HAL
open science

# Spectroscopie de réflexion sélective sur des raies rovibrationnelles moléculaires

Junior Lukusa Mudiayi

## To cite this version:

Junior Lukusa Mudiayi. Spectroscopie de réflexion sélective sur des raies rovibrationnelles moléculaires. Physique [physics]. Université Sorbonne Paris Nord, 2019. Français. NNT : . tel-03250753

**HAL Id: tel-03250753**

**https://hal.science/tel-03250753v1**

Submitted on 4 Jun 2021

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

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

Université Paris 13

Institut Galilée

Laboratoire de Physique des lasers

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur en physique de l'Université Paris 13

Présentée par

Junior LUKUSA MUDIAYI

Le 19 Décembre 2019

Sujet de thèse :

# Spectroscopie de réflexion sélective sur des raies rovibrationnelles moléculaires

Jury composé de :

| | |
|---|---|
| Jean-Michel HARTMANN | Rapporteur |
| José Roberto RIOS LEITE | Rapporteur |
| Albane DOUILLET | Examinateur |
| Frédéric DU BURCK | Examinateur |
| Jacques ROBERT | Examinateur |
| Daniel BLOCH | Encadrant |
| Athanasios LALIOTIS | Directeur de thèse |

# Remerciements

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers toutes les personnes sans qui ce travail de thèse n'aurait tout simplement pas pu se concrétiser.

Athanasios mon directeur de thèse pour sa patience et sa dévotion dans l'accompagnement et la supervision de mon travail de recherche. Merci également pour le temps consacré aux échanges parfois long mais qui ont forcément abouti à une progression. Nous sommes ainsi arrivés jusqu'au bout grâce à toi.

Daniel Bloch qui a accompagné l'avancement de mon projet, a recadré et a réorienté les objectifs expérimentaux et l'avancement du projet grâce à son expérience et son recul.

Isabelle Maurin pour sa présence, ses conseils pour le bon déroulement des expériences au sein du Laboratoire. Grâce à toi, je ne ressentais plus le temps que je devais mettre à réaliser un montage expérimental.

Joao, encore en thèse à mes débuts, pour sa compagnie qui tous les jours me permettait d'avoir un autre regard sur les expériences et les manips.

Biplab, en stage à la fin de ma thèse qui m'a apporté de temps en temps de quoi m'évader un peu en me parlant de ses passions et m'a également challengé en me demandant de lui expliquer mes manips et mes résultats.

Satoshi Tojo pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche pendant 2 semaines au Japon. Où j'ai eu l'occasion de rencontrer son étudiant doctorant Taro avec qui nous avons partagé de bons moments dans et hors labo.

Je remercie également Sean Tokunaga, Benoit et Paolo Pedri pour leurs courtes visites de temps en temps qui me permettaient de discuter de science, d'expérience, de programmes informatiques, mais aussi de nos passions.

Je remercie tous les membres du Laboratoire de Physique de Lasers.

Je remercie tous les membres du jury.

Je remercie tous mes proches sans qui tous ces efforts n'auraient pas forcément abouti à la réalisation de ce projet.

Merci à Tous!

# Résumé

La spectroscopie de réflexion sélective fournit des signaux de résolution sub-Doppler, linéaires en intensité, sondant des gaz (atomes ou molécules) à des distances de l'ordre de la longueur d'onde ($\sim\lambda/2\pi$). Cette technique a permis de sonder les interactions atome-surface de type Casimir-Polder et les interactions interatomiques dans des vapeurs très denses. Nous étendons ici les mesures de réflexion sélective aux gaz moléculaires, en utilisant les transitions rovibrationnelles du $NH_3$ et du $SF_6$ dans la région de l'infrarouge moyen ($\sim 10{,}6\ \mu m$). Nous sondons ainsi une couche mince de gaz moléculaire ($\sim 1{,}7\ \mu m$) près d'une surface. Nos mesures sont rendues possibles à l'aide de Lasers à Cascades Quantiques (QCL). Un certain nombre de techniques ont été développées pour rendre le QCL compatible avec la spectroscopie à haute résolution tout en maintenant son accordabilité en fréquences. Nous avons réduit sa dérive en fréquence et obtenu des spectres expérimentaux de résolution inférieure au $MHz$, limitée uniquement par la largeur de raie du laser. Nous présentons des mesures de la transition sP(1,0) du $NH_3$, qui nous permettent de résoudre sa structure hyperfine et des mesures d'une multitude de transitions rovibrationnelles du $SF_6$ (non répertoriées dans les bases de données moléculaires). La réflexion sélective a permis d'identifier ces transitions et de déterminer leurs amplitudes relatives. Les expériences présentées permettent d'envisager les premières mesures spectroscopiques de l'interaction molécule-surface ainsi que la fabrication de références de fréquences moléculaires miniaturisées et compactes à partir de cellules minces.

**Mots clefs:** Spectroscopie de réflexion sélectiveà haute résolution, Physique moléculaire, Interaction molécule-surface, Laser à cascades quantiques, Référence de fréquences, Spectroscopie de gaz confiné

# Abstract

Selective reflection spectroscopy provides signals with sub-Doppler resolution, linear with optical intensity, probing gases (atoms or molecules) at distances comparable to the reduced optical wavelength of excitation ($\sim\lambda/2\pi$). The technique has been used for probing atom-surface interactions of the Casimir-Polder type and interatomic interactions in very dense vapors. Here we extend for the first time selective reflection measurements to molecular gases, using rovibrational transitions of $NH_3$ and $SF_6$ in the mid-infrared spectral region ($\sim 10{,}6\ \mu m$). This allows us to probe a thin layer of molecular gas ($\sim 1{,}7\ \mu m$) next to a surface. Our measurements are made possible using the newly developed Quantum Cascade Laser (QCL) sources. During this thesis, a number of techniques were developed to render the QCL compatible with high-resolution spectroscopy while maintaining its frequency tunability. We have managed to reduce the frequency drift of the QCL and have obtained experimental spectra of sub-MHz resolution limited only by laser linewidth. Indeed, this is the highest resolution achieved to date in reflection spectroscopy. We present measurements in the sP(1,0) transition of $NH_3$, that allow us to resolve its hyperfine structure and measurements in a multitude of rovibrational lines of $SF_6$, mostly unidentified in molecular databases. Linear selective reflection allows us to pinpoint these transitions and easily determine their relative amplitude. The experiments allow us to envisage the first spectroscopic measurements of the molecule-surface Casimir-Polder interaction, and the fabrication of compact miniaturized molecular frequency references based on thin cell platforms.

**Keywords:** High-resolution Selective reflection spectroscopy, Molecular physic, Molecule-surface interaction, Quantum Cascade lasers, Frequency reference, Confined gas spectroscopy.

# Table des matières

Remerciements ..... 4
Résumé ..... 5
Abstract ..... 6
**CHAPITRE 1 - Introduction ..... 9**
Bibliographie ..... 15
**CHAPITRE 2 - Spectroscopie de réflexion sélective ..... 18**
2.1. Théorie de la réflexion sélective ..... 19
2.2. Réflexion sélective avec modulation de fréquence ..... 28
2.3. Application de la RSFM : Mesure de l'interaction molécule-surface ..... 33
Bibliographie ..... 37
**CHAPITRE 3 - Dispositif expérimental et expériences auxiliaires ..... 40**
3.1. Introduction ..... 40
3.2. Spectroscopie d'absorption linéaire ..... 43
3.2.1. Rappel théorique ..... 43
3.2.2. Spectres d'absorption du $SF_6$ et du $NH_3$ ..... 45
3.3. Laser à cascade quantique ..... 48
3.3.1. Dépendance de la fréquence optique en fonction du courant et de la température ..... 49
3.3.2. Bruit, dérive et stabilisation ..... 52
3.4. Environnement d'étude ..... 55
3.4.1. Cellules ..... 55
3.4.2. Fenêtres ..... 56
3.4.3. Système de détection et analyse des données ..... 58
3.5. Spectroscopie d'absorption saturée ..... 59
3.5.1. Rappel théorique ..... 59
3.5.2. Absorption saturée avec le $NH_3$ ..... 60
3.5.3. Absorption saturée avec le $SF_6$ ..... 64
Bibliographie ..... 68
**CHAPITRE 4 - Expérience de spectroscopie de réflexion sélective avec $NH_3$ et $SF_6$ ..... 70**
4.1. Expérience $NH_3$ ..... 72
4.1.1. Premières observations des signaux de réflexion sélective avec les molécules ..... 72

4.1.2. Premiers spectres de réflexion sélective moléculaire ..... 77
4.1.3. Spectres de réflexion sélective à haute résolution ..... 83
4.2. Expérience $SF_6$ ..... 90
4.2.1. Asservissement et calibration de l'échelle de fréquence ..... 90
4.2.2. Considérations sur l'expérience ..... 97
4.2.3. Premières mesures de réflexion sélective avec $SF_6$ ..... 98
4.2.4. Modulation de la population moléculaire ..... 102
4.2.5. Etude des spectres de réflexion sélective en fonction de la pression ..... 104
4.2.6. Spectres de réflexion sélective à haute résolution ..... 110
4.2.7. Spectre d'absorption linéaire ..... 116
4.3. Conclusion ..... 119
Bibliographie ..... 122
**CHAPITRE 5 - Conclusion ..... 125**

# CHAPITRE 1 - Introduction

La technique de réflexion sélective a été développée et principalement étudiée en utilisant des vapeurs atomiques d'alcalins confinées dans des cellules macroscopiques (1), (2), (3). Cette technique consiste simplement en la mesure de la variation de la réflectivité à l'interface diélectrique-vapeur autour de la transition atomique sous incidence normal. Grâce aux collisions des atomes ou des molécules sur la paroi, la réflexion sélective enregistrée en modulation de fréquence est naturellement sub-Doppler (haute résolution), linéaire en puissance optique et sonde les particules lentes (en vol parallèle avec la surface) qui sont au voisinage de la surface diélectrique (typiquement à des distances de $\sim\lambda/2\pi$ où $\lambda$ est la longueur d'onde de l'excitation optique). Ainsi, la réflexion sélective est une technique particulièrement simple et adaptée à l'étude des effets présents aux échelles micro/nanométriques (nanophotonique, nanothermique …).

Dans le passé, la réflexion sélective a été utilisée pour réaliser la spectroscopie de vapeurs atomiques denses, dans des conditions où les techniques traditionnelles de spectroscopie en volume (absorption saturée, linéaire…) n'étaient pas facilement applicables à cause de la grande épaisseur optique de la vapeur. En particulier, des mesures de l'élargissement collisionnel des alcalins ont été effectuées à grande pression atomique (2), (4) et des effets collectifs (déplacement Lorentz-Lorenz) liés à l'interaction entre atomes (toujours à grande densité) ont été étudiés (5), (6).

Une application de la réflexion sélective est l'observation de l'interaction atome-surface qui résulte de la modification des fluctuations du vide à cause de la réflectivité de la surface, interaction dite Casimir-Polder (CP). L'interaction CP est une interaction fondamentale pour l'électrodynamique quantique. Son étude est indispensable à plusieurs tests de la physique fondamentale, ainsi que pour l'éventuelle miniaturisation de dispositifs quantiques. En champs proche, l'interaction Casimir-Polder déplace les niveaux d'énergie atomiques selon la loi de van der Waals ($-C_3/z^3$), où z est la distance atome-surface et $C_3$ est appelé le coefficient de van der Waals. Les effets de l'interaction Casimir-Polder sur les spectres de réflexion sélective (en modulation de fréquence) ont été étudiés théoriquement (7) puis démontrés expérimentalement dans le groupe SAI du LPL (8), (3). Depuis, le groupe utilise cette technique pour mesurer l'interaction atome-surface avec des atomes excités et ainsi travaille à mettre en évidence des effets de couplage entre les transitions atomiques et les polaritons de surface (9), (10).

La réflexion sélective permet donc de sonder des atomes à côté des surfaces en utilisant des montages expérimentaux simples, *macroscopiques* et en contournant plusieurs difficultés techniques, avec une profondeur de détection qui reste cependant fixée principalement par la longueur d'onde. Le groupe SAI a aussi développé, avec le groupe arménien de D. Sarkisyan, la technologie et la spectroscopie dans des cellules minces qui confinement les vapeurs atomiques, avec une épaisseur variable, entre deux parois (11), (12), (13). Les cellules minces sont des systèmes compacts qui permettent de faire de la spectroscopie de résolution sub-Doppler, linéaire en puissance grâce à l'effet Dicke quand l'épaisseur de la cellule est plus petite que λ/2 (14), (13). Les cellules minces ont aussi été utilisées pour mesurer l'interaction atome-surface en fonction de la distance atome-surface dans le groupe SAI (15) ainsi que pour mesurer des effets coopératifs dans le groupe d'A. Browaeys, C. Adams (16), (17) et des effets collectifs avec des atomes de Rydberg dans le groupe de T. Pfau (18).

Les études spectroscopiques des gaz moléculaires confinés ont été plus rares que celles effectuées sur des atomes. Les transitions électroniques des atomes présentent de grands moments dipolaires et sont facilement accessibles avec des lasers à semi-conducteurs. Au contraire, les transitions électroniques moléculaires ne sont pas toujours bien connues et se trouvent souvent dans l'ultraviolet. Les transitions rovibrationnels moléculaires sont, quant à elles, beaucoup plus étudiées, même si les probabilités de transitions sont faibles et la population moléculaire est souvent repartie sur plusieurs états rotationnels. Ainsi, les signaux de spectroscopie rovibrationnelle sont souvent de faibles amplitudes et les expériences sont techniquement assez difficiles. Cependant, contrairement aux transitions électroniques, les transitions rovibrationnelles offrent la possibilité d'effectuer de la spectroscopie de ultra-haute résolution, limitée essentiellement par la pression du gaz moléculaire (la largeur homogène est déterminée par élargissement collisionnel). Les transitions rovibrationnelles se trouvent souvent dans l'infrarouge moyen. Traditionnellement accessible avec des lasers à gaz, ce domaine de fréquences commence maintenant à être dominé par les lasers à cascade quantique (QCL, leur acronyme anglais). En effet, les QCL sont des sources compactes et faciles à utiliser. Plusieurs développements techniques ont rendu les QCL compatibles avec la spectroscopie de ultra haute résolution en infrarouge moyen (19), (20).

Malgré les difficultés intrinsèques à la spectroscopie rovibrationnelle moléculaire, des études sur les gaz moléculaires sous confinement ont été réalisées. En particulier, des molécules d'oxygène ont été

sondées dans des interstices de milieux poreaux aléatoires (21), (22) ce qui a permis d'augmenter le parcours optique (parcours d'interaction) grâce aux diffusions multiples de la lumière. Des milieux aléatoires peuvent ainsi fournir des dispositifs compacts de spectroscopie moléculaire. La résolution de ces expériences reste cependant limitée par l'élargissement transitoire des transitions moléculaires dues aux collisions des molécules sur les parois. Les collisions molécule–surface, en tant que tel, présentent un intérêt fondamental, et ont aussi été étudiées dans des cellules minces remplies avec des molécules de $CO_2$ sondées (transitions rovibrationnelles) par spectroscopie de transformée de Fourier (23). Il a été constaté que les collisions des molécules avec des surfaces diélectriques détruisent de façon très efficace la cohérence de l'interaction de la molécule avec le champ électromagnétique.

Les fibres creuses sont aussi une autre voie de confinement des gaz moléculaire qui a été développée depuis 2005 (24). Ce sont des systèmes essentiellement macroscopiques mais très compacts qui confinent le gaz à deux dimensions et offrent une grande longueur d'interaction. Elles sont principalement remplies avec des gaz d'acétylène qui fournit une série des transitions rovibrationnelles entre 1510 nm – 1550 nm. Ils servent de références de fréquences (comme un peigne de fréquences fixes) pour les longueurs d'onde télécom. Typiquement, un laser télécom est asservi sur une transition moléculaire d'acétylène obtenu par une expérience d'absorption saturée (23). Les fibres creuses sont également une voie prometteuse pour fabriquer des références de fréquences compactes avec une longueur d'interaction qui resterait pourtant macroscopique.

Dans cette thèse, nous démontrons la possibilité d'effectuer de la spectroscopie de haute résolution sur un gaz moléculaire d'épaisseur microscopique. La perspective de sonder des molécules proches des surfaces est attractive puisque cela nous permettrait d'envisager de la spectroscopie moléculaire dans un dispositif compact et éventuellement de créer des références de fréquences compactes voire miniaturisables. Sonder des molécules à côté des surfaces permettra aussi d'effectuer les premières mesures de l'interaction fondamentale molécule-surface avec une précision spectroscopique. Les études de l'interaction molécule-surface restent assez rares. Il faut mentionner des expériences pionnières qui ont mis en évidence l'interaction molécule-surface par mesure de la déflection mécanique d'un faisceau moléculaire (25) (26) ainsi que des expériences de diffraction de molécules dans des nanoréseaux (27) qui ont récemment été effectuées dans le groupe de M. Arndt avec des macromolécules dans le but d'étudier les limites de la superposition quantique. Par rapport à ces

expériences (basées sur la déflection ou la diffraction des molécules), la réflexion sélective offre la possibilité de mesurer l'interaction molécule-surface d'états moléculaires bien choisis (spectroscopie entre deux états). La réflexion sélective permettrait également d'envisager des études sur l'effet sur l'interaction molécule-surface du couplage des transitions moléculaires (typiquement dans l'infrarouge moyen) avec des polaritons de surfaces diélectriques.

Malgré la difficulté des mesures expérimentales, les interactions molécule-surface ont été fortement étudiées au niveau théorique. L'intérêt fondamental de l'interaction molécule-surface est principalement lié à la géométrie complexes des molécules. L'influence de l'anisotropie (orientation moléculaire) sur des interactions Casimir-Polder (28), (29) ainsi que la composante chirale de l'interaction sont des sujets d'intérêt théorique qui ont rarement été étudiés expérimentalement (30).

La technique de choix pour sonder des molécules près des surfaces est la réflexion sélective. La technique offre l'avantage d'un montage simple et permet de démonter la faisabilité de ce type d'expérience (sonder un gaz moléculaire d'épaisseur microscopique) avant d'aller vers des systèmes techniquement plus complexes comme des cellules minces. Pour ce projet, le groupe SAI (Spectroscopie Atomique aux Interfaces), qui travaille traditionnellement avec des vapeurs atomiques a collaboré avec le groupe MMTF (Métrologies Molécules et Tests Fondamentaux) du LPL, experts de la physique moléculaire. Avant le début de cette thèse, des expériences préliminaires ont été effectuées avec des lasers $CO_2$ sur des transitions rovibrationnelles du $SF_6$ (~10,6µm) qui ont essentiellement démontrées qu'une telle tentative novatrice n'était pas complétement futile.

Les expériences présentées dans cette thèse ont essentiellement commencé avec l'acquisition d'une source QCL par l'équipe SAI, émettant dans la gamme 945-950cm$^{-1}$ (~10,6µm). Ce QCL a essentiellement été choisi pour sonder les molécules $SF_6$ et $NH_3$. Même si les premiers signaux de réflexion sélective ont été obtenus dans la première année de thèse, nous avons consacré beaucoup de temps à développer des techniques pour rendre les lasers QCL compatibles avec la spectroscopie moléculaire à haute résolution à côté d'une surface. Grâces à ces techniques, nous avons réussi à sonder par réflexion sélective des transitions du $NH_3$ et du $SF_6$ avec une résolution de 0.5MHz, plus qu'un ordre de grandeur supérieur à la résolution observée avec des atomes (~10MHz). Cette résolution a été possible avec un balayage quasi-libre (asservi une transition moléculaire et pas sur un autre laser ultra-stable). De nouvelles techniques ont été aussi développées pour diminuer le bruit

systématique et aléatoire présent dans nos expériences. Ceci nous a permis d'interpréter la forme de raie de la réflexion sélective de nos transitions rovibrationnelles, d'obtenir de nouvelles informations spectroscopiques (notamment sur les transitions du $SF_6$) et d'établir la sensibilité de nos mesures dans l'optique d'une mesure du coefficient van der Waals $C_3$. Le groupe se focalise maintenant sur la fabrication de cellules minces pour confiner des gaz moléculaires à l'échelle nanométrique. Ces dispositifs sont des pistes intéressantes pour fabriquer des références des fréquences compactes (notamment pour les longueurs d'onde télécom) et mesurer l'interaction molécule-surface.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Chapitre 1, *Introduction générale.*

Chapitre 2, *Théorie de la Réflexion Sélective* : Les principes et hypothèses principales derrière la théorie de réflexion sélective sont expliqués. Le calcul théorique des spectres de réflexion sous incidence normale, sans et avec des interactions molécule-surface, ainsi que les principes de la modulation de fréquence utilisée intensivement dans nos expériences, sont détaillés. La résolution de nos expériences exige de prendre en compte la déformation des spectres de réflexion sélective par la largeur finie du laser et l'extension finie de la modulation de fréquence. Ces effets sont aussi explorés dans ce chapitre.

Chapitre 3, *Dispositif expérimental :* Notre montage expérimental, qui a été monté entièrement pendant la durée de cette thèse, est décrit. Les techniques expérimentales développées pour rendre les lasers QCL compatibles avec la spectroscopie de réflexion sélective sont détaillées. En particuliers, je détaille la technique que nous avons développée pour balayer la fréquence du laser en l'asservissant sur une transition moléculaire ainsi que les méthodes développées pour calibrer l'échelle de fréquence de nos spectres. J'explique comment nous avons estimé la largeur de notre laser (~0.5MHz) en utilisant la spectroscopie d'absorption saturée des transitions rovibrationnelles.

Chapitre 4, *Résultats expérimentaux* : Les résultats principaux de nos expériences de réflexion sélective sur des transitions rovibrationnelles de la molécule du $NH_3$ et de la molécule du $SF_6$ autour de 10,6µm sont donnés. Ces mesures ont été effectuées avec une résolution limitée essentiellement par la largeur du laser QCL. Je détaille ensuite la technique expérimentale que nous avons utilisée pour effectuer

une modulation de la population moléculaire en utilisant des vannes pilotables par une tension externe. En utilisant cette technique, nous avons réussi à éliminer un fond parasite (baseline) à un niveau de ~0.1ppm. Nos mesures de réflexion sélective nous ont permis de résoudre la structure hyperfine de la transition sP(1,0) du $NH_3$ et de mesurer la position et l'amplitude de plusieurs transitions du $SF_6$ qui n'étaient pas répertoriées dans la base de données HITRAN. Enfin, j'utilise le modèle théorique développé au chapitre 2 pour analyser les résultats expérimentaux. Nous avons constaté que la sensibilité de nos expériences n'était pas encore suffisante pour effectuer une mesure du coefficient van der Waals de l'interaction molécule-surface. La valeur minimale du $C_3$ mesurable avec ces expériences est en effet de ~10kHz $um^3$, deux ordres de grandeur supérieur à la valeur du coefficient $C_3$ attendu pour l'interaction molécule-surface de ces molécules.

Chapitre 5, *Conclusions :* Le futur de cette expérience est exploré. J'y détaille la technique de fabrication des cellules minces et compactes pour effectuer de la spectroscopie moléculaire. Elles nous permettront de confiner des molécules à des distances choisies entre 5µm et 50nm. Un prototype de ces dispositifs a déjà fabriqué par le groupe SAI. Contrairement à la réflexion sélective qui sonde des atomes à $\lambda/2\pi$~1,5µm, les cellules minces nous permettront de choisir la distance d'interaction molécules-surface. Pour un confinement nanométrique (<100nm), nous nous attendons à ce que les effets de l'interaction molécule-surface soient mesurables et qu'il soit possible d'analyser les formes de raie obtenues. Nous comptons également fabriquer des cellules minces remplies avec un gaz d'acétylène. Grace à l'effet Dicke, le spectre de lumière transmise par la cellule mince sera naturellement sub-Doppler (pour des épaisseurs plus petites que $\lambda/2$). La technologie des cellules minces peut ainsi constituer une excellente alternative pour réaliser des références de fréquence aux longueurs d'onde télécom, simples, compactes, avec une exactitude et une stabilité comparables à celles obtenues avec un montage macroscopique de spectroscopie non linéaire.

# Bibliographie

1. *Selective reflection from sodium vapour at low densities.* **Burgmans, A. L. J. and Woerdman, J. P.** 6, 1976, J. Phys., Vol. 37, pp. 677-681.

2. *Collisional broadening of intra-Doppler resonances of selective reflection on the D2 line of cesium.* **Akul'shin, AM, et al.** 36, 1982, JETP Lett, pp. 303-307.

3. *Spectral observation of surface induced van der Waals on atomic vapour.* **Oria, M. and M. Chevrollier, D. Bloch, M. Fichet, M. Ducloy.** 14, 1991, Europhys. Lett, p. 527.

4. *Resonant coupling in the van der Waals interaction between an excited alkali atom and a dielectric surface : an experimental study via stepwise selective reflection spectroscopy.* **Failache, H., et al.** 2, May 2003, Eur. Phys. J. -At. Mol. Opt. Phys., Vol. 23, pp. 237-255.

5. *Lorentz-Lorenz shift in an inhomogeneouly broadened medium.* **Guo, J., Gallagher, A. and Cooper, J.** 4-6, Nov 1996, Opt. Commun., Vol. 131, pp. 219-222.

6. *Selective reflection from a dense atomic vapor.* **Guo, J., Cooper, J. and Gallagher, A.** 2, Feb 2996, Phys. Rev. A, Vol. 53, pp. 1130-1138.

7. *General theory of frequency modulated selective reflection. Influence of atom surface interactions.* **Martial Ducloy, Michèle Fichet.** Villetaneuse : s.n., Décembre 1991, Jounale de Physique , Vol. II, pp. 1429 - 1446.

8. *High resolution selective reflection spectroscopy as a probe of long-range surface interaction : measurement of the surface van der Waals attraction exerted on excited Cs atoms.* **Chevrollier, M., et al.** 23, 1992, Journ. Phys., Vol. 2.

9. *Resonant van der Waals repulsion between excited Cs atoms and sapphire surface.* **Failache, H., et al.** 26, Dec 1999, Phys. rev. Lett., Vol. 83, pp. 5467-5470.

10. *Casimir-Polder interactions in the presence of thermally excited surface modes.* **Laliotis, A., et al.** 2014, Nat. Commun., Vol. 5.

11. *Coherent Doppler narrowing in a thin vapor cell : Observation of the Dicke regime in the optical domain.* **Briaudeau, S., et al.** 5, May 1998, Phys. rev. A, Vol. 57, pp. R3169-R3172.

12. *Detection of slow atoms in laser spectroscopy of a thin vapor film.* **Briaudeau, S., Bloch, D. and Ducloy, M.** 5, Aug 1996, Europhys. Lett. EPL, Vol. 35, pp. 337-342.

13. *Collapse and revival of a Dicke-type coherent narrowing in a sub-micron thick vapor cell transmission spectroscopy.* **Dutier, G. and al.** 1, Jul 2003, Europhys. Lett. EPL, Vol. 63, pp. 35-41.

14. *New technique for high-resolution microwave spectroscopy.* **Romer, R.H. and Dicke, R. H.** 2, Jul 1955, Phys. Rev, Vol. 99, pp. 532-536.

15. *Exploring the van der Waals atom-surface attraction inthe nanometric range.* **Fichet, M. and al.** 5, March 2007, Europhys. Lett. EPL, Vol. 77, p. 54001.

16. *Collective Lamb shift of a nanoscale atomic vapor layer within a sapphire cavity.* **Peyrot, T. and al.** 24, Jun 2018, Phys. Rev. Lett., Vol. 120.

17. *Cooperative Lamb shift in a atomic vapor layer of nanometer thickness.* **Keaveney, J., et al.** 17, April 2012, Phys. REv. Lett, Vol. 108, p. 173601.

18. *Coherent excitation of Rydberg atoms in micrometre-sized atomic vapour cells.* **Kübler, H., et al.** 2, Feb 2010, Nat. Photonics, Vol. 4, pp. 112-116.

19. *A widely tunable 10-µm quantum cascade laser phase-locked to a state-of-the-art mid-infrared reference for precision molecular spectroscopy.* **Sow, P. L. T. and al.** 26, Jun 2014, Appl. Phys. Lett, Vol. 104, p. 264101.

20. *Quantum cascade laser frequency stabilization at the sub-Hz level.* **Argence, B. and al.** 7, Jun 2015, Nat. Photonics, Vol. 9, pp. 456-460.

21. *Disordered, strongly scattering porous materials as miniature multipass gas cells.* **Svensson, T., et al.** 14, Sept 2011, Phys. Rev. Lett, Vol. 107.

22. *Laser spectroscopy of gas confined in nanoporous materials.* **Svensson, T. and Shen, Z.** 2, 2010 : s.n., Jan, Appl. Phys. Lett., Vol. 96, p. 021107.

23. *Infrared look at the spectral effects of submicron confinements of CO2 gas.* **Hartmann, J.-M. and al.** 1, Jan 2016, Phys. Rev. A, Vol. 93.

24. *Compact, stable and efficient all-fibre gas cells using hollow-core photonic crystal fibres.* **Benabid, F., et al.** 7032, Mar 2005, Nature, Vol. 434, pp. 488-491.

25. *van der Waals forces between a Cs atom or a CsCl molecule and metal or dielectric surfaces.* **Shih, A.** 4, Apr 1974, Phys. Rev. A., Vol. 9, pp. 1507-1514.

26. *Investigation of the interaction potential between a neutral molecule and a conducting surface.* **Shih, A., Raskin, D. and Kusch, P.** 2, Feb 1974, Phys. Rev. A., Vol. 9, pp. 652-662.

27. *A green's function approach to modeling molecular diffraction in the limit of ultra-thin gratings.* **Brand, C. and al.** 9-10, Oct 2015, Ann. Phys. , Vol. 527, pp. 580-591.

28. *Anisotropic contribution to the van der Waals and the Casimir-Polder energies for CO2 and CH4 molecules near surfaces and thin films.* **Thiyam, P. and al.** 5, Nov 2015, Phys. Rev. A., Vol. 92.

29. *Spectroscopic probe of the van der Waals interaction between polar molecules and a curved surface.* **Bimote, G., et al.** 2, Aug 2016, Phys. Rev. A., Vol. 94.

30. *Casimir-Polder forces between chiral objects.* **Butcher, D. T., Buhmann, S. Y. and Scheel, S.** 11, Nov 2012, New J. Phys., Vol. 14, p. 113013.

# CHAPITRE 2 - Spectroscopie de réflexion sélective

Ce chapitre est destiné à décrire, d'un point de vue théorique, la technique expérimentale de mesure que nous avons principalement utilisée au cours de cette thèse. La spectroscopie de réflexion sélective a été utilisée dans l'équipe SAI depuis les années 90. Vu qu'elle permet de sonder des gaz principalement à proximité d'une surface (1) (la profondeur sondée, qui vaut une fraction de la longueur d'onde de mesure, soit $\sim\lambda/2\pi$), elle a été favorable pour mesurer des effets de surface. Le formalisme mathématique s'est appuyé sur un système à deux niveaux pour sa mise en application. La théorie de réflexion sélective a été appliquée pour interpréter des expériences avec des vapeurs atomiques mais elle s'applique également sur des gaz molécules. Nous utiliserons ici les mêmes approximations.

Ici, nous allons d'abord brièvement aborder le formalisme d'où découle l'expression mathématique du signal de Réflexion Sélective avec Modulation de Fréquence. Dans les études précédentes avec des vapeurs atomiques, la résolution de la réflexion sélective a été essentiellement limitée par la largeur homogène (naturelle et collisionnel), $\Gamma$, des transitions atomiques à des valeurs de l'ordre de $\sim 10\ MHz$. A ces conditions, la largeur du laser, $\Gamma_{laser}$, (pour des diodes optiques $\Gamma_{laser} < 1MHz$) et l'extension de la modulation de fréquences, $M$, (typiquement $M < 5MHz$) ne déformaient pas la raie de réflexion sélective atomique. La théorie de réflexion sélective avec modulation de fréquence était alors utilisée sous l'approximation que $\Gamma \gg M$ et la largeur finie du laser $\Gamma_{laser}$ était complètement ignorée. Dans les expériences développées ici avec des gaz moléculaires, la largeur naturelle de transitions rovibrationnels ne limite plus la résolution. Nous avons alors 'poussé' la résolution de notre système à ces limites en diminuant la pression moléculaire ainsi que la largeur collisionnelle moléculaire à des valeurs ($\Gamma < 1MHz$), comparables ou même inferieures à l'extension de la modulation de fréquence et à la largeur du laser (QCL) utilisée dans nos expériences.

Dans ce chapitre, nous analysons la déformation introduite aux spectres de réflexion sélective dues à l'extension finie de la modulation de fréquence et aussi à la largeur du laser. Puis, nous abordons, sans rentrer dans les détails, la théorie de réflexion sélective en prenant en compte l'interaction molécule-surface (de type Casimir-Polder). Dans le cadre de cette thèse, nous allons explorer la sensibilité de nos expériences à cette interaction.

# 2.1. Théorie de la réflexion sélective

## a. Théorie locale d'indice

Nous allons commencer par voir quelles étaient les premières mesures et interprétations faites autour de cette technique spectroscopique et voir comment avec l'évolution de la technologie, le formalisme de la théorie de la réflexion sélective a évolué telle qu'il est connu aujourd'hui. La réflexion sélective a été rapportée en 1909 par R. W. Wood qui avait observé un changement de réflectivité à l'interface diélectrique-vapeur atomique de mercure autour de la résonance atomique de cette vapeur. Le signal qu'il a mesuré contenait une variation dispersive, de largeur Doppler, autour de la résonance (2). Les collisions atomiques avec la surface n'étaient pas prises en compte dans le principe théorique qui avait permis d'interpréter à l'époque le signal obtenu. On y considérait un indice de réfraction complexe et sensible à la dispersion du gaz. Pour voir cela en détails, considérons un milieu gazeux homogène d'indice $n_v(\omega)$ et un milieu diélectrique d'indice $n$.

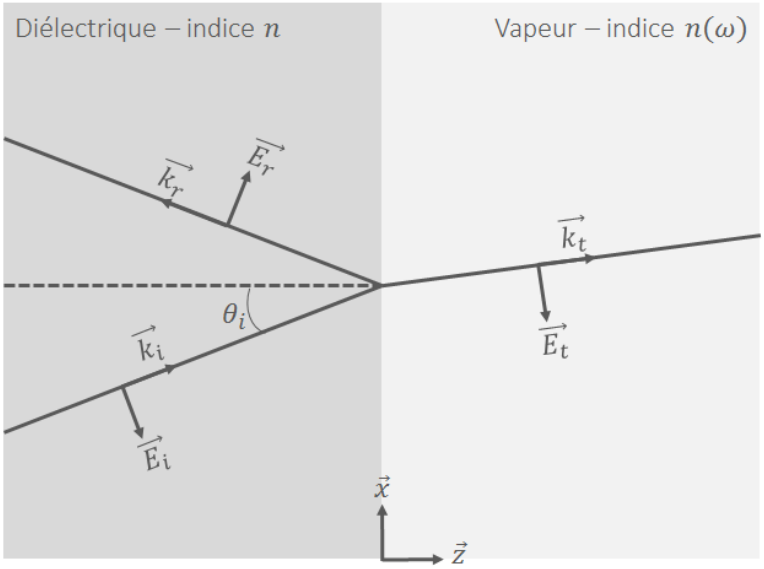


FIGURE 1 *Représentation du champ réfléchi $\vec{E_r}$ , incident $\vec{E_i}$ et transmis (réfracté) $\vec{E_t}$ pour illustrer la réflexion sélective à l'interface d'un milieu d'indice $n$ et d'une vapeur résonant d'indice $n_v(\omega)$ avec le champ $\vec{E}$ de pulsation $\omega$.*

On considère une onde plane $\vec{E}$ se dirigeant vers l'interface entre le diélectrique et ce milieu gazeux selon un angle $\theta_i$ (on prendra une angle nul pour simplifier). Une partie de ce champ incident $\vec{E_i}$ est réfléchi $\vec{E_r}$ à l'interface et la partie restante est transmise (réfractée) $\vec{E_t}$ dans la vapeur. La réflectivité de l'interface est donnée par le coefficient de réflexion de Fresnel qui, en incidence normale vaut :

$$R = \left|\frac{n - n_v(\omega)}{n + n_v(\omega)}\right|^2 \quad (1)$$

En considérant que notre vapeur est diluée ($n_v(\omega) \sim 1$), on peut écrire :

$$n_v(\omega) = 1 + \delta n_v(\omega) \quad (2)$$

En faisant un développement limité au premier ordre de $R$ en fonction de $\delta n(w)$ et en considérant que $\delta n_v(\omega) \ll 1$, on obtient :

$$R = \left|\frac{n-1}{n+1}\right|^2 - \frac{4n(n-1)}{(n+1)^3} Re\big(\delta n_v(\omega)\big) \quad (3)$$

Dans cette dernière expression de la réflectivité, le premier terme représente le coefficient $R_0$ classique et non résonant pour une interface diélectrique/vide. Le deuxième terme est le terme résonant dont la partie réelle est responsable de la variation dispersive.

On peut exprimer le coefficient de réflectivité sous la forme :

$$R = R_0 + \Delta\mathrm{R}(\omega) \quad (4)$$

avec $R_0 = \left|\frac{n-1}{n+1}\right|^2$ et $\Delta\mathrm{R}(\omega) = -\frac{4n(n-1)}{(n+1)^3} Re\big(\delta n_v(\omega)\big)$. Or :

$$n_v(\omega) = \sqrt{1 + 4\pi\chi(\omega)} \quad (5)$$

où $\chi(\omega)$ est la susceptibilité complexe et en faisant un développement limité au premier ordre de type : $(1+x)^\alpha \sim 1 + \alpha x$, on peut écrire $n_v(\omega) \sim 1 + 2\pi\chi(\omega)$ et finalement déduire :

$$\delta n_v(\omega) \sim 2\pi\chi(\omega) \quad (6)$$

La variation résonante de l'indice dépend de la susceptibilité $\chi(\omega)$. Celle-ci décrit la polarisation due à la vapeur atomique induite par le champ transmis à l'interface. Généralement, $\chi(\omega)$ est une grandeur macroscopique pour un milieu homogène. Pour avoir la susceptibilité de la vapeur du gaz, on l'exprime en fonction de la polarisabilité $\alpha(v, \omega)$ complexe d'un atome se déplaçant librement à la vitesse $v$ et avec une fréquence $\omega$. Pour $W(v)$ représentant la distribution de vitesses atomique, la susceptibilité peut s'écrire :

$$\chi(\omega) = \int W(v)\, \alpha(\omega, v) dv \quad (7)$$

Comme l'atome est un modèle simple d'oscillateur harmonique amorti dont la fréquence de résonance est $\omega_0$ et de temps d'amortissement $\Gamma$, on représente la polarisabilité (sa partie réelle), qui a la forme d'une lorentzienne, par la relation :

$$Re\big(\alpha(\omega, v)\big) \propto \frac{[\omega_0 - (\omega - kv)]}{[\omega_0 - (\omega - kv)]^2 + \Gamma^2} \quad (8)$$

où $\omega_0 + kv$ correspond au déplacement de la résonance par effet Doppler.

En prenant en compte l'expression de la susceptibilité en fonction de la partie réelle de la polarisabilité, on peut écrire la relation de la partie résonante de la réflectivité sous la forme :

$$\Delta\mathrm{R}(\omega) \propto -\frac{8\pi n(n-1)}{(n+1)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} W(v) \frac{[\omega_0 - (\omega - kv)]}{[\omega_0 - (\omega - kv)]^2 + \Gamma^2} dv \quad (9)$$

En générale, la distribution des vitesses $W(v)$ est gaussienne et donc la variation résonante de la réflectivité $\Delta\mathrm{R}(\omega)$ est un profil de Voigt. Cependant, si on est dans le cas où $ku \gg \Gamma$ alors, ce profil sera dominé par la largeur Doppler et on aura une forme de raie dispersive autour de la résonance.

Il a fallu attendre les années 50 pour que l'on puisse voir une structure étroite due à la discontinuité de la polarisabilité $\alpha(\omega, v)$ à la surface. En 1954, J. L. Cojan, en utilisant une lampe source de mesures spectroscopiques a observé cette discontinuité et a supposé qu'elle était due à des collisions des atomes sur la paroi telles que si la vitesse avant les collisions est $v_z$ alors la vitesse après les collisions est $-v_z$ (3). Cependant, ces collisions spéculaires sont difficiles à justifier à l'échelle atomique, les atomes ou molécules et même la surface sont à considérer comme des objets quantiques assez complexe. Ce qui empêcherait une application parfaite de ce type de collision.

C'est plus tard en 1975, avec l'utilisation des lasers accordables, que Woerdman et Schuurmans sondent les résonances $D_1$ et $D_2$ du Sodium et apportent ainsi une meilleure explication de la structure étroite (4). Le rétrécissement spectral du signale de réflexion sélective en incidence normal est dû à une interruption de la polarisation des atomes en cohérence avec le champ lors de leurs collisions à la paroi. Les atomes allant vers la paroi sont en régime stationnaire d'interaction avec le champ. Et ceux qui partent de la paroi sont en régime transitoire car ils ont perdu complètement leur cohérence avec le champ. Il y a une désexcitation à cause de la collision sur la paroi ou encore après désorption d'un atome adsorbé sur la paroi.

C'est ainsi que depuis cette observation, on considère qu'il y a une relation non locale entre le champ excitateur et la polarisation induite. En fait, en considérant l'axe $z$ comme la normale à la paroi et donc de discrimination des vitesses ($v_z > 0$ ou $v_z < 0$), on dira que la polarisation d 'un atome à $z$ de la paroi dépend du champ qui régnait sur l'atome à $z'$ tel que ($0 < z' < z$). Il y a une discontinuité de la polarisation induite à $v_z = 0$ due à la paroi. A présent, nous voyons ce qui a été développé une fois que l'on admet que cette polarisation induite interdisant une théorie locale d'indice à cause du mouvement atomique.

## b. Théorie non locale

En se basant sur le formalisme de la théorie du signal de réflexion sélective développé par M. Ducloy et M. Fichet en 1991 (5) (6), nous allons ici simplement en présenter une synthèse qui va nous permettre de décrire le signal de réflexion sélective telle qu'il est étudié et mesuré aujourd'hui. Commençons par voir en détail comment se calcul le champ réfléchi à l'interface séparant les milieux d'indices $n$ et $n_v(\omega)$, dont nous mesurons expérimentalement l'intensité.

### Calcul du champ réfléchi

En revenant à l'illustration de la FIGURE 1, on peut considérer les expressions suivantes pour les champs incident, réfléchi et transmis, dans le cas où on suppose que le champ qui arrive à l'interface est en incidence normale :

$$\begin{cases} E_i = E_{0i} e^{i(nkz-\omega t)} + c.c \\ E_r = E_{0r} e^{-i(nkz-\omega t)} + c.c \\ E_t = E_{0t}(z) e^{i(kz-\omega t)} + c.c \end{cases} \quad (10)$$

Ici, on a négligé la notation vectorielle par souci de simplicité. Selon la configuration de la FIGURE 1, en incidence normale, le vecteur d'onde $\vec{k}$ est dans la direction de la normale à la surface $\vec{z}$ et que le $\vec{E}$ est polarisé suivant $\vec{x}$, une direction parallèle à la surface. En reprenant l'approximation $n_v(\omega) \sim 1$ qui veut dire que la vapeur est diluée, on peut écrire, pour que ce champ $E$ respecte les conditions de continuités à l'interface (à $z = 0$), les relations suivantes :

$$\begin{cases} E_{0i} + E_{0r} = E_{0t} \\ ink(E_{0i} - E_{0r}) = ikE_{0t}(z=0) + \dfrac{\partial E_{0t}}{\partial z} \end{cases} \quad (11)$$

De ce système d'équations, on déduit l'expression du champ réfléchi en fonction du champ incident et du champ transmis :

$$E_{0r} = \frac{n-1}{n+1} E_{0i} - \frac{1}{ik(n+1)} \frac{\partial E_{0t}}{\partial z} \quad (12)$$

Cette expression contient deux termes dont le premier (non résonant que nous appellerons $E_{0r}^{NR}$) n'est pas dépendant de l'interaction du champ avec la vapeur à l'image du deuxième terme, que nous appellerons $\Delta E_{0r}$, puisque le champ transmis polarise la vapeur.

Le deuxième terme de cette expression du champ réfléchi se détermine en prenant en compte la polarisation $P$ du champ transmis $E_{0t}$ dans le milieu moléculaire. On considère cette polarisation comme terme source d'équation de Maxwell et, toujours en négligeant la notation vectorielle, on écrit :

$$\nabla^2 E_{0t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_{0t}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (13)$$

On écrit l'expression de la polarisation $P$ (dépendante de la variable $z$) de manière similaire au champ $E_{0t}$ :

$$P = p(z) e^{i(kz-\omega t)} + c.c \quad (14)$$

Lorsque l'on substitue les expressions de $P$ et de $E_{0t}$ dans l'équation d'onde de Maxwell, on obtient une équation différentielle en $\partial E_{0t}/\partial z$ dont la solution générale est de la forme :

$$\frac{\partial E_{0t}}{\partial z}(z) = \frac{\partial E_{0t}}{\partial z}(z_0) e^{-2ikz} - 4\pi k^2 e^{-2ikz} \int_{z_0}^{z} p(z') e^{-2ikz'} dz' \quad (15)$$

Le champ transmis $E_{0t}$ tend vers $0$ pour $z_0 \to +\infty$ à cause de l'absorption et de la diffusion du champ $\Delta E_{0t}$ dans le milieu gazeux moléculaire. Et toujours pour $z_0 \to +\infty$, ce champ reste constant avec $z$. Ces conditions aux limites nous permettent d'écrire que le partie résonante $\Delta E_{0r}$ du champ réfléchi peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta E_{0r} = \frac{4\pi i k}{n+1} \int_{0}^{+\infty} p(z) e^{-2ikz} dz \quad (16)$$

Elle nécessite d'évaluer la polarisation induite par le champ transmis dans le milieu gazeux.

## Polarisation induite

Le signal de réflexion sélective dépend de cette polarisation de la vapeur induite par le champ réfracté. Si on considère que l'on a un système à deux niveaux |f> et |e>. Avec les équations de Bloch optiques, on peut obtenir l'évolution du système (la matrice densité) de laquelle on déduit l'expression de la polarisation induite en fonction de la cohérence optique (7) :

$$p(z) = N\mu \int_{-\infty}^{+\infty} W(v_z)\sigma_{ef}(z, v_z)dv_z \quad (17)$$

Où $\mu$ est le moment dipolaire de la transition |f> vers |e>, $N$ la densité, $W(v_z)$ la distribution de vitesse telle que pour les molécules de vitesse $v_z$ sur l' axe $z$ la fréquence de résonance est $\omega_0 + kv_z$ et enfin $\sigma_{ef}$ qui représente la cohérence optique (8).

A présent, on se met dans l'approximation des ondes tournantes et on définit le système d'équations qui montrent l'évolution des éléments de la matrice densité associée à la cohérence optique :

$$\begin{cases} \dfrac{d\sigma_{ee}}{dt} = \dfrac{d\sigma_{ff}}{dt} = i\Omega(\sigma_{fe} - \sigma_{ef}) - \gamma\sigma_{ff} & (a) \\ \dfrac{d\sigma_{ef}}{dt} = -\left[\dfrac{\gamma}{2} - i(\omega - \omega_0 - kv_z)\right]\sigma_{ef} + i\dfrac{\Omega}{2}(\sigma_{ff} - \sigma_{ee}) & (b) \end{cases} \quad (18)$$

Ici, $\omega_0$ représente toujours la résonance et $\Omega = 2\mu E_{0t}/\hbar$ est la fréquence de Rabi. On représente la largeur homogène par $\gamma$ et le décalage Doppler par $kv_z$. Pour calculer ce système, on admet quelques hypothèses : pour ce système à deux niveaux, on considère que les molécules sont initialement à l'état fondamental, que le champ excitateur est continue et faible (n'est pas saturant). Ce qui permet d'écrire que $\partial\sigma_{ef}/\partial t = 0$, $\sigma_{ff} = 1$ et $\sigma_{ee} = 0$. Ainsi, dans système de l'évolution de la cohérence, on ne garde que l'équation $(b)$ et on écrit :

$$\frac{d\sigma_{ef}}{dt} = -\left[\frac{\gamma}{2} - i(\omega - \omega_0 - kv_z)\right]\sigma_{ef} + i\frac{\Omega}{2} \quad (19)$$

Cette dernière relation donnant l'expression de la dérivée totale de $\sigma_{ef}$ peut aussi s'exprimer, selon la dérivée totale hydrodynamique qui décrit l'évolution des trajectoires dans le temps et les champs de vitesses des molécules (uniquement sur l'axe $z$ dans notre cas) à un moment donné. Cette dérivée totale s'écrit comme suit :

$$\frac{d\sigma_{ef}}{dt} = \frac{\partial\sigma_{ef}}{\partial t} + v_z\frac{\partial\sigma_{ef}}{\partial z} \quad (20)$$

Comme nous avons admis que le champ excitateur est continue, on écrit $\partial\sigma_{ef}/\partial t = 0$. Cette considération nous permet de relier les deux expressions de la dérivée totale de la cohérence $\sigma_{ef}$ sous la forme d'une équation différentielle :

$$v_z \frac{\partial \sigma_{ef}}{\partial z} = -\left[\frac{\gamma}{2} - i(\omega - \omega_0 - kv_z)\right]\sigma_{ef} + i\frac{\Omega}{2} \quad (21)$$

La solution générale de cette équation est :

$$\sigma_{ef}(z) = \frac{\frac{\Omega}{2}}{kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega} + C\, e^{\frac{-iz\left(kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega\right)}{v_z}} \quad (22)$$

La constante $C$ se détermine à l'aide des conditions initiales $(z_0, \sigma_{ef}(z = z_0))$. Pour les molécules qui se dirigent vers la surface ($v_z < 0$), l'interaction avec le champ se fait depuis $z_0 \to +\infty$, les molécules sont dans un régime stationnaire d'interaction avec le champ. Cela nous permet de d'écrire que dans ce cas $\sigma_{ef}(z_0 \to +\infty) = 0$ et la solution de l'équation est réduite à une constante $\sigma_{ef(-)}(z)$ qui vaut :

$$\sigma_{ef(-)}(z) = \frac{\frac{\Omega}{2}}{kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega} \quad (23)$$

Comme nous avions admis que les molécules perdent toute cohérence optique avec le champ après les collisions sur les parois, on dira que dans le cas où les molécules partent de la surface ($v_z > 0$), celles-ci ont besoin d'un certain temps pour construire leur cohérence avec le champ. On a alors $\sigma_{ef}(z_0 = 0) = 0$ et la solution générale devient dans ce cas $\sigma_{ef(+)}(z)$ qui vaut :

$$\sigma_{ef(+)}(z) = \frac{\frac{\Omega}{2}}{kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega}\left(1 - e^{\frac{-iz\left(kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega\right)}{v_z}}\right) \quad (24)$$

En remplaçant ces solutions dans l'expression de la polarisation en fonction de la cohérence optique, on peut dire que la polarisation induite par les molécules qui construisent leur cohérence avec le champ suit cette évolution exponentielle qui part de $0$ (pour $z = 0$) vers une valeur constante (pour $z \to +\infty$) de la polarisation n'affectant plus le signal réfléchi.

Selon les demi-distributions de vitesses des molécules (celles qui volent vers la surface et celles qui s'en éloignent), les expressions de la polarisation induite dans le gaz par le champ transmis sont :

- Pour $v_z < 0$, on a :

$$p_{(-)}(z) = N\mu\frac{\Omega}{2}\int_{-\infty}^{0}\frac{W(v_z)}{kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega}dv_z \quad (25)$$

- Pour $v_z > 0$, on a :

$$p_{(+)}(z) = N\mu\frac{\Omega}{2}\int_{0}^{+\infty}\frac{W(v_z)}{kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega}\left(1 - e^{\frac{-iz\left(kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega\right)}{v_z}}\right)dv_z \quad (26)$$

Dans le temps de de construction de cohérence les molécules qui se déplacent très rapidement sur l'axe $z$ (en vol perpendiculaire à la surface) se déplacent beaucoup plus que les molécules qui sont en vol quasi parallèle à la surface. Si le déplacement des atomes fait plusieurs longueurs d'onde leurs réponse est vite moyennée à presque 'zéro' par le terme oscillatoire de l'équation (16). Ce sont les molécules en déplacement lent sur l'axe $z$ qui contribueront le plus au signal de réflexion sélective.

Notons que dans cette discussion sur les solutions de l'équation différentielle de la cohérence optique, nous avons considéré que $\omega_0$ et $\gamma$ ne dépendent pas de $z$. Cette approche correspond au calcul du signal de réflexion sélective sans prendre en compte l'interaction de van der Waals qui, en principe, crée une dépendance avec $z$. Nous verrons cette approche dans la dernière partie du chapitre.

## Signal de réflexion sélective

Expérimentalement, on détecte la variation de l'intensité $I_r$ du champ réfléchi $E_{0r}$ qui s'écrit :

$$I_r = |E_{0r}|^2 = |E_{0r}^{NR} + \Delta E_{0r}|^2 \quad (27)$$

Ce qui correspond au signal de réflexion sélective c'est la contribution du terme résonant dans la variation d'intensité détectée. Ce qui revient à écrire :

$$S_{RS} = I_r - |E_{0r}^{NR}|^2 = |E_{0r}^{NR} + \Delta E_{0r}|^2 - |E_{0r}^{NR}|^2 \quad (28)$$

Le développement de cette expression nous fait aboutir à :

$$S_{RS} = 2E_{0r}^{NR}\Delta E_{0r} + {\Delta E_{0r}}^2 \quad (29)$$

En considérant que la vapeur est diluée ($\Delta E_{0r} \ll E_{0r}^{NR}$), on peut négliger le terme ${\Delta E_{0r}}^2$ dans cette expression. Et comme notre surface est un diélectrique, le signal de réflexion sélective correspond à la partie réelle du champ réfléchi. On écrit finalement que le signal de réflexion sélective est :

$$S_{RS} = 2E_{0r}^{NR} Re(\Delta E_{0r}) \quad (30)$$

La discontinuité à $v_z = 0$, que nous avons évoquée précédemment en parlant de la polarisation, implique que nous définissions deux expressions du signal de réflexion sélective tels que $S_{RS(+)}$ pour les molécules (de vitesse $v_z > 0$) s'éloignant de la surface et $S_{RS(-)}$ pour les molécules (de vitesse $v_z < 0$) se rapprochant de la surface :

- Pour $v_z < 0$, on a pour $S_{RS(-)}$:

$$N\mu\Omega E_{0r}^{NR} \frac{4\pi ik}{n+1} Re \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \int_{-\infty}^{0} \frac{W(v_z)}{kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega} dv_z \right) e^{-2ikz} dz \quad (31)$$

- Pour $v_z > 0$, on a pour $S_{RS(+)}$:

$$N\mu\Omega E_{0r}^{NR} \frac{4\pi ik}{n+1} Re \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \int_{0}^{+\infty} \frac{W(v_z)}{kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega} \left( 1 - e^{\frac{-iz\left(kv_z - \frac{i\gamma}{2} + \omega_0 - \omega\right)}{v_z}} \right) dv_z \right) e^{-2ikz} dz$$

(32)

En faisant un traitement, analogue à celui de H.F.H. Schuurmans (9), pour le calcul du signal global de réflexion sélective $RS$, on a l'intégration d'une réponse dispersive lorentzienne pour les molécules qui arrivent sur la surface ($0 > v_z > -\infty$). Ce traitement montre que la contribution de pour les molécules qui quittent la surface est identique à celle des molécules qui arrivent sur la surface. Ce qui fait que l'expression de l'intégrale sur un demi-espace de vitesses ($0 < v_z < +\infty$) est simplement doublée. L'expression finale du signal de réflexion sélective est :

$$RS(\Delta) = C \int_{0}^{+\infty} W(\Lambda) \frac{(\Delta + \Lambda)}{(\Delta + \Lambda)^2 + \Gamma^2} d\Lambda \quad (33)$$

où on a défini les variables réduite $\Delta = (\omega - \omega_0)/ku$ , $\Lambda = kv_z/ku$ et $\Gamma = \gamma/2ku$ toutes normalisées par rapport à $ku$. Cette expression simplifiée du signal de réflexion sélective contient $C$, le coefficient de cette intégrale qui dépend de l'intensité du champ réfléchi $E_r^2$, de la densité de molécules $N$ et de $\mu$ le moment dipolaire de la transition sondée. Il est exprimé par cette relation :

$$C = -\frac{16\pi(n-1)kNE_r^2\mu^2}{\hbar(n+1)^2} \quad (34)$$

Ce dernier représente l'amplitude du signal de réflexion sélective (10) et met en évidence la relation linéaire entre l'intensité du laser et le signal de réflexion sélective.

## 2.2. Réflexion sélective avec modulation de fréquence

Lorsque l'on module la fréquence du champ excitateur, on utilise la technique de détection synchrone pour obtenir le signal de réflexion sélective modulé en fréquence (RSFM). L'objectif de cette technique est de nous fournir le signal dérivé de réflexion sélective dans lequel la contribution la plus étroite est amplifiée. Cette contribution étroite (sub-Doppler) est une lorentzienne pure dont la largeur correspond à la largeur homogène (11). Dans la plupart des études effectuées précédemment à la nôtre, la profondeur de modulation était suffisamment petite par rapport à la largeur de raie homogène. Lorsque ces largeurs sont similaires, comme c'est le cas dans notre étude, il en découle une déformation sur la dérivée du spectre. Nous allons dans un premier temps montrer le signal dérivé que l'on obtient puis dans un second temps, les déformations causées par la profondeur de modulation afin de rapprocher l'allure des spectres théoriques aux celles de nos spectres expérimentaux.

### Cas 1 : Faible valeur de la modulation de fréquence

Lorsque l'on applique une modulation de fréquence sur le champ excitateur de fréquence $\omega$, celle-ci devient dépendante du temps et s'écrit :

$$\omega(t) = \omega_0 + Mcos(\omega_m t) \quad (35)$$

Ici, $M$ représente la profondeur ou l'amplitude de modulation, $\omega_m$ est la fréquence de cette modulation et $\omega_0$ est la fréquence sur laquelle on applique la modulation.

Dans un premier temps, comme évoqué dans l'introduction de cette section, on va considérer le cas où la profondeur de modulation est petite par rapport à la largeur homogène de la transition moléculaire. Dans ce cas, on peut faire un développement limité au premier ordre, autour de la fréquence $\omega_0$ pour déduire le signal modulé :

$$S\big(\omega(t)\big) = S(\omega_0) + Mcos(\omega_m t)\left[\frac{\partial S(\omega)}{\partial \omega}\right] \quad (36)$$

Lorsque l'on détecte ce signal par détection synchrone, le signal est multiplié avec une référence qui oscille à la fréquence $\omega_m$. Le produit entre le signal modulé et la référence de la modulation $S\big(\omega(t)\big)cos(\omega_m t)$ et ensuite filtré par un filtre passe-bas qui enlève la première $S(\omega_o)cos(\omega_m t)$ et deuxième harmonique $\frac{M}{2}cos(2\omega_m t)$ $\left[\frac{\partial S(\omega)}{\partial \omega}\right]$. Le signal détecté après démodulation est :

$$S_{FM} = \frac{M}{2}\frac{\partial S(\omega)}{\partial \omega} \quad (37)$$

Et lorsque l'on applique ça sur le signal de réflexion sélective, on obtient :

$$RSFM(\Delta) \propto \int_0^{+\infty} W(\Lambda)\left[\frac{\Gamma^2 - (\Delta+\Lambda)^2}{(\Delta+\Lambda)^2 + \Gamma^2}\right] d\Lambda \quad (38)$$

A présent, nous allons faire une représentation graphique du signal de réflexion sélective direct RS et celle du signal de réflexion sélective avec modulation de fréquence.

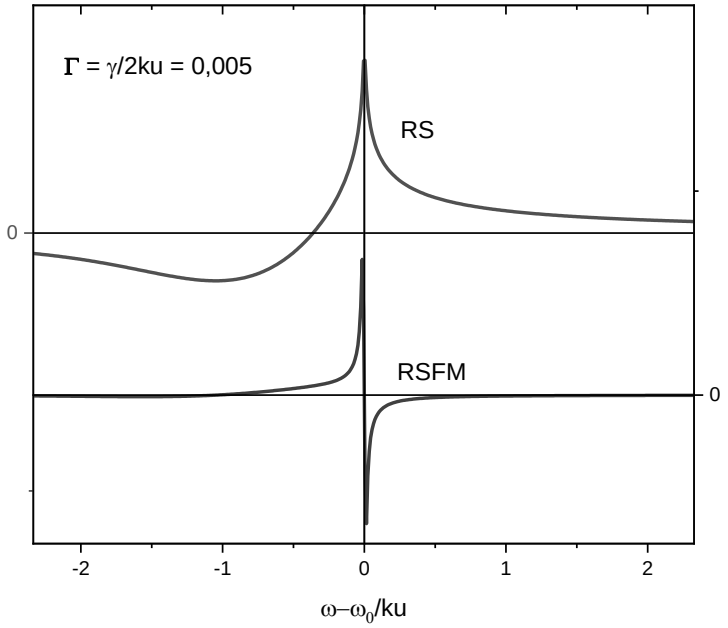


FIGURE 2 *Signal de réflexion sélective et sa dérivée FM pour le cas où on a une largeur homogène $\gamma$ est petite devant l'élargissement Doppler $ku$, soit dans cet exemple : $\Gamma = \gamma/2ku = 0.005$ pour les deux courbes représentées en fonction de $(\omega - \omega_0)/ku$.*

## Cas 2 : Modulation de fréquence et largeur laser similaires à la largeur homogène

Maintenant, on considère que la profondeur de modulation est similaire à la largeur homogène. L'approche mathématique qui permet d'aboutir à l'expression de la RSFM dans ces conditions est présentée dans [5]. Ici nous allons simplement montrer l'impact, sur les spectres de RSFM, d'une amplitude de modulation suffisamment grande pour déformer le spectre. Ensuite, on verra les effets causés par une largeur laser trop grande générant une déformation spectrale. Et enfin on se place dans une situation similaire à celles de nos expériences où on prend en compte simultanément les effets de la largeur laser et de la profondeur de modulation sur le spectre.

Nous avons fait des représentations graphiques pour illustrer ces différents cas de figures. Dans chaque cas, nous supposons une largeur homogène égale à l'unité ($\gamma = 1$) et notre échelle de fréquence est relative à la résonance et normalisée avec la largeur homogène. Dans la FIGURE 3, nous avons représenté la courbe de réflexion sélective où on a une profondeur de modulation très petite par rapport à la largeur homogène ($M = \gamma_{FM} \ll \gamma$) comme dans le cas précédent et nous avons superposé d'autres courbes construites avec un $M$ de plus en plus grand.

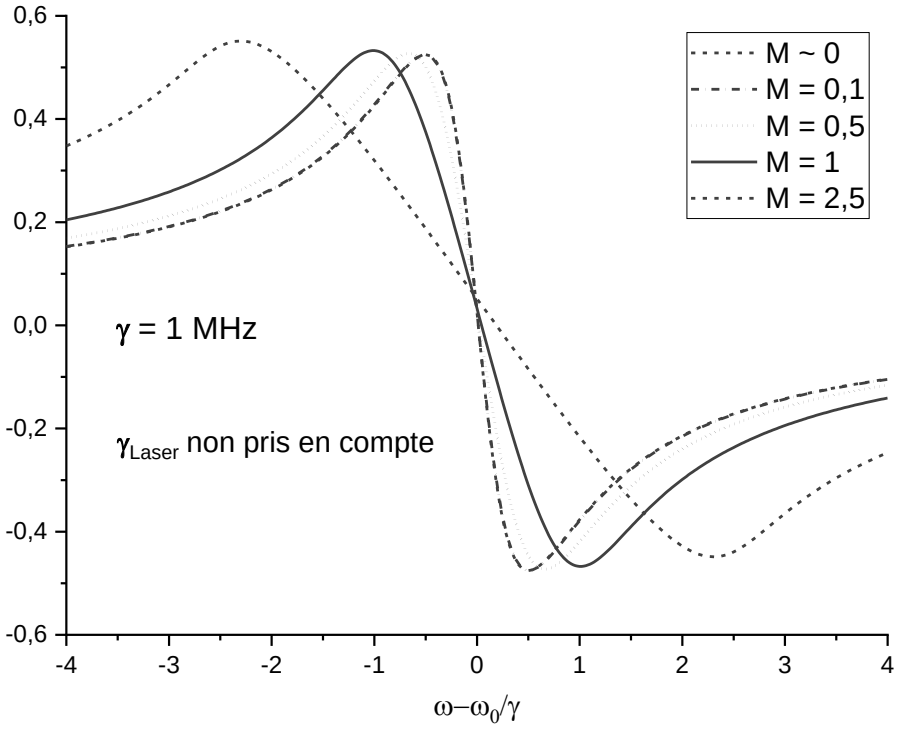


FIGURE 3 *Evolution du spectre de réflexion sélective avec modulation de fréquence (RSFM) en fonction de la profondeur de modulation. Les spectres sont normalisés en amplitude pour nous voir que les effets sur la largeur. L'échelle de fréquence est relative à la résonance et normalisé avec la largeur homogène.*

On remarque que les spectres où $M \to 0$ et $M = 0.1$ sont quasiment confondus. Ce qui veut dire que pour le cas où la largeur homogène est $10$ fois plus grande que l'amplitude de modulation, celle-ci peut être considérée comme nulle puisqu'elle n'affecte pas le spectre. Nous remarquons également que dans le cas où $M = \gamma$, la largeur globale (différence entre les deux extrema) de la raie est paraît doublée. Pour un grand profondeur de modulation $M = 2{,}5\gamma$ la courbe est déformée.

Comme nous le verrons plus loin dans les chapitres suivants, la largeur du laser devenait un paramètre à prendre en compte dans la construction des spectres théoriques. Ce paramètre, également responsable d'une déformation du spectre lorsque celui-ci a une largeur homogène similaire à la largeur du laser, est celui que nous ne pouvons pas modifier expérimentalement. En diminuant la pression pour avoir des spectres expérimentaux allant vers la meilleure résolution possible, la largeur collisionnelle a une valeur qui se rapproche progressivement de celle du laser. C'est pourquoi dans la FIGURE 4, nous montrons l'évolution de la forme de raie lorsque la largeur homogène diminue, se rapproche de la largeur laser et devient même plus petite. C'est pourquoi nous avons comparé le spectre où on a une largeur homogène très grande devant la largeur laser ($\gamma \gg FWMH_{Laser} \leftrightarrow FWMH_{Laser}/\gamma \to 0$) à ceux où la largeur laser devient de plus en plus grande.

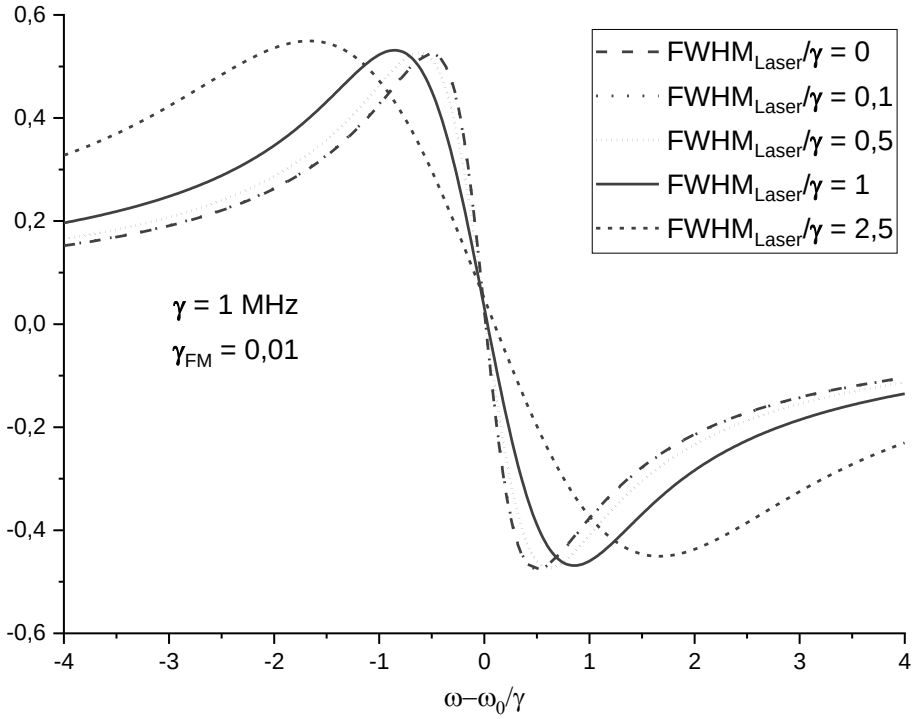


FIGURE 4 *Evolution du spectre de réflexion sélective avec modulation de fréquence (RSFM) en fonction de la largeur laser. Les spectres sont normalisés en amplitude pour nous voir que les effets sur la largeur. L'échelle de fréquence est relative à la résonance et normalisé avec la largeur homogène*

Par rapport au cas de l'évolution de la forme de raie avec la modulation, FIGURE 3, ici aussi on remarque que l'on peut considérer comme nulle la largeur laser dans le cas où elle est $10$ fois plus petite que la largeur homogène. Dans les autres cas, on voit que l'évolution de la forme de raie se fait comme avec la modulation, mais l'élargissement engendré par le laser est moins important. Par exemple pour le cas où $\gamma = FWMH_{Laser} = 1$, la largeur globale est inférieure à $2$. Notons qu'ici le laser est supposé gaussien et que pour obtenir ces spectres, nous avons défini une amplitude de modulation suffisamment petite afin qu'elle n'affecte pas la forme de la raie.

Pour terminer cette section, nous représentons l'allure des spectres en prenant en compte ces deux effets simultanément. Nous avons défini des valeurs similaires à celles que nous pouvons obtenir avec notre système de mesure.

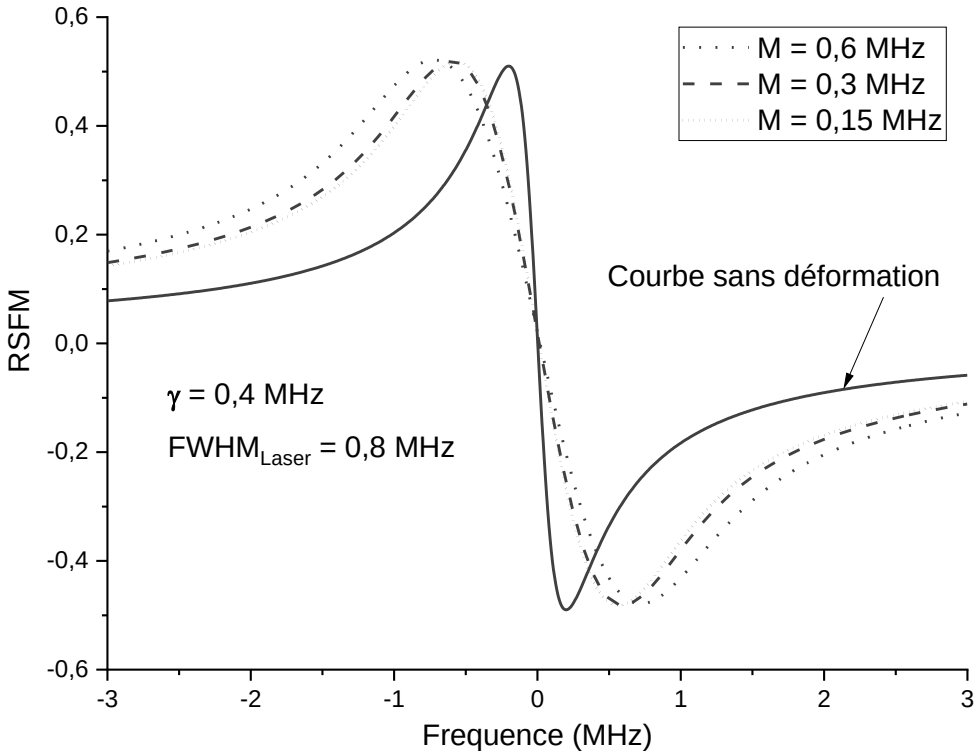


FIGURE 5 *Comparaison du spectre RSFM dans le cas idéal avec ceux qui sont déformés par la prise en compte d'une largeur laser fixe et une modulation variable. Les valeurs de ces largeurs sont définies de façon à obtenir des spectres dans des conditions similaires à celles de nos expériences.*

Dans notre expérience, la plus petite amplitude de modulation était de $0.3\ MHz$. Elle élargie le spectre puisqu'elle a une valeur proche de la largeur homogène ( de $0.4\ MHz$) la plus petite obtenue, voir

FIGURE 5. Ici les spectres ont été normalisés en amplitude, mais techniquement un changement d'amplitude de modulation modifie proportionnellement la taille du signal. Nous voyons que réduire la modulation a des valeur plus basse (par exemple à $0.15\ MHz$), ne nous permet pas de gagner proportionnellement en réduction de la largeur globale puisque la largeur de laser est dominant (soit $0.8\ MHz$).

## 2.3. Application de la RSFM : Mesure de l'interaction molécule-surface

L'approche du formalisme mathématique abordé jusque-là n'a pas pris en compte la présence d'une éventuelle interaction de la surface sur les molécules sondées en réflexion sélective. L'avantage que nous offre la réflexion sélective c'est le fait qu'elle sonde les molécules à proximité de la surface et particulièrement celles qui sont en vol quasi parallèle à la surface (seulement dans le cas de l'incidence normal que nous traitons ici). Dans ce cas, on peut voir sur les spectres de réflexion sélective avec modulation de fréquence, les effets de l'interaction molécule (atome)-surface qui se traduisent par une déformation de la raie et son déplacement vers le « rouge ».

Pour le calcul du signal de réflexion sélective RSFM en présence de l'interaction avec la surface, on va considérer que cette dernière est de type van der Waals (régime non retardé et dont le potentiel est de la forme $-C_3/z^3$, où $C_3$ représente le coefficient de van der Waals). Il faut alors considérer une dépendance en $z$ de la largeur homogène de la transition moléculaire et de la pulsation laser qui deviennent respectivement $\gamma(z)$ et $\omega'_o(z) = \omega_o - C_3/z^3$ (12) (13). La dépendance de la largeur $\gamma$ en fonction de la distance en généralement plus complexe. Dans le cas où la constante diélectrique de la surface est strictement réelle (faibles pertes) on est justifié d'ignorer cette dépendance. Pour la suite la largeur $\gamma$ sera considéré constante.

Pour exprimer mathématiquement le signal de réflexion sélective en présence de l'interaction de van der Waals, il est commode d'introduire les fonctions $L(z)$ et $L_0(z)$. Si on les définie comme suit :

$$L(z) = L_0(z) + ikv_z z \quad (39)$$

où

$$L_0(z) = \int_{z_0}^{z} \frac{\gamma}{2} - i[\omega - \omega'_o(z')]dz' \quad (40)$$

alors on peut montrer qu'en partant de l'expression de la cohérence optique qui, avec les fonctions $L(z)$ et $L_0(z)$, est devenue :

$$\sigma_{ef}(z) = \sigma_{ef}(z_0, v_z)e^{-\frac{L(z)}{v_z}} + \frac{i\Omega}{2v_z}\int_{z_0}^{z} e^{\frac{L(z')-L(z)}{v_z}}dz' \quad (41)$$

En suivant le même raisonnement qu'avant on arrive à la conclusion que la contribution des molécules qui arrivent à la surface est le même que celle des molécules qui s'éloignent et le signal de réflexion sélective $RS$ pourra s'écrire de cette façon :

$$RS(\omega) = 2\eta Re\int_{0}^{+\infty} \frac{W(v_z)}{v_z}\int_{0}^{+\infty}\int_{0}^{z} e^{ik(z'+z)}e^{\frac{L_0(z')-L_0(z)}{v_z}}dz'dzdv_z \quad (42)$$

avec ici $\eta = -4\pi\mu kN\Omega E_r/(n+1)$.

Et pour le signal dérivé $RSFM$, où on a $\partial L_0(z)/\partial\omega = -iz$, il s'écrit :

$$RSFM(\omega) = \frac{dRS}{d\omega} = 2\eta Re\int_{0}^{+\infty}\int_{0}^{z} i(z'-z)e^{ik(z'+z)}\int_{0}^{+\infty} \frac{W(v_z)}{{v_z}^2}e^{\frac{L_0(z')-L_0(z)}{v_z}}dv_z dz'dz \quad (43)$$

Ces relations montrent que la dépendance en fréquence $\omega$ n'est contenu que dans le terme $L_0(z)$ qui contient maintenant le coefficient de van der Waals $C_3$ et $\gamma$ s'écrit :

$$L_0(z) = \frac{\gamma}{2}z - i\left[(\omega-\omega_0)z - \frac{C_3}{2z^2}\right] \quad (44)$$

Pour évaluer l'expression de la RSFM, on commence par considérer l'intégration sur les vitesses $v_z$. On admet l'approximation qui dit que la largeur Doppler ($ku$) est beaucoup plus grande que la différence $(\omega-\omega_0)$ et que la largeur homogène (soit $ku \gg (\omega-\omega_0)$ et $ku \gg \gamma$). Ainsi la contribution principale de l'intégrale vient des molécules lentes (de vitesses autour de $v_z = 0$). On pourra alors considérer que $W(v_z) = W(0)$, c'est-à-dire que la distribution de vitesses des molécules reste constante. Ainsi, elle pourra être sortie de l'intégrale.

$$RSFM(\omega) = 2\eta\, W(0)\, Re\int_{0}^{+\infty}\int_{0}^{z} i(z'-z)e^{ik(z'+z)}\int_{0}^{+\infty} \frac{1}{{v_z}^2}e^{\frac{L_0(z')-L_0(z)}{v_z}}dv_z dz'dz \quad (45)$$

Enfin, en introduisant de nouvelles variables sans dimensions :

- $\zeta = kz$
- $\zeta' = kz'$
- $\delta = (\omega - \omega_0)/(\gamma/2)$
- $A = C_3 k^2/(\gamma/2)$

la résolution de l'intégrale sur les vitesses nous permet d'obtenir l'expression de RSFM qui est devenue:

$$RSFM(\delta) = -2\eta \frac{W(0)}{k\gamma} Im \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{(\zeta' - \zeta)e^{i(\zeta'+\zeta)}}{(1 - i\delta)(\zeta' - \zeta) + i\frac{A}{2}\left(\frac{1}{\zeta'^2} - \frac{1}{\zeta^2}\right)} d\zeta' d\zeta \quad (46)$$

La constante $A$ sans dimension et fonction du paramètre $C_3$ permet de déterminer l'influence du potentiel de van der Waals sur les spectres de RSFM. En effet, la constante $A$ détermine à la fois la déformation de la raie et le déplacement de la résonance causée par l'interaction de van der Waals.

L'observation des spectres de réflexion sélective construits sur base de ce formalisme nécessite le calcul de cette intégrale double. Cependant, celle-ci n'est pas convergente telle qu'elle. Il faut d'abord considérer que le milieu gazeux est légèrement absorbant (en introduisant $k' = |k| + iK$, où $k \ll K$). Puis, réduire cette intégrale double en une intégrale simple comme cela a été fait dans (5) pour faciliter le calcul numérique des spectres RSFM.

Ainsi, il est possible de construire numériquement des courbes de RSFM universelles pour différentes valeurs de $A$ (14) et les utiliser comme référence lorsque l'on veut évaluer l'interaction van der Waals sur des spectres RSFM expérimentaux. Cette bibliothèque de courbe de référence, ayant servi dans les précédents travaux de l'équipe, montre un comportement différent selon le signe de $A$ dans la déformation du spectre. Si $A$ est positif (traduisant un potentiel de van der Waals attractif), plus il est grand plus l'amplitude de RSFM augmente. Et on a le comportement inverse si $A$ est négatif. Mais dans les deux cas, la déformation causée par A s'accompagne d'un déplacement de la raie vers le « rouge ». Dans la FIGURE 6, on a représenté les spectres de RSFM pour de petites valeurs de $A$ afin de se rapprocher de notre expérience où de prime abord on attend un A petit selon les conditions expérimentales

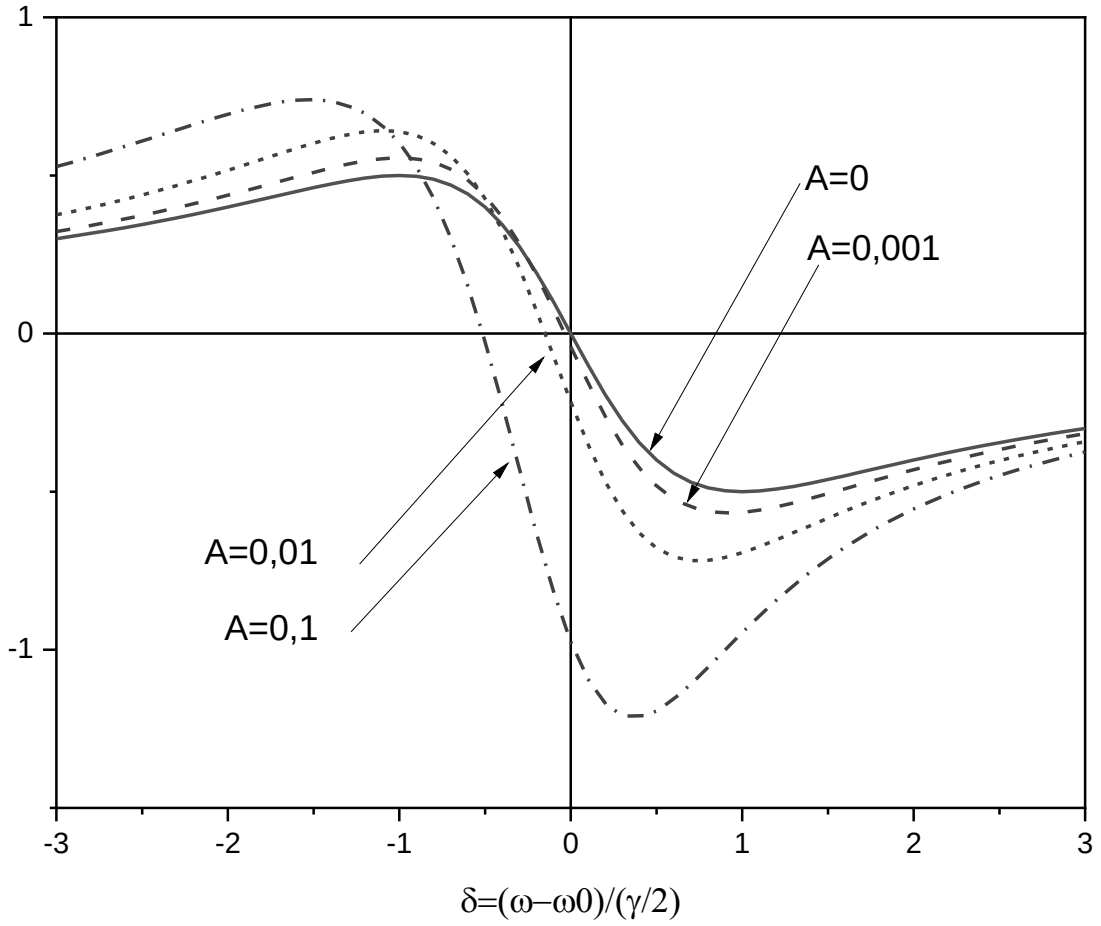


FIGURE 6 *Evolution de la forme des spectres RSFM construits numériquement en fonction du paramètre A. Les courbes sont représentées en fonction de* $\delta = (\omega - \omega_0)/(\gamma/2)$.

.

# Bibliographie

1. *Spectral observation of surface induced van der Waals on atomic vapour.* **Oria, M. and M. Chevrollier, D. Bloch, M. Fichet, M. Ducloy.** 14, 1991, Europhys. Lett, p. 527.

2. *The selective reflection of monocromatic light by mercury vapor.* **Wood, R. W.** 1909.

3. *Contribution à l'étude de la réflexion sélective sur les vapeurs de mercure de la radiation de résonance de mercure.* **Cojan, J. L.** 1954.

4. *Spectral narrowing of selective reflection from Sodium vapor.* **Woerdman, J. P. and Schuurmans, M. F. H.** 1975.

5. *General theory of frequency modulated selective reflection. Influence of atom surface interactions.* **Martial Ducloy, Michèle Fichet.** Villetaneuse : s.n., Décembre 1991, Jounale de Physique , Vol. II, pp. 1429 - 1446.

6. *Influence of atom-surface collisional processes in FM selective reflection spectroscopy.* **Ducloy, M.** 99, 1993, Opt. Commun., pp. 336-339.

7. *Nonlinear selective reflection from an atomic vapor at arbitrary incidence angle.* **G. Nienhuis, F. Schuller, M. Ducloy.** A38, 1988, Phys. rev., p. 5197.

8. *Atom-wall interaction.* **Bloch, D. and Ducloy, M.** s.l. : Academic Press, 2005, Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics, Vol. 50, pp. 91-154.

9. *Spectral narrowing of selective reflection.* **Schuurmans, M. F. H.** 37(5), 1976, Journ Phys, pp. 469-485.

10. **Failache, Horacio.** *Etude spectroscopique des résonances dans l'interaction de van der Waals entre un atome et une surface diélectrique.* Université Paris 13 - Villetaneuse. 1999. Thèse de Doctorat.

11. *Collisional broadening of intra-Doppler resonances of selective reflection on the D2 line of cesium.* **Akul'shin, AM, et al.** 36, 1982, JETP Lett, pp. 303-307.

12. *The influence of retardation on the London-van der Waals forces.* **Casimir, H. B. and Polder, D.** 73, 1948, Phys. rev., p. 360.

13. *Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces.* **Lennnard-Jones, J. E.** 28, 1932, Trans. Faraday Sac, p. 334.

14. *High resolution selective reflection spectroscopy as a probe of long-range surface interaction : measurement of the surface van der Waals attraction exerted on excited Cs atoms.* **Chevrollier, M., et al.** 23, 1992, Journ. Phys., Vol. 2.

# CHAPITRE 3 - Dispositif expérimental et expériences auxiliaires

## 3.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous allons évoquer et décrire les principales techniques expérimentales utilisées pour cette thèse. Nous allons commencer par décrire le montage expérimental, puis l'expérience de spectroscopie d'absorption linéaire. Celle-ci nous a permis de caractériser le laser QCL et développer des techniques pour rendre son utilisation compatible avec des expériences de réflexion sélective de haute-résolution. On poursuit en présentant les principaux composants de l'expérience, avec plus de détails, pour en comprendre le fonctionnement général. La description et les résultats des expériences de spectroscopie d'absorption saturée viennent clore ce chapitre.

Dans un premier temps, nous faisons un rappel descriptif de la spectroscopie d'absorption linéaire et, dans la suite, nous montrons comment nous avons calibré l'échelle de fréquence du laser selon sa dépendance avec le courant et la température. Puis, on illustre comment nous avons pu étudier la stabilité en fréquence de notre laser et cela nous montre que quand le laser est libre, sa fréquence dérive de quelques $MHz$, de manière aléatoire, en quelques secondes. Cette instabilité rend difficile la réalisation des expériences de hautes résolutions telles que l'absorption saturée ou la réflexion sélective.

Dans la suite, pour améliorer la stabilité du laser, nous l'asservissons sur des transitions d'absorption linéaire. Nous verrons aussi les limites de l'asservissement lors de son utilisation avec le $NH_3$ et le $SF_6$. Puis on décrit l'expérience d'absorption saturée. C'est elle qui nous permet d'avoir des spectres de haute résolution nous fournissant les références de fréquence en volume des transitions que nous allons étudier sur le $NH_3$ et le $SF_6$. L'étude du $NH_3$ avec l'absorption saturée nous a permis de résoudre partiellement la structure hyperfine de la transition sP(1,0). Grâce aux mesures effectuées, nous avons pu affiner la construction de l'échelle de fréquence du laser en se servant des informations relatives à cette structure hyperfine. En faisant l'absorption saturée avec le $SF_6$, nous avons pu faire l'estimation de la largeur du laser en utilisant une transition isolée sans structure interne, sur son spectre. Cela

nous a aussi permis d'observer des transitions du SF6 non indiquées dans la base de données moléculaires Hitran[1].

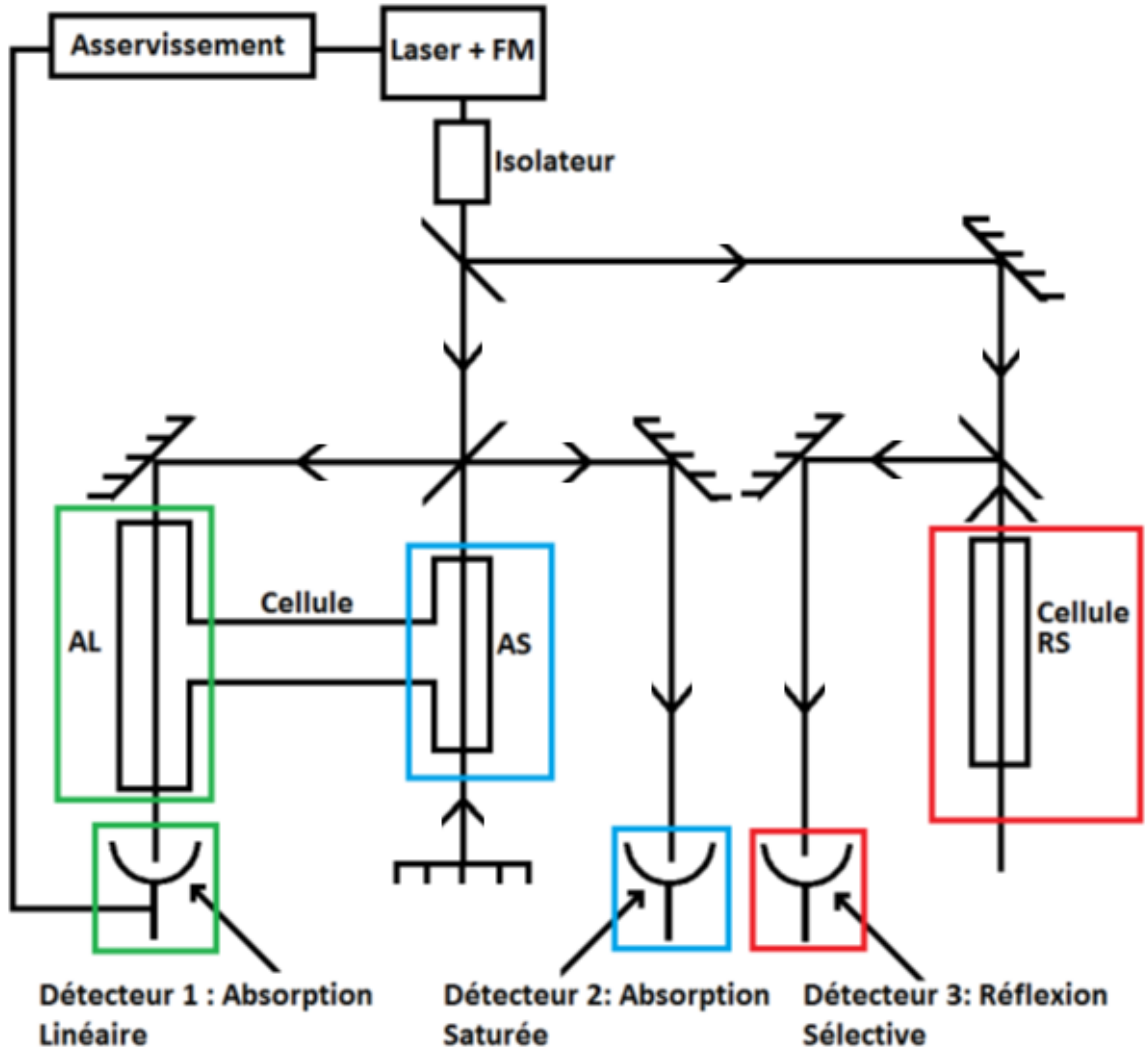


FIGURE 7 *Montage expérimental de réflexion sélective sur des transitions rovibrationnelles moléculaires. Le faisceau du laser (QCL) à 10,6µm traverse un isolateur optique pour éviter un retour sur le laser et ensuite, à l'aide de lames séparatrices, il est divisé en trois montages différents : Le montage principal de réflexion sélective, afin de sonder les molécules près de la surface, un montage auxiliaire d'absorption saturée qui nous permet d'identifier les fréquences des transitions moléculaires en volume et un montage auxiliaire d'absorption linéaire qui nous permet principalement d'asservir le laser afin de réduire sa dérive en fréquence pendant le balayage.*

[1] HITRAN (un acronyme pour ***high***-resolution ***trans***mission molecular absorption database) est une compilation de paramètres spectroscopiques utilisés par divers codes informatiques pour prévoir et simuler la transmission et l'émission de lumière dans l'atmosphère – *hitran.org*

La FIGURE 7 représente, de manière simplifiée, le montage expérimental dans lequel on retrouve le matériel utilisé et les techniques expérimentales appliquées. La source laser est un laser à cascade quantique qui émet un faisceau infrarouge accordable sur une gamme de fréquence d'environ $150\ \mathrm{GHz}$, autour de $10.6\ \mu\mathrm{m}$. Sa fréquence est contrôlée ici par le courant. C'est par la modulation du courant qu'on module la fréquence du laser (modulation FM) afin de pouvoir obtenir la dérivée des signaux d'absorption linéaire et saturée, et de réflexion sélective en faisant une démodulation avec une détection synchrone. L'isolateur, avec un rotateur de Faraday, permet d'éviter les retours vers la source et une perturbation du laser. La correction de l'instabilité de la fréquence laser est faite par asservissement sur les spectres d'absorption linéaire.

Les cellules sont des composants de vide en forme de tubes métalliques. Elles sont scellées par des fenêtres en $ZnSe$ collées aux extrémités. Elles sont de longueurs valant $40\ cm$ et $26\ cm$ respectivement pour l'absorption linéaire et l'absorption saturée. La cellule de réflexion sélective avait au début une longueur de $26\ cm$, puis elle a été allongée à une longueur de $70\ cm$ (nous verrons pourquoi dans le chapitre suivant). Les cellules disposent de vannes permettant de vider (grâce à une pompe) ou de remplir les cellules avec le gaz moléculaire de notre choix ($NH_3$ et le $SF_6$). Ce système nous permet de travailler à des pressions allant de quelques $mTorr$ à quelques $Torr$ [$10\ mTorr$ à $5\ Torr$]. Enfin, les cellules sont montées sur des supports avec une bonne stabilité mécanique.

Le système d'acquisition des données expérimentales est composé de détecteurs infrarouges (HgCdTe), refroidis à l'azote liquide. Pour éviter la collection du rayonnement du corps noir ambient, l'ouverture numérique (angle de collection de la lumière) des détecteurs est limitée par des diaphragmes intégrés. Afin de maximiser la collection de la puissance du faisceau laser, on utilise des lentilles asphériques, pour focaliser le faisceau du laser QCL sur le détecteur, minimiser les aberrations optiques et éventuellement la perte de puissance. Malgré ces efforts un pourcentage significatif de puissance optique (>50%) est bloqué par les diaphragmes intégrés. On utilise aussi des amplificateurs à verrouillage (lock-in amplifier) pour la détection synchrone en modulation de fréquence (FM). Une carte (DAQ) d'acquisition de type convertisseur analogique-digital nous permet de collectionner les données expérimentales qui sont ensuit traités sur un ordinateur.

# 3.2.Spectroscopie d'absorption linéaire

## 3.2.1.Rappel théorique

On considère l'absorption d'un faisceau laser d'intensité $\boldsymbol{I(\omega)}$, de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ et de pulsation $\boldsymbol{\omega}$ dans une cellule de gaz moléculaire. Les molécules sont considérées comme un système à deux niveaux, $|\boldsymbol{a}\rangle$ l'état fondamental et $|\boldsymbol{b}\rangle$ l'état excité, d'énergie $\hbar\,\boldsymbol{\omega_0} = \boldsymbol{E_b} - \boldsymbol{E_a}$ . En présence du laser, la probabilité qu'une molécule soit à l'état excité est donnée par la Lorentzienne suivante :

$$\boldsymbol{L(\omega,\omega_0)} = \frac{1}{2}\frac{\frac{I(\omega)}{I_{sat}}}{(1+\frac{I(\omega)}{I_{sat}} + 4\frac{(\omega-\omega_0)^2}{\Gamma^2})} \quad (1)$$

où $\boldsymbol{\Gamma}$ est la largeur homogène de la transition et l'intensité de saturation $\boldsymbol{I_{sat}}$ est définie telle que $\frac{I}{I_{sat}} = 2\Omega^2/\Gamma^2$ avec $\boldsymbol{\Omega}$ la fréquence de Rabi. Dans le cas pratique d'une expérience d'absorption linéaire avec des molécules en phase gazeuse à température ambiante, les molécules subissent des collisions (intramoléculaires). La largeur $\boldsymbol{\Gamma}$ est dans ce cas la somme de la largeur naturelle $\boldsymbol{\Gamma_o}$ et d'une largeur d'élargissement collisionnel $\boldsymbol{\Gamma_{col}}$, proportionnelle à la pression (densité) moléculaire dans la cellule. L'élargissement collisionnel est un élargissement homogène puisqu'il affecte toutes les molécules de la même façon. La largeur naturelle est, quant à elle, liée à la durée de vie de l'état excité $\boldsymbol{\tau_o}$ par la relation $\boldsymbol{\Gamma_o} = \frac{1}{2\pi\tau_o}$ .

En regardant l'équation 1, on trouve que dans le cas de basses intensités (facteur de saturation $\boldsymbol{s} = \frac{I}{I_{sat}} \ll 1$), la probabilité que la molécule soit dans l'état excité est proportionnelle à l'intensité lumineuse ce qui indique que le coefficient d'absorption du laser dans le milieu moléculaire est constant. Pour des grandes densités (facteur de saturation $\boldsymbol{s} = \frac{I}{I_{sat}} \gg 1$), la probabilité que la molécule soit excitée devient ½ ce qui indique une égalisation des populations entre les deux états. Dans l'approximation de faible densité optique, la forme de raie de la réponse atomique est la même que la forme d'absorption du faisceau : une Lorentzienne centrée sur $\boldsymbol{\omega_0}$ de largeur $\boldsymbol{\Gamma}\sqrt{1+\frac{I(\omega)}{I_{sat}}}$.

Dans une cellule de gaz moléculaire (souvent à température ambiante), les molécules sont en mouvement avec une distribution de type Maxwell-Boltzmann des vitesses. Si on considère que z est la direction de propagation de la lumière, la distribution des vitesses sur cette axe devient :

$$\boldsymbol{f(v_z) = \frac{1}{v\sqrt{\pi}} exp(\frac{-v_z^2}{v^2})} \quad (2)$$

Ici $\boldsymbol{v = \sqrt{2k_B T/m}}$ est la vitesse la plus probable, $\boldsymbol{k_B}$ est la constante de Boltzmann et T (en Kelvin) la température du gaz. A cause de l'effet Doppler la fréquence de résonance 'vue' par les molécules dépend de leur vitesse :

$$\boldsymbol{\omega'_0 = \omega_0 + kv_z} \quad (3)$$

Ainsi, pour modéliser le profil d'un spectre d'absorption linéaire, on doit donc prendre en compte l'élargissement inhomogène (qui n'affecte pas toutes les molécules de la même façon) par effet Doppler. Le profil global est donc de type Voigt  et est obtenu par la convolution de la courbe Lorentzienne (équation 1) et de la courbe d'allure Gaussienne (équation 2) due à l'effet Doppler. On obtient ce profil d'absorption:

$$\boldsymbol{\Delta I(\omega) \approx \int_{-\infty}^{+\infty} L(\omega, \omega'_0) f(v_z)\, dv_z} \quad (4)$$

Notons que pour modéliser le spectre d'absorption, dans des régimes où l'effet Doppler domine sur l'élargissement collisionnel ($\boldsymbol{\Gamma \ll kv}$), on utilisera simplement une fonction gaussienne et on utilisera une Lorentzienne dans le cas inverse ($\boldsymbol{\Gamma \gg kv}$).

Dans le cas d'un milieu optiquement épais, le profil d'absorption n'est plus proportionnel au profil de Voigt (équation 4). Dans ce cas, pour trouver l'intensité $\boldsymbol{I(\omega)}$ du laser émergeant du gaz, on doit intégrer la relation $\boldsymbol{\frac{dI(\omega)}{dz} = -\alpha(\omega)\, I(\omega)}$ (où $\boldsymbol{\alpha(\omega)}$ est le coefficient d'absorption) sur la longueur de la cellule$\boldsymbol{(L)}$. Dans un régime non-saturant, $\boldsymbol{= \frac{I}{I_{sat}} \ll 1}$ , avec une population de l'état excité négligeable devant celle de l'état fondamental, le coefficient d'absorption $\boldsymbol{\alpha(\omega)}$ est indépendant de l'intensité du laser et proportionnel à la densité moléculaire :

$$\boldsymbol{\alpha(\omega) \sim N \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(v_z)}{1+4\frac{(\omega-\omega_0)^2}{\Gamma^2}} dv_z} \quad (5)$$

L'intégration de la variation infinitésimale de l'intensité aboutit à la loi de Beer-Lambert : $\boldsymbol{I(\omega) = I_0(\omega) exp(-\alpha(\omega) L)}$ qui décrit la transmission du faisceau laser dans le milieu. Ici $\boldsymbol{I_0(\omega)}$ est l'intensité incidente, $\boldsymbol{I(\omega)}$ l'intensité transmise et $\boldsymbol{L}$ la longueur du milieu. Pour une absorption faible, la loi de Beer-Lambert donne le profil d'absorption décrit dans l'équation 4.

### 3.2.2. Spectres d'absorption du $SF_6$ et du $NH_3$

Pour ce nouveau projet de spectroscopie de réflexion sélective, nous avons choisi d'utiliser les molécules de $SF_6$ et de $NH_3$ parce qu'elles ont de fortes transitions rovibrationnelles dans l'infrarouge moyen et qu'elles étaient déjà étudiées par l'équipe de Métrologie du LPL (MMTF) avec qui nous collaborons sur ce projet. C'est ainsi que nous avons fait l'acquisition d'un laser à cascade quantique émettant autour de $\mathbf{10.6}\ \mu\boldsymbol{m}$, (945 – 950 $cm^{-1}$) qui a été choisi pour adresser une large gamme de transitions rovibrationnelles du $SF_6$ ainsi que la transition sP(1,0) du $NH_3$ (transitions plus espacées). Beaucoup d'autres molécules (comme l'éthylène, le trioxane, …) peuvent être adressées dans cette gamme de fréquences mais leurs transitions sont généralement moins fortes que celles du $SF_6$ et du $NH_3$.

Un des points à considérer à titre de comparaison entre les atomes et les molécules est le fait que les forces de transitions moléculaires sont très faibles par rapport à celles des atomes. Cette situation rend l'étude de milieu gazeux moléculaire techniquement difficile. Nous illustrons cet aspect en faisant une simulation dans laquelle on modélise les spectres d'absorption linéaire des molécules $SF_6$ et $NH_3$ dans la gamme de fréquences d'émission du laser. Pour cette simulation, nous avons utilisé la base de données moléculaires Hitran pour récupérer les positions spectrales des transitions et leurs amplitudes relatives.

Dans la FIGURE 8, nous montrons l'absorption linéaire pour une cellule de 10 cm contenant un gaz moléculaire de $SF_6$ ou de $NH_3$, à une pression de 1 µTorr à température ambiante. En considérant que l'élargissement par collision de ces molécules est de l'ordre de 10MHz/Torr, nous trouvons que l'élargissement collisionnel moléculaire à 1µTorr et de l'ordre de 10Hz. Ainsi, nous pouvons ignorer le profil Voigt et nous pouvons modéliser les spectres d'absorption par un profil gaussien de largeur $\boldsymbol{FWMH_{SF_6} = 29\ MHz}$, et $\boldsymbol{FWMH_{NH_3} = 85\ MHz}$ pour le $SF_6$ et $NH_3$ respectivement. Dans la FIGURE 8, on remarque que l'absorption moléculaire est de l'ordre de quelques 0.001%. Par comparaison, l'absorption des premières raies de résonances des alcalins dans des conditions similaires est presque totale (néanmoins avec une largeur de ~5MHz). Cette différence de plusieurs ordres de grandeurs est due à la fois au faible moment dipolaire des transitions rovibrationnelles ainsi qu'à la répartition de la population moléculaire sur plusieurs états rotationnelles de l'état vibrationnel fondamental.

Dans la FIGURE 8, on voit que le spectre du $SF_6$ est complexe avec une multitude de transitions qui se recouvrent et qui ne sont pas résolues avec une expérience d'absorption linéaire dont la résolution est limitée par effet Doppler. Contrairement au $SF_6$, le spectre du $NH_3$ présente une seule transition visible. La transition sP(1,0) du $NH_3$ est plus forte que les transitions du $SF_6$, même si l'absorption du $SF_6$ est globalement plus importante à cause du recouvrement des différentes transitions. Avec une technique de résolution sub-Doppler, comme la réflexion sélective, on pourrait résoudre individuellement les différentes transitions du $SF_6$ et mesurer leur amplitude (la réflexion sélective étant linéaire en puissance). La technique d'absorption saturée, qu'on abordera plus loin dans le chapitre, offre aussi une résolution sub-Doppler nous permettant de résoudre les différentes transitions du $SF_6$. Dans le cas d'absorption saturée (technique non-linéaire), les amplitudes des transitions sont plus difficiles à extraire.

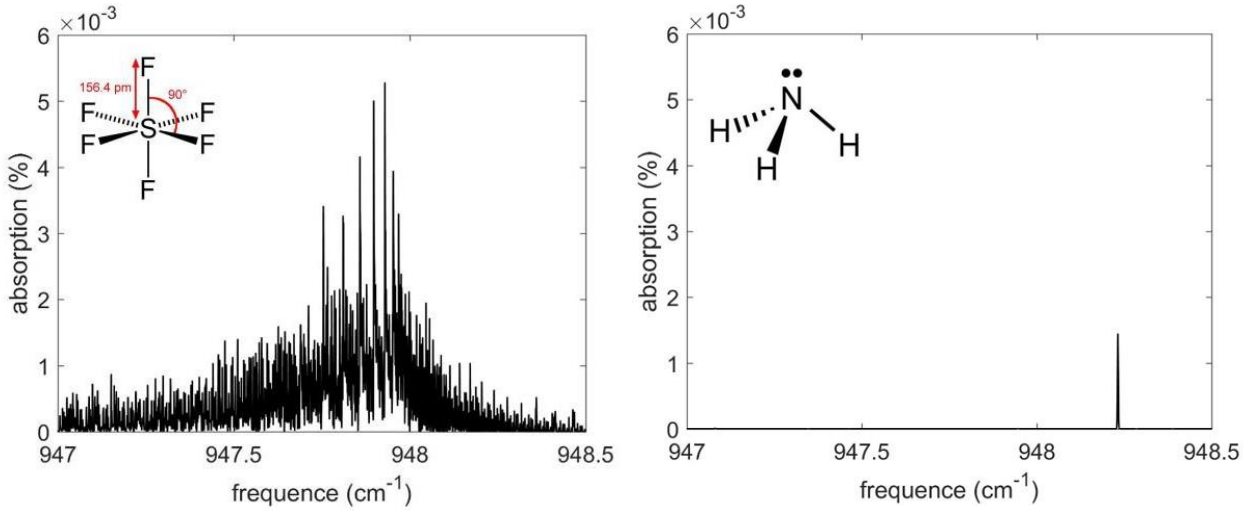


FIGURE 8 *Simulations des spectres d'absorption linéaire du $SF_6$ et du $NH_3$ sur 1.5 $cm^{-1}$ autour de la fréquence centrale de la gamme d'émission du laser (voir la section 3.3.1). Sur cette gamme, le $SF_6$ à gauche présente un spectre complexe et on ne voit que la transition sP(1,0) du $NH_3$ à droite. Pour le calcul de l'absorption, on a supposé que le faisceau traverse une cellule de* $10\ cm$ *de long et qu'on a dans chaque cellule une pression de* $1\ \mu Torr$.

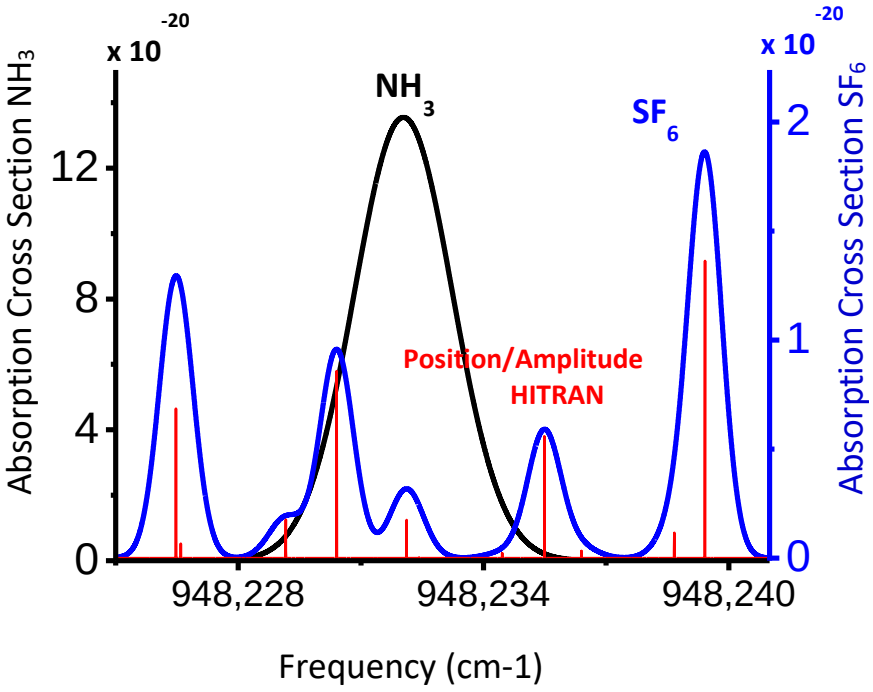


FIGURE 9 *Spectres du $NH_3$ et du $SF_6$ sur la plage de fréquences que nous avons principalement étudiée.*

Lors de nos expériences de réflexion sélective sur le $SF_6$ et le $NH_3$, on a essentiellement utilisé le laser sur une gamme de fréquence d'environ $0{,}2\ cm^{-1}$ autour de la transition sP(1,0) du $NH_3$. Dans la FIGURE 9, encore une fois obtenue par simulation avec les données de Hitran, les positions des raies sont ici représentées avec des traits verticaux rouges seulement pour le $SF_6$. On a également tracé des gaussiennes pour voir à quoi ressemblerait le spectre d'absorption linéaire des deux molécules dans cette gamme. En terme d'amplitude de ces gaussiennes, on a utilisé la section efficace directement disponible dans la base de donnée HITRAN.

## 3.3.Laser à cascade quantique

Les lasers à cascade quantique fonctionnent techniquement comme les diodes lasers. L'accordabilité en fréquences se fait, moyennant une stabilisation de la température, par le contrôle du courant utilisé pour le pompage du milieu actif. En termes de conception, les transitions optiques des lasers à cascade quantique n'ont pas lieu entre la bande de conduction et celle de valence comme pour les lasers à semi-conducteurs mais à l'intérieur d'une même bande, celle de conduction où le passage des électrons se fait par effet tunnel dans différents puits quantiques successifs (1) (2).

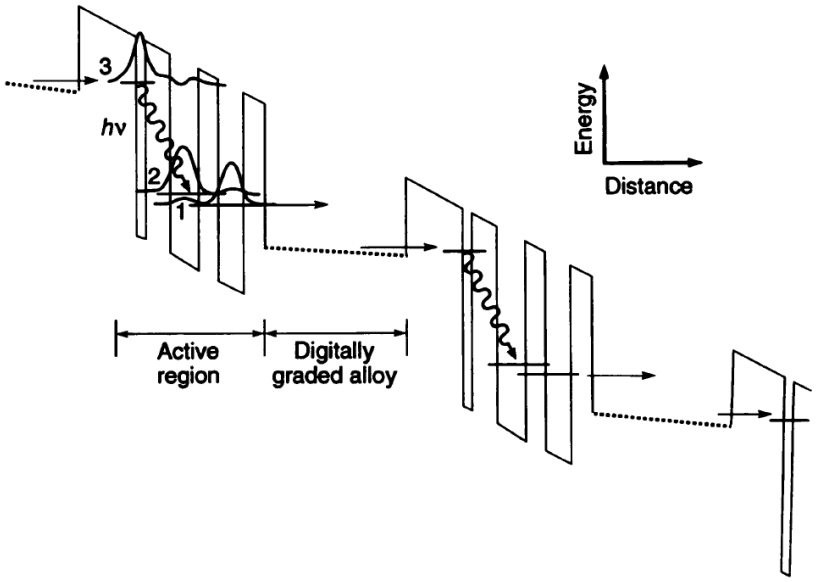


FIGURE 10 *Diagramme d'énergie de bande de conduction d'une partie de la section (région active plus injecteur) du laser à cascade quantique avec de multiples puits quantiques avec deux régions actives et deux injecteurs d'électrons. Image récupérée dans l'article (1)*

L'allure spatiale du faisceau de notre laser à cascades présente quelques particularités. Durant les observations que nous avons effectuées sur la forme spatiale du faisceau, nous avons remarqué que le laser n'avait pas une forme gaussienne. Ici, on montre comment on a procédé pour obtenir la forme du faisceau que l'on a collimaté juste après sa sortie de l'isolateur grâce à des lentilles montées en télescope. La méthode qu'on a utilisée est la suivante. On mesure la puissance du faisceau avec un puissancemètre en utilisant une lentille pour collecter toute la puissance optique. Le faisceau laser est ensuite progressivement bloqué par un écran placé perpendiculairement à sa trajectoire avec un pas de l'ordre de quelques dixième de $\boldsymbol{mm}$ ($\mathbf{0.25}\ \boldsymbol{mm}$), en partant d'une position de l'écran éloignée du faisceau vers celle où on bloque complètement sa propagation. Le signal que l'on récupère sur le

puissancemètre en fonction du déplacement de l'écran correspond à l'intégrale de l'intensité du faisceau. La mesure est effectuée pour un déplacement de l'écran sur l'axe vertical et horizontal.

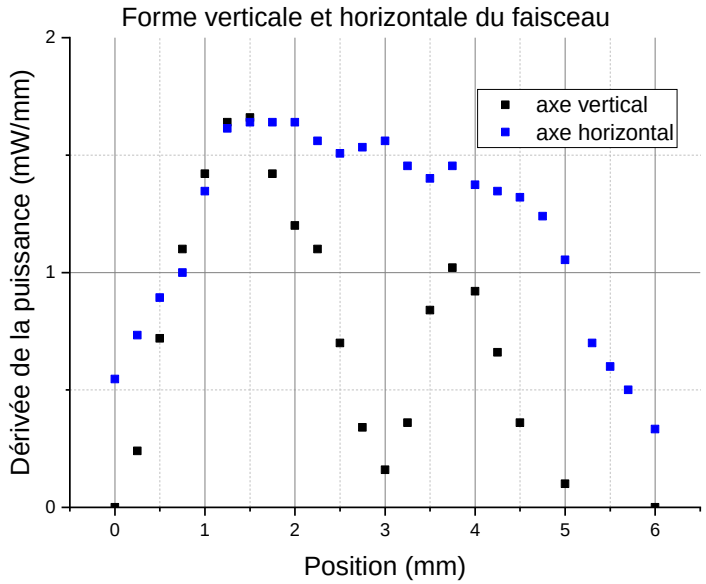


FIGURE 11 *La dérivée de l'intégrale de l'intensité nous donne la forme spatiale transversale du faisceau selon les axes vertical et horizontal. Le faisceau du QCL n'a pas une allure spatiale gaussienne.*

Sur la FIGURE 11, on montre ce que nous obtenons suivant l'axe vertical et horizontal. Sur l'axe vertical, on se rend compte que le profil du faisceau présente deux pics avec un creux entre les deux. Sur l'axe horizontal, on voit plutôt que le profil du faisceau a une allure plate d'une largeur de $4\ mm$. Le profil du faisceau mesuré ici, correspond à deux ellipses, spatialement séparées. Cette particularité de la forme spatiale du faisceau rend expérimentalement l'alignement du laser difficile, en particulier pour l'expérience de l'absorption saturée qui nécessite l'alignement des faisceaux sonde et pompe (expérience à deux faisceaux).

### 3.3.1. Dépendance de la fréquence optique en fonction du courant et de la température

Le contrôle de la fréquence de notre laser peut se faire par la modification du courant de fonctionnement et/ou de la température. Dans notre expérience, nous contrôlons le courant à l'aide d'une tension externe avec un facteur de conversion de 1mA/V. Dans cette section, nous décrivons les expériences que nous avons effectuées pour déterminer comment la fréquence du laser est modifiée lorsque la tension varie de $\mathbf{1}\ \boldsymbol{V}$ (mesure de la conversion MHz/Volt) ou que la température varie de $\mathbf{1}\ °\boldsymbol{C}$ (mesure de la conversion MHz/K).

La première méthode que nous avons utilisée pour calibrer la fréquence de balayage de notre laser est la suivante : nous mesurons un spectre d'absorption linéaire de la molécule $NH_3$ (transition SP(1,0)) et on ajuste la conversion MHz/Volt pour que la largeur de l'absorption linéaire corresponde à sa valeur théorique. Pour cette expérience, on se met dans des conditions de température et de pression de gaz engendrant un élargissement collisionnel négligeable par rapport à la largeur Doppler et un niveau d'absorption assez faible, nous permettant d'approximer le profil du spectre d'absorption par une Gaussienne. Les résultats de cette expérience sont montrés dans la FIGURE 12. Pour ces expériences, la fréquence du laser est typiquement balayée par une tension externe périodique de forme triangulaire et de fréquence 0.1Hz.

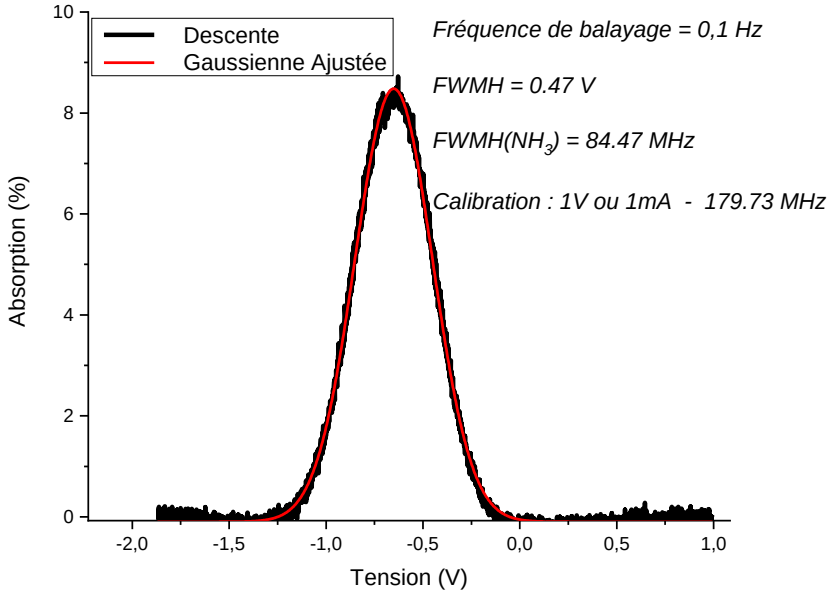


FIGURE 12 *Mesure du facteur de calibration tension (courant) fréquence par ajustement d'une gaussienne sur un spectre d'absorption linéaire obtenu lors de la « descente » en tension du balayage se faisant à une fréquence de 0.1 Hz*

La deuxième méthode que nous avons utilisée pour calibrer la fréquence de balayage de notre laser consiste en la mesure de l'écart en unité de tension entre deux transitions : la transition sP(1,0) et la transition 62F2 ($J = 17 \rightarrow J' = 17$) du $NH_3$, dont les positions spectrales (donnant un écart de $0.0533\ cm^{-1} \leftrightarrow \sim 1.6\ GHz$) ont été récupérées dans la base de données Hitran. L'amplitude de la transition 62F2 est deux ordres de grandeur plus faible que la transition sP(1,0). Ces études ont été donc effectuées pour des pressions de $NH_3$ assez élevées. Ici aussi, nous avons effectué un balayage du laser en appliquant une tension externe périodique mais cette fois avec une amplitude de tension de l'ordre de la dizaine de Volts étant donné l'écart spectrale entre ces transitions.

Au cours de nos expériences, on a contrôlé systématiquement que la réponse du laser n'était pas différente lorsqu'on balayait positivement ou négativement le courant. Pourtant on a remarqué que la conversion MHz/Volt est dépendante de la fréquence de balayage de la tension externe. Sur la FIGURE 13, on montre la variation du facteur de calibration (conversion MHz/volt) en fonction de la fréquence du balayage triangulaire. Nous pensons que ce comportement (non linéaire) est probablement lié au fonctionnement intrinsèque du laser ou à son électronique. Mais étant donné que nos scans expérimentaux étaient typiquement faits à des fréquences de balayage inférieures ou égaux à $\mathbf{0.01}\ \boldsymbol{Hz}$, nous avons utilisé $\mathbf{1}\boldsymbol{mA} \leftrightarrow \mathbf{1}\boldsymbol{V} \leftrightarrow \mathbf{195}\ \boldsymbol{MHz}$ en considérant une erreur de $\pm\mathbf{5}\ \boldsymbol{MHz}$.

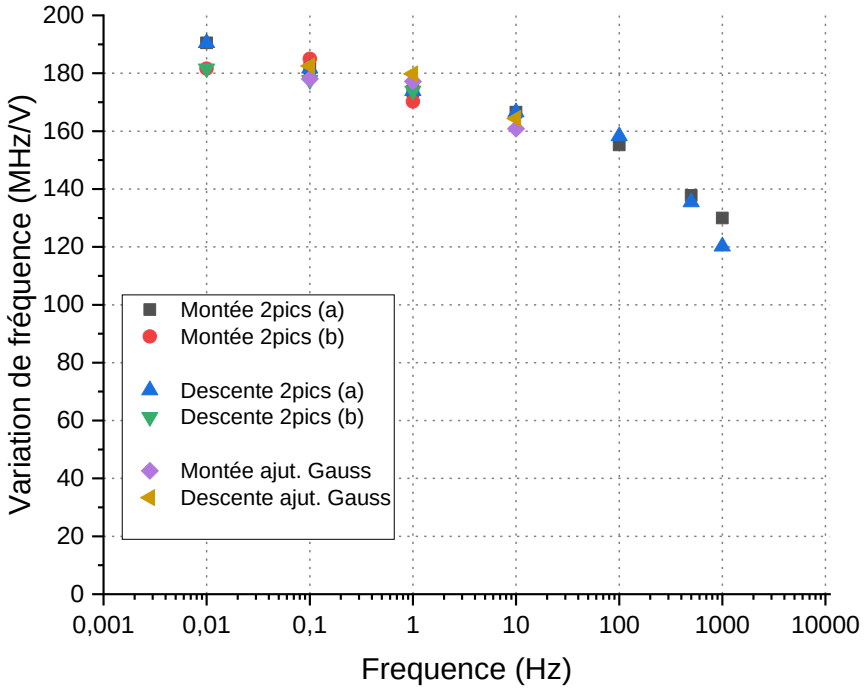


FIGURE 13 *Variation du facteur de calibration en fonction de la fréquence de balayage du courant via un générateur de tension. Ici, on voit que la fréquence décroît non linéairement avec le logarithme de la fréquence et qu'on a de légères différences selon les « montées » -balayage vers les tensions positives- et les « descentes ».*

Pour déterminer de combien varie la fréquence optique du laser pour une variation de la température, on a simplement mesuré un même spectre à différentes températures de consigne. Nous avons déterminé le coefficient de conversion : $1\ mK \leftrightarrow \sim 2\ MHz$. Ayant caractérisé la dépendance de la

fréquence optique du QCL avec le courant et la température, on détaille ses caractéristiques techniques :

- Température de fonctionnement : $-30$ à $30\ °C$, donc, une plage de $120\ GHz$ selon la dépendance de la fréquence optique avec la température
- Plage d'émission en fonction du courant : $\sim 150mA$, donc environ $30\ GHz$. A $-6.5°C$, la température de travail habituelle, on a un courant seuil de $390mA$ et le maximum toléré est de $540mA$. Typiquement le seuil du laser diminue aux basses températures.
- On a un total de $\sim 150\ GHz$ de plage de fréquences où le laser est accordable par modification de la température et du courant. Les spécificités du constructeur donne la gamme d'émission allant de $945\ cm^{-1}$ à $950\ cm^{-1}$, une plage de $5\ cm^{-1}$ équivalant à $150\ GHz$
- La puissance maximale est de $15\ mW$ à $10.6\ \mu m$, mais on a environ $5\ mW$ à la sortie de l'isolateur et à cause des composants du montage, on a environ $1.25\ mW$ à l'entrée de chaque cellule.

### 3.3.2. Bruit, dérive et stabilisation

Le bruit du laser peut provenir du bruit du contrôleur de courant et du système de régulation en température. Dans la section précédente (section 3.3.1), on a vu que notre laser présente une sensibilité aux petites variations du courant et de la température telles que $\mathbf{1\ mA \rightarrow \sim 200\ MHz}$ et $\mathbf{1\ mK \rightarrow 2\ MHz}$. La source de courant est stabilisée à mieux que $\mathbf{1\ \mu A}$ et le contrôleur de température à $\mathbf{5\ mK}$, cela correspond à des fluctuations autour de $\mathbf{200\ KHz}$ et $\mathbf{10\ MHz}$ dues respectivement aux bruits du contrôleur de courant et du contrôleur de température. Typiquement les fluctuations du courant doivent être plus rapides (à des fréquences plus élevées) et doivent déterminer la largeur du laser au court terme, alors que les fluctuations de la température sont relativement lentes et correspondent plutôt à une dérive de la fréquence du laser au cours de nos balayages.

Pour déterminer la dérive du laser, on a mesuré la variation de la fréquence émise par le laser en fonction du temps en utilisant la transition du NH3 comme discriminateur de fréquence. On fixe le courant pour que la fréquence laser soit centrée sur l'un des flancs (droite ou gauche) du pic Doppler de la transition de $\boldsymbol{NH_3}$. On montre, dans l'encadré de la FIGURE 14, la transmission que l'on obtient au niveau de la cellule d'absorption linéaire. Sur le flanc de l'absorption Doppler la transmission est proportionnelle à la fréquence du laser. La variation de la tension détectée correspond à la dérive de

fréquence du laser que l'on illustre dans la FIGURE 14 Pour deux mesures de dérive effectuées sur une durée de $20\ sec$ où l'on estime que cette dérive a une valeur située entre $5$ et $10\ MHz$. Dans la FIGURE 14, on voit aussi que les fluctuations de la fréquence du laser au court terme (qui correspondent à l'épaisseur de la ligne) sont inférieures à 0,5MHz, compatibles avec nos estimations de la largeur de ce laser. Le bruit d'amplitude du laser a été aussi mesuré loin de la résonance moléculaire. On trouve qu'il est négligeable devant le bruit de fréquences.

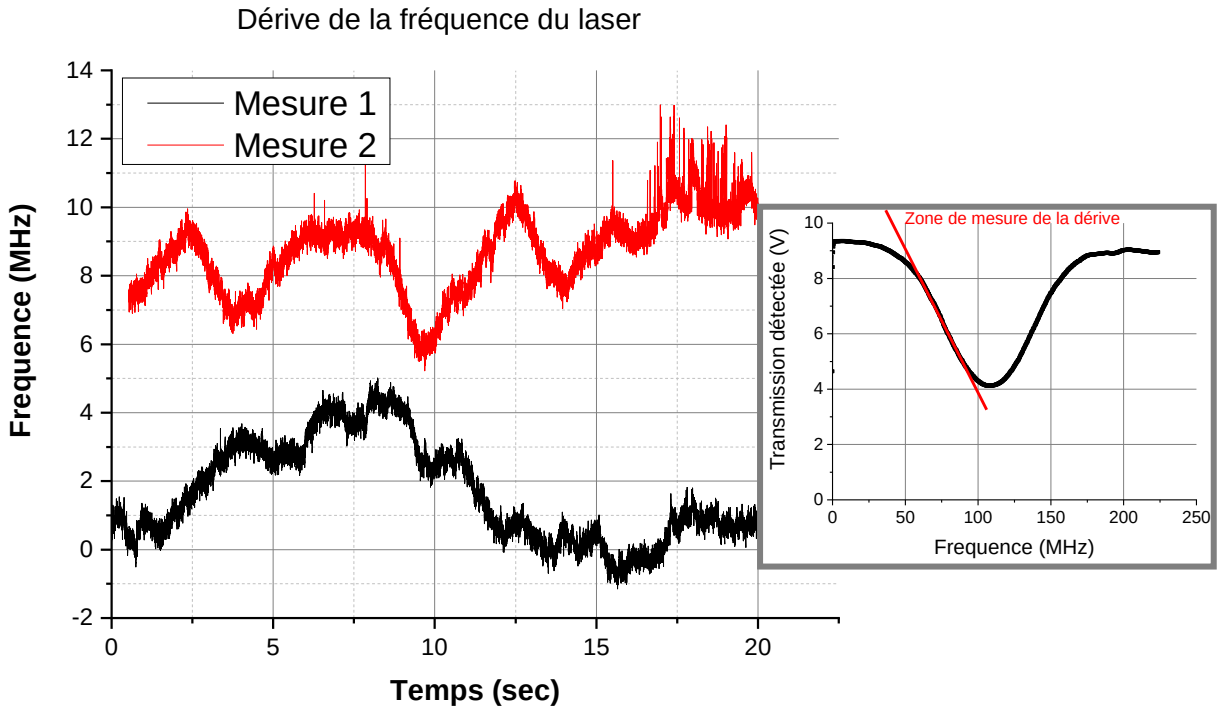


FIGURE 14 *Dérive de la fréquence du laser en fonction du temps. Dans l'encadré, on peut voir le spectre représentant l'intensité absorbée par la molécule de $NH_3$. La droite rouge nous montre la zone utile à ce spectre pour la mesure de la dérive de la fréquence du laser*

A cause de cette dérive de la fréquence du laser, qui engendre une incertitude supplémentaire sur notre échelle de fréquence, il est difficile d'avoir une répétabilité de nos mesures en faisant des scans avec le laser libre. Cela nous empêche, par exemple, d'améliorer le rapport signal/bruit de nos spectres expérimentaux en moyennant plusieurs scans successifs et réalisés de manière identique. On a alors recouru à la technique d'asservissement du laser pour le rendre plus stable.

L'asservissement du laser se fait en comparant la fréquence de sortie du laser à une fréquence de référence fournie, en l'occurrence dans notre expérience, à un signal d'absorption d'une transition moléculaire. Ce signal d'absorption correspond à un discriminateur de fréquence qui fournit le signal

d'erreur. Celui-ci est proportionnel à la différence entre la fréquence du laser et celle de la transition. On utilise un système en boucle dans lequel le signal d'erreur provenant du détecteur est envoyé au boîtier d'asservissement. Celui-ci corrige la fréquence laser en lui fournissant un courant qui va compenser la différence de fréquence. En ajoutant un offset au signal d'erreur, on peut accorder la fréquence du laser de manière stable sur l'étendue du signal discriminateur en fréquence.

En général, on asservit la fréquence du laser sur le signal dérivée de l'absorption linéaire d'une transition. Nous obtenons la dérivée en utilisant la technique de modulation de fréquence. Dans la FIGURE 15, on a représenté le signal direct d'absorption linéaire de la transition sP(1,0) du $NH_3$ et sa dérivée. La zone de cette dernière, située entre les deux extrema, correspond au discriminateur de fréquence moléculaire. Cela nous permet de stabiliser le laser et de l'accorder dans une gamme de fréquence correspondant à peu près à la largeur Doppler de cette même transition. Le temps de correction de notre système d'asservissement est limité par le temps d'intégration de la détection synchrone, ici réglé à ~10ms. Ceci indique que ce système ne peut pas corriger des fluctuations de la fréquence plus rapides que ~100Hz. Il s'agit d'une correction de la dérive de fréquence et non d'un rétrécissement de la largeur du laser.

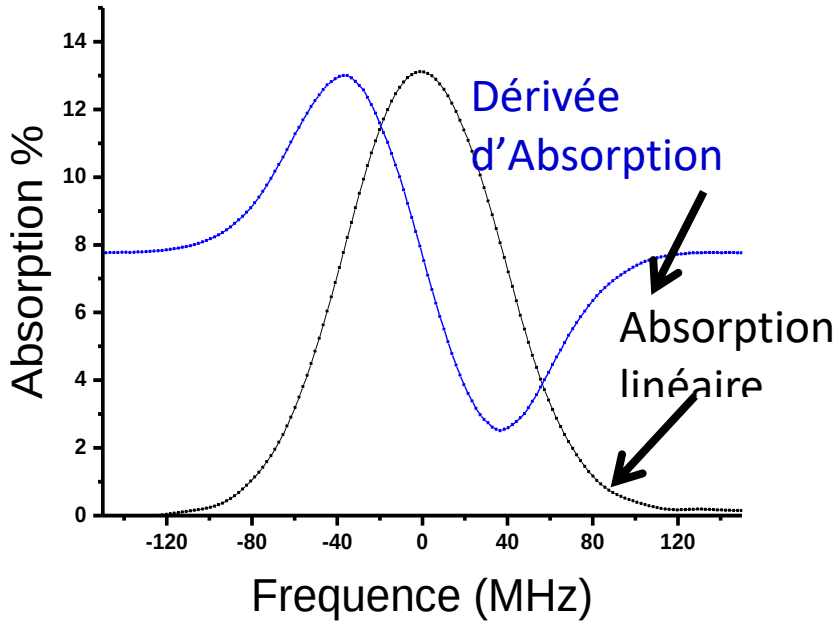


FIGURE 15 *Raie rotationnelle vibrationnelle du $NH_3$ : sP(1,0). Asservissement possible sur 80MHz (FWMH) au plus. Le laser asservi n'est stable que sur l'étendue de la largeur de la transition sur laquelle on l'a asservi.*

On rappelle que le $SF_6$ et $NH_3$ ont des largeurs à mi-hauteur valant respectivement $\sim 29\ MHz$ et $\sim 85\ MHz$, à température ambiante. Etant donné la largeur quasiment $3$ fois plus grande du $NH_3$ par rapport au $SF_6$, il nous a été beaucoup plus intéressant d'asservir le laser sur le $NH_3$ aussi bien pour l'étude de la spectroscopie du $NH_3$ que pour celle du $SF_6$. L'asservissement du laser sur une raie du $SF_6$ se limite à ~10 MHz. Vu la proximité des transitions qui fait se recouvrir les ailes des transitions et cause une déformation du spectre d'absorption, il est également difficile de contrôler la linéarité du balayage de la fréquence le laser étant asservi sur une transition du SF6.

On peut aussi asservir la fréquence du laser sur le signal direct d'absorption linéaire. Dans ce cas, on choisira plutôt l'un des flancs (gauche ou droite) de la transition comme discriminateur de fréquences. Cela peut être utile pour scanner des transitions d'une autre molécule dont les fréquences sont proches de celles de la transition de la molécule sur laquelle est fait l'asservissement. Dans la FIGURE 15, nous sommes dans le cas de faible absorption et la zone linéaire des flancs s'étant sur une trentaine de MHz. Nous pouvons décaler en fréquence la position et en même temps l'étendue en fréquence de ces discriminateurs en augmentant la pression pour élargir la transition par collision. C'est ainsi que nous avons procéder pour stabiliser et accorder le laser sur de larges plages de fréquences. Dans le chapitre suivant par exemple, on montre comment nous avons pu obtenir les spectres d'absorption saturée et de réflexion sélective du $SF_6$ sur plus de $200\ MHz$ avec le laser stabilisé en l'asservissant sur la dérivée et sur les flancs gauche et droit du signal direct du pic $NH_3$ et en changeant la pression et l'absorption du $NH_3$.

# 3.4. Environnement d'étude

## 3.4.1.Cellules

Nos cellules sont constituées par un assemblage de composants du vide. Ce sont, en l'occurrence des tubes métalliques, essentiellement des tubes en acier inoxydable ou en aluminium. Pour chacune des 3 expériences, absorptions linéaire, saturée et réflexion sélective, ces assemblages de composants disposent de deux vannes. L'une pour l'entrée du gaz moléculaire en provenance de la bouteille contenant la molécule de notre choix entre $NH_3$ et $SF_6$ et l'autre permet de vider la cellule grâce à une pompe. Pour ces expériences, on a utilisé une pompe primaire, suivi par une turbo qui nous permettait d'atteindre un vide autour de 1µTorr.

Les cellules d'absorption linéaire et d'absorption saturée disposent d'un système de vannes manuelles pour l'entrée et l'évacuation du gaz. Mais pour la cellule de réflexion sélective, on a dû passer à un système de vannes électroniques, contrôlables avec une tension externe, afin de pouvoir moduler la pression dans la cellule assez rapidement. On dispose de deux jauges de type Pirani/cold cathode pour la mesure de la pression. La cellule d'absorption saturée ne possède pas de jauges dans la dernière configuration du montage expérimental. Ces jauges ont une gamme de mesure allant de $7.5 \times 10^{-9}\ Torr$ à $750\ Torr$ ce qui couvre la gamme de pressions de nos expériences (voir la fin de la section 3.1).

Selon le gaz utilisé, ces jauges peuvent afficher une pression différente pour une même densité. Nous n'avons pas dû calibrer la pression lue par les jauges avec le $SF_6$ car il était difficile de modéliser son spectre expérimental d'absorption linéaire (voir chapitre 5). En ce qui concerne le $NH_3$, nous avons réussi à calibrer la jauge pour avoir la pression de $NH_3$ réelle en utilisant l'absorption. Pour cela, nous avons effectué des mesures du spectre d'absorption linéaire à différentes valeurs de pression indiquée par la gauge ($P_{gauge}$). Ensuite, nous en avons déduit la pression dans la cellule par les spectres d'absorption en utilisant la force de la transition sP(0,1) du $NH_3$ donnée par la base de données HITRAN. On appellera cette pression $P_{réel}$ en faisant confiance aux données de HITRAN pour cette transition isolée et bien étudiée. On trouve que pour la gamme de pression où nos mesures ont été effectuées (de 5-60mTorr), la conversion entre la pression lue par la gauge $P_{gauge}$ et la pression déduite par l'absorption $P_{réel}$ est donnée par la relation simple $P_{réel} = 0.5\ P_{gauge}$. On utilise cette calibration (conversion) pour toutes les expériences effectuées avec un gaz $NH_3$.

Notons aussi que nous avons rencontré un problème de stabilisation de la pression lorsque les vannes étaient fermées. En effet, on remarque qu'après fermeture des vannes, les jauges affichent des variations de pressions qui sont principalement dues à l'adsorption et désorption des molécules sur les parois internes de la cellule. Ce phénomène est plus important pour le $NH_3$ que pour le $SF_6$ pour lequel la pression se stabilise plus facilement. Il est aussi probable que les cellules ne soient pas complètement hermétiques, ce qui permettrait l'entrée d'air dans les cellules. Pour contrecarrer cela, les cellules sont régulièrement vidées et remplies après quelques heures de mesures.

### 3.4.2. Fenêtres

A leurs extrémités, les cellules sont fermées par des fenêtres de ZnSe (Séléniure de Zinc) dont le diamètre est environ de 35 mm et d'épaisseur environ de 5 mm. Le ZnSe est transparent du visible à

l'infrarouge moyen (de 0.6 µm à 12 µm) avec un indice ~2.4 autour de 10 µm qui augmente la réflectivité de l'interface air-ZnSe à ~17%. Les lentilles et les séparatrices sont aussi composées de ZnSe. Pour les cellules d'absorption linéaire et saturée, les fenêtres de ZnSe utilisées sont le plus parallèle possible. Elles sont traitées avec une couche antireflet (AR) pour diminuer les pertes de puissance optique et réduire la réflectivité de chaque interface à <1%.

La première fenêtre de la cellule de réflexion sélective, rencontrée par le faisceau incident, a été conçue de façon à ce qu'il y ait un angle entre ses deux interfaces. En effet, lorsque le faisceau laser arrive sur la première fenêtre, une partie du faisceau (qui n'est pas celle qui nous intéresse) est réfléchi par la première interface (air→ ZnSe). La partie transmise sera à son tour réfléchie en partie par la seconde interface (ZnSe→ air). C'est le faisceau issu de cette deuxième réflexion qui porte le signal de réflexion sélective. Techniquement, pour faciliter sa détection, on évite le parallélisme des interfaces qui ferait se superposer les faisceaux des deux réflexions. La première interface est traitée également antireflet alors que la seconde est sans traitement. Ceci réduit la possibilité d'interférences entre les deux faisceaux qui peuvent compliquer l'interprétation de la forme de raie. La deuxième fenêtre de la cellule de réflexion sélective a, quant à elle, deux interfaces parallèles traitées antireflet. Nous allons voir dans la suite (chapitre 4) que même après avoir pris ces précautions, qui peuvent paraître excessives, nous avons remarqué des signaux non attendus sur nos spectres de réflexion sélective qui provenaient de cette seconde fenêtre.

La réflexion sélective s'effectue sous incidence normale sur la seconde interface de la première fenêtre de la cellule. L'angle de construction de la première fenêtre rendait difficile un alignement qui ferait que le faisceau soit en incidence normale sur cet interface surtout avec le laser $10.6\mu m$ qui est très difficile à voir (sur une carte photosensible l'efficacité est souvent très faible). Nous avons surmonté cette difficulté en utilisant un laser IR $1.5\ \mu m$ qui est visible (sur une carte photosensible). Compte tenu que l'indice de réfection ne varie pas beaucoup entre un faisceau de longueur d'onde $1.5\mu m$ et $10.6\mu m$, la trajectoire des deux faisceaux reste presque identique. Nous avons aligné le faisceau laser IR à $1.5\ \mu m$ pour qu'il soit correctement aligné pour la réflexion sélective sous incidence normale et sa détection. Puis nous avons superposé le chemin optique du laser $10.6\mu m$ à celui du laser $1.5\ \mu m$ avant qu'il n'atteigne la cellule de réflexion sélective. Cette superposition faite, le laser $10.6\mu m$ était, à quelques optimisations près, aligné pour la réflexion sélective.

### 3.4.3. Système de détection et analyse des données

Les trois détecteurs infrarouges que nous avons utilisés sont de type Tellurure de mercure-cadmium (HgCdTe). Ils ont leur efficacité maximale à de très basses températures. On les refroidis avec de l'azote liquide et ils fonctionnent à $77\ K$. Ils ont une fenêtre extérieure en Germanium traitée antireflet autour de $10{,}6\ \mu m$ sur une bande de $8 - 12\ \mu m$ pour le détecteur d'absorption saturée (un ancien modèle de détecteurs – 1990 – de la marque SAT[2]) et une bande plus large de $2 - 14\ \mu m$ pour les deux autres (modèles plus récents de Teledyne Technologies). L'angle d'ouverture par rapport à la surface sensible (d'environ $0.25\ mm$ de diamètre) est de $30°$. La réponse spectrale des détecteurs est montrée sur la FIGURE 16 en fonction de la longueur d'onde.

A $10.6\ \mu m$, la réponse de nos détecteurs est de $R \approx 6\ A/W$. Elle n'est pas la même pour tous nos détecteurs. Les détecteurs sont connectés à des préamplificateurs, à polarisation négative, qui dans un premier temps convertissent le courant des détecteurs en tension et ensuite l'amplifient. Globalement, le gain $G$ va de $10^3$ à $10^6\ V/A$, dans une gamme de fréquences comprises entre $0$ et $200$ à $500\ kHz$. La tension finalement générée, donnée par la relation $U = PRG$, où $P$ est la puissance optique reçue par le détecteur, est envoyée à la carte d'acquisition DAD. Le DAQ récupère les signaux qui sortent directement des détecteurs et également ceux passant par les lock-in (signaux dérivés par la détection synchrone). Nous traitons l'ensemble de ces données informatiquement.

[2] SAT : Société Anonyme de Télécommunication

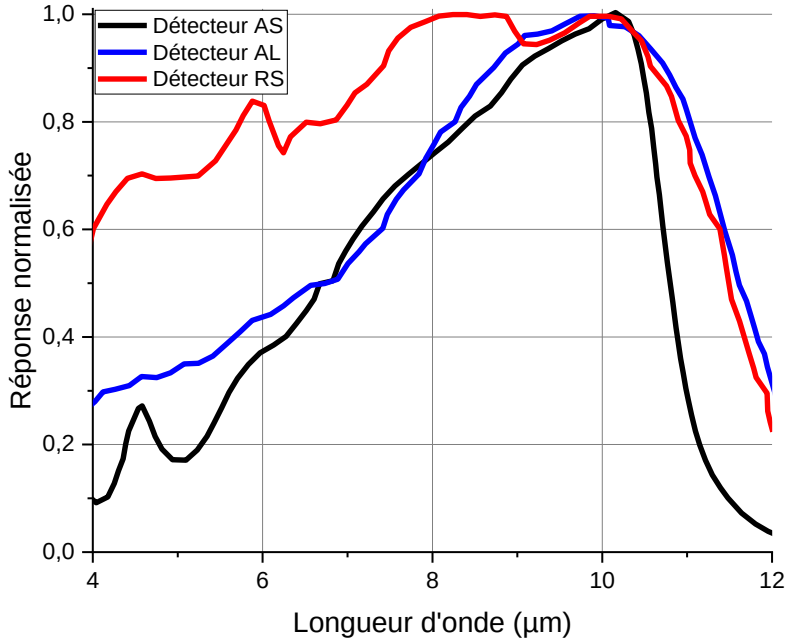


FIGURE 16 *Réponses spectrales normalisées des détecteurs utilisés. On a pour les détecteurs d'absorption saturées, d'absorption linéaire et de réflexion sélective des réponses $R$ qui valent respectivement* $4.5\ A/W$, $6.97\ A/W$ *et* $7.71\ A/W$ *à* $10.6\ \mu m$.

# 3.5.Spectroscopie d'absorption saturée

## 3.5.1.Rappel théorique

Dans la section 3.2.1, nous avons vu que la largeur Doppler est la limite de résolution de la spectroscopie d'absorption linéaire, généralement beaucoup plus grande que la largeur homogène naturelle des transitions moléculaires. L'une des techniques permettant de s'affranchir de cette limite est l'absorption saturée[3].

L'absorption saturée consiste techniquement à diviser un faisceau laser, dont la pulsation est $\boldsymbol{\omega}$, en deux faisceaux (la pompe (p) et la sonde (s)) à l'aide d'une séparatrice puis à faire passer ces deux faisceaux dans un milieu gazeux moléculaire (molécules considérées comme un système à deux

[3] Il est aussi possible de s'affranchir de l'élargissement Doppler d'un milieu gazeux en refroidissant le gaz moléculaire pour diminuer au maximum la température qui cause l'agitation thermique et ainsi avoir des spectres d'absorption linéaire non affectés par l'effet Doppler.

niveaux) en configuration contra-propageant ($\boldsymbol{k_p} = -\boldsymbol{k_s} = \boldsymbol{k}$). Si on suppose que la pompe se propage selon Oz, l'effet doppler fait qu'elle va interagir avec les molécules dont la composante de vitesse selon z vérifie : $\boldsymbol{kv_0} = (\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega_0})$. De même, la sonde va interagir avec les molécules dont la composante de vitesse selon z vérifie : $\boldsymbol{kv'_0} = -(\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega_0})$. Cette configuration montre que la pompe et la sonde interagissent avec des molécules de classes de vitesses généralement différentes, sauf dans le cas où $= \boldsymbol{\omega_0}$ . Les deux faisceaux interagissent alors avec des molécules des vitesses $\boldsymbol{v_0} = \boldsymbol{v'_0} = \boldsymbol{0}$. Le faisceau pompe (généralement plus intense) réduit la population des molécules de la classe de vitesses $\boldsymbol{v_0} = \boldsymbol{0}$ et crée un trou dans la population Maxwell-Boltzmann des molécules de l'état fondamental. L'absorption du faisceau sonde est alors réduite (saturée), uniquement pour les molécules de vitesses nulles $\boldsymbol{v_0} = \boldsymbol{v'_0} = \boldsymbol{0}$. Un pic étroit centré sur la fréquence de résonance moléculaire $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega_0}$ apparaît sur le spectre d'absorption de la sonde (généralement de faible intensité $< \boldsymbol{I_{sat}}$). La largeur de ce pic minimale est normalement égale à la largeur naturelle de la transition (dans cette configuration très simplifiée). Les transitions observées expérimentalement sont souvent élargies par puissance si la puissance de la pompe et/ou de la sonde deviennent comparables à $\boldsymbol{I_{sat}}$.

Cette analyse peut être étendue à des systèmes moléculaires, souvent plus complexes qu'un système à deux niveaux. Pour un système à 3 niveaux (deux transitions, $\boldsymbol{\omega_1}, \boldsymbol{\omega_2}$), si les deux transitions sont relativement voisines, séparées de moins que la largeur Doppler, on obtient des pics étroits non seulement pour $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega_1}$ et $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega_2}$ mais aussi pour $\boldsymbol{\omega} = \frac{\boldsymbol{\omega_1}+\boldsymbol{\omega_1}}{\boldsymbol{2}}$. Ces pics, qu'on appelle des résonances de croisement (cross over) sont obtenus quand le faisceau sonde est résonant avec les mêmes atomes que le faisceau pompe mais sur une transition différente.

Dans le cadre de notre travail, l'avantage que l'absorption saturée nous apporte est le fait qu'elle sert de référence de fréquences pour les transitions en volume avec une précision souvent limitée par la largeur du laser. Cette référence de fréquences fournie par l'absorption saturée est primordiale pour la calibration de l'échelle de fréquences de nos balayages et éventuellement pour l'analyse des spectres de réflexion sélective.

### 3.5.2. Absorption saturée avec le $NH_3$

Les techniques développées dans ce chapitre nous ont permis d'améliorer la stabilité de la fréquence de notre laser au cours de nos balayages et de calibrer l'échelle en fréquences de nos spectres expérimentaux. Ainsi, nous avons éliminé la déformation des formes de raies (due à la dérive de la

fréquence du laser) et nous avons augmenté le rapport signal sur bruit en augmentant le temps d'intégration de nos mesures. En pratique, on enregistre plusieurs mesures successives du même spectre, puis on les moyenne pour diminuer le bruit environ d'un facteur proportionnel à la racine du nombre de spectres moyennés.

Nous avons ensuite essayé d'explorer la limite de résolution en fréquence de notre dispositif expérimental actuel, en faisant de la spectroscopie d'absorption saturée (décrite brièvement dans la section précédente). Affiner la résolution de la fréquence de nos expériences a été un objectif primordial pour nos expériences dans le but de mesurer les interactions molécule-surface et améliorer l'exactitude de nos références de fréquences moléculaires.

Nous avons commencé en faisant des expériences sur la transition sP(1,0) du $NH_3$, qui est une transition isolée. Dans nos expériences, nous avons réduit toutes sources d'élargissement résiduel. Pour cela, les faisceaux pompe et sonde ont été soigneusement alignés en configuration contra-propageant pour éviter un élargissement Doppler résiduel. L'intensité du faisceau pompe a été réduite pour éviter un élargissement par puissance. La pression du $NH_3$ dans la cellule d'absorption saturée et la profondeur de la modulation FM ont été réduits afin de ne pas limiter la résolution spectrale. Pour cela, nous avions fixé la profondeur de modulation à $\sim 0.3\ MHz$. Nous avons trouvé que pour des pressions inferieures à $\sim 10 - 15\ mTorr$, la forme de raie restait relativement stable, indépendante de l'élargissement collisionnel, ce qui correspond à un élargissement par pression de $0.25\ MHz$ que l'on trouve également dans la littérature pour le $NH_3$ (3), soit $\sim 25\ MHz/Torr$.

Ces paramètres nous ont permis d'observer la structure hyperfine de la transition sP(1,0) du $NH_3$ dont nous représentons les niveaux sur la FIGURE 17.

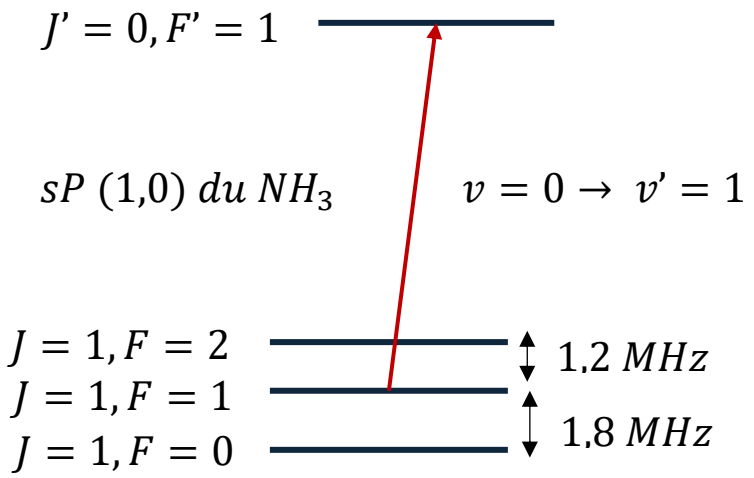


FIGURE 17 *Structure hyperfine de la transition sP(1,0) du $NH_3$. Le niveau rovibrationnel ($v = 0$, $J = 1$) d'énergie inférieure contient $3$ sous-niveaux rotationnels dégénérés ($F = 0$, $F = 1$ et $F = 2$), les amplitudes relatives valent respectivement ($1$, $5$, $3$) dans la transition vers le niveau ($v' = 1$, $J' = 0$, $F' = 1$) (4)*

La détection synchrone pouvant nous fournir la dérivée au 2nd ordre d'un signal modulé en fréquence nous a permis d'observer expérimentalement cette structure hyperfine sur la dérivée 2nd du spectre d'absorption saturée (ASFM 2f). Cette structure hyperfine était résolue partiellement par notre laser et n'était pas évidente à observer sur la dérivée première du spectre d'absorption saturée (ASFM 1f). Sur la FIGURE 18, nous avons représenté les spectres d'absorption saturée afin de comparer la résolution de la structure hyperfine selon que l'on regarde la dérivée première ou la dérivée seconde. On voit beaucoup plus de détails sur la dérivée seconde et c'est elle que nous avons utilisée dans la suite des expériences avec le $NH_3$. Les expériences, montrées sur la FIGURE 18, ont été effectuées avec une pression de $NH_3$ de l'ordre de $20\ mTorr$.

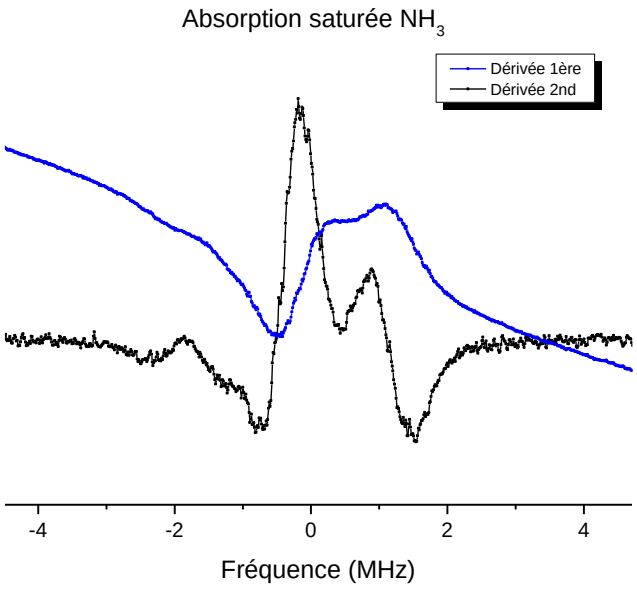


FIGURE 18 *Dérivées première et seconde du spectre d'absorption saturée de la transition sP(1,0) du $NH_3$. La dérivée seconde met beaucoup plus en avant la résolution partielle de la structure hyperfine que la dérivée première.*

Ces nouveaux détails nous ont permis d'améliorer la calibration de notre échelle en fréquences sur quelques $MHz$ autour de cette structure. En effet, on arrive à distinguer les positions spectrales des $3$ pics des résonances principales. Ils sont situés tels que, si l'on considère que le pic central, qui est aussi le plus grand, comme étant la référence alors les deux autres sont à $-1.8\,MHz$ pour l'un et à $+1.2\,MHz$ pour l'autre (4). On réajuste la calibration de l'échelle de fréquences de nos spectres expérimentaux d'absorption saturée en forçant ces $3$ pics à être à des positions spectrales respectant leurs écarts relatifs de fréquence.

Après avoir effectué ces corrections, on a procédé à des ajustements des courbes théoriques d'absorption saturée sur les spectres expérimentaux. Pour modéliser le spectre, on a fait des tests en assimilant le profil de raie à une gaussienne (en supposant de prime abord que la largeur du laser serait le facteur limitant de la résolution) et d'autres tests en l'assimilant à une lorentzienne (en supposant que la largeur laser est plus petite que la largeur collisionnelle du signal d'absorption saturée). Cela afin de voir lequel des deux profils s'ajuste le mieux à nos spectres expérimentaux.

Pour obtenir le spectre expérimental de la FIGURE 19, nous avons fait l'accumulation de $5$ à $6$ scans et en faisant sa moyenne, nous arrivons à observer distinctement les cross-over de cette structure

interne vers $-1\ MHz$ sur l'échelle de fréquence relative. La résolution n'était pas suffisante pour résoudre les deux autres cross-over éventuels situés à $-0.3$ et à $0.6\ MHz$.

De ces ajustements, on a essayé de déduire la valeur de la largeur de raie du laser. La structure hyperfine interne de la transition sP(1,0) du $NH_3$, étant assez complexe, cela a rendu l'estimation de cette largeur difficile. Ni le modèle Lorentzien, ni le modèle Gaussien ne s'ajustaient correctement sur toute l'étendue du spectre, FIGURE 19. Néanmoins avec ces tests, on a estimé que la largeur maximale à mi-hauteur du profil du laser, qui limite la résolution spectrale, valait en moyenne environ $1\ MHz$.

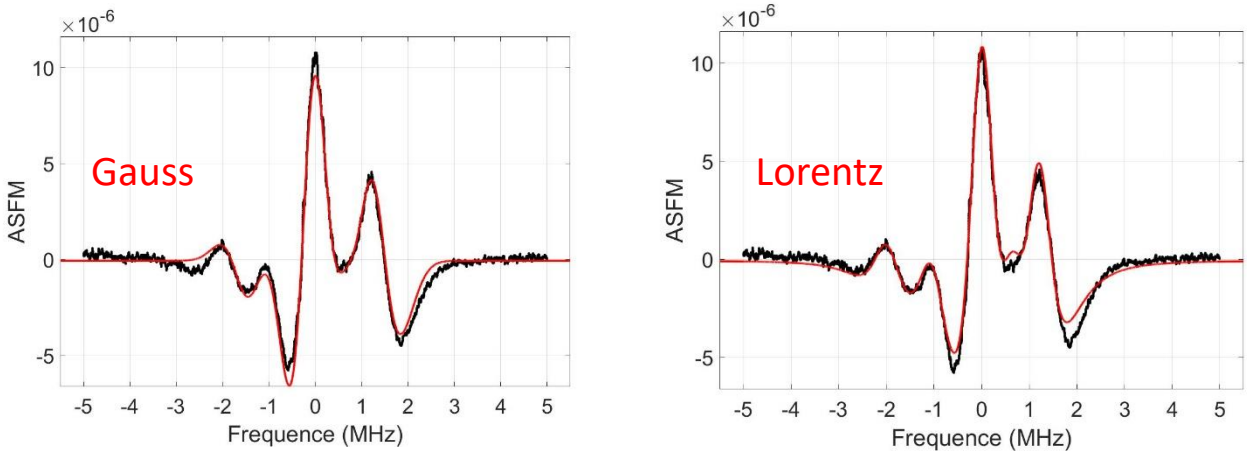


FIGURE 19 *Ajustement des courbes théoriques sur la dérivée seconde du spectre d'absorption saturée du $NH_3$. On a $0.8\ MHz$ et $1.3\ MHz$ de largeur totale à mi-hauteur pour les raies de transitions de cette structure interne respectivement pour l'ajustement du modèle de gauss et pour celui du modèle de Lorentz.*

### 3.5.3. Absorption saturée avec le $SF_6$

La molécule $SF_6$ présente une multitude de transitions rovibrationnelles dans la gamme d'émission du laser, voir section 3.2.2. La grande transition, que l'on voit sur le spectre (proche de $948.24cm^{-1}$, voir FIGURE 9) dans la gamme de fréquences étudiée, est isolée, séparée des transitions voisines d'une dizaine de $MHz$. Cette configuration nous est favorable (contrairement au $NH_3$) pour pousser encore plus loin l'étude de la caractérisation de la largeur du laser. Dans cette section, nous montrons les spectres d'absorption saturée du $SF_6$ (de la grande transition isolée) obtenus dans des conditions expérimentales favorables afin que la largeur laser soit le seul facteur limitant la résolution.

Les scans de cette transition ont été réalisés en fixant la pression. Faute de jauge de pression dans la cellule d'absorption saturée, nous avons fixé le niveau d'absorption d'environ $25\%$. Dans ces conditions, nous avons scanné cette transition en variant la profondeur de modulation. L'amplitude du signal dérivé varie proportionnellement à la profondeur de modulation si elle est plus petite que la largeur de transition. Si celles-ci deviennent comparables (à partir de $300\ kHz$), l'amplitude est alors affectée (FIGURE 20). L'amplitude du signal d'absorption saturée n'évolue alors plus linéairement avec la profondeur de modulation (FIGURE 20 (b)).

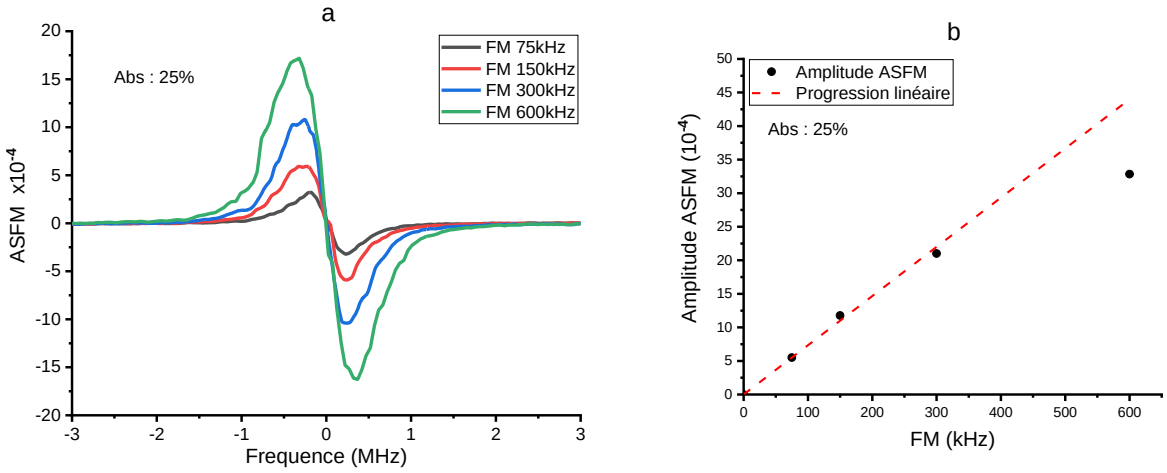


FIGURE 20 *(a) Effets de la profondeur de modulation sur la forme de raie d'absorption saturée de la transition du $SF_6$. (b) Représentation de l'évolution de l'amplitude en fonction de l'amplitude de modulation.*

Pour être sûr que l'amplitude de modulation n'affectait pas la largeur du spectre, nous avons fixé la profondeur de modulation à $75kHz$. Nous avons effectué plusieurs séries de scans à différentes pressions ($5$ à $6$ scans moyennés à chaque pression).

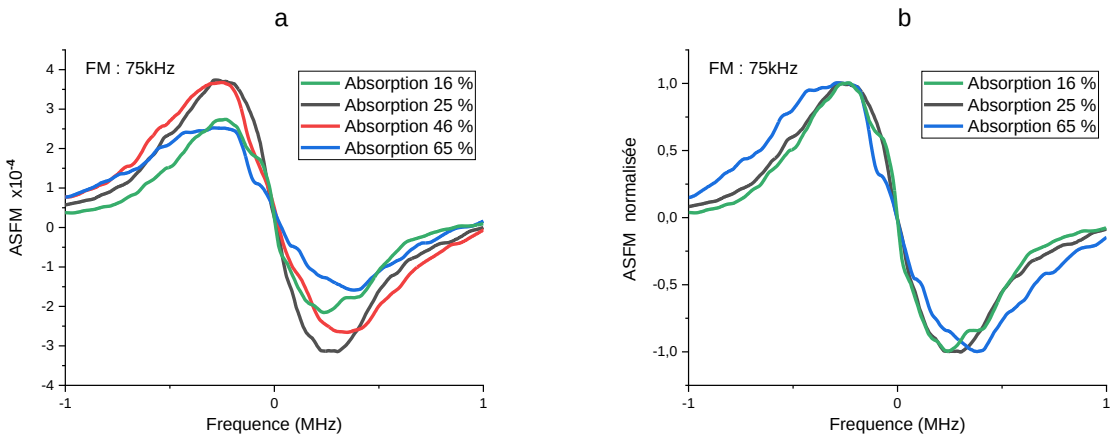

FIGURE 21 *Effets de la pression sur la forme de la raie d'absorption saturée de la transition du $SF_6$. La pression représentée ici est donnée par le pourcentage d'absorption linéaire.*

Dans la FIGURE 21, on voit une diminution de la largeur du spectre de la dérivée en partant d'une pression grande (65% d'absorption) jusqu'à une pression plus faible (25% d'absorption). La largeur est alors minimale. En diminuant encore à 16% d'absorption, le spectre d'absorption saturée ne change plus, on a pratiquement la même largeur de raie. La largeur du signal direct ne diminue plus considérablement et est certainement limité par la largeur laser.

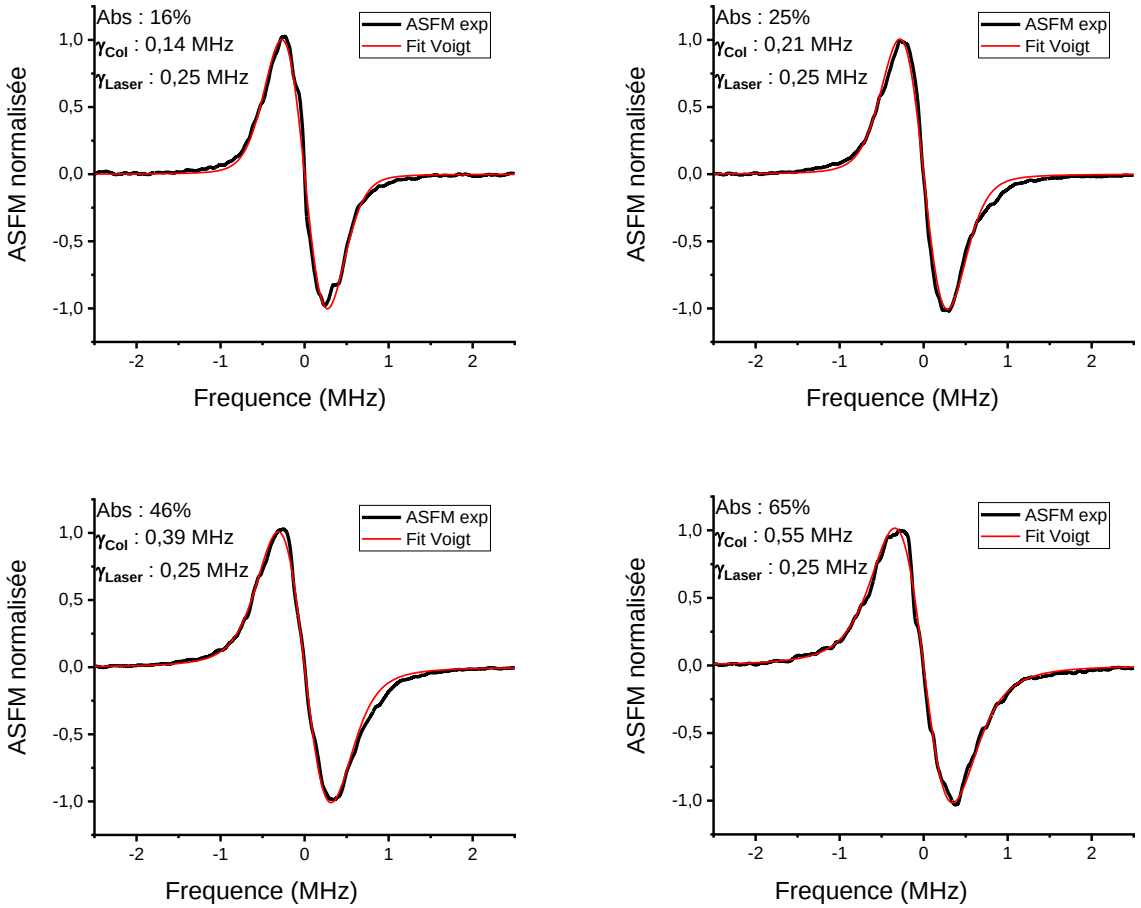


FIGURE 22 *Ajustement des raies d'absorption saturée construites par convolution d'une gaussienne (représentant l'élargissement du laser) et d'une lorentzienne (représentant l'élargissement homogène de la transition). Entre 25 et 16 % d'absorption, la largeur gaussienne, qui est constante, devient considérable par rapport à la largeur lorentzienne (de collision).*

Sur la FIGURE 22, on a ajusté des courbes théoriques, en utilisant le modèle de Voigt, sur les courbes expérimentales de la FIGURE 21. On a imposé que la largeur collisionnelle (exprimée par une Lorentzienne) soit proportionnelle à la pression (estimée par la mesure d'absorption linéaire) alors que la largeur du laser (exprimée par une Gaussienne) est restée constante. Le dépouillement de ces ajustements montre que la largeur du laser est de l'ordre de 0.3MHz (FWHM) pour une échelle temporelle définie par le temps nécessaire pour scanner le pic d'absorption saturée (ici ~1sec). Dans les graphes de la FIGURE 22, on voit que la largeur du laser devient un facteur limitant de largeur spectrale lorsque l'on baisse la pression (absorption ≤ 25 %). Nous nous sommes donc placés dans ces conditions dans la suite de nos expériences.

# Bibliographie

1. *Quantum Cascade Laser.* **Jerome Faist, Federico Capasso, Deborah L. Sivco, Carlo Sirtori, Albert L. Hutchinson, Alfred Y. Cho.** 1994, Science.

2. **Laffaille, Pierre.** *Laser à cascade quantique moyen infrarouge à base d'InAs.* Université Montpellier-II. 2013. Thèse de doctorat.

3. *Measurements of line intensities and half-widths in the 10-µm bands of 14NH3.* **Vassilii Nemtchinov, Keeyoon Sung, Prasad Varanasi.** s.l. : Elsevier, February 2004, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 83, pp. 243-265.

4. *High-Accuracy Determination of the Frequency and Quadrupole Structure of the sP(1,0) and the aR(0,0) Transitions to the v2 State of the 14NH3.* **S. Urban, F. Herlemont, M. Khelkhal, H. Fichoux, J. Legrand.** 2, April 2000, Journal of Molecular Spectroscopy, Vol. 200, pp. 280-282.

# CHAPITRE 4 - Expérience de spectroscopie de réflexion sélective avec $NH_3$ et $SF_6$

La disponibilité des lasers à cascade quantique (QCL) est une avancée technologique très intéressante car ils nous permettent aujourd'hui de faire des études spectroscopiques sur des vapeurs moléculaires sondées aussi bien en volume ou à proximités de surfaces. Ces études autrefois ne pouvaient se faire qu'avec des lasers à gaz, comme le laser à $CO_2$. Ceux-ci ne sont accordables, par contrainte, qu'autour des transitions des gaz qui les composent et limitent le choix des molécules et des transitions à sonder. De plus, même si les lasers à $CO_2$ ont une très bonne qualité de faisceau et apporte une meilleure précision spectrale, les QCL quant à eux ne sont pas encombrants, sont plus facile à utiliser et ont une meilleure accordabilité et une stabilité de puissance. Ce qui permet en effet au QCL de balayer de manière quasi continu sa fréquence sur de larges bandes dans l'infrarouge (par exemple, le laser QCL utilisé ici est accordable sur une plage d'environ $150\ GHz$ autour de $10.6\ \mu m$). Cette particularité ouvre la voie vers des études plus poussées sans les mêmes contraintes du choix des molécules.

Les premières mesures, préliminaires aux expériences de spectroscopie de réflexion sélective, ont été réalisées en collaboration avec l'équipe MMTF du LPL, sur un gaz de $SF_6$ en utilisant justement des lasers à $CO_2$. Deux lasers ont été nécessaires pour ces premières mesures : le premier laser était asservi sur une transition de l'$OsO_4$ autour de $10.6\ \mu m$ où le $SF_6$ présente beaucoup de transitions rovibrationnelles. Le deuxième laser était balayé par extension de la cavité laser sur une plage de fréquence de $\sim 100\ MHz$ et sa fréquence était déterminée par battement avec le premier laser. Les premiers résultats obtenus avec le laser à $CO_2$ ont motivé la mise en place d'un système expérimental plus adéquat et moins encombrant pour étudier les molécules à proximité des surfaces. D'où la mise en place de notre montage expérimental destiné à réaliser la spectroscopie de réflexion sélective sur des raies moléculaires avec un laser à cascade quantique.

La force des transitions est un critère de choix pour l'étude spectroscopique des molécules. Celles-ci ont en effet des transitions beaucoup plus faibles que les atomes alcalins très largement étudiés et cela explique pourquoi les recherches sur les molécules ne se sont faites que tardivement. De plus, la répartition de la population moléculaire dans plusieurs états rotationnels rend les expériences encore plus difficiles.

Etant déjà connues et utilisées à maintes reprises par l'équipe MMTF, le $NH_3$ et le $SF_6$ sont les molécules que nous avons choisies pour notre étude (1), (2), (3) puisqu'elles sont celles qui présentent de fortes transitions rovibrationnelles dans la gamme d'émission de notre QCL. La problématique de notre expérience était donc de savoir si nous avions réuni les conditions expérimentales nécessaires pour être en mesure d'observer les premiers signaux de réflexion sélective du $NH_3$ et du $SF_6$ avec notre QCL.

Une observation des spectres de réflexion sélective sur des molécules encouragerait la poursuite des recherches vers l'étude de l'interaction molécule surface. En fait, l'équipe SAI a très largement utilisé la technique de spectroscopie de réflexion sélective pour étudier les interactions des atomes avec les surfaces (4), (5), (6). Cette expérience est donc le premier pas vers l'obtention de résultats similaires avec les molécules.

Ce chapitre résume les principaux aspects de notre expérience et est divisé en 2 grandes parties dont chacune aborde les deux molécules étudiées. Dans la première, on part des premières mesures de spectroscopie de réflexion sélective faites avec le QCL sur le gaz de $NH_3$. Nous poursuivons le chapitre en abordant les différentes difficultés rencontrées, dont le problème du fond interférométrique (signal parasite superposé sur le signal moléculaire) et nous montrons comment nous avons procédé pour les contourner. Enfin, nous terminons par la présentation des spectres de réflexion sélectives haute résolution obtenus avec le QCL sur le $NH_3$.

Riche des observations et améliorations de la première partie de l'expérience, nous décrivons le déroulement de la deuxième partie avec le $SF_6$, au cours de laquelle nous verrons comment nous avons apporté de nouvelles informations spectroscopiques sur le $SF_6$ puisque nous avons réussi à identifier, par réflexion sélective et absorption saturée, des raies moléculaires non répertoriées dans les bases de données moléculaires, en l'occurrence la base Hitran.

Les résultats obtenus au cours de ces études, nous ont permis de définir, pour notre système de mesure, les limites de résolution et de sensibilité, dans la mesure où nous voulons poursuivre les expériences vers les premières mesures de l'interaction molécule-surface. Nous avons orienté les projets ultérieurs vers la conception des cellules minces, aussi développées et étudiées dans le groupe SAI (7), (8), afin d'avoir un contrôle sur le confinement moléculaire et ainsi amplifier l'interaction avec les parois. C'est le point que nous allons aborder dans le chapitre suivant.

# 4.1.Expérience $NH_3$

## 4.1.1. Premières observations des signaux de réflexion sélective avec les molécules

Pour réaliser ces premières mesures, sachant que les signaux spectroscopiques moléculaires sont très petits par rapport aux ceux des atomes en terme de forces de transition, nous nous sommes mis dans des conditions expérimentales favorisant la détection de petits signaux ainsi qu'un balayage large (c'est-à-dire sans limité la plage de balayage par asservissement):

- Généralement définie à des valeurs inférieures ou autour de $1\,MHz$, l'amplitude de la modulation de fréquence, affectant l'amplitude du signal dérivé (RSFM) proportionnellement avec sa valeur, a été définie pour ces premières mesures à un peu en dessous de la dizaine de $MHz$, soit $8\,MHz$ pour augmenter l'amplitude des signaux expérimentaux. Cette valeur sera plus tard revue à la baisse dans l'optique de ne pas limiter la résolution spectrale.
- En général, on utilise les spectres d'absorption saturée comme référence de fréquence des transitions. Mais quand nous avons réalisé ces premières mesures, nous n'avions pas encore mis en place de cellule d'absorption saturée. La calibration de l'échelle de fréquence était alors faite en suivant la dépendance en fréquence du laser en courant que nous avons déjà vu au chapitre précédent et le zéro, la fréquence de la transition a été repérée en utilisant le spectre d'absorption linéaire.
- Le laser était balayé en fréquence sans être asservi et on a étendu la plage de balayage bien au-delà de la centaine de $MHz$ autour de la résonance. L'une des conséquences du balayage libre est que l'on n'avait pas de reproductibilité spectrale.

Dans la FIGURE 23 nous avons représenté les spectres que nous avons obtenus et leur obtention était importante dans la mesure où l'on évaluait la faisabilité de notre expérience. La plage de balayage pour ces scans s'étend à $600\,MHz$ (scan d'un laser) libre. Le signal moléculaire de réflexion sélective est superposé sur un signal parasite (fond interférométrique). Pour les pressions moléculaires étudiées ici (pression comprise dans une plage d'environs $1\,Torr$ à $10\,Torr$ selon la jauge de pression utilisé dans nos expériences), l'élargissement homogène (Γ) est compris entre $50\,MHz$ et $100\,MHz$, valeurs comparables à la largeur Doppler de la transition sP(1,0) qui vaut $\sim 90\,MHz$. L'élargissement homogène est ici principalement dû aux collisions intramoléculaires puisque la largeur naturelle de transitions rovibrationnelles étudiées ici est de l'ordre de quelques $Hz$. Notons que les valeurs de

pressions devaient être revues étant donné que la jauge de pression utilisée, de type Pirani/cold cathode, indique des valeurs de pressions différentes selon le gaz utilisé. Après la calibration de la jauge, expliquée en détail dans le chapitre précèdent, la gamme de pression pour ces premières mesures devait être diminuée d'environ d'un facteur 2, soit plutôt une plage de $0.5\ Torr$ à $5\ Torr$. Dans cette gamme de pression, on remarque que la forme de raie n'est pas une Lorentzienne dispersive comme attendue dans le cas où la largeur homogène de transition $\Gamma$ est plus grande que l'élargissement Doppler ($ku$). Cette distorsion de spectre est due au fait que $\Gamma > ku$ et non pas due à l'interaction molécule-surface. Il est vrai que l'interaction avec la surface se traduit aussi par des déformations spectrales, mais vu les conditions expérimentales (un grand $\gamma$ et un grand $\lambda$), nous ne nous attendions pas à voir des effets de l'interaction sur nos premiers spectres expérimentaux.

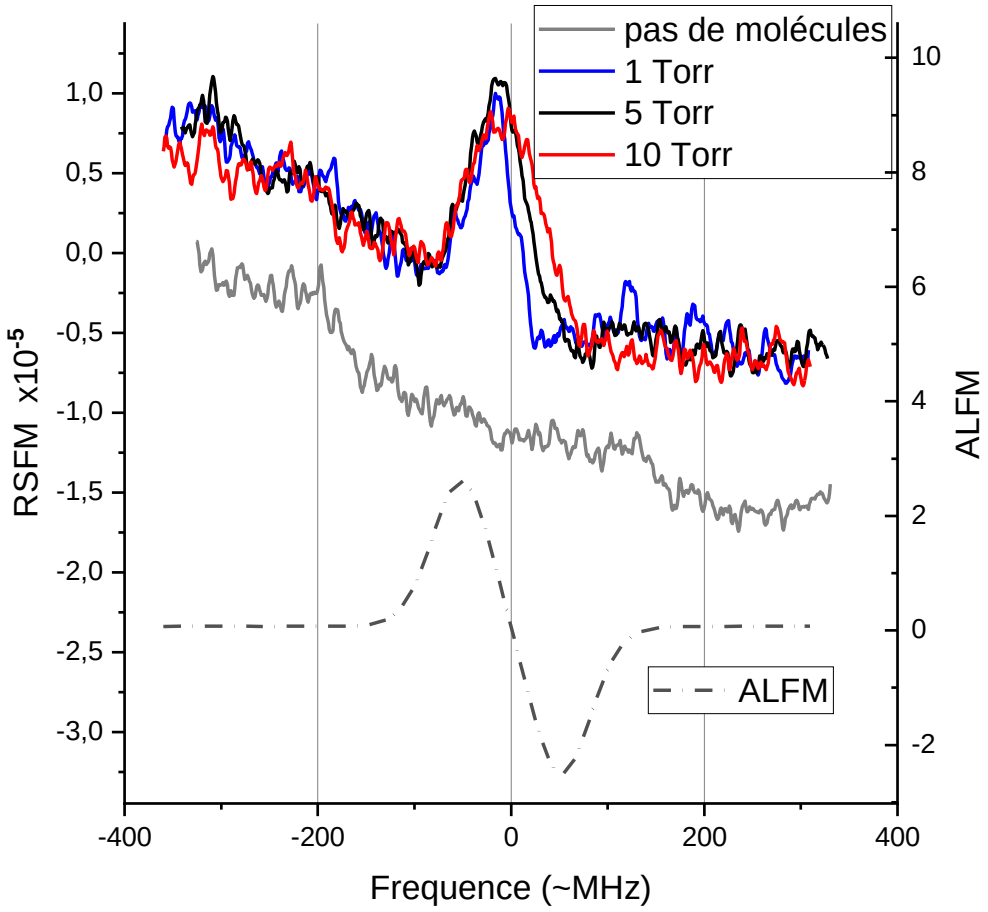


FIGURE 23 *Premiers spectres de RSFM autour de la transition sP(1,0) du $NH_3$. La résolution est comparable à la largeur Doppler comme on le voit sur la dérivée d'absorption linéaire (ALFM) et est limitée par l'élargissement collisionnel, ici compris entre* $\mathbf{50}$ *et* $\mathbf{100}\ \boldsymbol{MHz}$. *Lorsqu'il n'y a pas de molécules dans la cellule de réflexion sélective, le signal obtenu, ici décalé avec un offset vers le bas pour plus de visibilité, correspond à la ligne de base de ces spectres de réflexion sélective.*

La largeur naturelle dans le cas des transitions rovibrationnelles moléculaires est de l'ordre de la dizaine de $Hz$ et les élargissements collisionnels sont en général la cause des limites de la largeur homogène des transitions moléculaires observées. Pour les pressions moléculaires étudiées ici (pression comprise dans une plage d'environs $1\ Torr$ à $10\ Torr$ selon la jauge de pression utilisé dans nos expériences), l'élargissement collisionnel est compris entre $50\ MHz$ et $100\ MHz$, valeurs comparables à la largeur Doppler de la transition sP(1,0) qui vaut $\sim 90\ MHz$.

En analysant les spectres, lorsque l'on regarde loin de la résonance, où on est censé ne voir aucun signal moléculaire, on remarque aussi qu'il y a des variations de la ligne de base. La ligne de base est ce signal que l'on obtient lorsque qu'il n'y a pas de vapeur moléculaire. Il est censé ne contenir aucun signal moléculaire. Cependant, nos expériences montrent qu'une sorte de signal parasite apparaît même en l'absence de gaz moléculaire et perturbe l'interprétation de nos spectres. Notons aussi que ces variations de la ligne de base ne sont pas constantes dans le temps et sont du coup difficile à évaluer. Nous avons identifié ces variations de la ligne de base comme étant en fait un fond interférométrique dû à de multiples retours du faisceau laser dans le montage qui arrivent sur le détecteur de réflexion sélective.

En effet, les différents composants du montage expérimental tels que les lentilles, les détecteurs, les filtres d'atténuation ont un faible pourcentage de réflectivité ($15$ à $20\%$) même lorsqu'ils sont traités antireflets. S'ils sont alignés perpendiculairement à la trajectoire du faisceau, alors ils sont susceptibles de renvoyer une partie du faisceau laser sur son parcours et cela génère des interférences. Il est donc possible de considérer que certains faisceaux de la branche du montage des expériences auxiliaires (absorption linéaire et saturée), ceux qui ne sont pas complètement absorbés, peuvent porter le signal moléculaire d'absorption et arriver sur le détecteur de réflexion sélective. Cette hypothèse n'a été pas valide puisque nous n'avons jamais observé de signal moléculaire sur le détecteur de réflexion sélective lorsque nous avions vidé uniquement la cellule de réflexion sélective. On note aussi que un deuxième faisceau provenant d'une réflexion sur une deuxième interface à l'extérieur de la cellule peu aussi influencer la forme de raie de signaux de réflexion sélective même s'il ne porte pas un signal moléculaire (9), (10) et influencer l'interprétation théorique de nos expériences à condition d'un bon parallélisme entre les deux interfaces. Ceci n'est surement pas le cas dans notre système.

Pour éliminer ces signaux parasites, ou du moins réduire la taille de ces signaux :

- Nous avons, en mettant un angle par rapport à la direction du faisceau, désaligné les composants réfléchissants du montage (essentiellement les fenêtres des surfaces photosensibles des détecteurs, les filtres et les lentilles) susceptibles de renvoyer une partie du faisceau sur son parcours et provoquer ces interférences. Nous avons donc fait en sorte qu'il y ait un angle entre la normale de ces composants et l'incidence du laser sur eux.
- Lorsque la cellule pour l'absorption saturée a été mise en place, section 4.1.2, sur le miroir de rétro-réflexion et sur la cellule de réflexion sélective ayant une fenêtre dont l'objectif est de renvoyer le faisceau sur son chemin, nous y avons provoqué des vibrations générées en fixant sur leurs supports un ventilateur dépourvu de quelques hélices. Cela nous permet de déséquilibrer la répartition de la masse autour de l'axe central du ventilateur. Lorsqu'il tourne sur lui-même, son axe oscille à cause de la force centrifuge et cette oscillation applique, par contact, une vibration sur le miroir d'absorption saturée et sur la fenêtre de la cellule de réflexion sélective.
- Plus tard, section 4.1.3, nous avons utilisé des supports piézoélectriques pour le miroir de rétro-réflexion et un second miroir se trouvant sur le parcours du laser après sa réflexion sur la cellule de réflexion sélective. Nous avions remarqué que l'on améliorait l'atténuation de ce signal parasite en faisant vibrer ces miroirs. Ces supports piézoélectriques étaient pilotés avec un générateur délivrant une tension oscillante entre $25$ et $75\ V$ se traduisant par des vibrations de $10\ \mu m$ d'amplitude à une fréquence d'oscillation valant $40\ Hz$.
- Un dernier ventilateur a été placé sur la branche d'absorption linéaire dans le même but.

Grâce aux vibrations mise en places pour les premières observations, l'amplitude de ces signaux parasites est passée de $\sim 3 \times 10^{-6}$ à $\sim 1 \times 10^{-6}$, voir FIGURE 24. Notons aussi que la variation du fond interférométrique au cours du temps rend difficile une estimation quantitative des effets de vibrations.

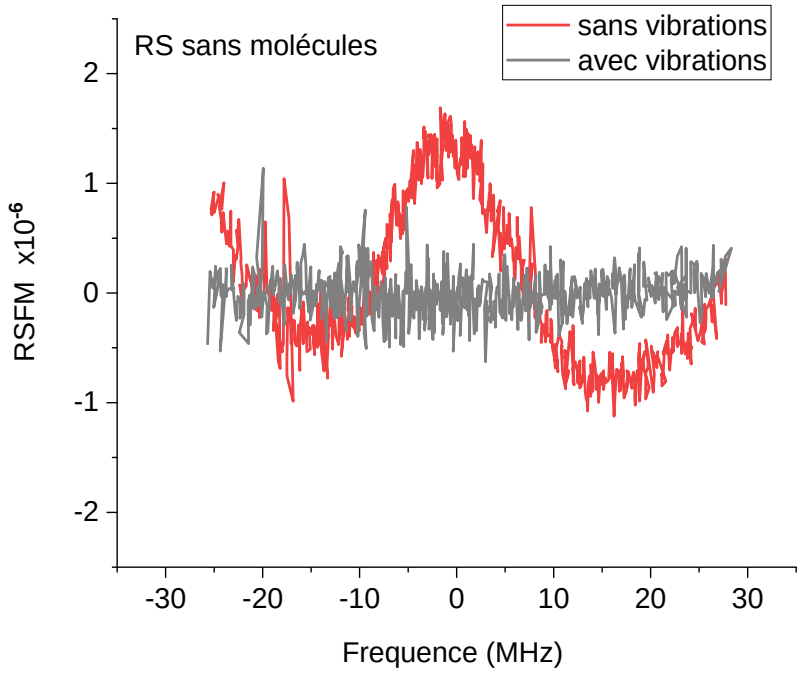


FIGURE 24 *Représentation du fond interférométrique (en rouge) que l'on voit sur la ligne de base du spectre RSFM. Lorsque l'on applique des vibrations dans le montage pour brouiller les interférences, on obtient le signal en gris. Avec les vibrations, on gagne presqu'un facteur 10 dans la réduction d'amplitude des variations dues à ces interférences. Ces mesures ont été faites avec le laser asservi.*

Afin d'obtenir des spectres de réflexion sélective avec une meilleure résolution par rapport à ces premières mesures, nous avons commencé par réduire la pression dans la cellule afin d'avoir un faible élargissement collisionnel et ainsi améliorer la résolution spectrale. Pour améliorer la stabilité en fréquence de notre laser, le laser a été asservi sur la dérivé de l'absorption linéaire du $NH_3$ et le balayage a été effectué en ajoutant un offset sur le signal d'erreur de l'asservissement. Cette technique de balayage, développée au cours de cette thèse et décrite en détail dans le chapitre 3, nous a permis d'améliorer la stabilité en fréquence de notre laser et éventuellement la reproductibilité des formes de raies mesurées. Nous avons aussi mis en place une cellule pour faire la spectroscopie d'absorption saturée qui nous a fourni une référence de fréquence permettant un meilleur repérage de la transition.

L'étude de la forme de raie des spectres expérimentaux en comparaison avec la théorie nous permettrait de comprendre si nous étions en mesure de faire une étude plus poussée avec notre

système comme notamment chercher à mesurer une déformation du signal due cette fois à une interaction avec la surface. Dans la section suivante, nous abordons les mesures faites dans cette configuration dans l'optique d'obtenir de meilleurs signaux de réflexion sélective, d'étudier l'évolution de la forme de raie en fonction de l'élargissement collisionnel et d'évaluer les effets d'une éventuelle interaction molécule-surface.

### 4.1.2. Premiers spectres de réflexion sélective moléculaire

Après l'observation de nos premiers spectres de réflexion sélective avec les molécules, nous avons apporté quelques améliorations à notre système de mesure : celle en rapport avec la réduction du fond interférométrique de la ligne de base et celle liée à la stabilisation de la fréquence du laser par un asservissement. Grâce à ces améliorations, nous sommes en mesure d'obtenir des signaux de réflexion sélective plus fiables, c'est-à-dire des signaux avec le moins de déformations parasites. Ainsi, il devient facile d'aller vers une meilleure résolution spectrale et d'interpréter la forme de raie de nos spectres de réflexion sélective.

Avoir une meilleure résolution a des intérêts spectroscopiques. Par exemple, elle nous permet de mieux connaître les niveaux d'énergies des molécules en décrivant l'ensemble des transitions présentes dans la gamme de fréquence étudiée. Elle permet aussi de rendre notre système sensible aux interactions molécules-surface. En effet, cette interaction peut donner lieu à des déplacements et déformations de raie visibles sur la dérivée du spectre de réflexion sélective avec modulation de fréquence (RSFM). On évalue ces effets grâce au paramètre $A = 2C_3k^3/\gamma$ (11), (12) sans dimension qui dépend du coefficient $C_3$ de van der Waals responsable de l'interaction et de $\gamma$ l'élargissement homogène de la transition, ici nécessairement défini par la largeur collisionnel. Donc, plus $\gamma$ est petit, plus $A$ sera grand et donc il sera possible d'observer sur le spectre une déformation de raie et d'effectuer une mesure de l'interaction.

#### a. Etude spectroscopique sur les premières mesures de réflexion sélective avec $NH_3$

À la suite des premières observations de spectres de réflexions sélectives avec le $NH_3$, viennent celles où nous avons réduit la gamme de pression afin d'augmenter la sensibilité de notre système. De cette manière, on pourra faire une meilleure étude spectroscopique de la transition moléculaire, on aura une meilleure compréhension des spectres observés par comparaison à la théorie et on réalisera un pas en avant vers la mesure de l'interaction molécule-surface.

Sur le plan technique, pour réaliser cette étude suite aux premières observations, nous avons procédé de la manière suivante :

- Pour être en mesure d'observer l'évolution de la forme de raie expérimentale, nous avons effectué des mesures de réflexion sélective en faisant varier la pression dans une gamme comprise entre $0.3\ Torr$ et $2\ Torr$ (pression à calibrer avec une mesure d'absorption).
- La fréquence laser étant maintenant stabilisée par asservissement, nous avons fait plusieurs scans successifs à chacune des pressions choisies dans cette gamme et fait une moyenne de ces scans pour améliorer le rapport signal/bruit de ce signal devenu petit et le faire ressortir.
- Il fallait aussi faire des mesures sur un temps d'intégration beaucoup plus long afin de compenser la réduction de l'amplitude du signal dérivé causée par la réduction de la profondeur de modulation.
- Nous avons réduit la profondeur de modulation de fréquence afin que ce ne soit pas un facteur limitant la résolution spectrale pour des régimes de faible pression. La profondeur de la modulation de fréquence était définie à $\sim 1.5\ MHz$.
- Pour repérer la fréquence de la transition, nous avons utilisé l'absorption saturée. La valeur de la profondeur de modulation est déterminée de manière à nous permettre d'avoir des signaux RS fins mais suffisamment grands. Par conséquent, pour ne pas déformer les spectres d'absorption saturée, la pression de gaz était définie autour de $50\ mTorr$. Cette valeur nous laisse une marge puisque, comme vu au chapitre précédent, la meilleure résolution des spectres d'absorption saturée a été obtenue pour des pressions autour de $20\ mTorr$.
- Ne disposant pas encore de support piézoélectrique pour ces mesures, le brouillage des interférences de la ligne de base étaient fait avec la vibration des ventilateurs. Ceux-ci étaient fixés sur la cellule de réflexion sélective et sur le miroir de rétro réflexion de l'absorption saturée. Nous avons amélioré la réduction de l'amplitude de la ligne de base créée par ces vibrations en faisant les moyennes des scans. Les différents spectres ont une ligne de base qui varie au cours du temps donc d'un scan à l'autre. En les moyennant, on a réduit ces variations.

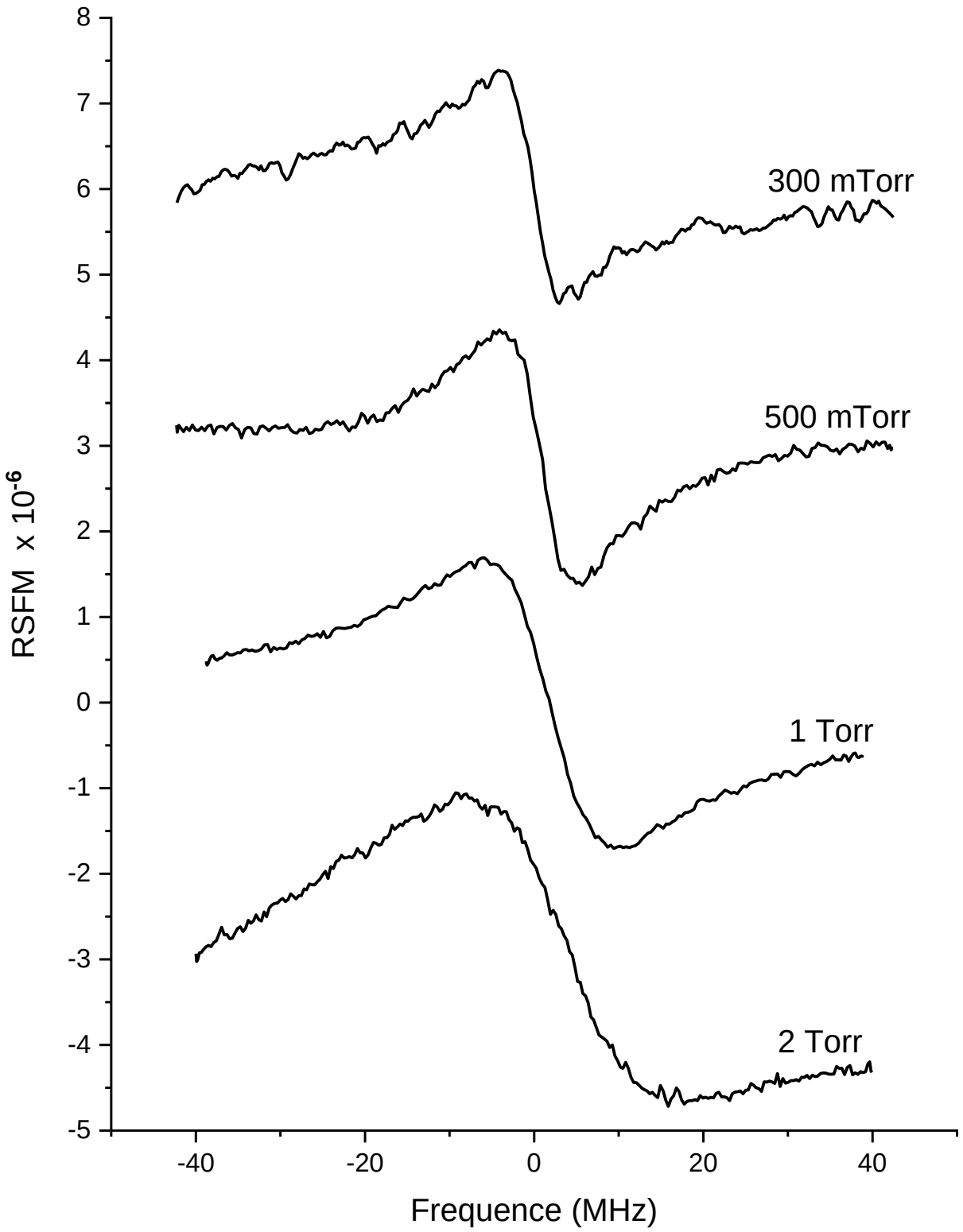


FIGURE 25 *Spectres expérimentaux de la sP(1,0) du $NH_3$ dans la gamme de pression, fournie par la jauge, allant de $\mathbf{0.3}\ \boldsymbol{Torr}$ à $\mathbf{2}\ \boldsymbol{Torr}$. L'échelle de fréquence est relative à la position spectrale de la transition. Celle-ci est représentée ici par le $\mathbf{0}$ sur l'axe horizontal et a été repérée grâce à l'expérience auxiliaire d'absorption saturée. Un offset a été ajouté sur les signaux pour une meilleure lisibilité. La profondeur de modulation valait $\mathbf{1.5}\ \boldsymbol{MHz}$.*

Dans la FIGURE 25, nous avons représenté les spectres RSFM obtenus dans les conditions expérimentales mentionnées ci-haut. L'échelle de fréquence est relative à la position de la transition qui est représentée ici par le $0$ sur l'axe horizontal que l'on repère grâce à l'expérience auxiliaire d'absorption saturée. Nous avons décalé les spectres, selon les différentes pressions étudiées, sur l'axe verticale pour une meilleure observation. L'amplitude est autour de $3 \times 10^{-6}$ et la largeur de la raie, qui augmente bien avec la pression, ici à raison de $\sim 13\ MHz/Torr$ selon la jauge, s'accompagne d'une déformation du spectre.

### b. Analyse de la forme de raie des spectres expérimentaux avec la théorie

Nous allons analyser, par comparaison avec les spectres théoriques de RSFM, la déformation spectrale due à la variation de la pression du gaz. Nous avons fait des simulations afin de construire une bibliothèque de spectres théoriques dans lesquels les déformations de raies étaient causées uniquement par l'élargissement collisionnel sans considérer d'interaction de surface. De cette manière, on peut vérifier si on observe bien ce que l'on attend comme signaux expérimentaux de réflexion sélective.

On rappelle que le signal dérivé de réflexion sélective (RSFM), dans la situation où on ne considère pas la présence d'une interaction avec la surface, voir chapitre 2, est donné par la relation suivante :

$$RSFM(\Delta) \propto N \int_0^\infty W(\Lambda) \frac{\Gamma^2 - (\Delta + \Lambda)^2}{\Gamma^2 + (\Delta + \Lambda)^2}\, d\Lambda$$

où :

- $W(\Lambda)$ correspond à une distribution gaussienne de vitesses de Maxwell-Boltzmann,
- $\Delta = (\omega - \omega_0)/ku$ , $\Gamma = \gamma/2ku$ et $\Lambda = kv_z/ku$
- Pour les molécules, on considère que l'on a une densité proportionnelle à la largeur ($N \propto \gamma$).

Notons aussi que, tout d'abord, nous n'avons pas considéré dans les calculs des spectres théoriques, les effets de la largeur du laser ($0.3$ à $0.5\ MHz$), ni ceux de la modulation (ici $\sim 1.5 MHz$) puisque la largeur collisionnelle ($\sim 6\ MHz$ à la plus basse pression mesurée) était largement dominante dans le cadre de ces mesures.

Dans la FIGURE 26, nous avons représenté des spectres nous permettant de comparer la forme de raie du signal RSFM en partant du cas où l'on a un élargissement collisionnel comparable à la largeur Doppler ($\gamma/2 \approx ku \rightarrow \Gamma \approx 1$) vers celui où l'élargissement collisionnel est plus petit que la largeur Doppler ($\gamma/2 \ll ku \rightarrow \Gamma \ll 1$). On observe que plus $\Gamma$ est petit, plus la RSFM tend à avoir une forme dispersive symétrique et plus $\Gamma$ augmente, plus sa forme tend à perdre sa symétrie.

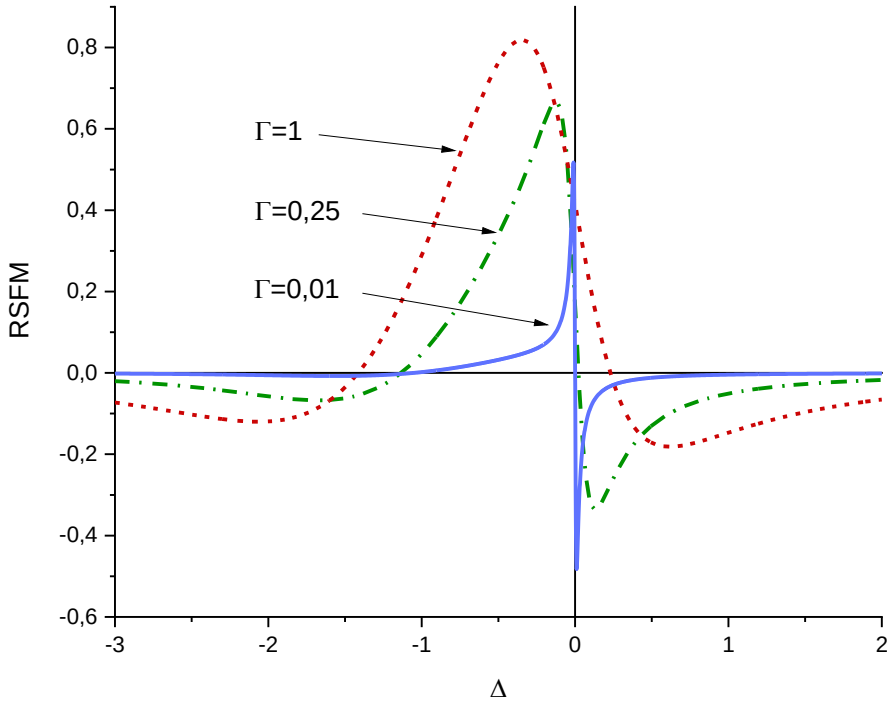


FIGURE 26 *Simulation de spectres de RSFM en supposant $M \rightarrow 0$, une profondeur de modulation suffisamment petite par rapport à Γ pour ne pas altérer l'amplitude ni la forme de raie, ici donnée simplement par la dérivée du signal directe multipliée avec $M$. On observe que plus $\Gamma$ est petit, plus la RSFM tend à avoir une forme dispersive symétrique. Quand $\Gamma$ augmente le spectre de réflexion sélective perd sa symétrie et sa forme dispersive.*

## c. Discussion

En mesurant expérimentalement l'élargissement par pression, on trouve une valeur moyenne autour de $13.3\ MHz/Torr$, qui après correction par calibration avec l'absorption serait plutôt de $26.6\ MHz/Torr$. Au cours de nos premières observations, voir FIGURE 23 dans la section 4.1.1, nous étions dans un régime de pression où l'élargissement collisionnel déformait la spectre de manière similaire au cas où on a $\Gamma = 1$. Dans ce régime, la déformation due à l'élargissement collisionnel fait perdre au spectre sa symétrie dispersive. A l'inverse, on voit dans la simulation dans le cas où on a $\Gamma = 0.01$, le spectre garde sa symétrie dispersive par rapport à l'axe horizontal.

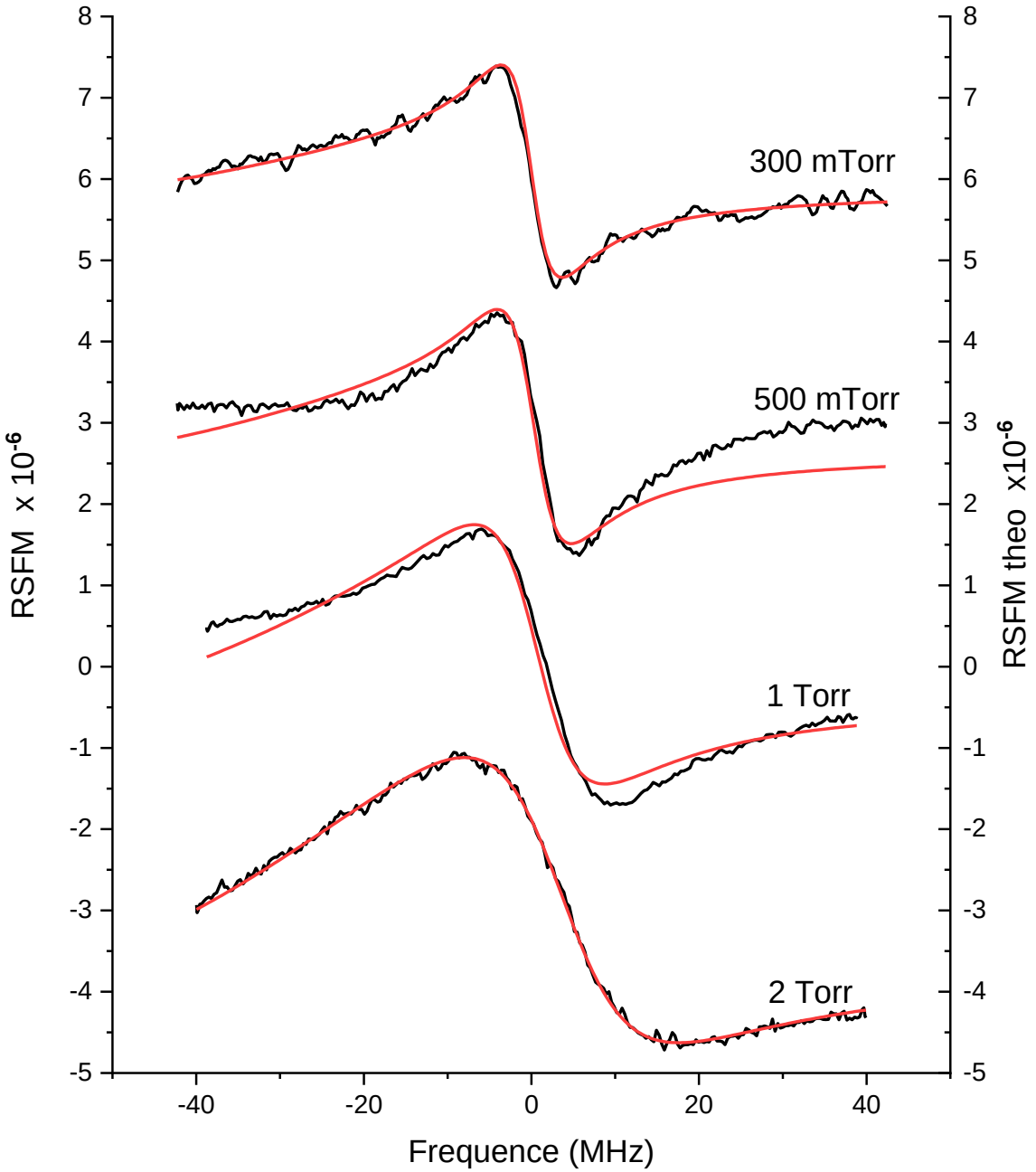


FIGURE 27 *Spectres expérimentaux de la sP(1,0) du $NH_3$ dans la gamme de pression allant de* $\mathbf{0.3}\ \boldsymbol{Torr}$ *à* $\mathbf{2}\ \boldsymbol{Torr}$. *Les courbes théoriques de réflexion sélective ont été calculées sans prendre en compte l'interaction de van der Waals. On remarque que la simulation se superpose parfaitement à la courbe expérimentale uniquement à* $\mathbf{2}\ \boldsymbol{Torr}$. *Pour les autres courbes, la déformation due au fond interférométrique de la ligne de base est trop importante et empêche une superposition théorique.*

Afin de mieux comprendre ce que nous avons obtenu et observé, nous avons fait des ajustements des spectres théoriques que l'on vient de voir sur nos spectres expérimentaux. Les conditions expérimentales justifiant le fait de ne pas prendre en compte l'interaction avec la surface, les spectres théoriques ont été calculés dans un premier temps en suivant le modèle très simple qui ne prend en compte ni van der Waals, ni la largeur du laser, ni la modulation de fréquence, ni même un éventuel Doppler résiduel dû à l'angle du faisceau incident sur la fenêtre. Plus loin, on essayerait de raffiner le calcul de ces courbes en prenant en compte ces paramètres dans la mesure où notre hypothèse de départ aurait été très restrictive dans la simplicité du modèle.

Après ce premier pas vers les faibles pressions pour augmenter la résolution, nous avons vu que les signaux de RSFM restaient encore un peu altérés essentiellement par la ligne de base. Le côté aléatoire des variations dans le temps de la ligne de base faisait que le nombre de scans nécessaires pour une bonne réduction du fond devenait aussi aléatoire. Après un moyennage d'une dizaine de scans à chaque pression, il était courant qu'on ait toujours une grande déformation spectrale due au fond visible et quelle que soit la pression (voir FIGURE 27). Ces déformations, beaucoup plus importantes sur les ailes, empêchent la bonne interprétation du signal de RSFM. En particulier, ces déformations sur les spectres expérimentaux nous empêchaient d'évaluer la sensibilité de notre système à la mesure de l'interaction molécule-surface.

Il était également probable qu'il y ait aussi de légères déformations causées aussi bien par l'angle d'incidence du faisceau laser sur la fenêtre de la cellule de réflexion sélective que par une faible interaction de la fenêtre sur le gaz moléculaire. Quelques tentatives d'ajustement de courbes théoriques, en prenant en compte l'angle d'incidence et l'interaction ont été faites en vue d'obtenir des résultats pouvant justifier les déformations du spectre que l'on observe. Mais nous avons conclu que les effets du fond interférométrique étaient prépondérants et qu'il était urgent de diminuer ces effets ; ce que nous abordons dans la section suivante.

### 4.1.3. Spectres de réflexion sélective à haute résolution

L'obtention de spectres de réflexion sélective et l'analyse qu'on en a faite viennent conclure la seconde partie de mesures. Elles ont été intermédiaires entre les premières observations, qui nous ont motivé de poursuivre ces études et les mesures que nous avons faites avec une bien meilleure résolution présentées dans cette dernière section.

Il nous a semblé plus judicieux d'améliorer encore la résolution spectrale et la sensibilité de notre système. De cette manière et d'un point de vue spectroscopique, on sera à même alors de résoudre, pour la première fois, la structure interne de la transition sP(1,0) du $NH_3$ en réflexion sélective (on a vu dans le chapitre 3 la résolution de la structure hyperfine du NH3 sur la transition sP(1,0) par absorption saturée). Cette structure obtenue avec une technique linéaire en puissance est l'un des points intéressants dans ce chapitre. Avec un regard tourné vers la mesure de l'interaction molécule-surface, la nouvelle amélioration de la résolution de notre système pourrait être suffisante pour détecter une déformation due à l'interaction dans la mesure où le problème du fond interférométrique serait beaucoup plus réduit.

Techniquement, pour améliorer la résolution nous devrions réduire la pression afin d'avoir des largeurs collisionnelles proches de la limite du système. On rappelle que notre laser a une largeur spectrale dont la valeur est comprise entre $0.3\ MHz$ et $0.5\ MHz$. Ici, en réduisant le $\gamma$ collisionnel on augmenterait la sensibilité du système à la mesure de l'interaction puisque un petit $\gamma$ engendre un grand $A$. Pourtant, les spectres expérimentaux attendus auraient de petites amplitudes puisque la profondeur de modulation serait aussi réduite afin de ne pas compromettre la résolution spectrale. Compte tenu que le signal de RSFM est proportionnel au profondeur de modulation, ceci indique que le temps d'intégration de nos mesures doit être suffisamment augmenté pour avoir le même rapport signal sur bruit que les signaux montrés sur la FIGURE 27.

Dans le chapitre précédent, nous avons évoqué le problème des variations de la pression dans les cellules lorsque les vannes sont fermées. On a supposé que la non herméticité totale à faible pression et que les phénomènes d'adsorption et de désorption des molécules sur les parois de la cellule expliquent ces variations de pressions. Ces variations de pressions sont de l'ordre de $5$ à $10\ mTorr$ en $5\ min$ en moyenne. L'une des conséquences de ces variations est qu'elles limitent le temps d'intégration des scans successifs à une pression donnée. Or, ces variations de pressions deviennent importantes pour la gamme de faibles pressions que nous visons. On est donc obligé de renouveler le gaz plusieurs fois pendant une série de mesure. Mais le renouvellement du gaz se fait par une intervention manuelle (l'ouverture et la fermeture des vannes). Ce qui a pour conséquence de perturber mécaniquement le système. Et ces perturbations ont pour effet de changer le fond interférométrique durant la série.

Nous avons tiré parti de cette situation en faisant la moyenne de plusieurs scans pris au cours de séries interrompues à plusieurs reprises pour renouveler le gaz. Le changement de fond à chaque

interruption facilitait l'annulation du fond interférométrique dans la moyenne. Et par la même occasion, vu que nous attendons de petits signaux de réflexion sélective, on améliorait le rapport signal/bruit en multipliant les scans.

Nous allons présenter l'expérience et les conditions expérimentales qui nous ont permis de réaliser ces mesures :

- Nous avons fait nos scans dans la gamme de pression allant de $100\ mTorr$ à $15\ mTorr$ pour voir l'évolution du spectre avec les faibles pressions et faire suite à la gamme de pression déjà étudiée jusque-là. Avec un élargissement collisionnel autour de $25\ MHz/Torr$ déduit de nos précédentes mesures, ici par la baisse de pression de travail, on attend à voir la réduction de la largeur de raie expérimentale se limiter à celle du laser [$\sim 0.5\ MHz$ autour de $20\ mTorr$].
- Pour ne pas limiter la résolution spectrale, la profondeur de modulation $M$ a été définie à une valeur similaire à celle de la largeur du laser, soit $0.5\ MHz$. C'est une valeur quasiment $2$ fois plus petite par rapport au cas précédent. L'amplitude des signaux RSFM attendue sera donc divisée par $2$ et on devra faire au moins $4$ fois plus de scans pour garder le même signal/bruit. C'est pour cette raison qu'on a fait des moyennes de deux dizaines de scans pour ces mesures à haute résolution. On note qu'il était nécessaire des procéder à des renouvellements de gaz tous les $5$ scans environs pour remédier à la variation de pression mentionnée ci-dessus.
- Comparé à la section précédente, l'amélioration du brouillage d'interférences de la ligne de base et la réduction de son amplitude s'est faite en rajoutant des filtres (en position oblique par rapport au faisceau) pour atténuer l'intensité des faisceaux réfléchis et en faisant vibrer plus de composants dans le montage.
- Jusque-là, le repérage de la transition s'était fait sur le zéro de la première harmonique du signal d'absorption saturée. Les conditions expérimentales dans la section précédente ne justifiaient pas la nécessité de prendre en compte la structure interne de la transition sP(1,0). Par contre dans cette section, afin d'être en mesure de faire correctement les moyennes de tous nos spectres de réflexion sélectives, à la résolution spectrale des mesures actuelles, nous avons dû utiliser les secondes harmoniques des spectres d'absorption saturée pour définir l'échelle de fréquence scannée. Comme vu au chapitre précédent, ces secondes harmoniques permettent de repérer les positions des transitions de la structure interne de la transition sP(1,0) (13), (14). Celles-ci sont résolues partiellement en absorption saturée.

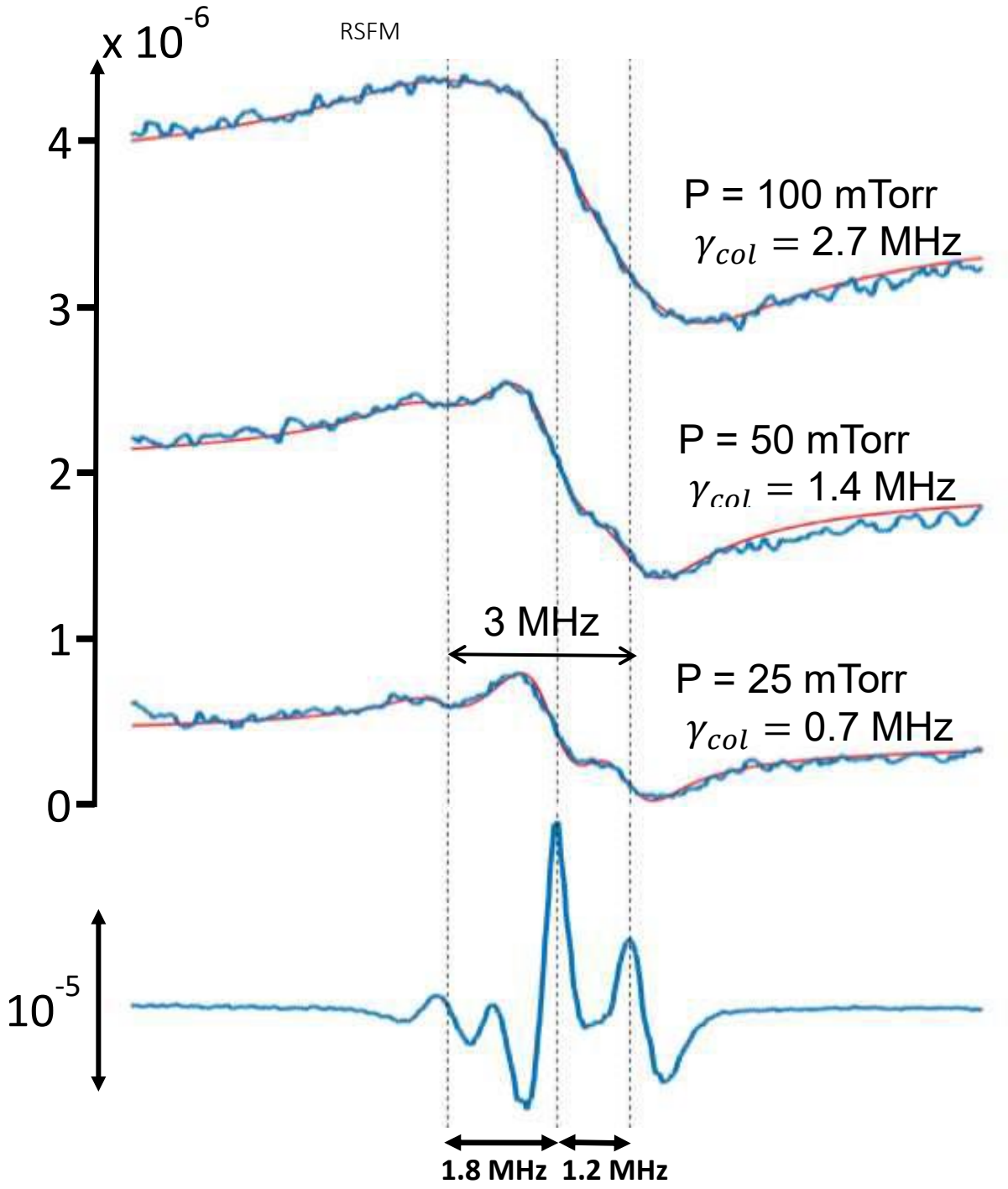


FIGURE 28 *Spectres de réflexion sélective expérimentaux (bleu). Simulation des spectres théoriques (rouge). La largeur laser et la modulation FM valent* $0.5\ MHz$*. Le spectre d'absorption saturée, dont la seconde harmonique est représentée, permet de repérer la position des transitions de la structure interne de la transition sP(1,0). Cette structure, non visible à* $100\ mTorr$*, devient plus ou moins visible à* $25\ mTorr$*.*

Dans la FIGURE 17, chapitre précédent, nous rappelons les niveaux que nous sondons avec notre laser en réflexion sélective. Nous pouvons y voir les $3$ sous-niveaux rotationnels dégénérés ($F = 0$, $F = 1$ et $F = 2$) du niveau rovibrationnel ($v = 0, J = 1$), d'amplitudes relatives valant respectivement ($1$, $5$, $3$) dans la transition vers le niveau ($v' = 1, J' = 0, F' = 1$) (14) [14]. Ils sont susceptibles d'être résolus en RSFM à basse pression avec notre laser dont la largeur est d'environ $0.5\ MHz$.

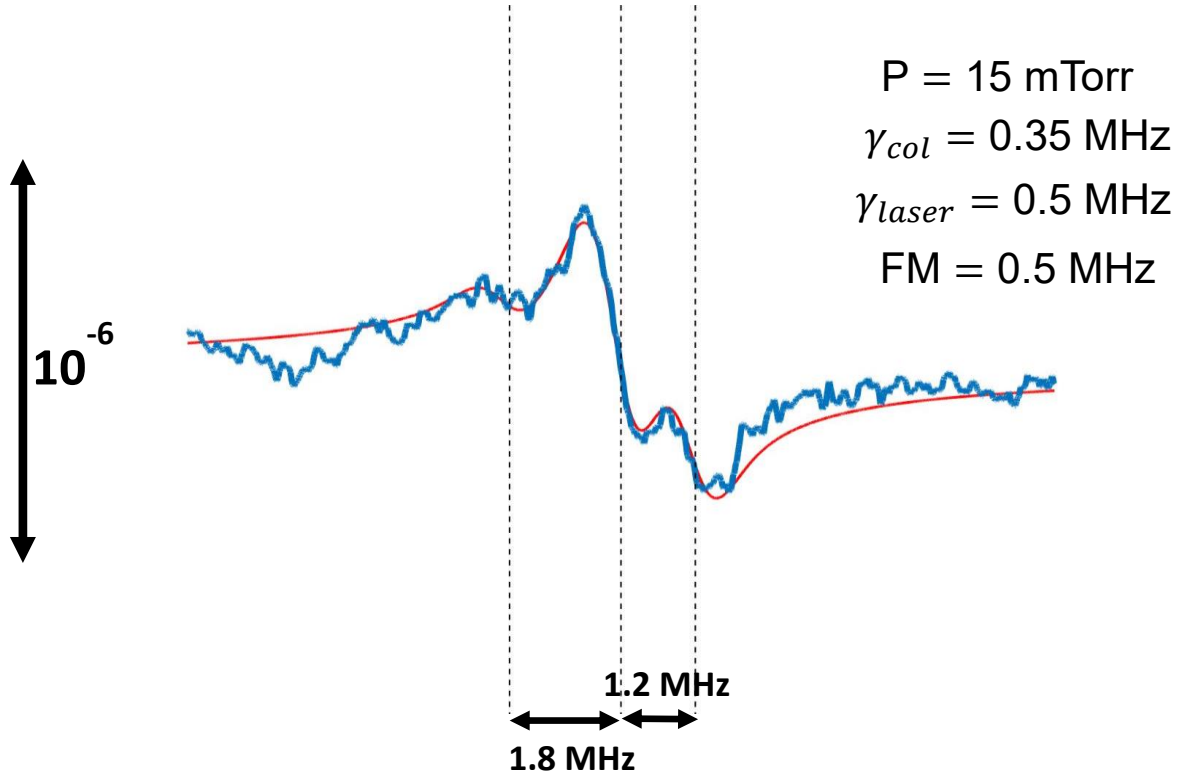


FIGURE 29 *Spectre de RSFM à* $\mathbf{15\ mTorr}$. *Pression la plus faible de notre expérience à laquelle nous avons réussi à obtenir un signal. La résolution est suffisante pour rendre visible la contribution des 3 niveaux internes. La simulation (rouge) se superpose bien au centre du spectre expérimental (bleu), au niveau des* $\mathbf{3}$ *sous-transitions. La superposition est moins bonne sur les ailes. Le fond interférométrique est très probablement responsable de cette non superposition.*

En analysant les spectres de réflexion sélective que nous avons obtenus, sur la FIGURE 28, on voit que la structure interne de la transition sP(1,0) n'est d'abord pas visible à $100\ mTorr$ à cause de l'élargissement collisionnel. On a une largeur collisionnel expérimentale de $\sim 2.7\ MHz$ à $100 mTorr$. Cette valeur est bien supérieure à l'écart entre les sous-niveaux de la transition. En réduisant la

pression, à $50\ mTorr$ on commence à voir apparaître la structure interne sur le spectre puisque la largeur collisionnelle a alors une valeur similaire à l'écart entre les sous-niveaux. La largeur collisionnelle devient encore plus petite à $25\ mTorr$ et nous permet de distinguer les sous-niveaux de la structure interne sur le spectre de RSFM. La limite de la largeur du laser représente la limite de résolution. Nous avons atteint cette limite dans le dernier cas étudié avec le $NH_3$ et présenté dans la FIGURE 29.

Contrairement au modèle théorique utilisé précédemment, expliqué à la sous-section 4.1.2 a, où la largeur spectrale globale était assimilée à la largeur collisionnelle, ici nous avons ajouté la contribution de la largeur du laser et celle de la modulation de fréquence puisque ces largeurs sont devenues comparables. Ce modèle est beaucoup plus satisfaisant dans la mesure où nous arrivons à mieux reproduire les spectres RSFM expérimentaux en comparaison aux spectres de la section précédente.

Cette réussite est aussi essentiellement due à l'effort fourni pour réduire la contribution des signaux parasites et le bruit en faisant la moyenne d'une vingtaine de scans avec des interruptions. Notons toutefois que ces ajustements présentent des écarts aux niveaux des ailes des spectres expérimentaux. Comme nous pouvons le voir sur la FIGURE 29, où nous avons une pression de $15\ mTorr$ dans la cellule de réflexion sélective, l'ajustement se fait beaucoup mieux proche des résonances et moins bien sur les ailes. Ces dernières sont dans ce dernier cas beaucoup plus sensibles aux fluctuations de la ligne de base réduite ici en amplitude à $\sim 2 \times 10^{-7}$.

L'amélioration de la résolution de notre système nous a permis également de faire une meilleure estimation de l'élargissement par pression, FIGURE 30. La valeur que nous avons déduite de nos mesures dans la gamme de pression de $[15\ -\ 100] mTorr$, soit $27.25\ MHz/Torr$ est consistante avec celles que l'on trouve dans la littérature, soit un élargissement par pression autour de $28.5\ MHz/Torr$ comme mentionné dans (15).

L'obtention des spectres de RS sur la raie sP(1,0) du $NH_3$ constitue une réussite du test du laser à cascade quantique en spectroscopie large. Ils sont encourageants et nous savons qu'il y a encore des pistes d'amélioration que nous n'avons pas explorées. Une amélioration de la précision et de la stabilité du laser peut par exemple avoir des intérêts spectroscopiques. Mais dans l'optique de mesurer l'interaction molécule-surface, on a choisi de suivre une autre piste. Affiner les spectres de RS expérimentaux en améliorant encore le processus de réduction du fond interférométrique.

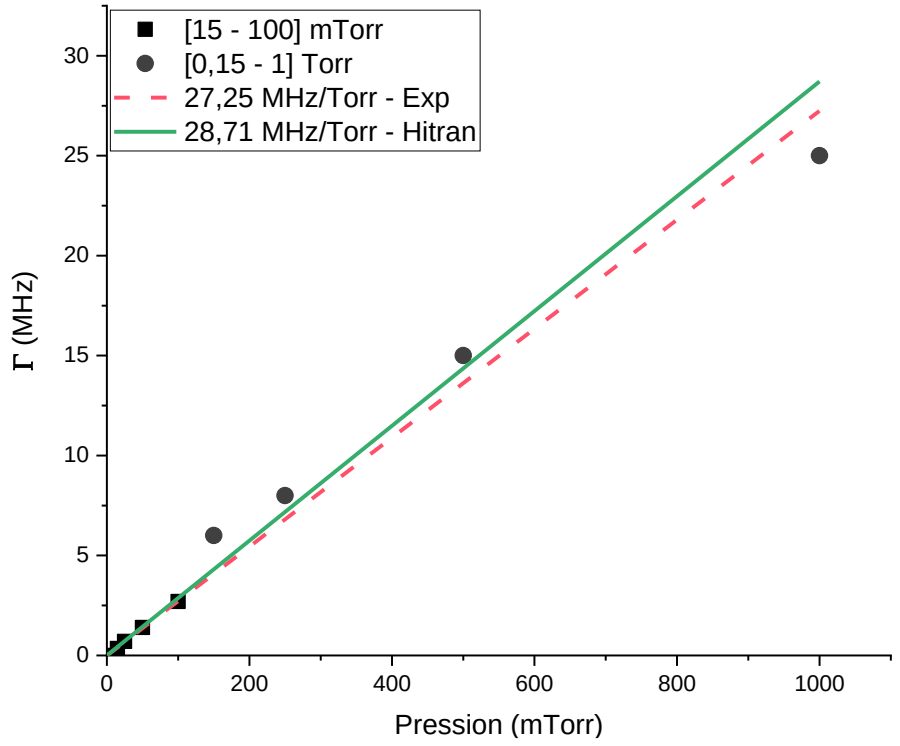


FIGURE 30 *Estimation de l'élargissement par pression de la transition sP(1,0) du $NH_3$ pour les deux gammes de pression étudiées. Dans la première gamme $[\mathbf{0.15} - \mathbf{1}]\boldsymbol{Torr}$, on a une résolution limité par la largeur collisionnelle et dans la deuxième gamme $[\mathbf{15} - \mathbf{100}]\boldsymbol{mTorr}$ la largeur collisionnelle est similaire à la largeur du laser et à l'excursion de la modulation FM. On a représenté une fonction linéaire qui traduit l'évolution de l'élargissement par pression que l'on estime à $\mathbf{27.25}\ \boldsymbol{MHz/Torr}$ qui est similaire à celle que l'on trouve dans Hitran et dans [21].*

Dans la section qui suit, qui aborde les résultats obtenus avec le $SF_6$, nous montrons comment nous avons procédé pour résoudre le problème du fond interférométrique de la ligne de base. C'est au cours de nos expériences de RS avec $SF_6$ que nous avons fait l'acquisition de vannes électroniques. Pour des pressions de travail de l'ordre de $50\ mTorr$, elles nous ont permis de procéder au vidage et au remplissage de la cellule de RS en $30\ sec$ environs. Avec elles, nous avons pu faire de plus longues séries de scans sans interventions manuelles. L'absence de perturbation mécanique, dans ce processus et la modulation de la pression du gaz, nous a permis de quasiment soustraire la ligne de base interférométrique de nos spectres expérimentaux. Cependant, nous avons quand-même rencontrer un autre problème sur la ligne de base de nature non interférométrique que je détaillerais dans la seconde partie du chapitre.

# 4.2. Expérience $SF_6$

Dans cette seconde partie, nous allons mettre en avant les aspects de l'expérience de réflexion sélective faite avec le $SF_6$ qui se distinguent des résultats obtenus avec le $NH_3$. Nous rappelons que nous avons sondées la bande $\nu_3$ du $SF_6$ sur une zone spectrale de fréquence située autour de la grande transition sP(1,0) du $NH_3$ et s'étendant sur un peu moins de ½ $GHz$. Cela puisque nous avions la possibilité d'asservir le laser sur la transition d'absorption linéaire du $NH_3$ et que par élargissement collisionnel, nous pouvions décaler la plage de balayage, comme nous le verrons dans la section 4.2.1.

Nous verrons que grâce à ces mesures de réflexion sélective que nous allons détailler plus loin, nous avons réussi à combler les données spectroscopiques du $SF_6$ qui manquaient dans la gamme de fréquence étudiée (16) qui est assez éloignée de la plage de fréquences accessibles avec un laser $CO_2$, où les transitions de $SF_6$ sont repérés avec une grande précision (17), (3). Nous avons cherché expérimentalement les composants du spectre, qui manquent dans la base de données Hitran, par la réalisation de la réflexion sélective avec l'absorption saturée. En procédant de la sorte, nous avons été en mesure d'identifier les transitions présentes dans la gamme de fréquence étudiée et d'avoir les bons rapports d'amplitudes relatives de ces transitions. Nous allons voir en détails plus loin que nous pouvons reconstruire le spectres d'absorption linéaire avec ces résultats.

## 4.2.1. Asservissement et calibration de l'échelle de fréquence

La technique d'asservissement que nous avons principalement utilisée lors de l'étude du $SF_6$ en réflexion sélective est différente de celle que nous avons utilisé pour étudier le $NH_3$. La méthode consistait à asservir le laser sur le signal direct du spectre d'absorption linéaire du $NH_3$. Celui-ci a des branches (des pentes) sur lesquelles il est possible d'asservir le laser, voir la FIGURE 31.

En pratique, on commence par remplir la cellule d'absorption linéaire avec du $NH_3$ jusqu'à une certaine pression et on enregistre le signal d'absorption (la transmission). Ensuite, on choisit l'une des branches monotones du spectre comme signal de référence pour l'asservissement. On fixe le zéro de l'asservissement avec un offset ajouté au signal d'absorption sur la branche choisie. Enfin, on balaie l'offset sur toute l'étendue de la branche pour y scanner le laser. Cette technique nous permet de balayer la fréquence de manière stable sur une gamme de fréquence définie par l'aile du signal d'absorption linéaire sur laquelle on asservit le laser. La phase de l'asservissement est déterminée selon le type de pente (croissante ou décroissante) sur laquelle on veut asservir le laser.

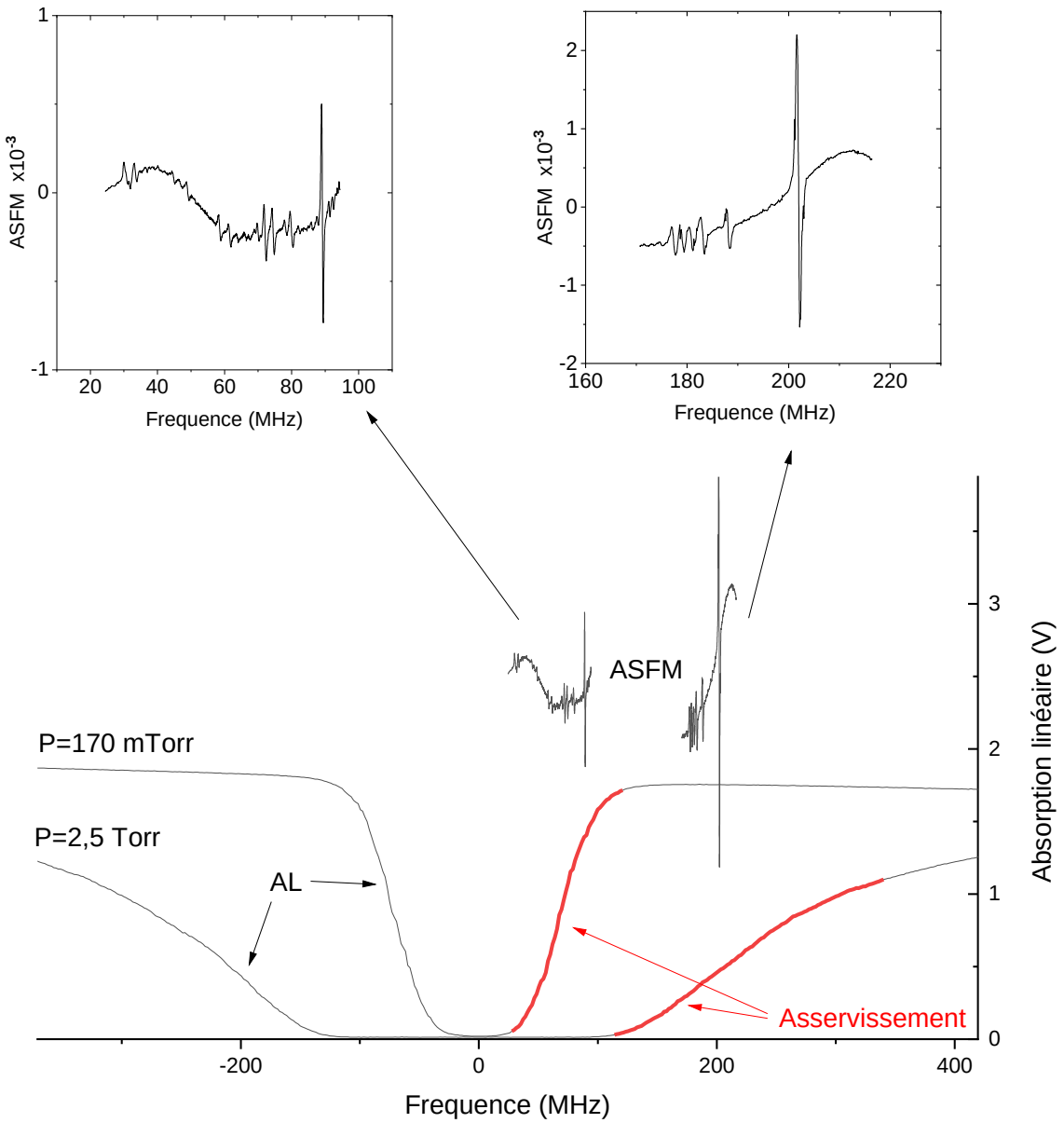


FIGURE 31 *Asservissement du laser sur le signal d'absorption linéaire du $NH_3$ élargi par collision. Cet élargissement nous permet de scanner le laser de manière stable sur différentes gammes de fréquence selon la pression de $NH_3$. Ici, lorsque la pression de $NH_3$ vaut* $\mathbf{2.5}\ \boldsymbol{Torr}$*, la branche droite du spectre d'absorption linéaire nous permet de scanner une plage de fréquence contenant la grande transition de $SF_6$. La calibration de l'échelle de fréquence se fait en deux étapes : d'abord, on multiplie la tension balayée pour obtenir le spectre d'absorption linéaire par* $\mathbf{190}\ \boldsymbol{MHz/V}$ *afin de calibrer la fréquence des scans libres. Ensuite, lorsque le laser est asservi sur une branche, on utilise la correspondance signal d'absorption – fréquence de cette branche pour déterminer la plage de fréquence scannée. Le zéro de cette échelle correspond à la position de la transition du $NH_3$.*

Dans l'illustration de la FIGURE 31, on voit les spectres d'absorption saturée du $SF_6$ que nous avons pu obtenir dans deux cas de figure. Dans un cas, on a une pression de $170\ mTorr$ qui nous permet de scanner la plage de fréquence allant de $20$ à $100\ MHz$, en référence à la position de la transition du $NH_3$ considérée comme le $0$ de cette échelle de fréquence. Dans l'autre cas, on a une pression de $2.5\ Torr$. L'élargissement causé par cette pression décale la branche et on peut scanner une plage de fréquence différente, qui contient à l'occurrence la plus grande transition du $SF_6$ (force d'oscillateur) pour la gamme de fréquence explorée ici.

Pour réaliser la calibration de l'échelle de fréquence, on multiplie la tension balayée en libre par $190\ MHz/V$ pour calibrer la fréquence des scans libres. Ce balayage nous permet d'obtenir la transmission du $NH_3$ dont le centre de la transition représente le zéro de l'échelle de fréquence. Le spectre obtenu nous permet d'avoir la correspondance entre le signal d'absorption linéaire et la fréquence. Cette correspondance est ensuite utilisée pour calibrer la fréquence quand le laser est balayé en étant asservi. Cette méthode de calibration suppose implicitement que la pression dans la cellule d'absorption linéaire reste constante entre le balayage en libre (de calibration) et le balayage asservi (mesure de réflexion sélective). Il faut aussi noter que le repérage de la référence (transition du $NH_3$) est difficile, et implique une incertitude de >5MHz dépendant de la pression du $NH_3$ dans la cellule.

En conséquence des erreurs systématiques et statistiques de cette méthode de calibration, les transitions moléculaires n'apparaissaient pas toujours à la même fréquence. En d'autres termes, une même transition se retrouve à des valeurs de fréquences proches mais distinctes selon les scans. On s'est rendu compte du problème surtout lors du raccordement des régions du spectre du $SF_6$ que l'on étudiait indépendamment les unes des autres. Dans la FIGURE 32, nous montrons les spectres d'absorption saturée obtenus sur les différentes régions balayées. On se rend compte que le raccordement entre les différentes régions ne se fait pas correctement. Nous avons dans un premier temps chercher à définir une position moyenne pour toutes les transitions visibles sur les différents spectres d'absorption saturée. Nous les avons représenté sur la FIGURE 32 avec des traits verticaux.

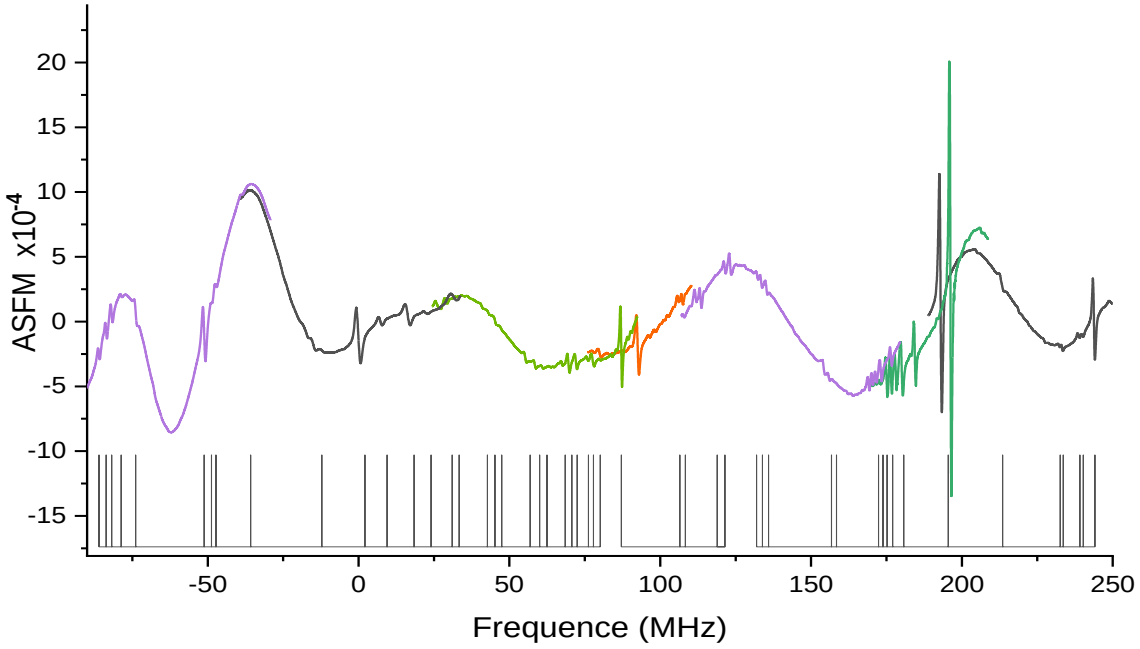


FIGURE 32 *Raccordement des spectres d'absorption saturée représentant les différentes régions de fréquence balayées tranches par tranches. Les traits verticaux représentent les positions des transitions choisies pour le raccordement.*

Pour améliorer la calibration de la fréquence, nous avons d'abord voulu utiliser les fréquences de ces transitions en se référant à des bases de données et en l'occurrence à celles d'Hitran. L'idée principale était d'identifier des transitions de nos spectres, d'obtenir leurs fréquences via les bases de données et de réajuster notre échelle de fréquence en supposant un balayage de fréquence linéaire entre les transitions. Nous avons donc comparé l'ensemble des positions des transitions répertoriées par absorption saturée avec celles que l'on trouve dans la base de données moléculaires HITRAN.

Cette comparaison nous a permis de mettre en évidence le manque de données spectrales du $SF_6$ dans HITRAN dans cette gamme de fréquence. En effet le spectre expérimental avec une résolution de $\sim 1\ MHz$ parait extrêmement plus riche que celui trouvé dans HITRAN, alors que la fréquence des quelques fortes transitions identifiables ne correspond pas à celle mesurée avec nos méthodes expérimentales. Par exemple, la grande transition, sur la FIGURE 32, est identifiée à $\sim 220\ MHz$ par rapport à la transition du $NH_3$ sur HITRAN alors qu'elle apparaît à $\sim 200\ MHz$ sur nos mesures. Cette différence ne peut pas être due à l'incertitude statistique de nos mesures. Ceci nous fait douter de la possibilité d'utiliser les données de HITRAN pour calibrer nos balayages de fréquence.

Ne pouvant pas se fier entièrement à HITRAN pour améliorer la calibration, nous avons donc utilisé un lambda-mètre (ayant une incertitude relative d'environ $5\ MHz$) pour corriger notre échelle de fréquence. Ainsi, celui-ci nous fournira toutes les positions spectrales des transitions que nous avons répertoriées. Cela nous permettra de fixer les positions des transitions (avec l'incertitude du lambda-mètre) et facilitera le raccordement des régions scannées indépendamment.

Pour utiliser le lambda-mètre, nous avions d'abord essayé d'utiliser la technique d'asservissement présentée dans la section 4.2.1 pour explorer le spectre en balayant le laser de manière stable et en même temps en enregistrant la fréquence du laser fournie par le lambda-mètre. Mais nous nous sommes rendus compte que le lambda-mètre ne nous fournissait pas toujours la même valeur de fréquence pour une même transition. Ce problème d'exactitude nous a empêché d'utiliser cette technique d'asservissement.

Par contre, en balayant le laser sans asservissement sur une grande plage de fréquence, nous avions remarqué que le lambda-mètre nous donnait toujours, avec une incertitude d'environs $5\ MHz$, la même valeur des écarts en fréquence des transitions. C'est ainsi que nous avons balayé le laser librement lors de l'utilisation du lambdamètre pour améliorer la calibration de notre échelle de fréquence. Nous avons donc effectué des balayages libres du laser sur toute la gamme de fréquence que nous étudions et en même temps, nous avons enregistré la fréquence de sortie du laser fournie par le lambda-mètre et le spectre d'absorption saturée obtenu au cours de ce balayage. Le balayage libre ne permet pas d'avoir de bons spectres d'absorption saturée, mais on arrive quand-même à identifier certaines transitions de cette gamme grâce à leurs amplitudes relatives, espacées dans toute la plage de fréquence étudiées, voir FIGURE 33. En utilisant ces transitions comme référence, nous avons réussi à calibrer l'échelle de fréquence de notre balayage laser.

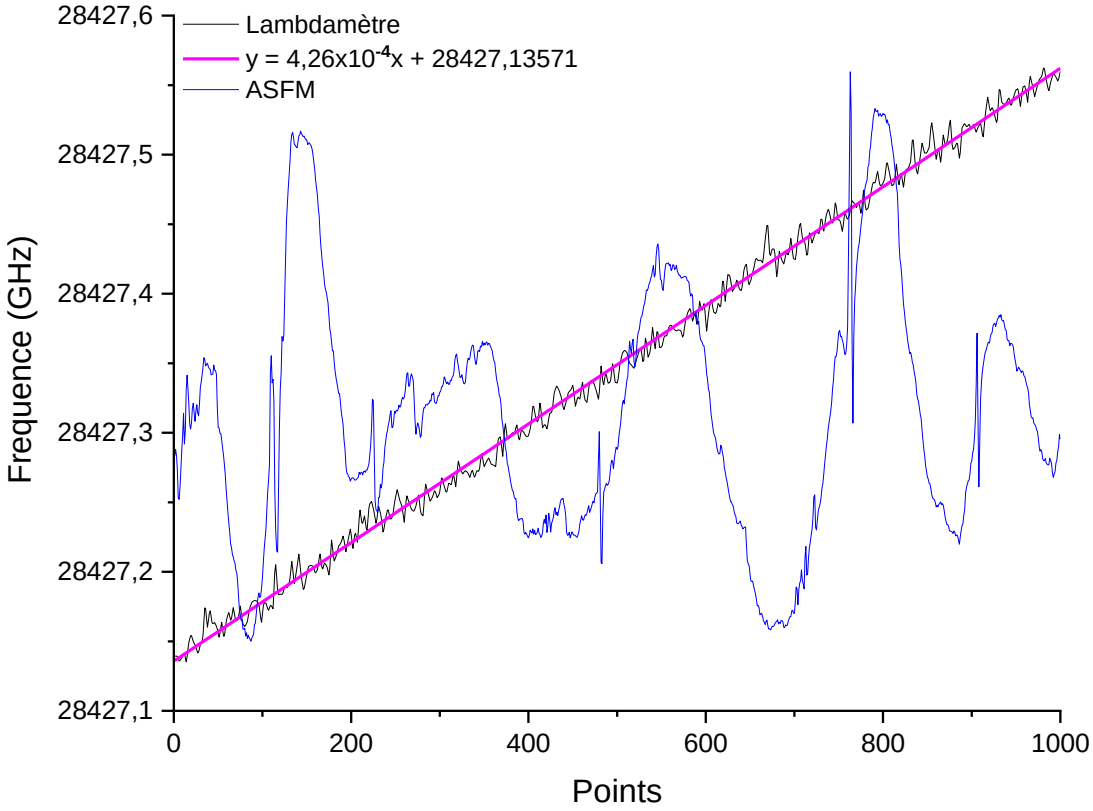


FIGURE 33 *Enregistrement de la fréquence fournie par le lambdamètre au cours d'un scan libre du laser. Le spectre d'absorption saturée (ASFM) nous permet d'identifier de nombreuses transitions*

Après avoir amélioré la calibration de notre échelle de fréquence nous avons représenté les données de HITRAN et notre spectre globale d'absorption saturée sur la gamme de fréquence qui nous intéresse ici, voir FIGURE 34. Et l'utilisation du lambda-mètre fournissait un résultat similaire à celui de HITRAN : il y a un décalage de la grande transition (par rapport à la référence $NH_3$) de $200$ à $220\ MHz$.

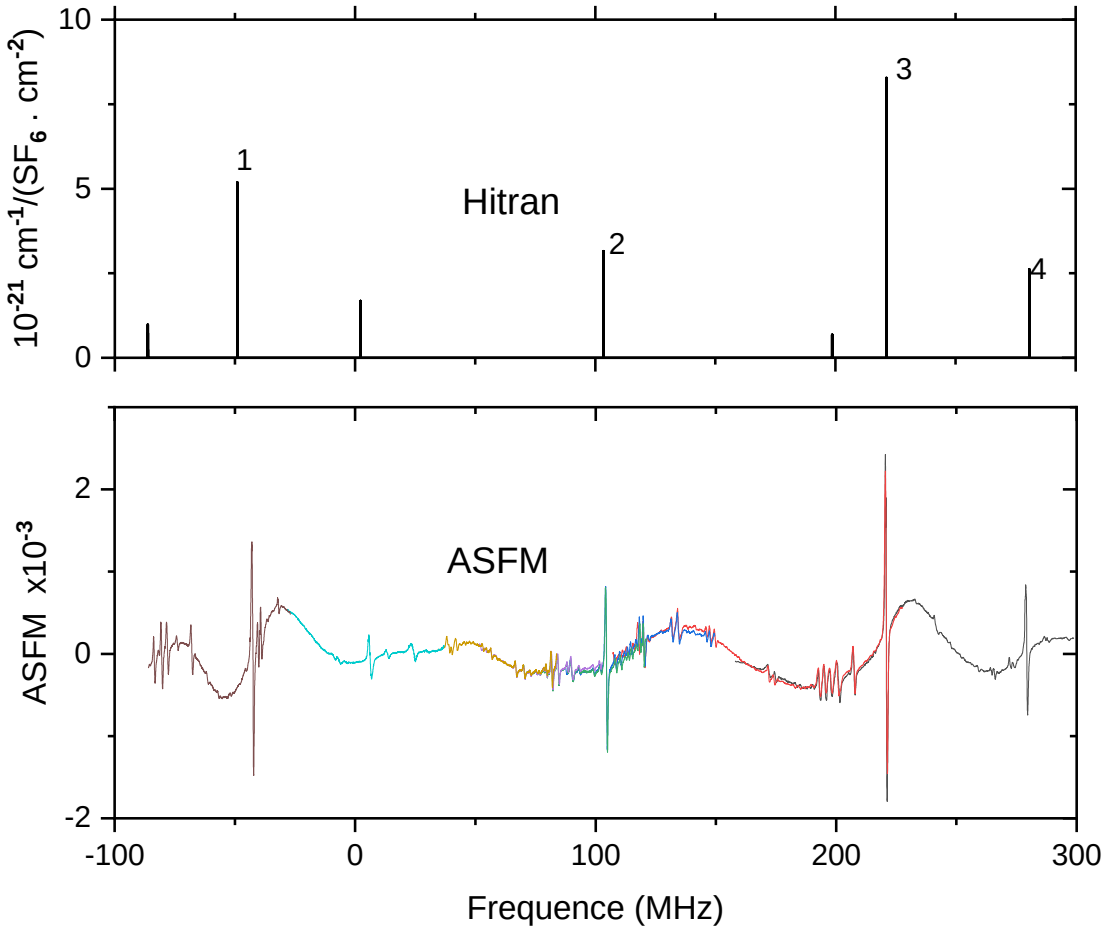


FIGURE 34 *Représentation des données de HITRAN sur le $SF_6$ sur la gamme de fréquence que nous étudions. Le spectre d'absorption saturée, construit région par région, est sur une échelle de fréquence corrigée avec le lambda-mètre.*

Dans la FIGURE 34, on met en évidence le manque d'information de HITRAN dans la gamme de fréquence que nous avons étudiée. Sur les données de HITRAN, on peut facilement reconnaître 4 transitions sur 7 par rapport à notre spectre d'absorption saturée. Mais il est difficile d'en faire autant pour les 3 autres. En fait, nous voyons que beaucoup de transitions n'apparaissent pas dans HITRAN et inversement il y a des transitions dans HITRAN de faibles amplitudes qui ne sont pas identifiables dans notre spectre.

La question de la présence des transitions de croissement (cross-over) peut être soulevée pour expliquer cette multitude de transitions. Et nous avons cherché à y répondre en étudiant le spectre de réflexion sélective de cette même gamme puisqu'il ne peut pas contenir de transitions de croissement.

L'étude de cette gamme par réflexion sélective est aussi destinée à nous permettre d'obtenir les amplitudes relatives de ces transitions.

Pour finir cette section, nous mentionnons que nous avons asservi le laser tantôt sur le $SF_6$ et tantôt sur le $NH_3$. Le premier cas était utilisé quand nous voulions étudier la grande transition du $SF_6$ uniquement. Vu que cette dernière est plus ou moins isolée, elle était idéale pour étudier l'évolution du spectre $SF_6$ par réflexion sélective. C'est ainsi qu'on a asservi le laser sur la dérivée de l'absorption linéaire de cette grande transition comme on l'avait fait pour étudier le $NH_3$ dans la première partie de ce chapitre.

### 4.2.2. Considérations sur l'expérience

#### d. Calibration de la jauge de pression

L'un des points pris en considération dans cette partie du chapitre est la calibration de la jauge de pression. Elle a été difficile à réaliser par manque d'informations sur le spectre du $SF_6$. En effet, la calibration de la jauge de pression avec la molécule de $NH_3$ était facilitée par le fait d'avoir connaissance de la transition sP(1,0) qui, de plus, est isolée. Mais la méconnaissance de plusieurs transitions du spectre du $SF_6$ nous empêchait de reproduire théoriquement le spectre expérimental d'absorption linéaire.

En effet, nous avons dû construire une table listant les transitions du $SF_6$ que nous avons répertoriées en réalisant cette expérience. Nous verrons aussi que comme les transitions du $SF_6$ sont très proches les unes des autres, cette configuration rend délicate l'interprétation du spectre d'absorption linéaire. Cette situation ne favorisait pas de déterminer simplement la pression réelle dans nos cellules, nous nous sommes contentés ici de prendre la pression fournie par la jauge.

#### e. Pression dans la cellule d'absorption saturée

Il est important de souligner que nous ne disposions que de 2 jauges de pression alors que nous avions trois cellules. Pour les principales mesures faites pour étudier le $SF_6$, dans la cellule d'absorption saturée, nous avions choisi de nous mettre dans des conditions d'absorption favorables telles qu'elles puissent essentiellement nous fournir de références de fréquence pour les transitions. On remplissait

la cellule d'absorption saturée de façon à avoir une absorption de $20\%$ environ sans forcément avoir une indication de la valeur de pression.

Il fallait cependant considérer le fait que la pression totale de $SF_6$ dans la cellule varie dans le temps à cause des fuites d'air et des phénomènes d'adsorption et désorption des molécules sur les parois des cellules. Ces variations de l'ordre de $[5-10\,]mTorr$ en $\sim 5min$ (durée moyenne d'un balayage lent) avait pour effet d'élargir le spectre d'absorption saturée. A cause de cela, nous étions obligés de renouvelez fréquemment le gaz dans la cellule d'absorption saturée.

### 4.2.3. Premières mesures de réflexion sélective avec $SF_6$

Pour obtenir les premiers spectres de réflexion sélective avec le $SF_6$, nous avons choisi d'étudier la région du spectre qui contient la grande transition du $SF_6$. Nous avons donc asservi le laser sur le flanc droit de la transition du $NH_3$. Celle-ci a été élargie par collision en mettant une pression de $2.5\ Torr$ de $NH_3$ dans la cellule d'absorption linéaire, comme dans la FIGURE 31. Afin de voir globalement l'évolution du spectre avec la pression, nous avons en moyenne fait $5$ scans de réflexion sélective à différentes valeurs de pression du $SF_6$ dans la cellule de réflexion sélective. Dans la FIGURE 35, nous affichons la moyenne de ces courbes et leurs conditions de pression respective. Le spectre d'ASFM sur ces graphes nous permet d'identifier la position des transitions du $SF_6$.

On fait une comparaison de nos spectres expérimentaux avec des spectres théoriques de réflexion sélective construits par simulation en utilisant les données expérimentales d'absorption saturée (les fréquences et les amplitudes des transitions).

En observant ces courbes, on se rend compte que les spectres expérimentaux obtenus ne sont pas similaires aux spectres théoriques. En effet, à faible pression, typiquement de $150$ et à $300\ mTorr$, les spectres expérimentaux sont comme superposés à un signal parasite de type fond interférométrique. Mais lorsque l'on regarde le spectre obtenu sans molécules, on se rend compte que ce signal parasite de type fond interférométrique ne peut pas justifier la forme des spectres à $150$ et à $300\ mTorr$ (amplitudes trop petites).

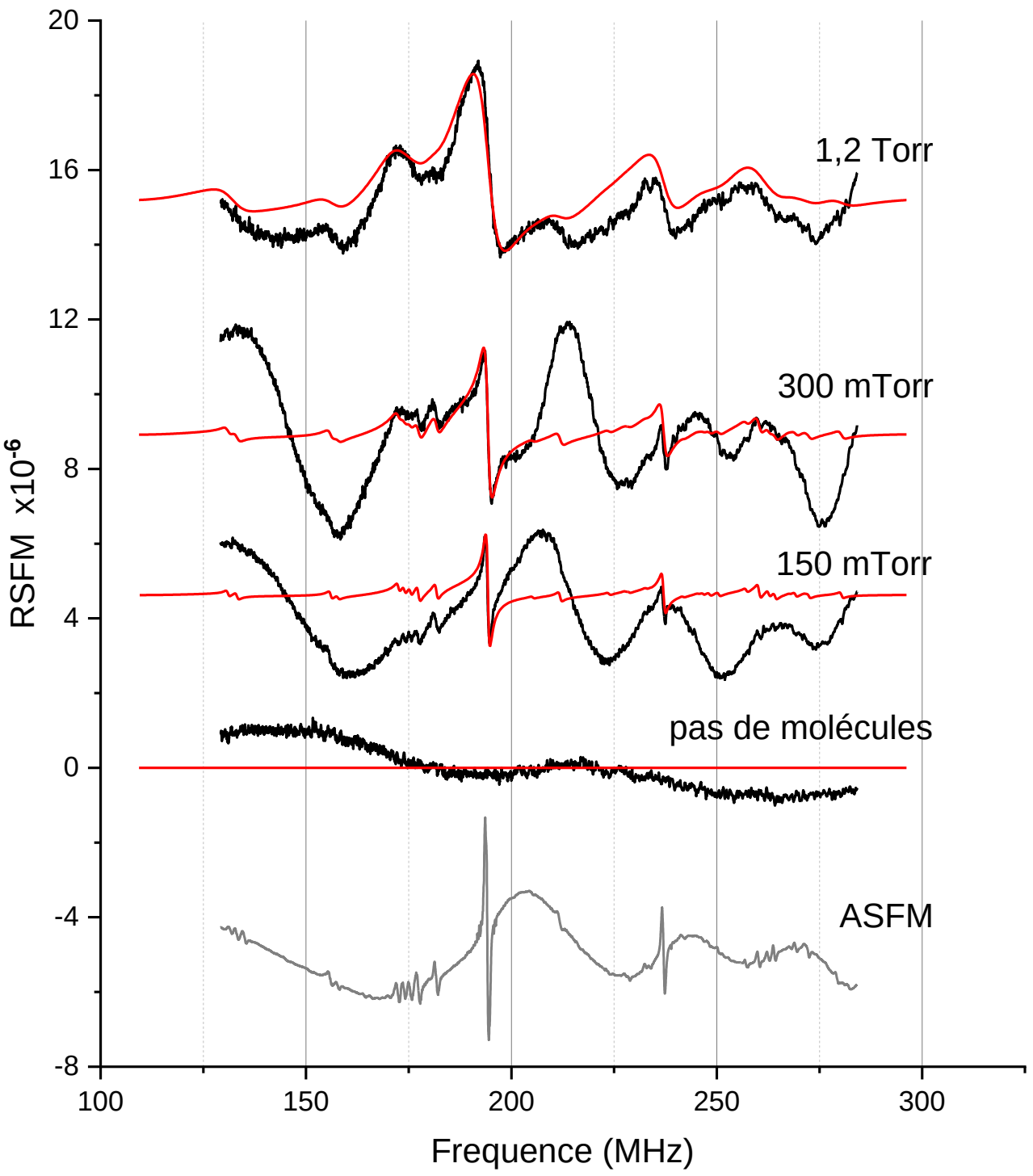


FIGURE 35 *Illustration de la variation, avec la pression, de l'amplitude du signal d'absorption parasite observé sur nos spectres de réflexion sélective. Spectres d'AS qui permettent de voir les positions des raies. Comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres RS simulés avec les informations recueillies via l'AS.*

En fait, en regardant plus attentivement, on a l'impression que le signal parasite ressemble beaucoup au signal dérivé d'absorption linéaire. Celui-ci est l'équivalent de la dérivée de l'élargissement Doppler dont l'allure peut être imaginée à partir du signal dérivé du spectre d'absorption saturée présenté dans la figure ci-haut. C'est comme si on devait ajouter le spectre théorique de réflexion sélective (ligne rouge sur la figure) au spectre d'absorption linéaire pour obtenir notre spectre de réflexion sélective expérimental. Cette similitude est beaucoup plus évidente à $150\ mTorr$ et disparaît aux grandes pressions.

Nous avons déduit que ce signal parasite comporte des traces du signal d'absorption moléculaire. On explique cela en supposant que ce signal parasite doit possiblement venir de la cellule de réflexion sélective elle-même. En effet, le faisceau transmis par la première fenêtre traverse la cellule et est très probablement réfléchi par la seconde fenêtre (malgré son traitement antireflet). On note que les retours d'un faisceau laser provenant d'une réflexion de la seconde fenêtre pourrait également donner un effet type 'cellule mince' (interférence de deux faisceaux réfléchis) et même influencer la forme de raies expérimentalement observées (18) à condition (ici aussi) d'un bon parallélisme entre les deux fenêtres.

L'hypothèse du faisceau réfléchi sur la deuxième fenêtre est justifiée en remarquant que à $1.2\ Torr$, les faisceaux parasites sont presque absorbés totalement, faisant ressembler le spectre expérimental au spectre théorique. A $150$ et $300\ mTorr$, on est certainement dans un régime de pression qui fait que l'absorption du faisceau durant ses aller-retour dans la cellule, est non nulle. Le signal de cette faible transmission serait récupéré par le détecteur de la réflexion sélective.

Pour pallier à cela, on a d'abord allongé la cellule de réflexion sélective en doublant sa longueur. Cet allongement de la cellule a servi à augmenter l'absorption du faisceau transmis et ainsi réduire les retours même à faible pression. Ensuite, nous avons ajouté à cet allongement une pièce distordue conférant à la seconde fenêtre un angle et ainsi éviter que les retours, malgré le traitement antireflet, ne reviennent sur leur parcours.

Dans cette nouvelle configuration, nous avons refait une série de $5$ scans et nous en avons fait la moyenne. Les spectres ont été représentés dans la FIGURE 36. On voit qu' à $150$ et $300\ mTorr$, les signaux de réflexion sélective sont beaucoup moins affectés par un quelconque signal d'absorption. L'allongement et l'ajout de cette pièce ont donc bien permis d'éviter d'avoir ces retours, ces signaux d'absorption, récupérés par le détecteur de la RS.

Sur la FIGURE 36, on voit que ces spectres sont comme portés par une pente décroissante dont l'allure ressemble au spectre obtenu sans molécules. Cette pente est de nature interférométrique et donc varie au cours du temps comme évoqué dans la première partie du chapitre consacré au $NH_3$.

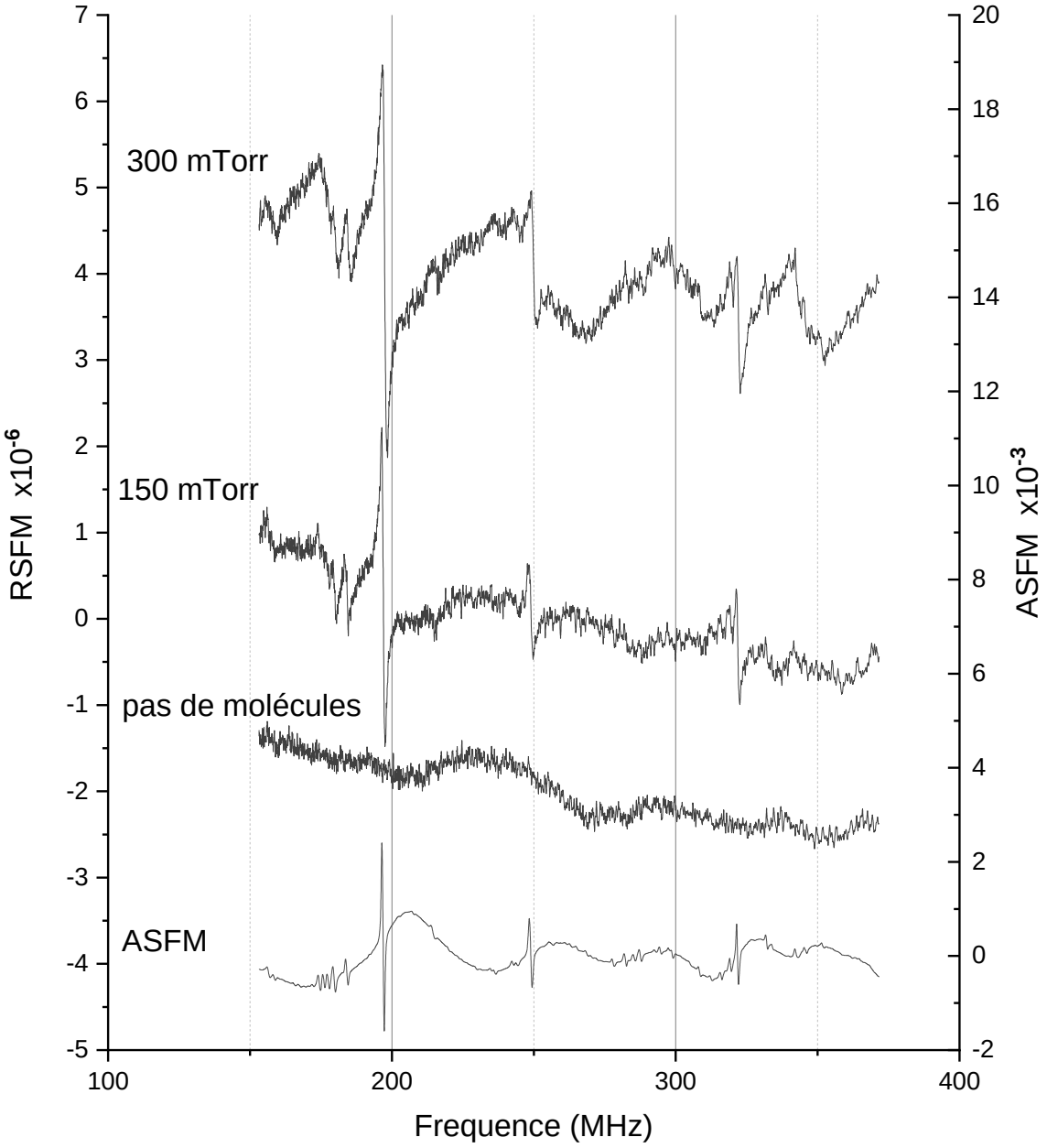


FIGURE 36 *Réduction de l'amplitude du signal d'absorption parasite dans les spectres de réflexion sélective avec l'ajout d'une pièce distordue conférant à la seconde fenêtre de la cellule de réflexion sélective un angle par rapport à l'axe de la cellule.*

Faire simplement vibrer les composants du montage, pour brouiller les interférences comme on l'a fait pour nos mesures avec le $NH_3$ n'est donc plus suffisant. Pour l'étude du $SF_6$, nous avons été obligés

de scanner une large plage du spectre alors qu'avec le $NH_3$ les scans étaient sur quelques dizaines de $MHz$. Sachant que le spectre du $SF_6$ contient de très faibles transitions sur certaines régions du spectre, cette situation rend le problème du fond plus important que lors de l'étude du $NH_3$. C'est ainsi que dans cette partie de l'expérience nous avons ajouté la modulation de la population dans le processus de réduction du fond de nos spectres de réflexion sélective.

### 4.2.4. Modulation de la population moléculaire

L'idée adoptée pour résoudre ce second problème a été de supprimer la ligne de base que l'on a pour chaque scan individuel avant d'en faire la moyenne des spectres de réflexion sélective. La mise en place de cette idée nécessite la possibilité de faire des scans successifs en alternant entre les scans avec une certaine pression moléculaire dans la cellule de réflexion sélective et des scans sans molécules. On procéderait ainsi à une modulation de la population moléculaire. La contrainte que cela implique est de devoir moduler la population plus rapidement que la variation ou l'évolution du fond dans le temps. Nous avions aussi constaté qu'une perturbation mécanique du système engendre une variation du fond nous empêchant de le supprimer facilement.

Nous avons pour cela fait l'acquisition de vannes électroniques, pour le remplissage et le vidage de la cellule de réflexion sélective et ce sans perturbation mécanique du système. Ces vannes sont contrôlables avec une tension et permettent de moduler la population dans la cellule de réflexion sélective à une vitesse plus rapide que la variation de la ligne de base au cours du temps.

La vanne qui contrôle le pompage ne permettait pas un réglage très fin et elle a été essentiellement utilisée dans des positions complètement ouverte (pour le pompage) et complètement fermée (pas de pompage) avec un temps d'ouverture d'environ $1\ s$. Le temps de vidage pour la gamme de pression utilisée ici était de l'ordre de $30\ s$ et permettait de diminuer la pression d'un facteur $\sim 100$. La vanne qui contrôlait le remplissage permettait un contrôle plus fin du flux moléculaire. Pour les expériences décrites ici, cette vanne a été pilotée manuellement, et ceci limitait le temps de remplissage de $10$ à $30\ sec$.

Nous avons pu ainsi enchaîner des mesures et faire des enregistrements successifs de scans avec molécules puis de scans sans molécules et ainsi supprimer la ligne de base. Notons aussi que les scans sans molécules étaient réalisés plus rapidement que ceux avec molécules. Le temps d'acquisition des spectres sans molécules était en pratique d'environ $45\ s$ au cours duquel on pouvait balayer $30$ à

$50\ MHz$. Tandis que pour l'acquisition des spectres avec molécules, on mettait un temps au moins $4$ fois plus long, soit $3\ min$. Cette différence de durée était justifiée par le fait que nous voulions raccourcir le temps entre les scans avec molécules et les scans sans molécules. Lors des scans sans molécules la résolution spectrale n'était pas primordiale, c'est pourquoi on les réalisait rapidement uniquement pour récupérer la forme du fond.

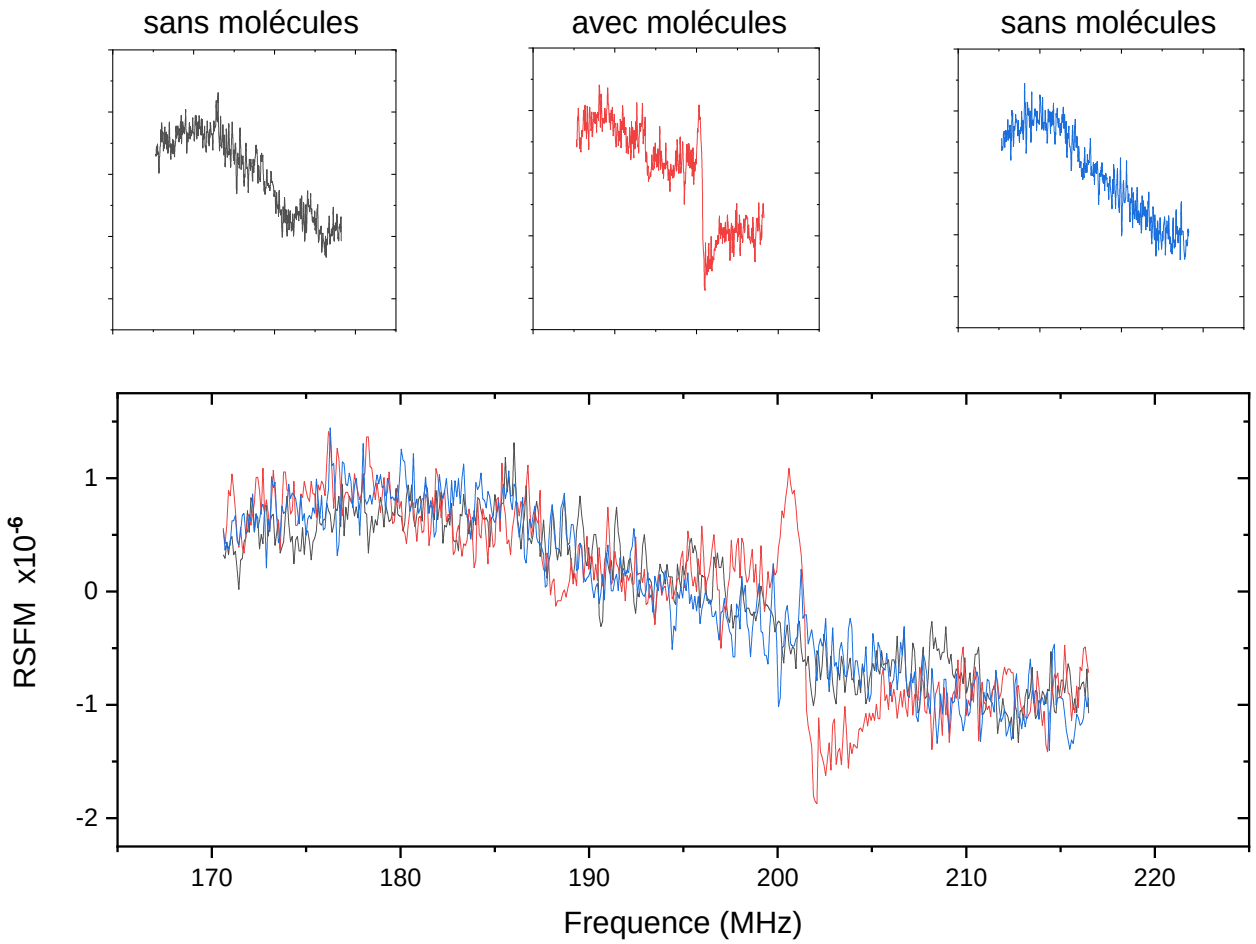


FIGURE 37 *Représentation d'une succession de* $\mathbf{3}$ *scans. Le second est fait avec* $\mathbf{150\ mTorr}$ *dans la cellule de réflexion sélective et les deux autres sont faits sans molécule dans la cellule. L'échelle de fréquence ici n'a pas été corrigée en utilisant le lambdamètre.*

Dans la FIGURE 37, on montre $3$ spectres de réflexion sélective obtenus en scannant successivement. Le second est fait avec une pression de $150\ mTorr$ dans la cellule de réflexion sélective et les deux autres sont faits sans molécules. Pour traiter ces 3 spectres, nous avons fait la moyenne des scans $n°1$ et $n°3$ et enlevé cette moyenne qui représente le fond au scan $n°2$ qui contient le signal. Grâce à cette technique, nous avons réussi à réduire considérablement cette ligne de base. Avec une moyenne de

plusieurs scans avec molécules traités de cette manière, nous avons amélioré le rapport signal sur bruit comme on peut le voir sur la FIGURE 38 où on voit que toutes les transitions visibles sur la RSFM le sont aussi sur le spectre d'ASFM.

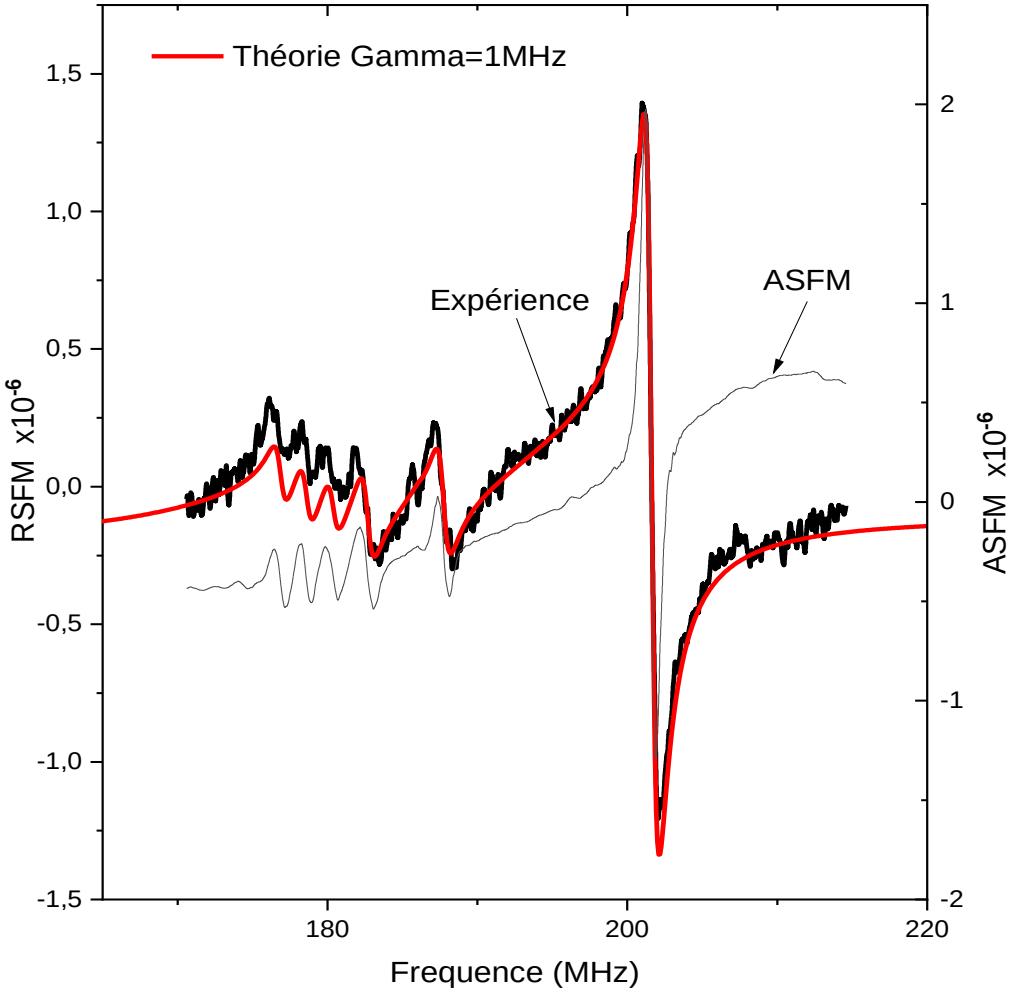


FIGURE 38 *Spectre de RS (moyenne de* **50** *scans) avec spectre ASFM. Bon signal/bruit permettant d'avoir une résolution telle que l'on voit sur la RS toutes les transitions visibles sur l'AS. Bonne superposition du spectre de réflexion sélective avec une simulation que l'on a ajustée sur la courbe expérimentale pour avoir les amplitudes. Les fréquences sont récupérées sur le spectre AS.*

### 4.2.5. Etude des spectres de réflexion sélective en fonction de la pression

Dans cette section, nous nous sommes focalisés sur une gamme de fréquence de $40\ MHz$ autour de la grande transition du spectre du $SF_6$ situé à un peu plus de $220\ MHz$ par rapport à la fréquence de

résonnance de la raie P1 du $NH_3$. Cette transition paraît isolée de ses transitions voisines et est de plus la plus grande transition dans la gamme de fréquence étudiée. Nous l'avons choisie puisque la configuration du spectre facilite l'interprétation des variations de la forme de raie en fonction de la pression. Une étude de la forme de raie nous permettrait de mettre en évidence des effets, liés à la présence de la surface comme l'interaction de van der Waals (4) [4], un comportement différent de la distribution des vitesses à proximité de la surface (19) ; ou encore explorer la nature des collisions entre molécules et surfaces, à priori supposés détruire complètement la cohérence de l'interaction de la molécule avec le champ électrique excitateur (20), (21), (11).

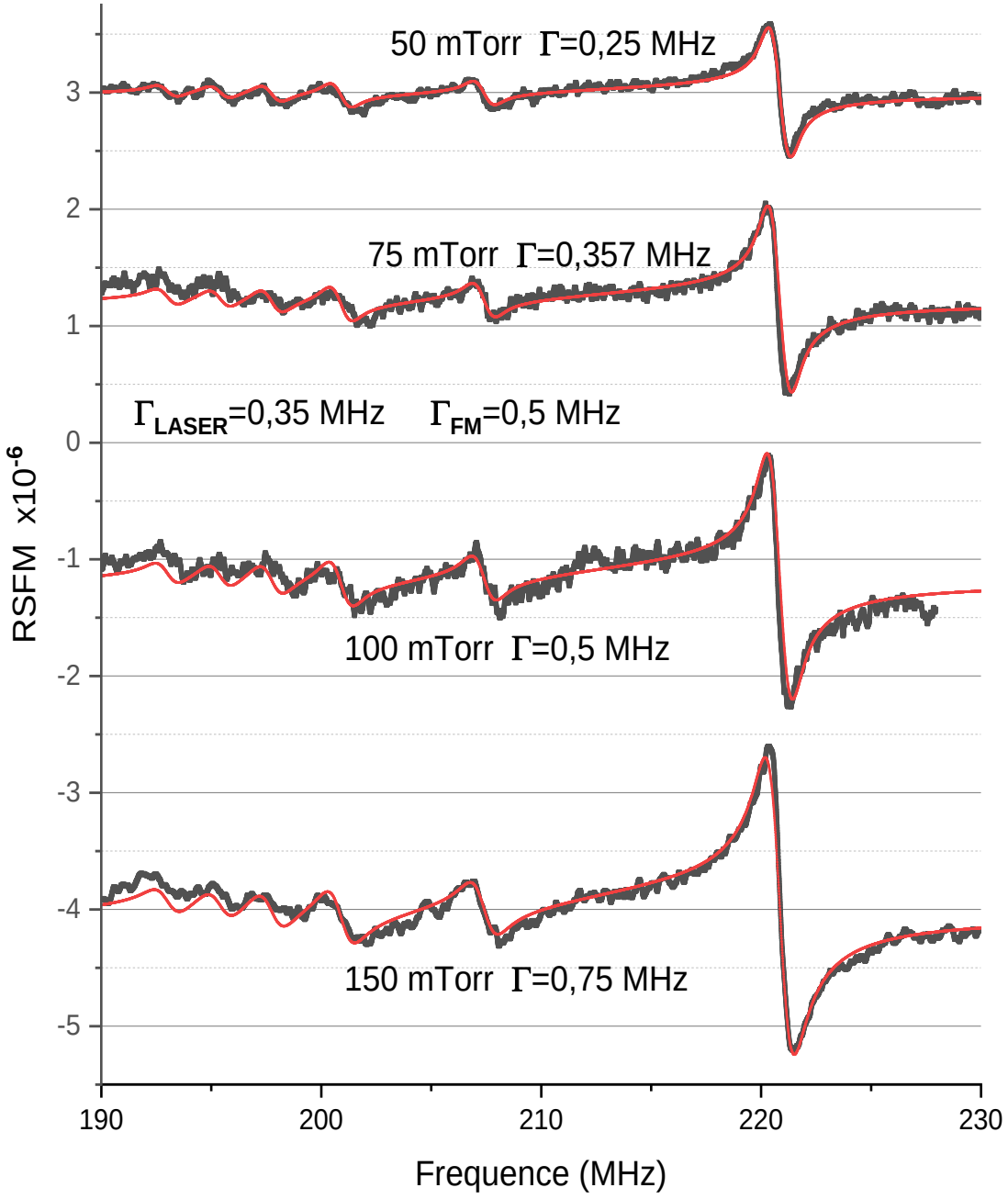


FIGURE 39 *Evolution de la forme du spectre avec la pression. Simulation des spectres d'ajustement faite avec une largeur laser de* $\mathbf{0.35}\ \boldsymbol{MHz}$ *et une profondeur de modulation de* $\mathbf{0.5}\ \boldsymbol{MHz}$*. La calibration de l'échelle de fréquence a été faite sur base de la correction apportée par le lambdamètre et Hitran. Le modèle du spectre théorique ne prend pas en compte l'interaction de van der Waals.*

Pour voir l'évolution de la forme de raie et de l'amplitude, nous avons représenté les spectres obtenus autour de la grande transition, FIGURE 39. La profondeur de modulation valant $0.5\ MHz$ et la valeur de $0.35\ MHz$ de la largeur du laser peuvent justifier la décroissance de l'amplitude avec la pression

puisque la largeur de la transition collisionnelle devient plus petite. Cette valeur de $0.35\ MHz$ définie comme largeur du laser est celle qui nous a permis d'avoir les meilleurs ajustements théoriques. Le modèle de simulation théorique s'ajuste bien sur les spectres expérimentaux. Ce modèle ne prend pas en compte les effets de van der Waals, utilise la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann et suppose que les collisions avec la surface rompent la cohérence des molécules avec le champ. A partir de ce résultat nous avons fait une estimation de l'évolution de la largeur de raie avec la pression fournie par la jauge. Soit un élargissement de $5\ MHz/Torr$, FIGURE 40.

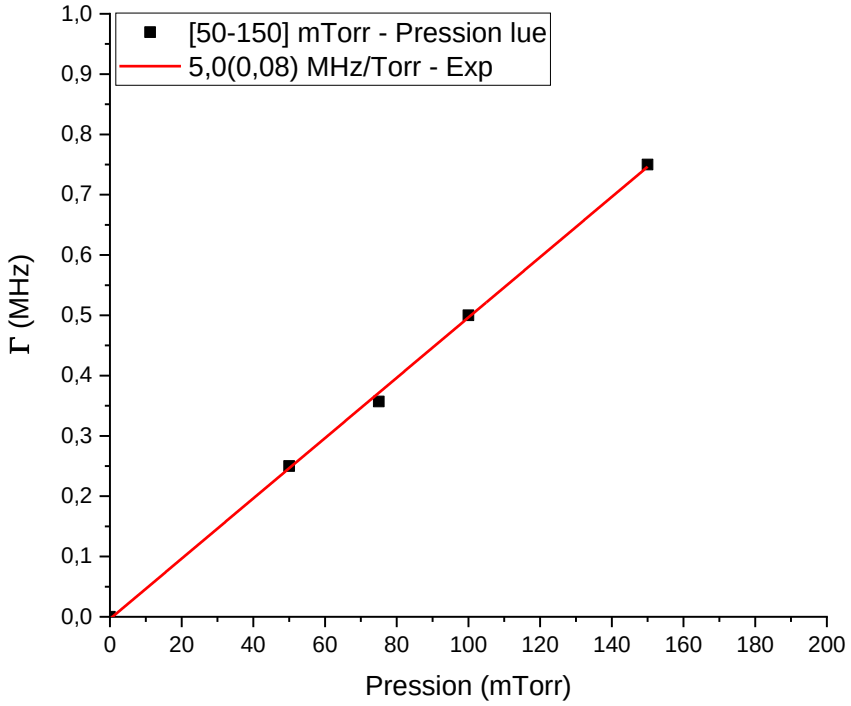


FIGURE 40 *Estimation de l'élargissement par pression du $SF_6$ autour de la grande transition. La pression ici correspond à la pression lue sur la jauge de pression. Elle peut être différente de la pression réelle*

Dans la FIGURE 41, nous avons voulu comparer la position spectrale de la raie $SF_6$ par rapport à la référence fournie par l'absorption saturée, en définissant une pression similaire dans les deux cellules, soit une pression de $25\ mTorr$.

Lorsque nous baissons la pression dans la cellule de réflexion sélective à une valeur similaire à celle que nous mettons dans la cellule d'absorption saturée, nous pouvons mettre en évidence un décalage éventuel de la raie de réflexion sélective par rapport à la raie d'absorption saturée. Ce décalage, en plus de la déformation, est aussi un effet qui résulte de l'interaction molécule-surface et est

possiblement détectable en réflexion sélective et ne l'est pas en absorption saturée. Cependant, ce résultat nécessite une étude plus approfondie puisque ce que le décalage vers le bleu que l'on observe ne correspond pas à un effet de l'interaction van der Waals.

L'obtention du spectre de réflexion sélective présenté dans la FIGURE 41 a nécessité une accumulation de 80 scans en suivant la méthode de soustraction du signal de réflexion sélective au signal parasite comme mentionné précédemment. L'utilisation du $NH_3$ pour l'asservissement du laser n'était pas nécessaire pour cette étude. En effet, nous ne cherchions pas à balayer une large gamme de fréquence mais simplement regarder l'évolution de la forme de raie en réflexion sélective à basse pression. La qualité de la stabilité de l'asservissement sur la dérivée du signal d'absorption linéaire du $SF_6$ sur cette petite gamme de fréquence est meilleure, en terme de correction, par rapport à celle de l'asservissement sur le signal direct de l'absorption du $NH_3$ élargie par collision puisque la pente du signal de référence est plus raide.

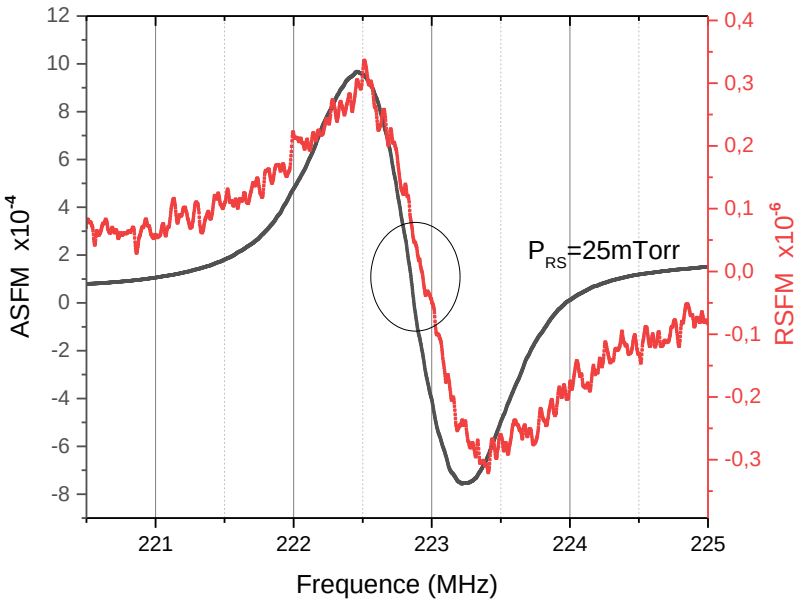


FIGURE 41 *Spectres de réflexion sélective et d'absorption saturée dans les mêmes conditions de pression. Accumulation et moyenne sur 80 scans de réflexion sélective. On remarque que le zéro sur le spectre de réflexion sélective ne se superpose pas avec celui de l'absorption saturée.*

## Incertitude sur la correction de l'échelle de fréquence

Enfin, nous revenons sur un point en rapport avec l'incertitude sur la correction de l'échelle de fréquence après utilisation du lambda-mètre. En se rend compte que pour les spectres de réflexion

sélective à grandes pressions, où on a un meilleur rapport signal/bruit, les spectres théoriques ne se superposent pas correctement avec les spectres expérimentaux en utilisant les positions que nous avons fixées grâce au lambda-mètre. Cette déviation est peut-être présente parce qu'on commence à devenir sensible à l'incertitude sur notre échelle de fréquence obtenue avec le lambda-mètre. Il est aussi probable que ce problème soit dû au traitement de la linéarisation du spectre expérimental que nous effectuons entre chaque paire de points dans notre table. Ceci peut causer une distorsion du spectre expérimental à cause de l'incertitude d'environ $5\ MHz$ sur les références utilisées (transitions dont la fréquence est référencée en utilisant le lambda-mètre) , empêchant un ajustement correct des spectres théoriques.

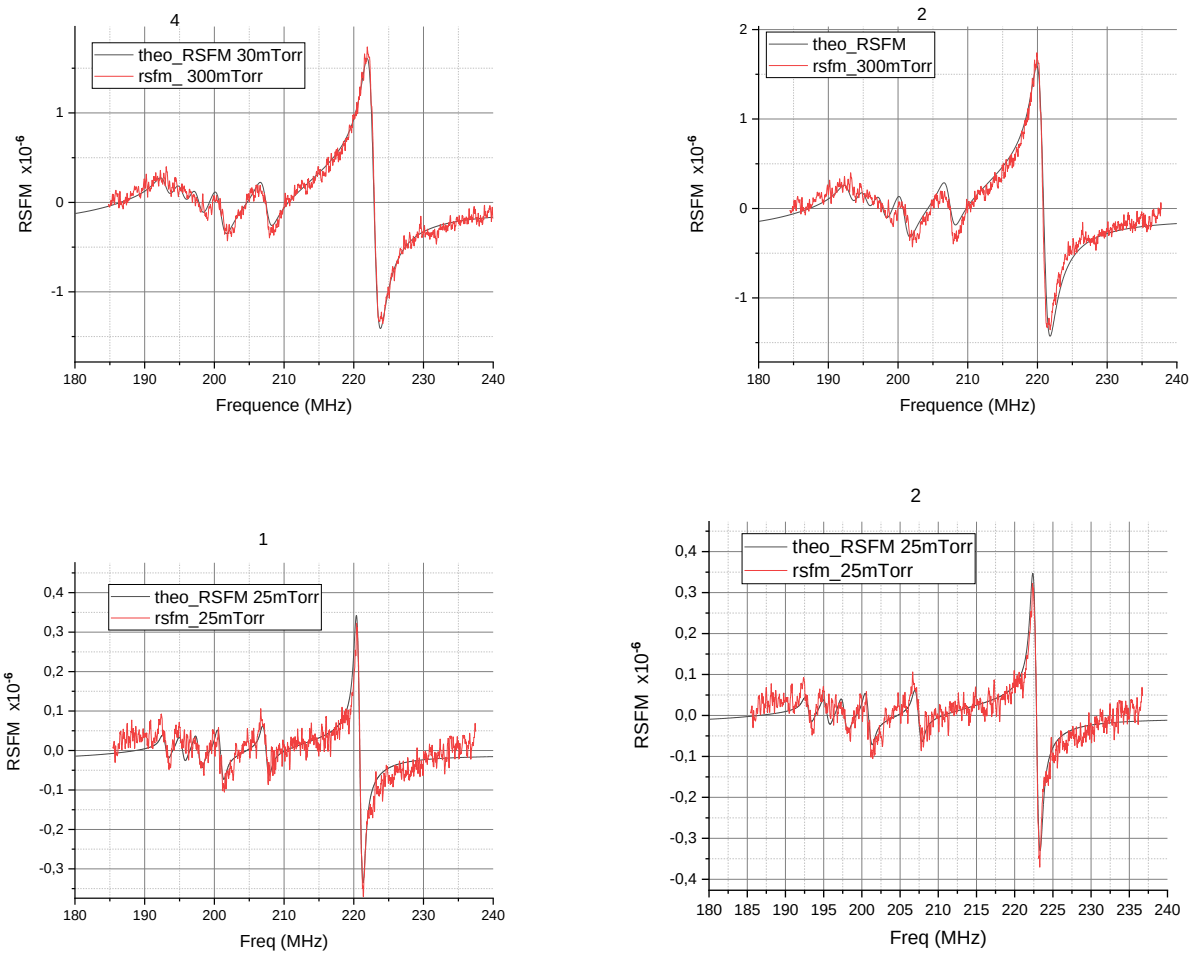


FIGURE 42 *Ajustement de la courbe théorique sur les spectres expérimentaux obtenu à* $\mathbf{300\ mTorr}$ *et à* $\mathbf{25\ mTorr}$. *Incertitude sur la position du grand pic. On a le meilleur fit à* $\mathbf{300\ mTorr}$ *si le grand pic est à* $\mathbf{222.85\ MHz}$ *mais peu importe qu'on le fixe à* $\mathbf{220.85}$ *ou* $\mathbf{222.85\ MHz}$ *pour le spectre à* $\mathbf{25\ mTorr}$.

A $300\ mTorr$, sur la gamme de fréquence contenant la grande transition du $SF_6$, voir FIGURE 42, on a obtenu le meilleur ajustement en décalant le grand pic de $220.85$ à $222.85\ MHz$. Ici on ne prend pas en compte le point suivant à $233\ MHz$ de notre table, (voir plus loin dans le tableau récapitulatif des positions des transitions à la fin de la section 4.2.6). L'incertitude sur la calibration de l'échelle de fréquence peut ainsi provoquer une distorsion des spectres expérimentaux plus importante aux grandes pression où le recouvrement des transitions est significatif.

### 4.2.6. Spectres de réflexion sélective à haute résolution

L'étude faite par absorption saturée du spectre du $SF_6$ nous a permis d'obtenir plus de $80$ transitions sur la gamme de fréquence qui s'étend sur $\sim 400\ MHz$ autour de la transition sP(1,0) du $NH_3$. La base de données communément utilisée HITRAN n'en fournit que $7$. Cette première étude nous a permis d'obtenir uniquement les positions en fréquence de ces transitions. Dans l'optique de compléter cette étude, nous avons réalisé des mesures du spectre de réflexion sélective dans cette même gamme de fréquence afin d'avoir les amplitudes relatives de ces transitions par ajustement avec des spectres théoriques. C'est aussi grâce à la réflexion sélective que l'on saura s'il y a des transitions de croisements ou pas.

Pour obtenir le spectre global de réflexion sélective du $SF_6$ nous avons utilisé la technique d'asservissement présentée dans la section 4.2.1. Nous avons procédé à une reconstruction du spectre du $SF_6$ scanné régions après régions. Pour toutes les transitions répertoriées sur les spectres d'absorption saturée dans la gamme étudiée, grâce au lambda-mètre, nous avons pu fixer les positions en fréquence avec une incertitude d'environ $5\ MHz$.

Les spectres que nous présentons dans la FIGURE 43 ont été obtenus en faisant la moyenne d'une cinquantaine de courbes. Sur chacune des courbes et sur chaque région, nous avons appliqué la méthode de modulation de la population moléculaire, pour supprimer le fond, que nous avons déjà décrite dans la section 4.2.4.

La pression dans la cellule de réflexion sélective a été définie à $150\ mTorr$ de façon à nous permettre d'avoir des amplitudes de transitions suffisamment grandes pour être visibles après moyennage. Pour la même raison, nous avons utilisé une profondeur de modulation de $0.5\ MHz$.

Pour l'ajustement des courbes théoriques, nous avons procédé de manière itérative vu le nombre de transitions dans cette gamme de fréquence. Nous avons donc fait des ajustements région par région

en utilisant les amplitudes des transitions mesurés le spectre d'absorption saturée comme des paramètres initiaux d'ajustement. Après avoir obtenu toutes les amplitudes de cette gamme de fréquence qui s'ajustaient au mieux sur nos spectres expérimentaux, nous avons construit la courbe théorique globale que nous avons représentée sur la FIGURE 43 avec les spectres de réflexion sélective des différentes régions.

Nous avons aussi représenté le spectre théorique de réflexion sélective que nous avons construit grâce aux données que l'on trouve dans HITRAN. En plus de compéter HITRAN dans une certaine mesure et dans la limite de résolution de notre système, l'un des points intéressant ici c'est que, comme la réflexion sélective est une technique linéaire en puissance, nous avons obtenu les bons rapports des amplitudes relatives des transitions dans la gamme. Notre résolution nous a également permis de contredire l'idée de la présence de transitions de croisement. Toutes les transitions répertoriées en absorption saturée ont été résolues en réflexion sélective. Ceci puisqu'il n'y a pas de transition avec un niveau en commun dans le Doppler.

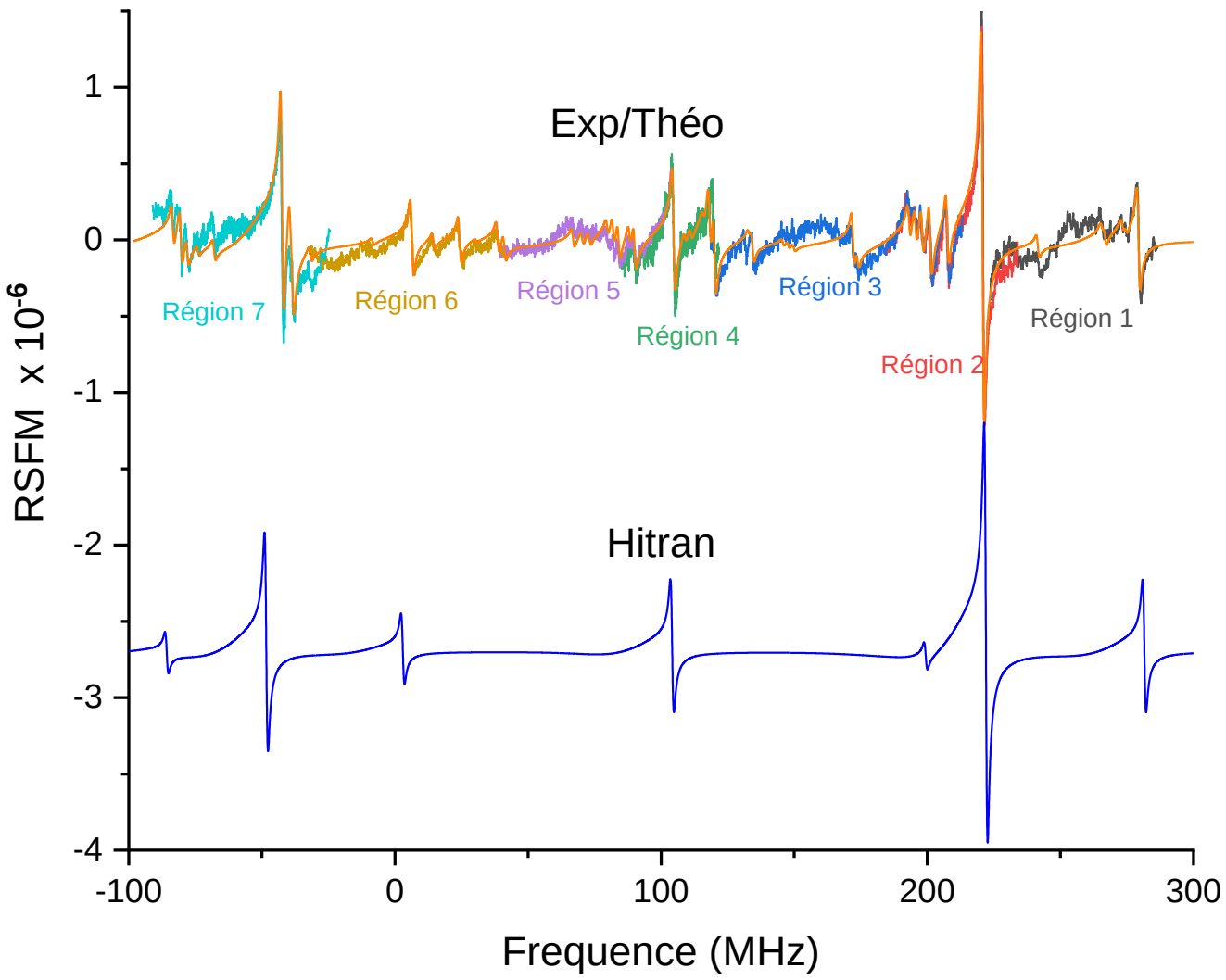


FIGURE 43 *Spectre de réflexion sélective du $SF_6$ sur une gamme d'environ* $\mathbf{400\ MHz}$ *autour de la transition sP(1,0) du $NH_3$. Ce spectre a été obtenu en asservissant le laser sur différentes régions spectrales mais recombinées grâce à notre base de références de fréquence des transitions. La simulation a aussi été faite région par région et grâce aux données recueillies nous avons construit le spectre global. Nous avons fait de même avec les données de HITRAN.*

Notons cependant qu'une ligne de base de type fond interférométrique ($\sim 10^{-7}$) reste quand même visible malgré la bonne superposition de la théorie sur l'expérience.

Nous avons regroupé toutes les données que nous avons pu obtenir en faisant l'étude du spectre de $SF_6$ par absorption saturée et par réflexion sélective sur les FIGURE 44 et FIGURE 45.

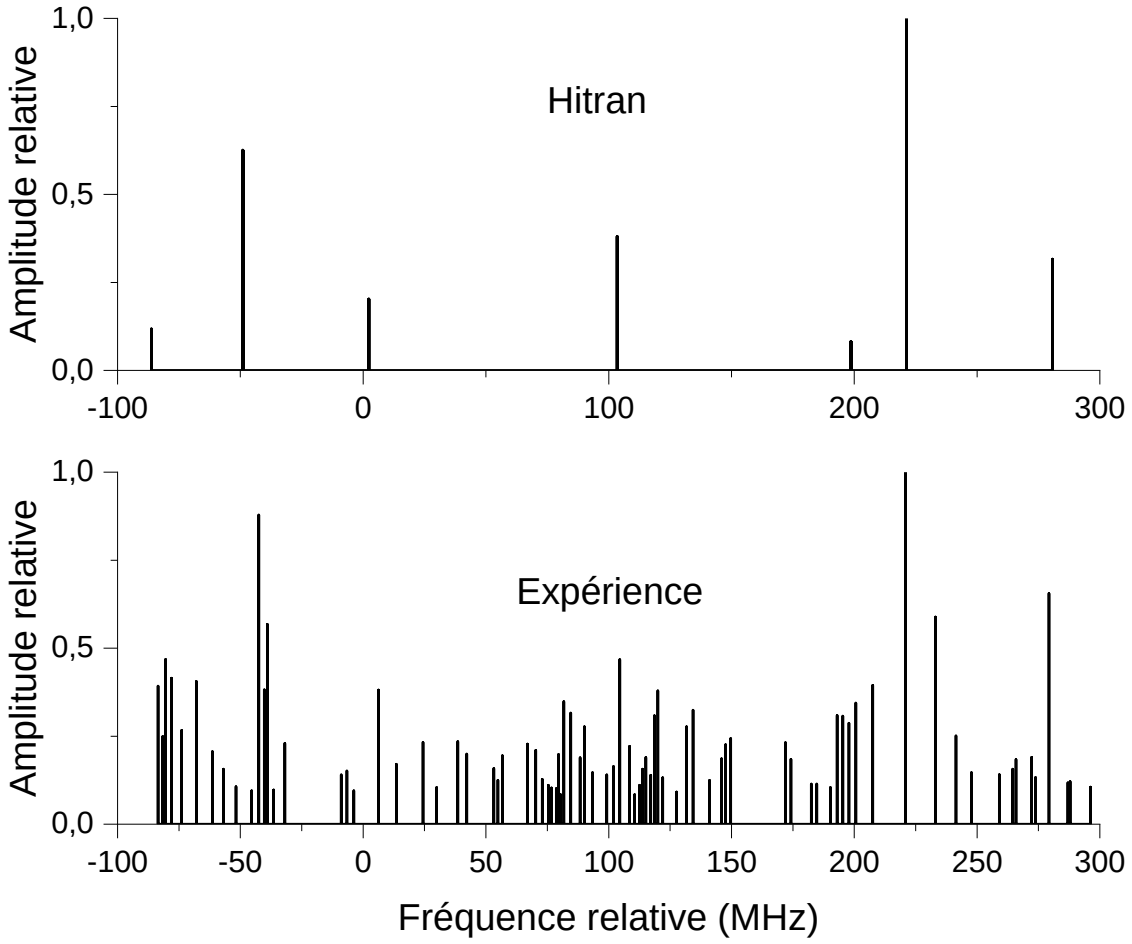


FIGURE 44 *Représentation des transitions que nous avons répertoriées et leurs amplitudes relatives. Pour faciliter la comparaison avec les informations de la base de données HITRAN, nous avons normalisé ces amplitudes, dans les deux cas, par rapport à la plus grande transition du $SF_6$ sur cette gamme de fréquence.*

| Expérience | | Hitran | |
|---|---|---|---|
| Fréquence relative (MHz) | Amplitude normalisée | Fréquence relative (MHz) | Amplitude normalisée |
| | | -86,28027 | 0,02947 |
| | | -86,28027 | 0,08865 |
| | | -86,28027 | 0,11824 |
| -83,5 | 5,7 | | |
| -81,6 | 2,3 | | |
| -80,4 | 8,1 | | |
| -78,0 | 6,3 | | |
| -73,9 | 2,6 | | |
| -67,9 | 6,1 | | |
| -61,4 | 1,6 | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| -56,9 | 0,9 | | |
| -51,7 | 0,4 | | |
| | | -48,95611 | 0,6256 |
| | | -48,95611 | 0,6256 |
| -45,4 | 0,3 | | |
| -42,5 | 28,4 | | |
| -40,3 | 5,4 | | |
| -39,1 | 11,9 | | |
| -36,5 | 0,4 | | |
| -31,86 | 1,9 | | |
| -8,9 | 0,7 | | |
| -6,6 | 0,8 | | |
| -3,7 | 0,3 | | |
| | | 2,3084 | 0,2029 |
| | | 2,3084 | 0,2029 |
| 6,3 | 5,3 | | |
| 13,5 | 1,1 | | |
| 24,4 | 2,0 | | |
| 29,9 | 0,4 | | |
| 38,6 | 2,0 | | |
| 42,2 | 1,5 | | |
| 53,2 | 0,9 | | |
| 54,9 | 0,6 | | |
| 56,7 | 1,4 | | |
| 66,8 | 1,9 | | |
| 70,3 | 1,6 | | |
| 72,9 | 0,6 | | |
| 75,5 | 0,5 | | |
| 76,7 | 0,4 | | |
| 78,7 | 0,4 | | |
| 79,6 | 1,44 | | |
| 80,4 | 0,3 | | |
| 81,7 | 4,5 | | |
| 84,6 | 3,7 | | |
| 88,4 | 1,3 | | |
| 90,1 | 2,8 | | |
| 93,4 | 0,8 | | |
| 99,3 | 0,7 | | |
| 101,9 | 1,0 | | |
| | | 103,4284 | 0,38043 |
| | | 103,4284 | 0,38043 |
| 104,5 | 8,0 | | |
| 108,5 | 1,8 | | |
| 110,6 | 0,3 | | |
| 112,6 | 0,5 | | |
| 113,8 | 0,9 | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 115,2 | 1,3 | | |
| 117,2 | 0,7 | | |
| 118,6 | 3,5 | | |
| 120,0 | 5,3 | | |
| 122,0 | 0,6 | | |
| 127,6 | 0,3 | | |
| 131,7 | 2,8 | | |
| 134,3 | 3,9 | | |
| 141,1 | 0,6 | | |
| 145,9 | 1,3 | | |
| 147,6 | 1,9 | | |
| 149,7 | 2,2 | | |
| 172,0 | 2,0 | | |
| 174,2 | 1,3 | | |
| 182,5 | 0,5 | | |
| 184,7 | 0,5 | | |
| 190,3 | 0,4 | | |
| 193,0 | 3,5 | | |
| 195,3 | 3,5 | | |
| 197,8 | 3,0 | | |
| | | 198,67246 | 0,08213 |
| | | 198,67246 | 0,08213 |
| 200,7 | 4,4 | | |
| 207,5 | 5,7 | | |
| 220,9 | 36,8 | | |
| | | 221,21685 | 0,60024 |
| | | 221,21685 | 0,79952 |
| | | 221,21685 | 1 |
| 233,1 | 12,7 | | |
| 241,4 | 2,3 | | |
| 247,7 | 0,8 | | |
| 259,1 | 0,7 | | |
| 264,5 | 0,9 | | |
| 265,8 | 1,2 | | |
| 272,3 | 1,3 | | |
| 273,8 | 0,7 | | |
| 279,3 | 15,8 | 280,69568 | 0,18961 |
| | | 280,69568 | 0,25362 |
| | | 280,69568 | 0,31643 |
| 287,0 | 0,5 | | |
| 287,9 | 0,5 | | |
| 296,2 | 0,4 | | |

FIGURE 45 *Tableau récapitulatif des transitions du $SF_6$ que nous avons mesurées et le principales transitions de HITRAN, dans la gamme de fréquence allant de $-\mathbf{100}$ à $\mathbf{300}\ \boldsymbol{MHz}$ autour de la transition du $NH_3$ constituant le zéro de cette échelle.*

### 4.2.7. Spectre d'absorption linéaire

Dans la section 4.2.2, nous avions évoqué le fait que nous avions des difficultés à construire un spectre d'absorption linéaire du $SF_6$ qui s'ajuste correctement sur le spectre expérimental. Au départ, nous voulions reconstruire le spectre en utilisant les données de HITRAN, mais comme nous venons de le voir, ces informations n'étaient pas suffisantes pour espérer avoir un spectre théorique similaire à l'expérience. Après avoir complété ces données, sans prétendre avoir obtenu une liste exhaustive, nous avons voulu revenir sur ce problème avec nos nouvelles données.

Nous avons enregistré le spectre global d'absorption linéaire (correspondant au signal direct de transmission dans la cellule d'absorption saturée) en même temps que celui de la réflexion sélective précédemment abordé. Nous avons normalisé le coefficient d'absorption obtenu et construit le spectre théorique avec les données dont nous disposions, voir FIGURE 46.

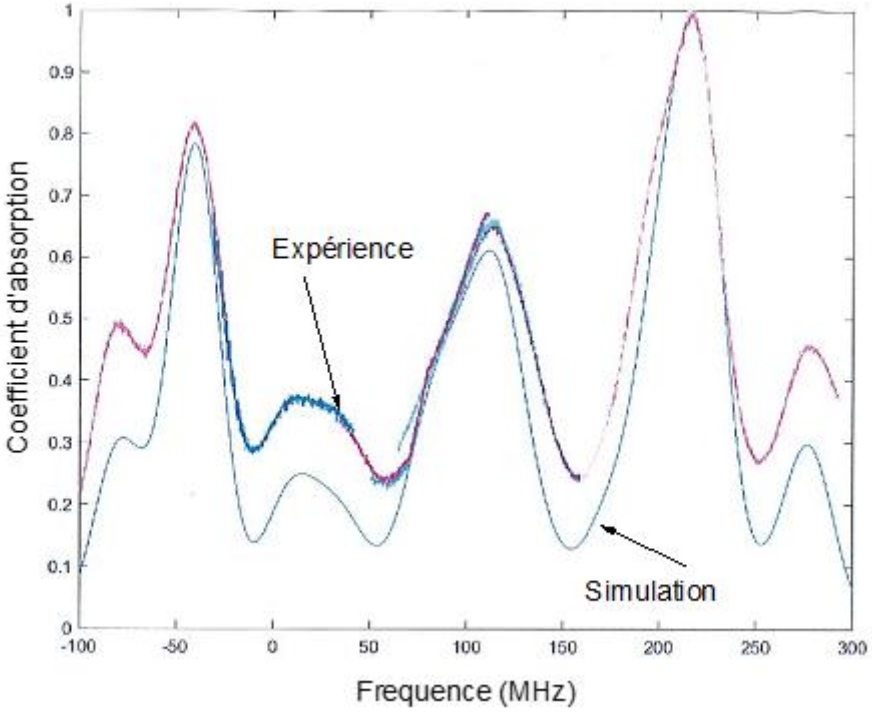


FIGURE 46 *Représentation du spectre d'absorption linéaire expérimental, déduit de la transmission de la cellule d'absorption saturée, avec le spectre théorique construit sur la base des infos du tableau (FIGURE 45) contenant les positions en fréquence des transitions du $SF_6$ et leurs amplitudes relatives.*

Lorsque nous avons enregistré le spectre globale d'absorption linéaire du $SF_6$, nous avons remarqué que celui-ci n'arrivait pas zéro. En faisant la comparaison de notre spectre d'absorption linéaire

expérimental avec les deux simulations, on remarque que celle faite avec les données de HITRAN contient des zones où l'absorption est nulle qui ne sont pas observées dans les donnes spectroscopiques expérimentales. Le spectre théorique obtenu en prenant en compte les données de la FIGUE 23 sont plus proches du spectre expérimental, pourtant on constate qu'il y a toujours un écart avec l'expérience.

On a d'abord supposé que l'absorption linéaire obtenu via la cellule d'absorption saturé est peut-être justement déformée par saturation et justifierait cet écart entre le spectre expérimental et la théorie. On a donc mesuré l'absorption linéaire, toujours à travers la cellule dédiée à l'absorption saturée, mais en appliquant différentes atténuations de la puissance laser dans l'optique d'observer une variation de la forme du spectre causée par la saturation d'excitation.

Dans la FIGURE 47, nous avons représenté le spectre d'absorption linéaire pour différentes puissances lasers obtenues en plaçant des atténuateurs sur le parcours du faisceau avant que le laser arrive sur la cellule.

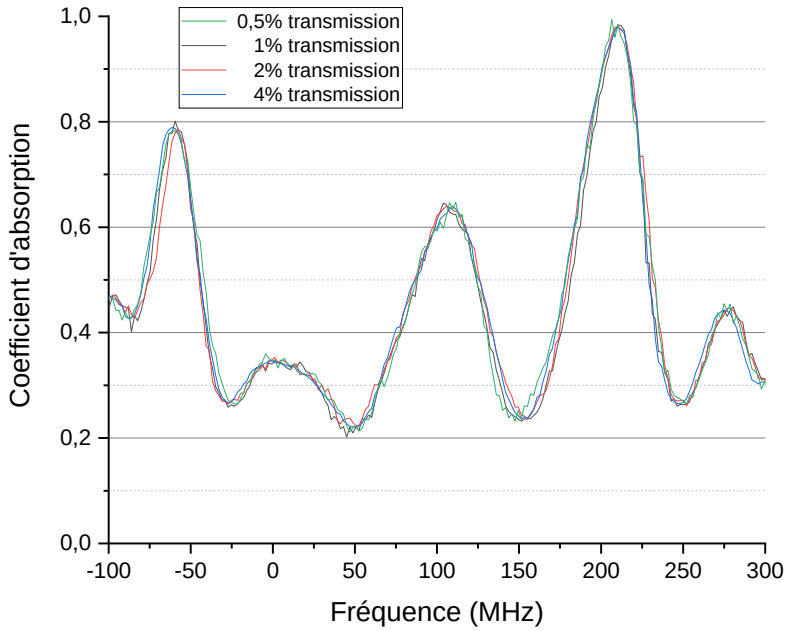


FIGURE 47 *Comparaison du spectre d'absorption linéaire enregistré à différentes atténuations de la puissance laser.*

On se rend compte que nous ne sommes pas dans un régime de saturation. Ce n'est donc pas la cause de cette déformation qui fait que les simulations ne se superposent pas aux expériences. Nous avons

finalement supposé que ce qui pourrait expliquer cette difficulté à reproduire le spectre d'absorption linéaire du $SF_6$ serait la présence d'autres petites transitions qu'on n'a pu voir ni en réflexion sélective, ni en absorption saturée. Ces petites transitions pouvaient s'ajouter et former une sorte de fond sur le signal direct d'absorption linéaire.

Le rapport signal/bruit actuel du spectre de réflexion sélective ne nous permet pas d'identifier des transitions plus petites que $0.1\ ppm$ puisqu'elles seraient cachées dans le bruit. C'est aussi l'ordre de grandeur du fond interférométrique que l'on obtient après avoir appliqué la technique de suppression de ce fond et accumulé une cinquantaine de courbes.

Notons cependant que si l'on regarde de plus près nos spectres d'absorption saturée dont le signal/bruit est mieux que celui de la réflexion sélective, nous pouvons voir que ceux-ci contiennent des éléments que l'on peut assimiler à des transitions. Pourtant ces transitions restent difficiles à identifier et c'est pourquoi nous avons volontairement omis de les prendre en compte puisqu'il nous était difficile de leur attribuer une fréquence et quasiment impossible de leur attribuer une amplitude, voir FIGURE 48.

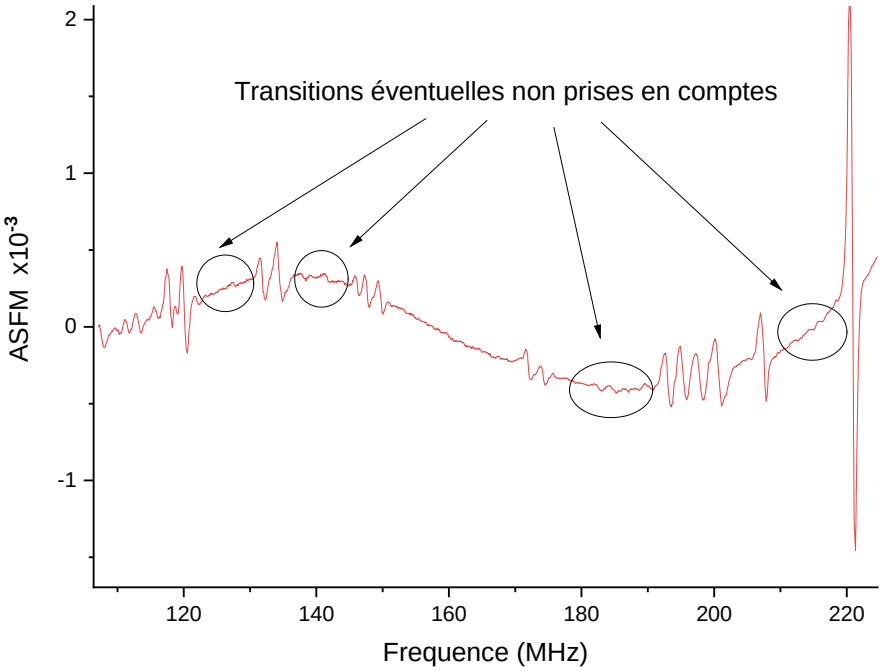


FIGURE 48 *Il y a vraisemblablement de très petites transitions plus ou moins visibles sur les spectres d'absorption saturée mais qui se confondent avec le bruit. Ces transitions peuvent être responsable de l'écart entre le fond du spectre d'absorption linéaire expérimental et le spectre théorique.*

Une étude plus approfondie pour clarifier cette hypothèse nécessiterait une accumulation d'un nombre beaucoup plus important de courbes et peut-être une technique supplémentaire de suppression de fond. Tout ceci afin d'avoir un rapport signal/bruit permettant de mesurer ces éventuels petits signaux. Nous n'avons pas poussé cette étude jusqu'à ce niveau puisque son intérêt allait bien au-delà de celui de mon travail de thèse.

## 4.3.Conclusion

L'utilisation des deux molécules, $NH_3$ et $SF_6$ choisis pour leurs fortes transitions rovibrationnelles dans la gamme d'émission de notre laser, nous a permis de déterminer les conditions expérimentales nécessaires pour voir leurs spectres de réflexion sélective. Ces spectres moléculaires de réflexion sélectives sont les premiers à avoir été observés. L'utilisation du laser à cascade quantique fut aussi une réussite pour cette étude, en comparaison aux lasers à gaz communément utilisés, puisqu'il nous a permis d'obtenir des spectres avec une résolution meilleure que le $MHz$. A l'heure où les mesures expérimentales ont été arrêtées, une amélioration du signal/bruit était envisageable, sans changement majeurs du système. En l'occurrence, le procédé de réduction du fond interférométrique par la méthode de modulation aurait pu être automatisé afin d'optimiser son efficacité et favoriser l'accumulation d'une multitude de spectres et ainsi augmenter le rapport signal/bruit en faisant la moyenne.

Mais suivre cette direction reviendrait à définir un nouveau projet. La suite logique de l'expérience de réflexion sélective est d'utiliser la possibilité qu'elle nous offre de pouvoir mesurer l'interaction molécule-surface. C'est pourquoi, lorsque nous avons fait l'analyse des derniers spectres de réflexion sélective, aussi bien ceux de $SF_6$ que ceux du $NH_3$, nous avons fait quelques tentatives de mesure de $C_3$. Nous voyons de légères déformations entre les spectres expérimentaux et les spectres théoriques sachant que ces derniers sont construits sur la base d'un modèle ne prenant pas en compte l'interaction de van der Waals. Notons toutes fois que malgré cette amélioration de résolution, nous n'avons toujours pas une sensibilité suffisante pour observer une déformation du spectre de réflexion sélective due essentiellement à l'interaction molécule – surface. Il est vrai qu'il reste quand-même un

fond parasite sur les spectres pouvant être responsable de ces légers décalages entre la théorie et l'expérience rendant la tentative de mesure de $C_3$ difficile.

En fonction des limites de notre système, en l'occurrence une largeur de raie globale $\Gamma \sim 0.5\ MHz$, une longueur d'onde $\lambda \sim 10.5\ \mu m$ et en supposant dans le meilleur des cas un $A = 2kC_3/\Gamma\ = 0.01$ pouvant traduire les déformations visibles que l'on voit sur nos spectres ; la limite mesurable du $C_3$ avec notre système serait de $12\ kHz/\mu m^3$. Or, on estime que le $C_3$ est plutôt compris entre $0.1$ et $1\ kHz/\mu m^3$.

Si nous voulons encore accroître la sensibilité de nos mesures, nous devons apporter des modifications majeures à notre système. Nous pouvons changer de molécule et aller vers celles ayant de plus fortes transition. Nous pouvons aussi changer choisir des molécules ayant des transitions à de plus petites longueur d'onde puisqu'elles nous permettront de les sonder plus proches de la surface. La réflexion sélective étant une technique qui permet de sonder une épaisseur de gaz dont la profondeur est définie par la longueur d'onde du laser utilisée. Notre laser actuel émettant à $10.5\ \mu m$, il nous permet de sonder les molécules à $\sim 1.5\ \mu m$ à proximité de la surface de ZnSe. Or, vu que l'interaction avec la surface est inversement proportionnelle au cube de la distance avec la surface, utiliser un laser à $4\ \mu m$ (par exemple, avec la molécule de $CO_2$ qui a de fortes transitions à cette longueur d'onde) nous permettrait de gagner un facteur $10$ en sensibilité sur la mesure de l'interaction molécule-surface ($C_3$). Cela en supposant que la valeur du $C_3$ de l'interaction ZnSe – $CO_2$ est similaire à celle de l'interaction ZnSe – $NH_3$.

Une autre piste serait de garder le même laser et d'affiner sa largeur. En effet, on peut réduire la largeur du laser en l'asservissant sur une transition d'absorption saturée. Cela à condition que le système d'asservissement ait une capacité de correction dans une bande passante haute fréquence (22). De cette manière, on pourrait faire avoir au laser asservi (sur une transition d'absorption saturée une largeur similaire à celle de la transition), des largeurs de l'ordre de quelques $kHz$. Soit une largeur $\sim 100$ fois plus petite celle de notre QCL. On augmenterait ainsi la possibilité de mesurer et détecter une déformation sur les spectres. Cependant, on devra aussi réduire la profondeur de modulation de la même manière pour ne pas qu'elle soit considérée comme le facteur limitant la résolution spectrale. Sauf que ce changement de paramètre se traduirait par une diminution proportionnelle de l'amplitude de nos signaux expérimentaux. Dans la première partie du chapitre consacré aux $NH_3$, on voit que, sur la FIGURE 29, l'amplitude de la transition centrale vaut $\sim 10^{-6}$. L'exemple de ce cas de figure implique

que l'on diviserait par $100$ cette amplitude, et la compensation de cette baisse nécessiterait un nombre trop important de scans (plus de $10000$ scans) pour avoir un rapport signal/bruit similaire. Sachant que nous enregistrons une dizaine de scan en une demi-heure environs à raison de $\sim 3\ min/scan$. Cette idée ne nous paraît pas réaliste.

Donc, pour mesurer l'interaction molécule-surface, au vue des limites de résolution et de sensibilité de notre système actuel, la meilleure option serait de nous orienter vers la conception de cellules minces afin d'avoir un contrôle sur le confinement moléculaire et ainsi amplifier l'interaction avec les parois. C'est le point que nous allons aborder dans le chapitre suivant et celui-ci vient clore ce travail de thèse.

# Bibliographie

1. *A widely tunable 10-µm quantum cascade laser phase-locked to a state-of-the-art mid-infrared reference for precision molecular spectroscopy.* **Sow, P. L. T. and al.** 26, Jun 2014, Appl. Phys. Lett, Vol. 104, p. 264101.

2. *Progress towards an accurate determination of the Boltzmann constant by Doppler spectroscopy.* **Lemarchand, C., et al.** 7, Jul 2011, New J. Phys., Vol. 13, p. 073028.

3. *Vibration-rotation molecular constants for the ground and (v3=1) states of 32SF6 from saturated absorption spectroscopy.* **Bobin, B., et al.** 1, Jan 1987, J. Mol. Spectrosc., Vol. 121, pp. 91-127.

4. *Atom-wall interaction.* **Bloch, D. and Ducloy, M.** s.l. : Academic Press, 2005, Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics, Vol. 50, pp. 91-154.

5. *Casimir-Polder interactions in the presence of thermally excited surface modes.* **Laliotis, A., et al.** 2014, Nat. Commun., Vol. 5.

6. *Experimental observations of temperature effects in the near-field regime of the Casimir-Polder interaction.* **Silans, T. Passerat de and al.** 7, 2014, Laser Phys., Vol. 14, p. 074009.

7. *Collapse and revival of a Dicke-type coherent narrowing in a sub-micron thick vapor cell transmission spectroscopy.* **Dutier, G. and al.** 1, Jul 2003, Europhys. Lett. EPL, Vol. 63, pp. 35-41.

8. *Exploring the van der Waals atom-surface attraction inthe nanometric range.* **Fichet, M. and al.** 5, March 2007, Europhys. Lett. EPL, Vol. 77, p. 54001.

9. *Selective reflection spectroscopy of a resonant vapor at the interface with a metallic layer.* **Chevrollier, M., et al.** 4, Mar. 2001, Phys. Rev. E, Vol. 63.

10. *New feature in selective reflection with a highly parallel window: phase-tunable homodyne detection of the radiated atomic field.* **Papoyan, A. V. and al.** 2, Aug 2004, Eur. Phys. J. D. , Vol. 30, pp. 265-273.

11. *General theory of frequency modulated selective reflection. Influence of atom surface interactions.* **Martial Ducloy, Michèle Fichet.** Villetaneuse : s.n., Décembre 1991, Jounale de Physique , Vol. II, pp. 1429 - 1446.

12. *High resolution selective reflection spectroscopy as a probe of long-range surface interaction : measurement of the surface van der Waals attraction exerted on excited Cs atoms.* **Chevrollier, M., et al.** 23, 1992, Journ. Phys., Vol. 2.

13. *Hyperfine structure in excited vibrational states of NH3 studied by laser-Stark spectroscopy.* **Weber, W. H.** 5, May 1985, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 2, p. 829.

14. *High-Accuracy Determination of the Frequency and Quadrupole Structure of the sP(1,0) and the aR(0,0) Transitions to the v2 State of the 14NH3.* **S. Urban, F. Herlemont, M. Khelkhal, H. Fichoux, J. Legrand.** 2, April 2000, Journal of Molecular Spectroscopy, Vol. 200, pp. 280-282.

15. *Measurements of line intensities and half-widths in the 10-µm bands of 14NH3.* **Vassilii Nemtchinov, Keeyoon Sung, Prasad Varanasi.** s.l. : Elsevier, February 2004, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 83, pp. 243-265.

16. *First analysis of the v3+v5 combination band of SF6 observed at Dopller-limited resolution and effective model for v3+v5 - v5 hot band.* **Faye, M., et al.** 37-42, Jun 2018, J. Mol. Spectrosc, Vol. 348.

17. *New accurate fit of an extended set of saturation data for the v3 band of SF6: comparison of Hamiltonians in the spherical and cubic tensor formalisms.* **Acef, O., et al.** 2, Feb 2000, J. Mol. Spectrosc., Vol. 199, pp. 188-204.

18. *Revisiting optical spectroscopy in a thin vapor cell: mixing of reflection and transmission as a Fabry-Perot microcavity effect.* **Dutier, G., et al.** 5, May 2003, J. Opt. Soc. Am. B. , Vol. 20, p. 793.

19. *Testing the limits of the Maxwell distribution of velocities for atoms flying nearly parallel to the walls of a thin cell.* **Torodov, P. and Bloch, D.** 19, Nov. 2017, J. Chem. Phys., Vol. 147, p. 194202.

20. *Infrared look at the spectral effects of submicron confinements of CO2 gas.* **Hartmann, J.-M. and al.** 1, Jan 2016, Phys. Rev. A, Vol. 93.

21. *Laser spectroscopy of gas confined in nanoporous materials.* **Svensson, T. and Shen, Z.** 2, 2010 : s.n., Jan, Appl. Phys. Lett., Vol. 96, p. 021107.

22. *Subkilihertz linewidth roo-temperature mid-infrared quantum cascade laser using a molecular sub-Doppler reference.* **F. Cappelli, I. Galli, S. Borri, G. Giusfredi, P. Cancio, D. MAzzotti, A. Montori, N. Akikusa, M. Yamanishi, S. Bartalini, Paolo De Natale.** 23, s.l. : Optics Letters, 2012, Vol. 37. 172699.

# CHAPITRE 5 - Conclusion

Nous avons effectué la spectroscopie de réflexion sélective avec modulation de fréquence (RSFM) sur des raies rovibrationnelles des molécules $NH_3$ et $SF_6$. Nos expériences ont été effectuées avec un QCL accordable sur une large gamme de fréquence ($150GHz$) autour de $10{,}6\ \mu m$. Nos résultats ont pour l'essentiel était obtenus dans une plage de fréquence de $\sim 400\ MHz$ autour de la transition rovibrationnelle sP(1,0) du $NH_3$ située à $948.23204\ cm^{-1}$ selon la base de données Hitran.

La caractérisation du QCL, nous a permis d'estimer sa largeur spectrale ($\sim 0.5\ MHz$ en court terme) en utilisant la spectroscopie d'absorption saturée et sa dérive en fréquence en utilisant le spectre d'absorption linéaire comme discriminateur de fréquence. La dérive en fréquence du laser a été réduite grâce à l'asservissement du laser sur la raie sP(1,0) du $NH_3$. Cette technique nous a permis de mesurer des spectres de réflexion sélective ($NH_3$ et $SF_6$) dont la résolution spectrale a été limité essentiellement par la largeur du laser. Nous avons également développée une technique pour moduler la population moléculaire (vider et remplir la cellule avec du gaz) qui nous a permis de réduire des signaux parasites (ligne de base) 'polluant' nos spectres, à un niveau autour de $0.1\ ppm$. Grace à ces avancements techniques nous avons effectué des mesures de réflexion sélective sur la transition sP(1,0) du $NH_3$, qui nous permettent de résoudre sa structure hyperfine et sur une multitude de transitions rovibrationnelles du $SF_6$ (non répertoriées dans la base de données HITRAN).

Au cours de nos mesures, nous avons sondé les vapeurs de $NH_3$ et $SF_6$ dans une épaisseur de $\lambda/2\pi \sim 1{,}5\ \mu m$ à proximité de la surface de ZnSe. Cette distance, définie par la technique de réflexion sélective elle-même, a constitué une limite de notre système lorsque nous avons voulu mesurer l'interaction molécule-surface. Toutefois, les résultats obtenus nous montrent qu'avec notre système nous pouvons sonder des gaz moléculaires dans des épaisseurs micrométriques à côté de surface. Ces résultats constituent une première tentative de la mesure de l'interaction molécule-surface avec une méthode spectroscopique.

Une estimation montre que la valeur minimale du coefficient van der Waals, $C_3$, mesurable avec cette expérience de réflexion sélective est compris entre $10 - 100\ kHz\ \mu m^3$. Cette sensibilité n'est pas suffisante pour mettre en évidence des interactions molécule-surface avec les systèmes (molécules) étudiés ici. C'est ainsi que nous avons prévu dans la suite de ces travaux d'utiliser des cellules minces. Pour des cellules minces, la profondeur de sondage caractéristique n'est plus définie par la longueur

d'onde mais par l'épaisseur L de la cellule. La réduction de l'épaisseur de la cellule entraîne une perte linéaire de l'amplitude du signal, suivie pourtant d'une augmentation de la sensibilité de $C_3$ par $L^3$. L'interaction Casimir-Polder (molécule-surface) pourrait ainsi être mesurable pour des cellules d'épaisseur nanométriques ($< 100\ nm$).

Le prototype de cellule mince que nous avons déjà fabriqué est constitué de $2$ fenêtres de ZnSe traitées antireflet dont l'une est faite avec une petite ouverture permettant le remplissage et le vidage de la cellule avec un gaz moléculaire, voir FIGURE 49. L'espaceur, qui délimite la distance entre les deux parois internes des fenêtres, est fait d'un film d'or de $5\ \mu m$ d'épaisseur en forme annulaire. Ce film d'or a été obtenu dans le commerce et les épaisseurs disponibles sont compris entre $1$ et $5\ \mu m$. Il nous est toujours possible de fabriquer des cellules minces avec des espaceurs d'épaisseur plus faible en utilisant des techniques de dépôt de couche mince sous vide (évaporation thermique). Il nous sera donc plus tard possible de confiner plus fortement le gaz moléculaire. Ce contrôle du confinement rend notre dispositif idéal pour la réalisation de systèmes compactes de référence de fréquences moléculaires. L'ensemble fenêtres-espaceur est fixé avec des brides qui appliquent une pression mécanique afin de maintenir la cellule et assurer sont étanchéité.

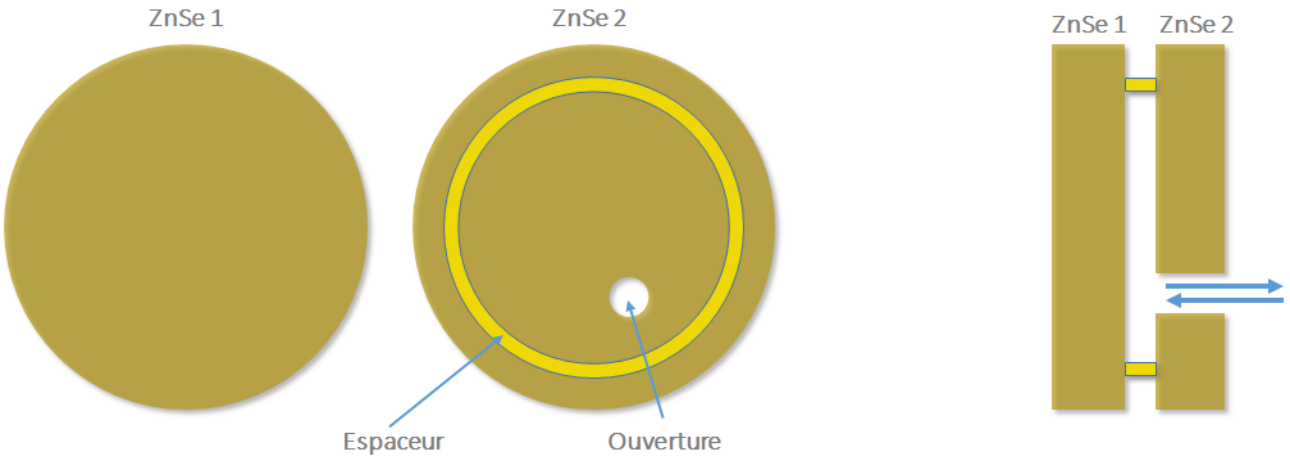


FIGURE 49 *Représentation simplifiée de la cellule mince. Elle est constituée de deux fenêtre de ZnSe. On voit l'ouverture de la deuxième fenêtre laissant pour le passage du gaz moléculaire. L'espace est découpée en anneau et sert à délimiter le volume.*

FIGURE 50 *Cellule mince avec ses brides et un tuyau pour le passage du gaz. Les fenêtres sont aussi en ZnSe.*

Dans la FIGURE 50 on montre une photo de la cellule mince fabriquée par le groupe. Pour la suite la cellule va être mis sous vide et son épaisseur va être caractérisé optiquement. Dans un premier temps, les cellules seront remplies avec $NH_3$ et $SF_6$ que nous allons sonder en utilisant le système laser développé au cours de cette thèse. Le groupe envisage de remplir des cellules minces avec un gaz d'acétylène pour fabriquer des références de fréquences moléculaires compactes en longueurs d'onde télécom.