portés préférentiellement sur les transitions identifiées avec certitude, c'est-à-dire la totalité des raies intenses (raies Q) et les raies présentant des coïncidences.

Le tableau suivant présente les résultats de l'ajustement de 15 paramètres moléculaires sur la position expérimentale de 141 transitions observées. La déviation standard obtenue est de $0,8 \text{ cm}^{-1}$ sur un domaine de 450 cm^{-1} (soient environ 0,2%).

	Référence [42]	Ce travail
IP	$41494,6 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$	$41494,74 \pm 1,38 \text{ cm}^{-1}$
ω_e	$263,094 \pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$	$263,162 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_e x_e$	$1,61 \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$	$1,63 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$
B_e	$0,500 \pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$	$0,47 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$
α_e	$0,0058 \pm 0,0017 \text{ cm}^{-1}$	$0,0054 \pm 0,0027 \text{ cm}^{-1}$
μ_{ss}^σ	$0,306 \pm 0,037$	$0,279 \pm 0,010$
$\frac{\partial \mu_{ss}^\sigma}{\partial R}$	$0,032 \pm 0,048$	$0,026 \pm 0,021$
μ_{dd}^σ	$0,300 \pm 0,017$	$0,309 \pm 0,012$
$\frac{\partial \mu_{dd}^\sigma}{\partial R}$	$0,025 \pm 0,028$	$0,075 \pm 0,017$
μ_{dd}^π	$0,122 \pm 0,016$	$0,118 \pm 0,006$
$\frac{\partial \mu_{dd}^\pi}{\partial R}$	$0,123 \pm 0,032$	$0,108 \pm 0,007$
μ_{dd}^δ	$-0,298 \pm 0,006$	$-0,305 \pm 0,010$
$\frac{\partial \mu_{dd}^\delta}{\partial R}$	$-0,009 \pm 0,009$	$-0,010 \pm 0,007$
μ_{sd}^σ	$0,169 \pm 0,012$	$0,194 \pm 0,095$
$\frac{\partial \mu_{sd}^\sigma}{\partial R}$	$-0,045 \pm 0,018$	$-0,093 \pm 0,027$

Les résultats obtenues reproduisent sensiblement les valeurs données dans les travaux antérieurs [41, 42]. Les différences les plus notables concernent la variation des défauts quantiques avec R. Ceci pourrait indiquer que cette variation s'écarte de la linéarité dans le domaine d'élongation où nous nous situons ($v^+ = 4; 5; 6$), lequel est supérieur à celui des études précédentes

($v^+ = 1; 2; 3$). L'incertitude que nous obtenons sur nos ajustements est souvent moins bonne que celle obtenues avec les spectres de Schwarz *et al.*, ce qui n'est pas incohérent avec le fait que nos lasers affichent une résolution inférieure à la leur.

Quoiqu'il en soit, ces simulations MQDT confirment la prépondérance des raies Q dans le spectre.

7.1.5 Dissociation des raies P et R

Nous avons finalement mis en évidence l'existence d'un phénomène qui tend à diminuer l'intensité observable pour les raies de type P et R dans cette région du spectre. Un tel comportement ne peut être imputé au processus d'excitation, et découle probablement d'un phénomène de relaxation spécifique pour les niveaux atteints au moyen de ces transitions. Il est naturel d'imaginer qu'il s'agisse d'un processus de dissociation qui entre en compétition avec le processus d'autoionisation et l'emporte sur lui.

Nous ne sommes pas ici en mesure d'identifier avec certitude ce phénomène de prédissociation, car cela nécessiterait un certain nombre de vérifications expérimentales. La transparence de ce phénomène vis à vis des transitions de type Q permet néanmoins d'échafauder certaines hypothèses.

Si l'on se place dans le cas b) de Hund, ce qui correspond à la zone de courte portée où ont lieu tous les processus d'évolution de l'édifice moléculaire, les niveaux atteints par les transitions de type Q affichent une différence évidente avec ceux qui sont concernés par les transitions de type P et R. En effet, dans la situation qui est la notre, les raies P et R (de J_R impairs) sont de types $s\sigma^+$, $d\sigma^+$, $d\pi^+$ et $d\delta^+$ mélangés; les raies Q (de J_R pairs) sont en revanche de types $d\pi^-$ et $d\delta^-$ mélangés. Le fort mélange $s-d$, par ailleurs mis en évidence lors d'études antérieures, ne concerne donc que les états atteints par des transitions de type P et R, puisqu'il ne peut intervenir qu'au travers de la symétrie σ^+ . Cette spécificité corréllée aux observations, nous conduit à rendre le mélange $s-d$ responsable de la dissociation des raies P et R et de leur quasi disparition sur les spectres d'autoionisation expérimentaux.

Le couplage $s-d$ peut provoquer un mélange des états de Rydberg dissociants avec les états du continuum dissociatif des premiers niveaux électroniques de Rydberg $3s$ et $3d$ qui se situent en dessous du domaine énergétique exploré. Dans cette hypothèse, un niveau de type $ns\lambda^+$ est dissocié par $3d$, et un niveau de type $nd\lambda^+$ est dissocié par $3s$ (voir figure 7.12).

Il est possible d'évaluer la force d'un mélange de type $ns-n'd$ en partant du cas où $n = n' = 3$. Les défauts quantiques μ_{ss}^σ et μ_{dd}^σ sont quasi-identiques ($\sim 0,3$), de sorte que les potentiels électroniques des états $3s$ et $3d$ sont quasi-dégénérés. Le mélange $s-d$ introduit via μ_{sd}^σ lève cette

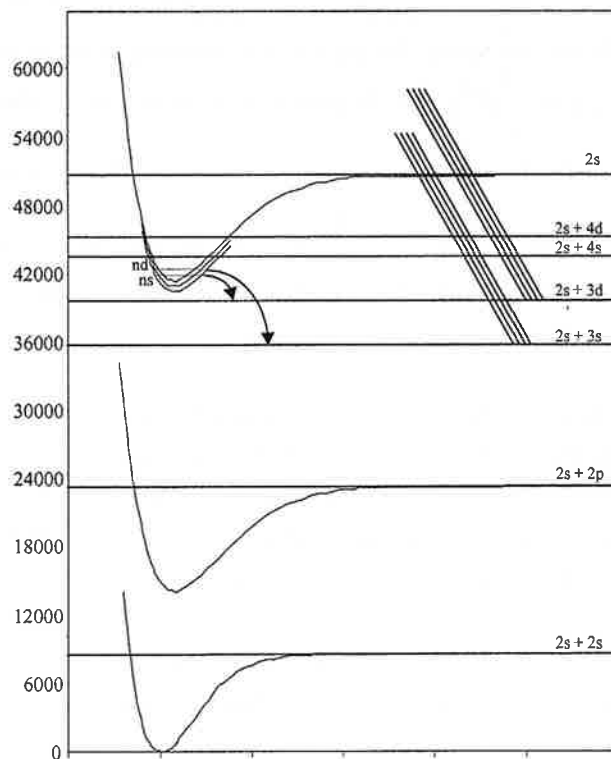


FIG. 7.12: *Dissociation induite par le mélange s-d*

dégénérescence et donne deux états électroniques mélangés 's' et 'd' (où l'on met en avant leur caractère dominant) dont les défauts quantiques $\mu_{s'}$ et $\mu_{d'}$ s'obtiennent par diagonalisation de la matrice,

$$\begin{pmatrix} \mu_{ss}^\sigma & \mu_{sd}^\sigma \\ \mu_{sd}^\sigma & \mu_{dd}^\sigma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,306 & 0,169 \\ 0,169 & 0,300 \end{pmatrix}.$$

Le calcul donne $\mu_{s'} = 0,473$ et $\mu_{d'} = 0,133$, ce qui est en accord avec les valeurs de Schwarz et al. (0,475 et 0,16). Le potentiel effectif du mélange ns - nd s'exprime alors comme $V_{ns,nd} = \frac{E_{d'} - E_{s'}}{2} = \frac{R_y}{2} \left[\frac{1}{(n - \mu_{s'})^2} - \frac{1}{(n - \mu_{d'})^2} \right]$, soit $V_{3s,3d} = 1803 \text{ cm}^{-1}$ pour $n = 3$. Selon la loi d'échelle en $n^{\frac{3}{2}}$ pour les processus électroniques dans les états de Rydberg, on écrit également $V_{ns,n'd} = \frac{V_{eff}}{n^{\frac{3}{2}} n'^{\frac{3}{2}}}$, où le potentiel d'interaction effectif V_{eff} est défini grâce à $V_{3s,3d} = \frac{V_{eff}}{3^{\frac{3}{2}} 3^{\frac{3}{2}}}$. On peut alors évaluer les potentiels effectifs de dissociation de $nd\lambda^+$ par $3s$, et $ns\lambda^+$ par $3d$ selon, $V_{3s,nd} = V_{3d,ns} = \frac{V_{eff}}{3^{\frac{3}{2}} n^{\frac{3}{2}}}$ avec $V_{eff} = 48681 \text{ cm}^{-1}$ (0,222 u.a.). A titre de comparaison, les perturbations valence-Rydberg qui provoquent la dissociation dans NO sont plus faible d'un ordre de grandeur [64].

Cette hypothèse apporte une explication plausible à la quasi-disparition des raies P et R dans nos spectres, et est également en accord avec le fait que nos travaux montrent plus de coïncidences aux hautes énergies, lesquelles correspondent aux transitions vers les états de grande valeur de n . Selon ce processus, le phénomène de prédissociation doit en effet diminuer avec le nombre quantique principal n de l'état de Rydberg, ce qui est le cas de nos observations.

Schwarz *et al.* ont observé dans leurs travaux que les transitions prédites par les calculs étaient absentes au delà du seuil $v^+ = 2$. Ils font l'hypothèse de l'intervention d'un état dissociant corréllé aux limites $2p+2p$, $2s+3p$ ou $2s+3d$ et qui croise les états de Rydberg dans la région explorée pour expliquer cette disparition. Nous pensons pouvoir affirmer que cette hypothèse est invalidée par nos travaux puisque nous observons majoritairement des niveaux de $v^+ = 5$ situés au dessus de la limite $v^+ = 2$ de l'ion. Le mélange s - d que nous pensons responsable de la dissociation des états de Rydberg est un phénomène purement électronique, mais il dépend néanmoins de l'existence d'un recouvrement entre la fonction d'onde de l'état de Rydberg lié et celle de l'état du continuum. Ce recouvrement peut être très dépendant de la fonction d'onde radiale de l'état de Rydberg, c'est-à-dire de la valeur de sa vibration v^+ . Schwarz *et al.* ne semblent pas observer de prédissociation spécifique aux niveaux de symétrie $-$, mais il est possible que l'effet dissociant du mélange s - d soit nul pour la vibration $v^+ = 2$ des états qu'ils observent, et en revanche très forte au delà de ce seuil. Il est en effet habituel que le recouvrement des fonctions d'onde passe d'un noeud à un sommet lors du changement d'un quantum de vibration, ce qui correspond aussi

au changement de parité de la fonction d'onde radiale. Le mélange s - d pourrait donc également fournir une explication valable aux observations antérieures.

Rappelons que nos différentes tentatives pour mesurer directement les processus de dissociation sont restées vaines, ce qui ne nous permet pas de conclure définitivement ici.

7.2 Analyse à haute résolution

Nous avons vu que la mesure des largeurs d'autoionisation s'est toujours révélée impossible dans Li_2 en raison d'un manque de résolution des lasers employés lors des précédentes études spectroscopiques. Il nous est pareillement impossible de réaliser de telles mesures à l'aide des lasers à colorant de moyenne résolution que nous avons utilisés pour effectuer le travail présenté ci-dessus. En revanche, le laser impulsé est suffisamment fin spectralement pour permettre la mesure de profils d'autoionisation dont la largeur se situe au dessus de la largeur Doppler résiduelle du jet effusif de Li_2 . Cette section présente les études réalisées à haute résolution avec le impulsé dans les états de Rydberg très excités de Li_2 . Dans une première section nous présentons les largeurs d'autoionisation que nous avons mesurées, et nous les comparons avec les estimations théoriques issues des travaux de recherche antérieurs. Dans la seconde section nous mettons en évidence un phénomène spécifique de couplage Stark et montrons que la stabilité des lasers est un prérequis indispensable pour mener à bien de telles études.

7.2.1 Largeurs de raies

Nous avons choisis d'analyser à haute résolution les transitions apparues sur le spectre 0-5 P(11) dans le domaine situé entre 42342 et 42356 cm^{-1} . L'analyse de cette portion du spectre (voir figure 7.13) montre en particulier quelques coïncidences remarquables et offre donc plus de certitudes sur l'identification des raies qu'en bien des endroits. Le reste des informations liées aux séries auxquelles appartiennent les transitions sont fournies par les calculs MQDT. La figure 7.14 présente les mesures à haute résolution des transitions situées dans ce domaine et indique les résultats fournis par le calcul MQDT.

Nous avons bien entendu pris soin d'éviter la saturation des transitions. Lorsqu'elles sont résolues, les transitions enregistrées avec le impulsé affichent un profil Lorentzien dont la largeur est supérieure à l'élargissement Doppler résiduel du jet. Les largeurs à mi-hauteur mesurées ici sont légèrement supérieures aux plus grandes valeurs calculées par Roche et Jungen ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$

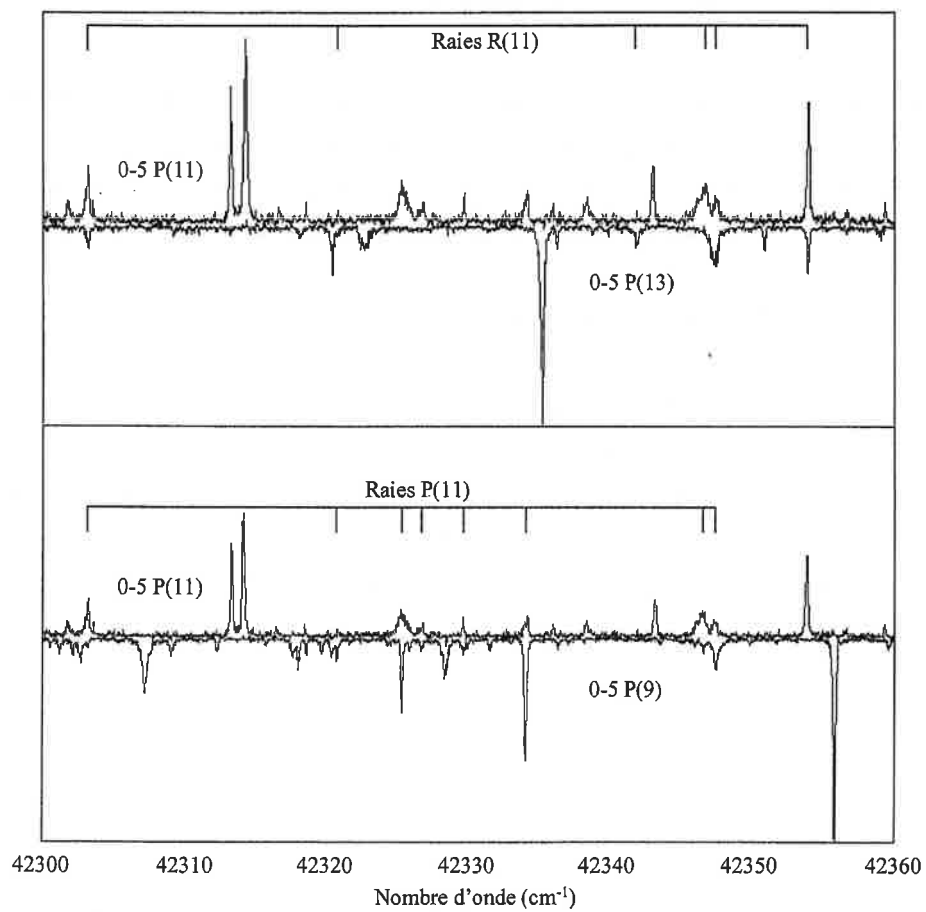


FIG. 7.13: Recherche de coïncidences

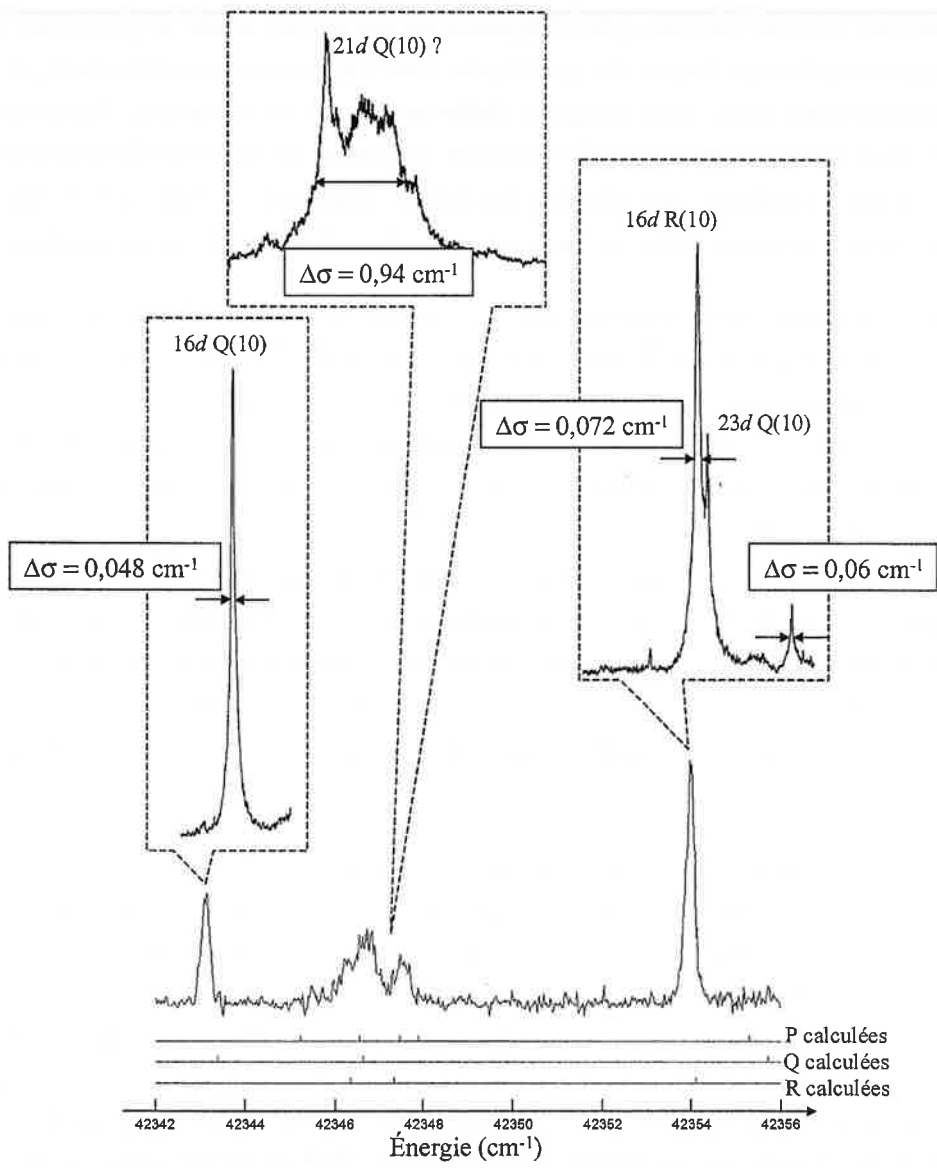


FIG. 7.14: Mesures de profils d'autoionisation à haute résolution

cm^{-1}), et sortent de l'intervalle de 3.10^{-2} à $5.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ estimé d'après les travaux de Schwarz *et al.* Rappelons que nous nous situons dans un domaine d'énergie supérieur, et que par conséquent, nous sommes au dessus d'un plus grand nombre de limites de dissociation vibrationnelles. Le processus d'autoionisation le plus favorable est en principe celui pour lequel l'état de Rydberg interagît avec le continuum vibrationnel le plus proche, c'est-à-dire selon $\Delta v = -1$. La possibilité d'autoioniser vers des continua plus éloignés n'est pas exclue, mais ces processus sont en principe plus long, et conduisent donc à des profils plus fins. Cependant, nos états de Rydberg ne sont pas vibrationnellement purs, mais couplent différentes voies de vibration. Il s'ensuit que plusieurs voies d'autoionisation vibrationnelles peuvent présenter un caractère favorable en même temps, ce qui pourrait expliquer nos profils plus larges. Quoiqu'il en soit, notre expérience ne nous permet pas de connaître l'état de l'ion vers lequel s'autoionise l'état de Rydberg.

L'analyse à haute résolution permet de résoudre la structure de la raie précédemment identifiée comme une transition R vers l'état $J_R = 11, 16d(N^+ = 11, v^+ = 5)$. La raie que met en évidence le balayage du compulsé est assurément la raie Q $23d(N^+ = 11, v^+ = 4)$ prédite par le calcul MQDT, car aucune coïncidence supplémentaire sur les spectres 0-5 P(9) et 0-5 P(13) n'a pu lui être attribuée. Sa largeur de $4,8.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (non notée sur la figure) est la même que celle de la raie Q $16d(N^+ = 11, v^+ = 5)$.

Nous observons que la raie R (dont le profil affiche une largeur de $7,2.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) est plus large que les raies Q. Cette raie R ne semble pas être victime du processus de prédissociation dont nous avons fait l'hypothèse pour expliquer la prédominance des raies Q dans le spectre, mais ce faible élargissement en est peut-être néanmoins la signature. Il est toutefois impossible de l'affirmer car il peut également s'agir d'un phénomène lié au processus d'autoionisation lui-même.

Nous voyons également que la finesse du compulsé n'est pas suffisante pour résoudre la structure complexe située au centre du spectre. Cette structure apparemment très large est en fait probablement composée d'un amalgame des six transitions que le calcul MQDT semble prédire. Cependant, la manière dont le compulsé met en évidence le doublet de la partie droite du spectre laisse supposer qu'il devrait résoudre cette structure mieux qu'il ne le fait. Cela laisse entendre que les transitions non résolues sont probablement très élargies. Il n'est pas possible de les mesurer ici, mais à titre de comparaison, nous notons que la largeur de la structure ($0,94 \text{ cm}^{-1}$) est très largement supérieure au sextuple de la largeur des raies résolues. La transition qui se détache du paquet de raies (probablement en raison de la forte densité d'énergie spectrale du compulsé) pourrait être la raie Q prédite par la MQDT. Elle présente une largeur d'environ $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

La figure 7.15 présente les mesures de largeur que nous avons effectuées sur certaines transitions du spectre 0-5 P(9).

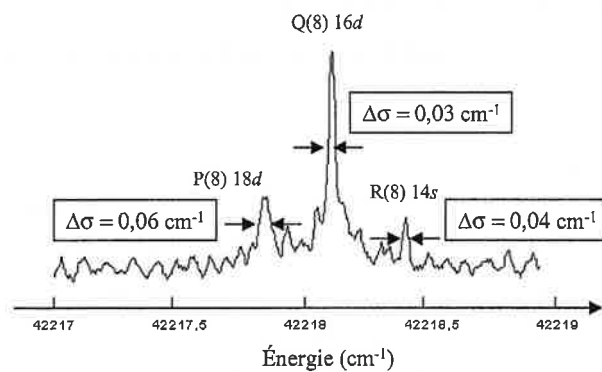
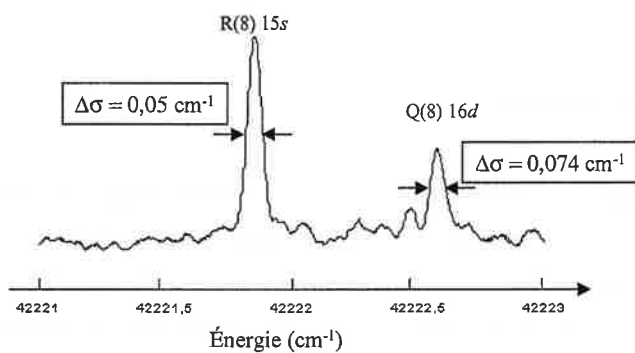


FIG. 7.15: Mesures de largeurs de profils d'autoionisation

Les largeurs sont du même ordre de grandeur que les mesures précédentes, et également légèrement supérieures aux estimations réalisées dans les travaux de recherches théoriques antérieurs.

D'une manière générale, les mesures que nous avons réalisées semblent distribuées entre 0,03 et 0,08 cm^{-1} .

Le fonctionnement du compulsé a malheureusement limité cette étude et le nombre d'enregistrements effectués. En effet, l'électronique d'asservissement et de balayage du laser montre les signes de son âge et n'est plus aussi performante qu'autrefois. Nous ne sommes donc pas en mesure d'aller plus loin dans cette analyse.

7.2.2 Effets en champs statiques

Les états de Rydberg sont très sensibles aux champs électriques statiques qui ont pour effet d'abaisser la limite d'ionisation de la molécule, et de provoquer la levée de dégénérescence des états selon la projection de leur moment orbital électronique sur l'axe du champ (mise en évidence de multiplets Stark). Nous avons réalisé des enregistrements à moyenne résolution en appliquant un champ électrique statique de 20 V entre les grilles qui délimitent la zone d'excitation et permettent de collecter les ions. Comme le montre la figure 7.16, les spectres obtenus sous 20 V n'ont révélé aucune différence mesurable à moyenne résolution avec les enregistrements effectués en l'absence de champ.

Les valeurs de n et les moment orbitaux électroniques (s ou d) que nous excitons sont faibles, et donc moins sensibles aux champs électriques. Ils présentent une faible divergence qui ne peut pas être résolue par les lasers de moyenne résolution. Nous avons utilisé le compulsé pour étudier l'effet d'un champ avec une meilleure résolution.

Nous avons observé un phénomène de mélange spécifique sur les états de Rydberg du spectre 0-5 P(9) dont nous venons d'analyser les profils d'autoionisation à haute-résolution. Nous avons tenté d'étudier ce mélange Stark particulier à l'aide du compulsé en essayant de suivre l'évolution de la structure avec la tension à haute résolution. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 7.17. Notons que les enregistrements ne sont pas tous d'une grande qualité, de sorte qu'il est particulièrement difficile de suivre l'évolution du multiplet. Les spectres obtenus sous 20 V sont néanmoins suffisamment bon pour dévoiler une partie de la structure.

Il est difficile de conclure sur ces observations, et nous nous contentons ici de présenter ce phénomène. Il fait probablement intervenir un état de moment orbital électronique p invisible en raison des règles de sélections qui gouverne notre expérience. Le champ électrique peut en

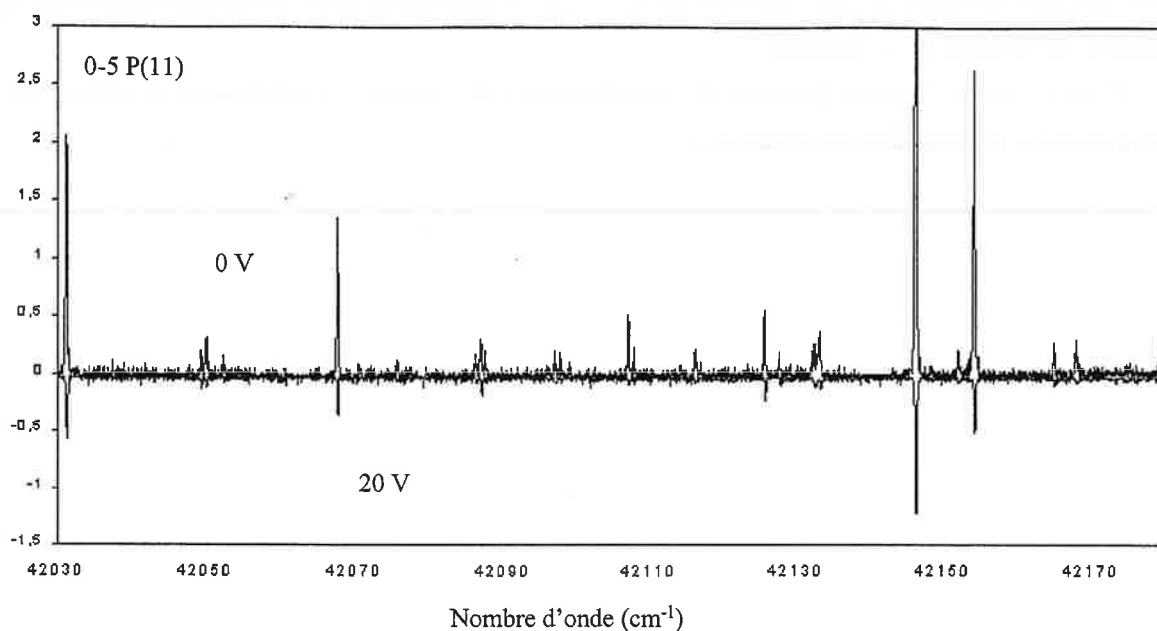


FIG. 7.16: Comparaison des enregistrement effectués hors champ électrique, et sous 20 V

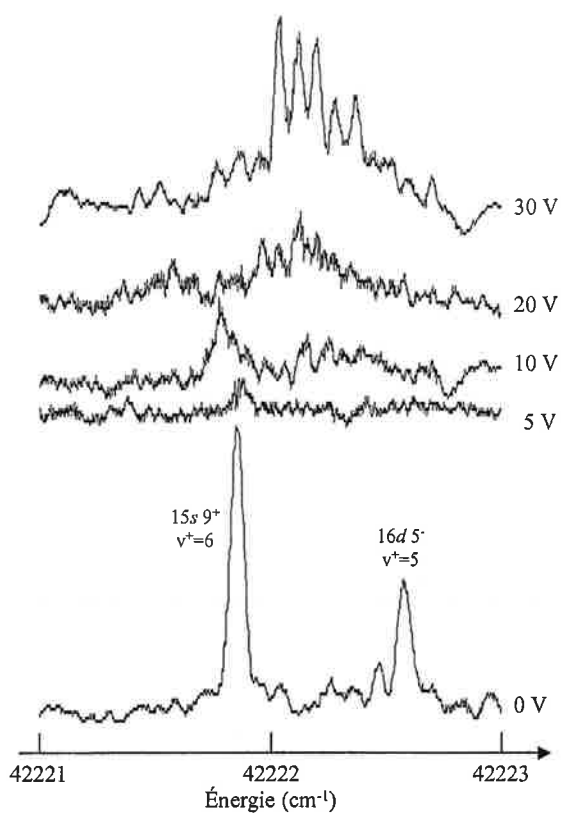


FIG. 7.17: Evolution du doublet $15s\ 9^+$ - $16d\ 5^-$ en présence d'un champ électrique

effet coupler les moment s'ils diffèrent de $\Delta\ell = \pm 1$, ce qui expliquerait le mélange apparent entre l'état s et l'état d de ce doublet.

Pour ce genre d'étude, l'intérêt de travailler avec des lasers très résolvents et offrant toutes les garanties de stabilité est évident.

Quatrième partie

Conclusion

Dans ce qui précède, nous avons présenté deux types de travaux de recherche aux aspects très différents, mais néanmoins tous deux liés au développement des activités spectroscopiques. Ce travail de thèse s'articule autour de l'idée que la spectroscopie laser pulsé à haute résolution est encore en devenir. A l'heure actuelle les outils existants dans ce domaine sont peu nombreux, et ont des performances limitées tant en largeur spectrale qu'en propreté spatiale du front d'onde. Les progrès récents en matière de matériaux lasers et de techniques lasers laissent pourtant entrevoir de nouvelles possibilités. L'amélioration des caractéristiques spectrales et spatiales des outils lasers pulsés demande d'autant plus d'effort que les composants nécessaires à une telle recherche sont aujourd'hui disponibles.

Nous avons montré que les solutions injectées pour les lasers pulsés sont, depuis plusieurs années et encore de nos jours, les meilleures candidates pour fournir les caractéristiques de fonctionnement nécessaires à la réalisation d'expériences de spectroscopie de haute résolution en régime d'impulsion. Le laser compulsé, dont nous avons examiné le mode de fonctionnement, est à ce titre l'un des meilleurs exemple de ce qu'il est possible d'obtenir en matière de création instrumentale pour les besoins de la physique.

Si le mode de fonctionnement spécifique du compulsé intégrant dans une même cavité les fonctions maître et esclave n'a pu malheureusement être appliqué avec le saphir-titane en raison de son gain bien inférieur à celui des colorants, nous avons néanmoins développé une solution alternative avec l'ensemble laser proposé, certes beaucoup plus complexe, mais dont le seul étage esclave de puissance reste à mettre au point. Le point essentiel et novateur dans la réalisation de l'oscillateur-maître saphir-titane réside dans le choix du mode de pompage quasi-continu (impulsions longues de $150 \mu\text{s}$) du laser Nd : YAG de pompe imposant bien évidemment ce régime de fonctionnement à l'oscillateur lui même. Ce fonctionnement quasi-continu a permis de s'affranchir des distorsions induites par l'échauffement des matériaux tout en procurant au faisceau laser pulsé les qualités spectrales et spatiales recherchées sans en sacrifier la puissance.

Nous avons en particulier démontré la grande stabilité et reproductibilité du laser de pompage Nd : YAG quasi-continu en étudiant la dérive en fréquence de l'émission laser pendant la durée d'impulsion selon un procédé original. Cette dérive linéaire a été analysée en terme d'échauffement du milieu de gain, et compensée de manière à assurer une stabilité spectrale à notre source de l'ordre du MHz. Bien que cette finesse spectrale ne soit pas requise pour le pompage de l'oscillateur-maître saphir-titane de notre système, elle ouvre des perspectives très intéressantes pour le pompage monomode et à forte puissance d'un oscillateur paramétrique optique (OPO). Le développement de ces sources non-linéaires représente une autre réponse possible en terme de spectroscopie laser pulsé à haute résolution. Le couplage d'une telle source avec celle que nous développons actuellement pourrait vraisemblablement permettre de bénéficier d'outils de fortes puissances et de grande finesse spectrale sur la totalité du spectre lumineux.

Remarquons d'ailleurs que le fort gain non-linéaire des matériaux OPO actuels permet d'envisager toutes sortes de systèmes, y compris de reprendre un fonctionnement à cavité unique du type compulsé.

Nous avons également montré que le fonctionnement en mode quasi-continu avec des impulsions d'une durée de $150 \mu\text{s}$ impose le développement d'une technique de contrôle et d'asservissement à très haute fréquence de modulation (266 kHz). Cela nous a conduit à imaginer des solutions nouvelles et à mettre à contribution les matériaux optiques nouveaux dans des procédés originaux. L'asservissement de la cavité $\text{Sa} : \text{Ti}$ maître obtenu à l'aide d'un Fabry-Perot électro-optique en niobate de lithium illustre ce travail. Ce savoir faire acquis est transposable à toute cavité laser fonctionnant en régime quasi-continu d'impulsion longues avec des cadences de répétitions jusqu'à 1 kHz. Il ouvre donc la possibilité de l'utiliser en d'autres occasions sans restriction à la seule condition que des matériaux électro-optiques avec des variations d'indice suffisantes soient disponibles dans le domaine des longueurs d'ondes utilisées.

L'intérêt des outils pulsés de grande finesse spectrale pour la spectroscopie s'est fait sentir lors de l'étude des états de Rydberg de Li_2 à haute résolution. En particulier, le système compulsé à colorant a montré que ses limites de fonctionnement (stabilité et balayage) étaient atteintes dans le domaine du rouge plus lointain pourtant nécessaire à l'étude de l'excitation à deux étages choisie. L'absence de sources lasers encore performantes de ce type a limité l'étude des profils d'autoionisation de ces états, et empêché de pousser d'avantage l'analyse d'un mélange Stark spécifique. L'utilisation du compulsé a néanmoins permis de mesurer expérimentalement les durées de vie des états de Rydberg autoionisant très excités de Li_2 pour la première fois. Ces durées de vie sont légèrement plus courtes que ce que les calculs théoriques avaient jusqu'ici prédit pour des niveaux situés un peu plus bas en énergie. La réalisation d'expériences qui permettent de confirmer ou d'infirmer les prédictions des théoriciens est toujours du plus grand intérêt, et il est d'importance que l'outillage scientifique puisse offrir des réponses à leurs questions.

Si la spectroscopie traditionnelle a tout à gagner de l'avènement de sources lasers pulsées de haute résolution, les expériences de manipulation et d'excitation cohérentes sont d'autant plus concernées. Ces travaux de physique qui se proposent d'analyser, voire de contrôler, les processus dynamiques de population des atomes et des molécules excités sont un axe fort de la recherche actuelle. Les excitations cohérentes (lasers sub-picosecondes) font appel à des expériences pompe-sonde dont la résolution spectrale est limitée et qui font intervenir des états très excités. La connaissance exhaustive de ces états est pour le moment toujours manquante, ce qui freine l'interprétation des effets dynamiques mis en évidence.

Par ailleurs, les processus de manipulation cohérente comme le transfert de population STI-RAP que nous avons évoqué à plusieurs reprises dans ce manuscrit ouvrent des perspectives

spectroscopiques tout à fait nouvelles dans les molécules à condition de disposer de lasers en impulsions nanosecondes de haute résolution spectrale (~ 20 MHz) et de grande propreté spatiale (facteur $M^2 \sim 1$) qui n'existent pas commercialement. Ces manipulations apportent la possibilité de préparer l'espèce étudiée dans un état d'énergie très précis, voire de choisir une voie sélective de photodissociation (photochimie sélective). En particulier, l'ensemencement d'un jet moléculaire diatomique en individu de grande élongation (états de vibration élevés dans l'état électronique fondamental) permettrait le développement de toute une spectroscopie hors d'équilibre des petites molécules. Nous avons donc démontré l'intérêt des lasers pulsé à haute résolution tels que celui que nous développons pour la réalisation de telles expériences.

Les expériences de spectroscopie menées dans Li_2 illustrent parfaitement la méconnaissance des états moléculaires très excités et des perturbations qu'ils subissent. Cette étude préliminaire d'abord planifiée dans le but d'identifier un chemin de détection pour une expérience STIRAP, puis pour elle-même, a mis en évidence un phénomène de disparition des raies P et R attribué à la dissociation des états atteints par le biais du mélange d'onde partielles électroniques s et d. Diverses considérations permettent d'appuyer cette hypothèse, mais cela reste néanmoins à confirmer au moyen d'expériences spécifiques permettant de mesurer simultanément les taux d'ionisation et de dissociation. Nous avons rapporté l'échec de différentes tentatives expérimentales destinées à mesurer directement l'occurrence d'un processus de prédissociation des états de Rydberg de Li_2 . Là encore, des lasers pulsés à haute résolution plus performants, stables et accordables devraient permettre de mener à bien de telles expériences dont le principe reste à mon sens d'actualité. Quoiqu'il en soit, le phénomène de prédissociation que nous avons identifié pour la première fois montre la grande complexité des états de Rydberg moléculaires, et la multiplicités des phénomènes qui s'y jouent.

Un aspect très intéressant pour la planification d'expériences future est la très grande efficacité que l'on peut obtenir sur un processus d'excitation à deux étages résonnants suivi d'une autoionisation. Nous avons en particulier imaginé utiliser ce processus pour détecter l'occurrence d'un transfert STIRAP. Néanmoins, une telle détection, qui repose sur l'observation de la diminution d'un courant d'ion continu impose de disposer d'une voie d'ionisation non seulement forte (ce que fournissent les états de Rydberg autoionisants), mais également stable, ce qui demande des lasers parfaitement contrôlés.

Nous avons également montré, s'il en était besoin, la validité de la MQDT pour des états de Rydberg moléculaires très excités. Les prédictions théoriques de la position en énergie de ces niveaux nous a permis de venir à bout de l'analyse et de l'interprétation de spectres observés très complexes. Le désaccord mis en évidence entre les forces d'oscillateurs calculées et les intensités observées est à imputer très certainement aux phénomènes de prédissociation dont le calcul ne rend pas compte.

Ce travail, tant sur le plan de l'instrumentation laser pulsée à haute résolution dans l'IR plus lointain et surtout l'UV que de la meilleure compréhension des états de Rydberg très excités à l'aide de la MQDT devrait ouvrir la voie à des expériences comparables dans des molécules peu explorées comme LiH où le seuil d'ionisation reste encore inconnu et par la même les états de Rydberg de son environnement. On sait l'importance que revêt la connaissance des propriétés de dissociation de cette molécule dans les réactions primaires de constitution de notre Univers. L'extension des investigations dans des molécules triatomiques comme Na₃ par W. Demtröder a montré la nécessité de disposer de la haute résolution pour résoudre les problèmes de symétries vibrationnelles Ingliš-Teller et rotationnelles. On peut en dire autant pour les molécules de H₃, H₂O, HCO, HCN, CO₂, NO₂ et BH₂ dont les premières observations d'états de Rydberg excités à moyenne résolution par E. Grant et ses collaborateurs [65] montrent des structures ou groupe de raies Rydberg liées à la nature vibrationnelle des niveaux intermédiaires choisis dans les étapes d'excitation. Enfin disposer d'un système laser en impulsion à haute résolution reste un objectif majeur souhaité en spectroscopie pour des manipulations cohérentes de molécules en jet ou même refroidies.

Bibliographie

- [1] T. Lyman. *Astrophys. J.* **23**, 181 (1906).
- [2] J. R. Rydberg. *K. Svenska Vetensk. Akad. Handl.* **23**, 11(1889).
- [3] N. Bohr. *Fysisk Tidsskrift.* **12**, 97 (1914).
- [4] J. Pinard and S. Liberman. *Opt. Commun.* **20**(3), 344 (1976).
- [5] U. Ganiel, A. Hardy, and D. Treves. *IEEE J. Quantum Electron.* **12**(11), 704 (1976).
- [6] B. Couillaud, A. Ducasse, and E. Freysz. *IEEE J. Quantum Electron.* **20**(3), 310 (1984).
- [7] A. E. Siegman. SPIE, **1224** *Optical Resonators* (1990).
- [8] M. W. Sasnett and T. F. Johnston, Jr. SPIE, **1414** *Laser Beam diagnostics* (1991).
- [9] T. F. Johnston. *Laser Focus World*, 173 (mai 1990).
- [10] A. E. Siegman and S. W. Townsend. *IEEE J. Quantum Electron.* **29**(4), 1212 (1993).
- [11] L. Cabaret. Etude et réalisation d'un laser de puissance, pulsé, monomode, accordable en longueur d'onde. Mémoire de fin d'étude d'ingénieur C.N.A.M. (juin 1982).
- [12] L. Cabaret. Réalisation d'une source laser pulsée monomode et accordable en longueur d'onde dans l'UV lointain. Contribution à l'étude de l'atome d'H en présence d'un champs électrique. Thèse d'ingénieur (décembre 1986).
- [13] S. Liberman and J. Pinard. *Phys. Rev A.* **20**(2), 507 (1979).
- [14] L. Cabaret, J. Philip, and P. Camus. *IEEE J. Quantum Electron.* **36**(11), 1323 (2000)
- [15] W. Koechner. Solid-State Laser Engineering. 2nd Edition, Springer Series in Optical Sciences. Springer-Verlag.
- [16] L. Cabaret, P. Camus, R. Leroux, and J. Philip. *Opt. Lett.* **26**(13), 983 (2001).
- [17] S. Schiemann, A. Kuhn, S. Steuerwald, and K. Bergmann. *Phys. Rev. Lett.* **71**(22), 3637 (1993).
- [18] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, and K. Bergmann. *J. Chem. Phys.* **92**(9), 5363 (1990).
- [19] A. Kuhn, G. W. Coulston, G. Z. He, S. Schiemann, K. Bergmann, and W. S. Warren. *J. Chem. Phys.* **96**(6), 4215 (1992).

- [20] W. C. Wiley and I. H. McLaren. *Rev. Sci. Instr.* **26**(12), 1150 (1955).
- [21] N. Pelletier-Allard and R. Pelletier. *Rev. Sci. Instr.* **55**(9), 1442 (1984).
- [22] S. Gerstenkorn, et P. Luc. Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode entre 14000 et 15600 cm^{-1} . Laboratoire Aimé Cotton CNRS II Campus d'Orsay Bât. 505, 91405 Orsay Cedex.
- [23] S. Gerstenkorn, J. Verges, et J. Chevillard. Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode entre 11000 et 14000 cm^{-1} . Laboratoire Aimé Cotton CNRS II Campus d'Orsay Bât. 505, 91405 Orsay Cedex.
- [24] M. G. Littman, and H. J. Metcalf. *Appl. Opt.* **17**(14), 2224 (1978).
- [25] G. Herzberg. *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1081 (1969).
- [26] U. Fano. *Phys. Rev. A* **2**, 353 (1970).
- [27] M. J. Seaton. *Proc. Phys. Soc.* **88**, 801 (1966).
- [28] Ch. Jungen, and O. Atabek. *J. Chem. Phys.* **66**, 5584 (1977).
- [29] Ch. Jungen, and D. Dill. *J. Chem. Phys.* **73**, 3338 (1980).
- [30] M. Raoult, and Ch. Jungen. *J. Chem. Phys.* **74**, 3388 (1981).
- [31] S. Fredin, D. Gauyacq, M. Horani, Ch. Jungen, and G. Lefevre. *Molec. Phys.* **60**, 825 (1987).
- [32] S. Martin, J. Chevalere, S. Valignat, J. P. Perrot, M. Broyer, B. Cabaud, and A. Hoareau. *Chem. Phys. Lett.* **87**(3), 235 (1982).
- [33] S. Martin, J. Chevalere, M. Ch. Bordas, S. Valignat, M. Broyer, B. Cabaud, and A. Hoareau. *J. Chem. Phys.* **79**(9), 4132 (1983).
- [34] M. Ch. Bordas, M. Broyer, J. Chevalere, P. Labastie, and S. Martin. *J. Phys. (Paris)* **46**, 27 (1985).
- [35] R. Haugstätter, A. Goerke, and I. V. Hertel. *Phys. Rev. A* **39**(10), 5085 (1989).
- [36] C. Bordas, P. Labastie, J. Chevalere, and M. Broyer. *Chem. Phys.* **129**, 21 (1989).
- [37] R. A. Bernheim, L. P. Gold, P. B. Kelly, C. Kittrel, and D. K. Veirs. *Phys. Rev. Lett.* **43**(2), 123 (1979).
- [38] R. A. Bernheim, L. P. Gold and T. Tipton. *J. Chem. Phys.* **78**(6), 3635 (1983).
- [39] G. R. Janik, O. C. Mahon, and T. F. Gallagher. *Phys. Rev. A* **35**(5), 2345 (1987).
- [40] B. Hemmerling, R. Bombach, and W. Demtröder. *J. Chem. Phys.* **87**(9), 5186 (1987).
- [41] M. Schwarz, R. Duchowicz, W. Demtröder, and Ch. Jungen. *J. Chem. Phys.* **89**(9), 5460 (1988).
- [42] A. L. Roche, and Ch. Jungen. *J. Chem. Phys.* **98**(5), 3637 (1993).
- [43] G. Herzberg, and Ch. Jungen. *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 425 (1972).

- [44] M. M. Hessel, and C. R. Vidal. *J. Chem. Phys.* **70**(10), 4439 (1979).
- [45] P. Kush, and M. M. Hessel. *J. Chem. Phys.* **67**(2), 586 (1977).
- [46] W. R. Van Wijk, and A. J. Van Koeveringe. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **132**, 98 (1931).
- [47] R. A. Bernheim, L. P. Gold, P. B. Kelly, C. Tomczyk, and D. K. Veirs. *J. Chem. Phys.* **74**(6), 3249 (1981).
- [48] R. A. Bernheim, L. P. Gold, P. B. Kelly, T. Tipton, and D. K. Veirs. *J. Chem. Phys.* **74**(5), 2749 (1981).
- [49] R. Uberna, M. Khalil, R. M. Williams, J. M. Papanikolas, and S. R. Leone. *J. Chem. Phys.* **108**(22), 9259 (1998).
- [50] E. R. I. Abraham, N. W. Ritchie, W. I. McAlexander, and R. G. Hulet. *J. Chem. Phys.* **103**(18), 7773 (1995).
- [51] N. Bouloufa, P. Cacciani, V. Kokoouline, F. Masnou-Seeuws, R. Vetter, and Li Li. *Phys. Rev. A* **63**(4), 42507 (2001).
- [52] K. Urbanski, S. Antonova, A. Yiannopoulou, A. M. Lyyra, L. Li, and W. C. Stwalley. *J. Chem. Phys.* **104**, 2813 (2002).
- [53] J. L. Dunham. *Phys. Rev.* **41**, 721 (1932).
- [54] W. Preuss, and G. Baumgartner. *Z. Phys. A - Atoms and Nuclei* **320**, 125 (1985).
- [55] P. Kush and M. M. Hessel. *J. Chem. Phys.* **67**(2), 586 (1977).
- [56] N. Bouloufa, L. Cabaret, P. Cacciani, P. Camus, B. Pitcheev, and R. Vetter. *AIP Conf. Proc.* **454**, 125 (1998).
- [57] C. R. Mahon, G. R. Janik, and T. F. Gallagher. *Phys. Rev. A* **41**, 3746 (1990).
- [58] I. Schmidt-Mink, W. Müller, and W. Meyer. *Chem. Phys.* **92**, 263 (1985).
- [59] L. B. Ratcliff, J. L. Fish, and D. D. Konowalow. *J. Mol. Spectrosc.* **122**, 293 (1987).
- [60] G. Das and A. C. Wahl. *J. Chem. Phys.* **44**, 87 (1966).
- [61] G. Das. *J. Chem. Phys.* **46**, 1568 (1967).
- [62] R. Velasco, Ch. Ottinger, and R. N. Zare. *J. Chem. Phys.* **51**, 5522 (1969).
- [63] V. S. Letokhov. *Laser Photoionization Spectroscopy. Academic Press.*
- [64] A. Giusti-Suzor and Ch. Jungen. *J. Chem. Phys.* **80**(3), 986 (1984).
- [65] H. Matsui, E. E. Mayer and E. R. Grant. *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 203 (1996).

