



HAL
open science

Première détermination de la constante de Boltzmann par une méthode optique

Mickaël Guinet

► **To cite this version:**

Mickaël Guinet. Première détermination de la constante de Boltzmann par une méthode optique. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2006. Français. NNT : . tel-00121051

HAL Id: tel-00121051

<https://theses.hal.science/tel-00121051>

Submitted on 19 Dec 2006

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
Laboratoire de **Physique des Lasers**
Spécialité : Sciences Physiques

THÈSE

présentée par

Mickaël Guinet

pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN PHYSIQUE
DE L'UNIVERSITÉ PARIS 13

Première détermination de la constante de Boltzmann par une méthode optique

Soutenue le 23 novembre 2006 devant la commission d'examen :

| | | | |
|----------|-----------|-------------|---------------------|
| Madame | Anne | Amy-Klein | Directrice de thèse |
| Monsieur | Claude | Camy-Peyret | Rapporteur |
| Monsieur | Christian | Chardonnet | |
| Monsieur | Laurent | Hilico | Rapporteur |
| Monsieur | Marc | Himbert | Président du Jury |
| Monsieur | Terry | Quinn | (excusé) |

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué d'octobre 2003 à septembre 2006 au sein du Laboratoire de Physique des Lasers de l'Université Paris XIII, dans l'équipe «HOTES», dirigée conjointement par Christian-Jean Bordé et Christian Chardonnet. Je remercie Messieurs Christian Chardonnet et Charles Desfrancois, qui se sont succédés à la direction du « Laboratoire de Physique des Lasers » au cours de cette période, pour m'y avoir accueilli et m'avoir ainsi permis de bénéficier d'un environnement scientifique tout à fait remarquable.

Anne Amy-Klein m'a proposé ce sujet de thèse et a dirigé mon travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son dynamisme et sa disponibilité. Son enthousiasme et son engagement personnel tout au long de ce travail ont été essentiel au bon déroulement de ma thèse. Je tiens également à la remercier pour le temps investi dans les corrections de ce manuscrit. Je suis heureux de pouvoir lui dire combien j'ai apprécié travailler sous sa direction.

Je souhaite remercier, avec la même reconnaissance, Christophe Daussy qui a secondé Anne dans l'encadrement de ma thèse et dont la participation au montage de l'expérience « mesure de la constante de Boltzmann » a été très importante.

Le montage expérimental présenté dans ce manuscrit est basé sur une idée de Christian-Jean Bordé. Il s'est beaucoup investi sur ce projet, notamment sur les questions de formes de raies, et a toujours suivi de près les développements expérimentaux. J'ai été très sensible à l'intérêt qu'il a porté à ce projet et je tiens ici à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa contribution à ce travail.

Je souhaite profondément remercier l'ensemble de l'équipe HOTES, les trois années que j'ai passées en leur compagnie ont été à la fois très agréables et très enrichissantes scientifiquement et humainement.

Je souhaite remercier Khelifa Djerroud qui est actuellement en 2^{ème} année de thèse et qui me succède sur l'expérience « mesure de la constante de Boltzmann ». Je lui souhaite beaucoup de réussite.

Mes très vifs remerciements vont aussi à Alexander Shelkownikov et Robert James Butcher pour m'avoir formé sur l'expérience « franges de Ramsey ».

Je tiens également à témoigner ma sympathie à Frédéric Du Burck.

Je souhaite remercier l'équipe de l'atelier de mécanique surtout Michel Fosse pour la construction du thermostat, des supports de cavité. Ce travail à nécessité de forte interaction avec l'atelier d'électronique (Olivier Lopez), l'atelier d'optique (Thierry Billeton). J'ai particulièrement apprécié leur grande disponibilité et l'efficacité de leur travail.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le LNE-INM, Je remercie l'ensemble des membres de l'équipe température, et tout particulièrement Stéphane Briaudeau, pour leur contribution à ce projet, et les nombreuses discussions échangées

Je suis reconnaissant envers Monsieur Marc Himbert de m'avoir fait l'honneur de présider la commission d'examen. Je remercie également Messieurs Laurent Hilico et Claude Camy-Peyret d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon mémoire de thèse. Je les remercie pour leurs remarques et corrections ainsi que pour les discussions scientifiques que nous avons eues. Je remercie également Terry Quinn d'avoir accepté de faire parti de mon jury.

Je voudrais saisir cette occasion pour remercier l'ensemble des membres du Laboratoire pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Georges Wlodarczak directeur du laboratoire PHLAM, où j'effectue en ce moment un poste ATER. De même je remercie Jean Cosléou, Patrice Cacciani, Mohammed Khelkhal, Marcela Tudorie pour m'avoir accepté dans leur équipe.

Enfin je remercie à titre personnel ceux qui m'ont soutenu durant ma thèse : Mes parents, Laetitia, Jonathan, Olivier, Gwenaëlle, Charles, Isabel, Nathalie, Martine, Michel, Albert, Thierry, Julien, Fabrice, Bertrand, Marc, Marcela, Juan, Manuel, Julien, Anne-Amandine, Karen, Jérôme, Martine et Rapka, Jennifer, les deux seb, Polo, les trois Laurents, Isabelle, Jules, Thanatis, Katarzyna, Clara, Khelifa, JC, Hakim

Table des matières

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| INTRODUCTION | | 5 |
| CHAPITRE 1. | <i>Le système international d'unité et l'unité de température</i> | 9 |
| I. | Petit historique du système SI | 11 |
| II. | Les Unités actuelles | 12 |
| A. | La seconde | 12 |
| B. | Le mètre | 13 |
| C. | Le kilogramme | 14 |
| D. | Le Kelvin | 15 |
| E. | L'ampère | 16 |
| F. | La mole | 18 |
| a) | Valeur recommandée par le CODATA | 18 |
| b) | Mesure directe de N_A par les expériences de sphère de silicium | 18 |
| G. | La Candela | 19 |
| III. | Lien entre les unités et les constantes | 20 |
| IV. | Discussion sur le système d'unités actuel [1, 27, 28] | 21 |
| A. | La Balance du Watt | 21 |
| B. | Incompatibilité entre la valeur de N_A recommandée par le CODATA et celle mesurée à partir des sphères de silicium | 23 |
| a) | Incertitude sur la valeur de N_A | 23 |
| b) | Incidence sur notre expérience de mesure de k | 23 |
| V. | Vers une redéfinition du Kelvin: | 24 |
| A. | Lien entre le kelvin et la constante de Boltzmann | 24 |
| B. | État de l'art pour la mesure de k [34] | 24 |
| a) | Thermométrie à gaz | 25 |
| (1) | Thermométrie à gaz à volume constant | 25 |
| (2) | Thermométrie acoustique à gaz | 25 |
| (3) | Mesure de la constante diélectrique d'un gaz | 26 |
| b) | Mesure du bruit thermique d'une résistance | 26 |
| c) | Mesures basées sur le rayonnement d'un corps noir | 27 |
| (1) | Mesure de luminance totale | 27 |
| (2) | Mesure de la luminance maximale | 28 |
| C. | Nouvelle méthode de mesure de k | 28 |
| CHAPITRE 2. | <i>Forme de raie</i> | 33 |
| I. | Calcul de la forme de raie | 35 |
| A. | Calcul des différentes contributions à la forme de raie | 35 |
| a) | L'atome ou la molécule à 2 niveaux | 35 |
| b) | L'effet Doppler | 36 |
| c) | L'élargissement Doppler | 37 |
| d) | Profil de Voigt | 39 |
| B. | Différentes sources d'élargissements | 40 |
| a) | Élargissement par collisions | 40 |
| b) | Élargissement par puissance | 42 |

| | | | |
|--------------------|-----|---|-----------|
| | (2) | Courbure des fronts d'onde _____ | 42 |
| II. | | Forme de raie complète _____ | 44 |
| A. | | Rappels de Mécanique quantique _____ | 44 |
| a) | | Fonction d'ondes et équation de Schrödinger _____ | 44 |
| b) | | Matrice densité _____ | 45 |
| B. | | Représentation sous forme de Diagramme _____ | 46 |
| C. | | Cas de l'absorption à un photon _____ | 47 |
| a) | | Expression générale de la puissance absorbée dans l'onde laser _____ | 47 |
| b) | | Forme de raie dans l'hypothèse d'un mouvement classique des molécules 49 | |
| c) | | Cas d'une onde plane _____ | 50 |
| d) | | Forme de raie en présence d'un faisceau gaussien _____ | 50 |
| e) | | Étude sur les contributions dues aux effets de transit _____ | 52 |
| CHAPITRE 3. | | <i>Dispositif expérimental</i> _____ | 57 |
| I. | | La molécule de NH ₃ _____ | 59 |
| A. | | Pourquoi l'avoir choisie ? _____ | 59 |
| B. | | Dédoublment des niveaux "a" et "s" _____ | 59 |
| C. | | Caractéristique de la raie choisie _____ | 60 |
| D. | | Fonction de partition _____ | 61 |
| E. | | Autres transitions ou molécules _____ | 64 |
| II. | | Présentation générale du montage _____ | 65 |
| A. | | Le laser à CO ₂ _____ | 66 |
| a) | | Présentation du laser à CO ₂ _____ | 66 |
| b) | | Caractéristiques spectrales du laser à CO ₂ _____ | 67 |
| B. | | Asservissement du laser _____ | 68 |
| a) | | La molécule d'OsO ₄ _____ | 68 |
| b) | | Cavité de référence _____ | 68 |
| c) | | Stabilisation en modulation externe _____ | 70 |
| d) | | Caractéristique de l'asservissement sur une raie de OsO ₄ _____ | 71 |
| C. | | L'électro-optique large bande _____ | 74 |
| D. | | La cavité de filtrage _____ | 75 |
| E. | | L'asservissement en intensité _____ | 76 |
| F. | | Bilan _____ | 78 |
| III. | | Thermostat _____ | 79 |
| A. | | Configuration du thermostat _____ | 79 |
| a) | | La cellule d'absorption _____ | 79 |
| b) | | Le thermostat _____ | 80 |
| B. | | Le mélange eau-glace _____ | 80 |
| C. | | La mesure de la température _____ | 80 |
| D. | | Étalonnage de la chaîne de mesure de température _____ | 81 |
| a) | | La sonde de référence et le voltmètre _____ | 81 |
| b) | | Étalonnage de nos résistances _____ | 81 |
| E. | | Performances obtenues _____ | 82 |
| CHAPITRE 4. | | <i>Mesures de la largeur Doppler et analyse des résultats</i> _____ | 87 |
| I. | | Choix de la fonction modèle et des conditions d'acquisitions _____ | 89 |
| A. | | Choix de la fonction modèle _____ | 89 |
| a) | | Forme de raie théorique _____ | 89 |
| b) | | Choix du modèle _____ | 90 |

| | | |
|---------------------------------------|--|------------|
| c) | Modèle d'exponentielle de gaussienne _____ | 90 |
| d) | Influence de la structure hyperfine _____ | 91 |
| e) | Influence de la pression _____ | 92 |
| f) | Bilan de l'étude sur les élargissements _____ | 94 |
| B. | Optimisation des conditions d'acquisition _____ | 95 |
| a) | Largeur du balayage _____ | 95 |
| b) | Test du modèle sur des spectres expérimentaux _____ | 96 |
| c) | Evolution de l'incertitude sur la largeur en fonction du bruit d'amplitude présent sur les spectres _____ | 99 |
| II. | Résultats expérimentaux _____ | 100 |
| A. | Premier dispositif expérimental et premiers résultats _____ | 100 |
| a) | Caractéristiques d'un spectre _____ | 101 |
| b) | Analyse des résultats _____ | 101 |
| c) | Analyse du bruit _____ | 103 |
| B. | Description du nouveau dispositif _____ | 105 |
| C. | Deuxième série de mesures _____ | 106 |
| a) | Caractéristiques d'un spectre _____ | 106 |
| b) | Analyse des 2000 mesures _____ | 106 |
| c) | Calibration en pression _____ | 108 |
| d) | Convergence des mesures _____ | 109 |
| e) | Introduction d'une pondération des mesures _____ | 110 |
| D. | Recherche des effets systématiques _____ | 111 |
| a) | Effet de la puissance du faisceau _____ | 112 |
| (1) | Sur la forme de raie _____ | 112 |
| (2) | Sur le signal détecté _____ | 112 |
| b) | Proposition de mesure de la linéarité des détecteurs _____ | 112 |
| c) | Influence des modes d'ordres supérieurs _____ | 113 |
| d) | Effet de la pureté du gaz _____ | 113 |
| e) | Effet des paramètres de modulation _____ | 114 |
| (1) | Modélisation de l'effet _____ | 114 |
| (2) | Vérification expérimentale _____ | 116 |
| f) | Effet de la géométrie du faisceau _____ | 116 |
| g) | Effet du recouvrement des 2 voies sur le photodétecteur _____ | 116 |
| h) | Influence du fond _____ | 117 |
| E. | Nouvelle analyse des mesures _____ | 117 |
| a) | Série de spectres avec une faible pente _____ | 117 |
| b) | Corrélation entre la pente et la largeur des spectres _____ | 119 |
| F. | Bilan _____ | 121 |
| CHAPITRE 5. Perspectives _____ | | 123 |
| I. | Perspectives à court terme _____ | 125 |
| A. | Optimisation de l'asservissement sur cavité de filtrage _____ | 125 |
| a) | Réduction de la longueur de la cavité _____ | 125 |
| b) | Utilisation d'une cavité passive _____ | 126 |
| c) | Asservissement sur un flan de la cavité _____ | 127 |
| B. | Cellule multi passage _____ | 127 |
| C. | Raie avec un plus fort coefficient d'absorption _____ | 129 |
| D. | Optimisation de la chaîne de mesures _____ | 130 |
| II. | Perspectives à long terme _____ | 131 |
| A. | Thermostat régulé en température _____ | 131 |

| | | |
|---|---|------------|
| B. | La molécule de méthane _____ | 131 |
| CHAPITRE 6. <i>Contrôle absolue de la fréquence du laser CO₂</i> _____ 133 | | |
| I. | Asservissement sur une raie à deux photons de SF ₆ _____ | 135 |
| A. | Caractéristiques et performances de l'asservissement sur la raie à deux photons R(47) A ₂ de la bande 2v ₃ de SF ₆ _____ | 135 |
| B. | Mesures absolues du laser à CO ₂ et contrôle de sa fréquence par rapport à l'étalon primaire _____ | 137 |
| a) | Le Laser femtoseconde _____ | 137 |
| (1) | Principe de base des mesures avec un laser femtoseconde _____ | 137 |
| (2) | Principe du montage utilisé _____ | 138 |
| (3) | Dispositif expérimental _____ | 139 |
| b) | Lien optique _____ | 140 |
| (1) | Le signal de référence et la fibre optique _____ | 140 |
| (2) | Caractéristiques de la liaison par fibre libre _____ | 141 |
| (3) | Compensation du bruit de phase _____ | 142 |
| c) | Performances de notre chaîne de mesures _____ | 143 |
| C. | Mesure de la raie à deux photons à l'aide du laser femtoseconde _____ | 144 |
| D. | Laser à CO ₂ asservi sur la référence primaire par l'intermédiaire du laser femtoseconde _____ | 146 |
| II. | Franges de Ramsey _____ | 147 |
| A. | Principe de l'expérience [28-32] _____ | 147 |
| B. | Caractéristiques de la raie choisie _____ | 148 |
| C. | Montage expérimental _____ | 148 |
| a) | Le jet supersonique _____ | 148 |
| (1) | Notion sur les jets supersoniques _____ | 148 |
| (2) | Configuration de notre jet moléculaire _____ | 149 |
| (3) | Isolation des bruits dus au pompage _____ | 149 |
| b) | Le montage optique _____ | 150 |
| D. | Détection haute fréquence _____ | 151 |
| E. | Résultats _____ | 152 |
| a) | Mesure absolue de la fréquence de la frange centrale _____ | 152 |
| b) | Variations de la constante de structure fine _____ | 153 |
| F. | Bilan et perspectives _____ | 155 |
| Conclusion: _____ | | 161 |
| A.1. | Contribution de la structure hyperfine à la largeur de raie _____ | 167 |

INTRODUCTION

Mon travail de thèse s'inscrit dans le contexte actuel de profonde mutation du système international (SI) d'unités. Le SI compte 7 unités dont les définitions ont peu évolué avec le développement de la physique moderne. Leurs définitions sont parfois mal adaptées aux récentes avancées technologiques. Depuis peu, on s'oriente vers une redéfinition des unités de base à partir de constantes fondamentales fixées [1, 2]. C'est ce qui a déjà été effectué avec l'unité de longueur, redéfinie en 1983, à partir de la seconde et en fixant la vitesse de la lumière. L'unité de masse pourrait bientôt être redéfinie en fixant la constante de Planck et la mole pourrait être redéfinie en fixant le nombre d'Avogadro N_A . L'unité de température est aujourd'hui définie à partir du point triple de l'eau, fixé à 273,16 K, mais le caractère "fondamental" de cette référence est contesté. Il paraît donc naturel de proposer de fixer la constante de Boltzmann k pour redéfinir l'unité de température. Une telle redéfinition impose au préalable de mesurer la constante de Boltzmann avec une exactitude suffisante, de l'ordre de 10^{-6} en valeur relative.

L'expérience sur laquelle j'ai travaillé lors de ma thèse consiste à mesurer la constante de Boltzmann de façon optique. La température serait ainsi reliée à une fréquence à partir de la relation suivante $[\nu] = \frac{k}{h}[T]$ qui met en jeu les deux constantes fondamentales k (constante de Boltzmann) et h (constante de Planck). Cette méthode fut proposée de façon officielle en 2000 [3, 4].

Le principe de l'expérience est d'enregistrer le profil d'absorption linéaire Doppler d'une vapeur moléculaire à température fixée T . Pour cela un faisceau laser balayé en fréquence interagit avec la vapeur moléculaire contenue dans une cellule. Cette cellule est montée dans un thermostat, de façon à fixer la température. Après avoir interagi avec les molécules, le faisceau laser est détecté sur un photodétecteur, ce qui permet d'enregistrer le profil d'absorption.

Le facteur kT peut être déduit de la mesure de la largeur de raie Δ (largeur totale à mi-hauteur). En effet, dans la limite d'un élargissement essentiellement Doppler :

$$kT = \frac{m}{8 \ln 2} \left(\Delta \frac{c}{\nu_0} \right)^2$$

où c est la vitesse de la lumière, k est la constante de Boltzmann, T est la température, m est la masse de l'atome ou de la molécule qui constitue la vapeur et ν_0 est la fréquence de la résonance. La valeur de c a été fixée en 1983, ν_0 a été mesurée avec une incertitude de 10^{-9} , m est mesuré avec une incertitude de $1,7 \times 10^{-7}$, et T est mesuré à 3×10^{-7} au point triple de l'eau.

En mesurant simultanément la fréquence et la température d'un système, on peut remonter à la valeur de k avec une incertitude ultime limitée par la température.

Dans la pratique, nous devons effectuer des mesures à différentes pressions afin de s'affranchir de l'élargissement par collisions en extrapolant les mesures de largeur à pression nulle.

Ce mémoire se décompose en 6 chapitres. Les 5 premiers chapitres concernent l'expérience de mesure de la constante de Boltzmann k . Le dernier chapitre concerne une expérience de franges de Ramsey-Bordé sur laquelle j'ai travaillé en début de thèse.

La première partie situe l'état de l'art de la réalisation de l'unité de température dans le contexte du Système Internationale d'unités. Nous présenterons chaque unité, sa définition, la réalisation expérimentale, les limitations correspondantes et les incertitudes atteintes. Ces unités sont reliées entre elles par des constantes. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons plus particulièrement à la constante de Boltzmann, $k=1,3806505(24)\times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ dont l'incertitude relative s'élève à $1,8\times 10^{-6}$. Cette constante est connue de façon indirecte grâce au rapport R/N_A . Nous présenterons les différentes expériences qui tentent d'améliorer la connaissance de cette valeur, ainsi que leurs limites.

La deuxième partie présente différents calculs de formes de raie. Dans un premier temps une approche classique permet d'introduire les différents effets conduisant à des élargissements. Puis nous présentons un calcul de Ch. J. Bordé qui donne la forme de raie complète. Ce calcul permet en particulier de traiter rigoureusement l'effet de transit et de montrer que cet effet n'intervient pas en première approximation.

Les parties de 3 à 5 présentent le montage expérimental, ses performances, et ses futures améliorations.

Nous décrivons dans la partie 3 le montage expérimental fondé sur un laser à CO_2 dont la fréquence est asservie sur une transition de OsO_4 détectée en absorption saturée. Ce système de stabilisation fait partie du savoir faire de l'équipe, et représente l'atout majeur de cette expérience. Nous décrivons ensuite les différents éléments optiques et électroniques nécessaires à cette expérience. La fin de cette partie est consacrée à la description du thermostat dont l'étude a été réalisée par l'équipe température du LNE-INM qui collabore avec nous sur ce projet. Les membres de cette équipe ont fourni la chaîne de mesure de température et s'occupent des étalonnages des sondes au point triple de l'eau.

La quatrième partie est consacrée aux résultats obtenus par notre expérience. Plusieurs séries de mesures ont été effectuées en optimisant les paramètres expérimentaux et une première analyse des effets systématiques a été réalisée. Une première mesure de k en a résulté avec une incertitude relative de 2×10^{-4} en coïncidence avec le CODATA [5].

Le montage de cette expérience a commencé il y a juste 2 ans, les résultats que nous présentons sont loin d'être définitifs et il existe de multiples possibilités d'améliorations. La partie 5 sera consacrée à l'énumération de ces perspectives à court et moyen terme.

Dans la partie 6, j'exposerai les progrès récents faits sur la stabilisation des lasers à CO_2 . Je présenterai brièvement une expérience de franges de Ramsey sur laquelle j'ai travaillé en début de thèse. Cette expérience nécessite de référencer les lasers à CO_2 par rapport à un étalon primaire de temps-fréquence. Nous utilisons pour cela une chaîne de mesures absolues de fréquence utilisant un laser femtoseconde et une fibre optique pour acheminer la référence primaire au niveau du dispositif expérimental. Je décrirai ces deux dispositifs, sur lesquels je n'ai pas directement travaillé mais qui sont indispensables pour l'expérience de franges de Ramsey.

- [1] C. J. Bordé, *Base units of the SI, fundamental constants and modern quantum physics*, Phil. Trans. Roy. Soc A, September 2005;
- [2] C. J. Bordé, *Métrologie fondamentale: unités de base et constantes fondamentales*, CRAS - Physique, **5**(8), p. 813-820, 2004;
- [3] C. J. Bordé, *Atomic clocks and inertial sensors*, Metrologia, **39**, p. 435-463, 2002;
- [4] C. J. Bordé, *Conference given at the Symposium to celebrate the 125th Anniversary of the Meter Convention, Académie des Sciences, Paris 2000*;
- [5] P. J. Mohr and B. N. Taylor, *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2002*, Reviews of modern physics, **77**, 2005;

CHAPITRE 1.

Le système international d'unités et l'unité de température

I. Petit historique du système SI [1, 2]

La création du système décimal métrique, à l'époque de la Révolution française et le dépôt de 2 étalons de platine représentant le Mètre et le Kilogramme, le 22 juin 1799, dans les archives de la République à Paris peuvent être considérés comme le premier pas dans le développement du système international d'unités actuelles.

En 1832 Gauss proposa une mesure absolue de quantités magnétiques en terme d'unités mécaniques de base. En utilisant la loi de Coulomb, il exprima une unité magnétique en $\text{mm}^{3/2} \cdot \text{mg}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$. Une année plus tard, Gauss et Weber étendent ces mesures pour inclure les phénomènes électriques.

Les applications dans le domaine de l'électricité et du magnétisme conduisirent à d'autres développements : dans les années 1860 ceci se fit sous la conduite de Maxwell et Thomson à travers la British Association for the Advancement of Science (BAAS). Ces deux physiciens formulèrent des conditions pour un système d'unités cohérent avec des unités et des unités dérivées. Les Unités dérivées peuvent s'écrire comme des produits ou quotients des unités de base. Certaines portent un nom et un symbole, elles peuvent à leur tour être combinées avec les unités de base ou d'autres unités dérivées pour définir de nouvelles unités dérivées.

En 1875 la BAAS introduit le système CGS. Ce système est basé sur les trois unités mécaniques de base, le Centimètre, le Gramme et la Seconde, utilisant des préfixes allant du micro au méga pour exprimer les différents ordres de grandeur. Les développements ultérieurs de la physique comme science expérimentale furent largement basés sur ce système.

Avoir trop peu d'unités conduit souvent à des expressions ayant des fractions en exposant. L'unité magnétique de Gauss en est un exemple. Dans les années 1880, la BAAS et l'International Electrical Congress approuvent un jeu de *practical units*, parmi eux, l'Ohm pour la résistance électrique, le Volt pour la force électromotrice, et l'Ampère pour le courant électrique.

La taille des unités doit permettre d'éviter la présence de puissances de 10 dans les équations numériques, mais leur définition doit aussi permettre dans la pratique une réalisation reproductible (de ce point de vue le Kilogramme est par exemple plus approprié que le Microgramme).

Le 20 mai 1875, le Comité international des poids et mesures (CIPM) se concentre sur la construction d'un nouveau prototype prenant le Mètre et le Kilogramme comme unités de base pour la longueur et la masse. Avec la Seconde astronomique comme unité de temps, ces grandeurs forment un système d'unités mécaniques similaire au système CGS, mais avec les unités de base : Mètre, Kilogramme et Seconde.

En 1901 Giorgi proposa de compléter les unités mécaniques du système Mètre, Kilogramme, Seconde avec une quatrième unité de base de nature électrique, comme l'Ampère ou l'Ohm. Ceci permit de résoudre le problème de l'existence de systèmes différents pour les unités d'électricité et les unités de magnétisme. Et Giorgi réécrivit les équations de l'électromagnétisme dans ce système. Cette proposition ouvrit la voie à un grand nombre de nouveaux développements.

En 1946, l'adoption d'un système d'unités basé sur le Mètre, le Kilogramme, la Seconde et l'Ampère, fut approuvé par le CIPM.

La 10^{ème} General Conference on Weight and Measures (CGPM) en 1954 approuva l'introduction de l'Ampère, du Kelvin et de la Candela comme unités de base, respectivement pour le courant électrique, la température thermodynamique et l'intensité lumineuse. Le nom

international system of units (SI) a été donné à ce système par la 11^{ème} CGPM en 1960. Durant la 14^{ème} CGPM, en 1971, la version existante du SI fut complétée par l'addition de la Mole comme unité de base pour la quantité de matière, portant le nombre total d'unités de base à 7 [3].

II. Les unités actuelles

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux sept unités qui composent le système international d'unités (SI), à leurs réalisations expérimentales et à leur reproductibilité.

A. La Seconde

La mesure du temps est à la pointe de la métrologie, grâce aux récents développements des fontaines atomiques à atomes froids, et des horloges optiques couplées aux peignes femtosecondes. *La seconde est définie comme la durée de 9192631770 périodes de radiations correspondant à la transition entre deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome 133 du césium.* L'étalon primaire de temps et de fréquence est donc la fréquence de transition $F=4 \rightarrow F=3$ du ^{133}Cs , valant 9,192 631 770 GHz.

La meilleure réalisation de cette fréquence est assurée par une expérience de fontaine atomique (figure 1-1). Dans ce type d'expériences, le gaz étudié est d'abord refroidi dans un piège magnéto-optique. Le nuage d'atomes froids obtenu est lancé verticalement, il croise une micro-onde (6 sur la figure 1-1), puis retombe à cause de la gravité et recroise la micro-onde une Seconde plus tard. Des franges de Ramsey apparaissent si la fréquence micro-onde est accordée sur la fréquence de transition de l'atome (partie droite de la figure 1-1).

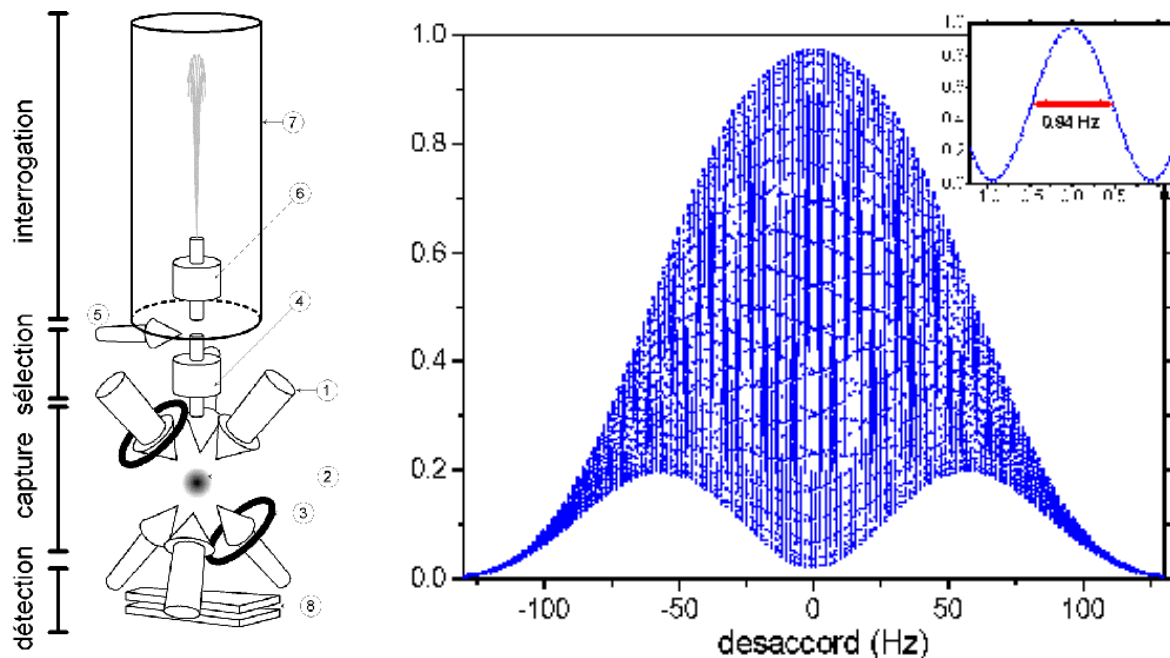


Figure 1-1 : Schéma de la fontaine atomique FO1 du SYRTE [4] (gauche) et frange de Ramsey (droite)

Le sommet de la frange centrale correspond à la fréquence de transition considérée. L'exactitude relative pour l'étalon primaire est aujourd'hui sous la barre des 10^{-15} . Le tableau 1-2 présente le bilan d'incertitude des fontaines à césium FO1 et FO2 du LNE-SYRTE [4]. L'exactitude obtenue est de l'ordre de 7×10^{-6} et est essentiellement limitée par les collisions entre atomes froids, la stabilité du champ magnétique et le bruit ou les fuites sur la micro-onde d'interrogation.

| | FO1 | FO2 |
|--|--------------|------------|
| Effet Zeeman quadratique | 1199,7±4,5 | 1927,3±0,3 |
| Rayonnement du corps noir | -162,8 ± 0,8 | -168,2±2,5 |
| Collisions entre atomes froids | -197,9 ± 2,4 | -357,5±2,0 |
| Pureté spectrale ou fuite de la micro-onde | <3,3 | <4,4 |
| Effet Doppler | <3 | <3 |
| Ramsey | <1 | <1 |
| recul micro-onde | <1,4 | <1,4 |
| Effet Doppler du second ordre | <0,08 | <0,08 |
| Collisions avec le gaz résiduel | <1 | <1 |
| Incertitude totale | ±7,2 | ±6,5 |

Tableau 1-2 : Bilan des incertitudes pour les deux fontaines FO1 et FO2 du SYRTE, toutes les valeurs sont à multiplier par 10^{-16} [4]

La stabilité est typiquement de $2 \times 10^{-14} \tau^{-1/2}$, ce qui fait aujourd'hui des temps et fréquences les grandeurs physiques mesurées avec la plus grande précision.

De plus, depuis 1999, on sait mesurer n'importe quelle fréquence (des radiofréquences (RF) aux UV) par rapport à cet étalon primaire. Pour les fréquences RF ou micro-ondes, les techniques de comptage à très haute résolution existaient depuis de nombreuses années. En revanche se posait le problème de la mesure de fréquences optiques, supérieures de 5 ou 6 ordres de grandeur. Certains laboratoires nationaux de métrologie avaient développé des « chaînes de fréquences » très complexes et dédiées à la mesure d'une seule fréquence (voir par exemple [5-7]). Ces chaînes sont désormais remplacées par des lasers femtosecondes [8], qui permettent de comparer simplement en une seule étape des références de fréquence de type RF à des références optiques.

B. Le Mètre

Depuis 1983 le Mètre est défini comme « *La longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant $1/299792458^{\text{ème}}$ de seconde* ». La vitesse de la lumière est ainsi fixée à la valeur de $299792458 \text{ m.s}^{-1}$. Le Mètre peut donc être réalisé par n'importe quelle radiation de fréquence connue ou mesurable. Pour faciliter l'utilisation pratique de cette unité, le BIPM a recommandé un jeu de transitions atomiques ou moléculaires sur lesquelles un laser peut être asservi [9]. Leurs recommandations vont plus loin qu'une simple transition, elles précisent aussi par exemple la technique de détection, la pression requise quand il s'agit d'un gaz, les largeurs de modulation pour l'asservissement et la puissance du faisceau laser qui interagit avec les molécules. Les incertitudes typiques de ces asservissements sont de 10^{-11} en valeur relative. Par exemple la composante a_3 de la transition P(13) 43 – 0 de la molécule

d'iode à la longueur d'onde de 514,673 466 368 nm est donnée avec une incertitude de $1,8 \times 10^{-11}$, si un laser est asservi à l'aide d'une cuve à iode située à l'extérieur du laser, pour une pression de $2,4 \pm 0,5$ Pa et une intensité de faisceau saturant $< 40 \text{ mWcm}^{-2}$. Cette transition est généralement utilisée pour la stabilisation d'un laser HeNe.

C. Le Kilogramme

Le Kilogramme est une des seules unités, avec le Kelvin, définie au moyen d'un artefact matériel. Le prototype international du Kilogramme est un cylindre d'alliage de 90% de platine et 10% d'iridium. Il est conservé au BIPM depuis le 1^{er} CGPM en 1889 [10]. La figure 1-3 présente les comparaisons de masse entre l'étalon international et les copies officielles.

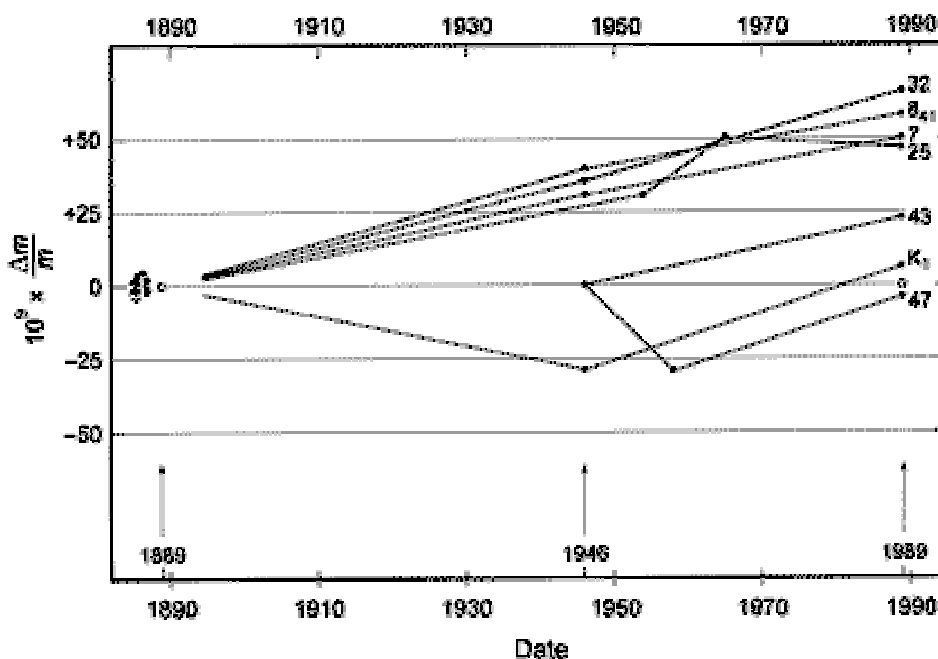


Figure 1-3 : Variations relatives des masses des copies de l'étalon officiel au cours du temps. Ces mesures sont obtenues en comparant l'étalon officiel à ses copies.

Ces comparaisons sont réalisées avec une incertitude de l'ordre de quelques 10^{-9} . Elles montrent une divergence des mesures, mais aussi une augmentation de la masse moyenne de 5×10^{-8} par rapport à la première comparaison. Ici, toutes les comparaisons ont été effectuées par rapport à l'étalon international. Mais il n'y a pas de raison pour que celui-ci soit plus stable que ses copies. Cette augmentation dépend des conditions de stockage, et n'est que partiellement réduite par des processus spéciaux de nettoyage [11]. Il en résulte une dérive totale de 10^{-8} [12].

L'alternative la plus prometteuse à la réalisation du kg est de le relier aux unités électriques par la balance du Watt [13] (voir partie IV A). Cette expérience permet de relier le watt mécanique au watt électrique. Ceci est réalisé en deux étapes. D'abord, la force de gravitation produite par une masse d'1 kg est comparée à l'aide d'une balance, avec la force électromagnétique produite par une bobine suspendue dans un champ magnétique et traversée

par un courant I . Ensuite, celle-ci est déplacée à la vitesse v et la tension U générée à ses bornes est mesurée. La relation suivante permet donc d'exprimer la masse en fonction de U et I , $mgv = UI$. Les performances de ce système sont actuellement très proches des performances de l'étalon de masse.

D. Le Kelvin

La définition du Kelvin se base sur le point triple de l'eau : *le kelvin, unité de température thermodynamique, est la fraction 1/273,16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau.*

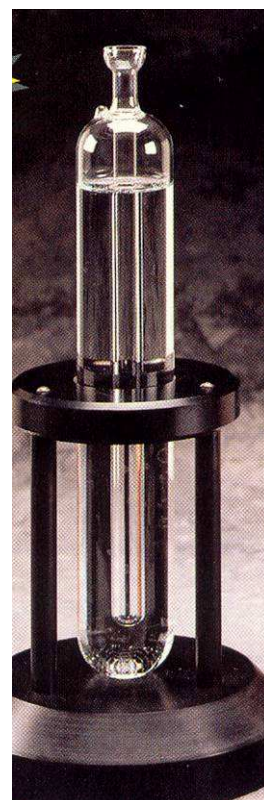
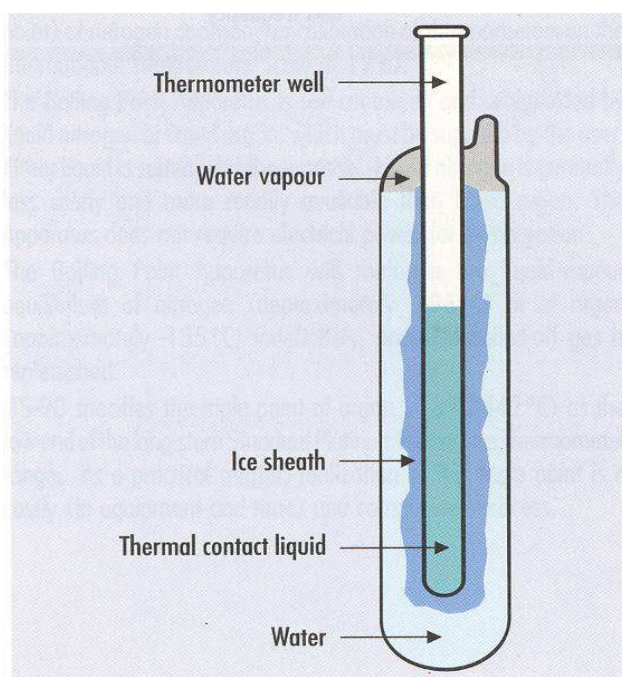


Figure 1-4 : Schéma et photo d'un point triple.

L'incertitude d'un point triple de l'eau est de 3×10^{-7} , et est essentiellement limitée par l'incertitude sur les compositions isotopiques [14]. La composition isotopique recommandée est celle de l'eau des océans [15].

La contamination de l'eau par les parois du récipient en verre peut également provoquer une dérive à long terme [16].

La mesure de la température thermodynamique requiert un instrument qui couvre toute l'échelle de température. Un tel instrument n'existe pas, c'est pourquoi l'échelle internationale de température redéfinie en 1990 (EIT90) utilise un ensemble de points fixes (figure 1-5) et d'instruments d'interpolation [17, 18].

Par exemple entre 0,65 et 5 K, la température est définie en fonction de la pression de vapeur saturante p de ^3He ou ^4He par la relation :

$$T = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i \left[(\ln(p/Pa) - B) / C \right] \quad (1-1)$$

où les valeurs des constantes A_0, A_i, B et C sont données par l'EIT 90.

Entre le point triple de l'hydrogène en équilibre (13,8033 K) et le point de congélation de l'argent (688,63 K), le thermomètre à résistance de platine est utilisé. Ce thermomètre est étalonné sur différents points fixes recommandés selon le domaine où il sera utilisé. Aucun thermomètre à résistance de platine ne peut couvrir toute la gamme entre 13 et 688 K avec une exactitude élevée. Pour chaque zone de température, le type de construction du thermomètre sera spécifié.

Au dessus du point de congélation de l'argent, les mesures sont basées sur la loi du rayonnement de Planck.

| Température (K) | Corps | Type de point |
|-----------------|------------------------|------------------------------|
| 3 à 5 | He | Pression de vapeur saturante |
| 13,80833 | H ₂ | point triple |
| 17 | H ₂ (ou He) | Pression de vapeur saturante |
| 20,3 | H ₂ (ou He) | Pression de vapeur saturante |
| 24,5561 | Ne | point triple |
| 54,3584 | O ₂ | point triple |
| 83,8058 | Ar | point triple |
| 234,3156 | Hg | point triple |
| 273,16 | H ₂ O | point triple |
| 302,9146 | Ga | point de fusion |
| 429,7485 | In | point de fusion |
| 505,078 | Sn | point de fusion |
| 692,677 | Zn | point de fusion |
| 933,473 | Al | point de fusion |
| 1234,93 | Ag | point de fusion |
| 1337,33 | Au | point de fusion |
| 1357,77 | Cu | point de fusion |

Table 1-5 : Points fixes de l'EIT-90

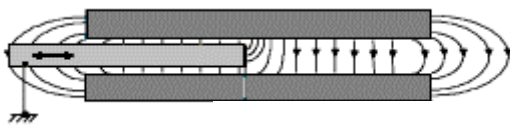
E. L'Ampère

L'Ampère est défini comme suit : *le courant constant qui est maintenu entre deux conducteurs parallèles de longueur infinie, de section circulaire négligeable, et placés à un mètre l'un de l'autre dans le vide, doit produire entre ces conducteurs une force égale à 2×10^{-7} newton par unité de longueur.* La réalisation directe de l'Ampère n'est plus pratiquée aujourd'hui, car la géométrie des fils conducteurs n'est reproductible qu'à 10^{-6} . La meilleure réalisation de l'ampère est maintenant obtenue en combinant les réalisations du Volt et de

l'Ohm et en utilisant la loi d'Ohm $U=RI$. Le Volt est réalisé en utilisant une balance dans laquelle une force électrostatique est mesurée en terme de force mécanique. La détermination directe de l'unité de résistance s'effectue au moyen d'un pont d'impédances, nommé pont de quadrature, qui permet de comparer des résistances à une valeur de capacité raccordée à l'étalon de Thomson-Lampard. Le principe de cet étalon permet de relier directement la valeur de la capacité à une mesure de longueur (figure 1-6).

$$\Delta C = \gamma \Delta L \quad (1-2)$$

où ΔC représente la variation de capacité, ΔL la variation de longueur et γ la capacité linéique. En combinant ces deux expériences l'incertitude de l'Ampère atteint 4×10^{-7} .



$$\Delta C = \gamma \Delta L$$

Figure 1-6 : Principe de l'étalon de Thomson-Lampard, ΔC représente la variation de capacité, ΔL la variation de longueur et γ la capacité linéique

Aujourd'hui, les définitions de l'Ampère, du Volt et de l'Ohm sont obsolètes : elles ne permettent pas de réaliser ces unités à mieux que 10^{-7} . Par exemple, la définition du Volt est donnée par : " la force électromotrice entre 2 points d'un conducteur supportant un courant d'un ampère quand la puissance dissipée entre ces 2 points est de 1 watt ". Avec une nouvelle définition du type : " la différence de potentiel aux bornes d'une jonction Josephson quand celle-ci est soumise à un rayonnement de fréquence de 483 597,9 GHz ", le Volt pourrait être réalisé à 10^{-10} près. Il en va de même avec l'Ohm grâce à l'effet Hall Quantique [19, 20].

a) L'effet Josephson

Une jonction Josephson est constituée de deux supraconducteurs séparés par une barrière isolante très fine. Lorsque cette jonction est soumise à un rayonnement à très basse température, il est observé à ses bornes une tension dépendante de la fréquence du rayonnement [21]. Ainsi, le Volt est relié à l'unité fréquence. Pour tirer parti des avantages d'un tel effet, le CIPM a adopté une valeur conventionnelle appelée constante de Josephson et notée $K_{J,90}$. La valeur est fixée à 483 597,9 GHz/V, ce qui permet une réalisation du Volt au avec une incertitude inférieure à 10^{-9} [22].

Tous les résultats obtenus pendant les dernières années continuent à vérifier que K_J est une constante égale à $2e/h$, même si cette relation n'est pas reconnue par le CIPM.

b) L'effet Hall Quantique

Ce phénomène résulte de propriétés quantiques de gaz bidimensionnels de porteurs de charges (généralement des électrons) observés dans des jonctions de semi-conducteurs, à très basse température (typiquement 1,5 K), et sous forte induction magnétique. Dans ces conditions, la résistance de Hall prend des valeurs quantifiées, et on peut écrire :

$$R_H = R_K / i$$

Où i est un entier et $R_K = h / e^2$ est la constante de Von Klitzing. La valeur choisie pour R_{K-90} est de $25\,812,807 \, \Omega$, ce qui permet une réalisation de l'Ohm dont l'incertitude approche 10^{-9} [22].

Comme pour l'effet Josephson, toutes les expériences récentes montrent que R_K est égale à h/e^2 , mais cette relation n'est pas reconnue par le CIPM, pour éviter de fixer la valeur h/e^2 .

F. La Mole

La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12. Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être spécifiées et peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons, d'autres particules ou des groupements spécifiés de telles particules.

a) Valeur recommandée par le CODATA

La valeur du nombre d'Avogadro recommandée par le CODATA [22-24], est déterminée à partir de la masse molaire d'un électron:

$$N_A = A_r(e) \frac{M_u}{m_e} \quad (1-3)$$

où $A_r(e)$ est la masse molaire atomique relative de l'électron connue avec une incertitude relative de $4,4 \times 10^{-10}$, M_u est la constante de masse molaire et vaut $10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. La masse de l'électron m_e peut être exprimée comme suit:

$$m_e = \frac{2R_\infty h}{c\alpha^2} \quad (1-4)$$

où c est la vitesse de la lumière qui est fixée, α est la constante de structure fine connue à $3,3 \times 10^{-9}$ près, R_∞ la constante de Rydberg connue avec une incertitude de $6,6 \times 10^{-12}$. Le nombre d'Avogadro se déduit donc de la relation suivante:

$$N_A = \frac{cA_r(e)M_u\alpha^2}{2R_\infty h} \quad (1-5)$$

L'incertitude est donnée essentiellement par l'incertitude sur h .

La valeur de h est obtenue grâce à l'expérience de la balance du Watt, son incertitude est de $1,7 \times 10^{-7}$ (voir la partie IV.A. de ce chapitre). Nous allons maintenant présenter une expérience qui mène à une mesure directe de N_A mais qui est légèrement moins précise.

b) Mesure directe de N_A par les expériences de sphère de silicium

Pour mesurer la Mole, il ne suffit pas de prélever exactement 0,012 Kilogramme de carbone 12, mais il faut aussi compter le nombre d'atomes présents dans l'échantillon. La méthode la mieux adaptée [25] pour faire ceci est de compter le nombre d'atomes d'un cristal de Si (les comparaisons entre masses molaires sont données avec une incertitude de 10^{-10}). En faisant ceci, le comptage est facilité par le fait que les atomes sont ordonnés en mailles cristallines. La mesure de la Mole est donc déduite des mesures des paramètres du réseau, de la densité et de la masse molaire d'un cristal simple de silicium.

Ce mono cristal a une forme cylindrique. Il n'est pas parfait comme le montre une coupe passant par l'axe du cristal (figure 1-7).

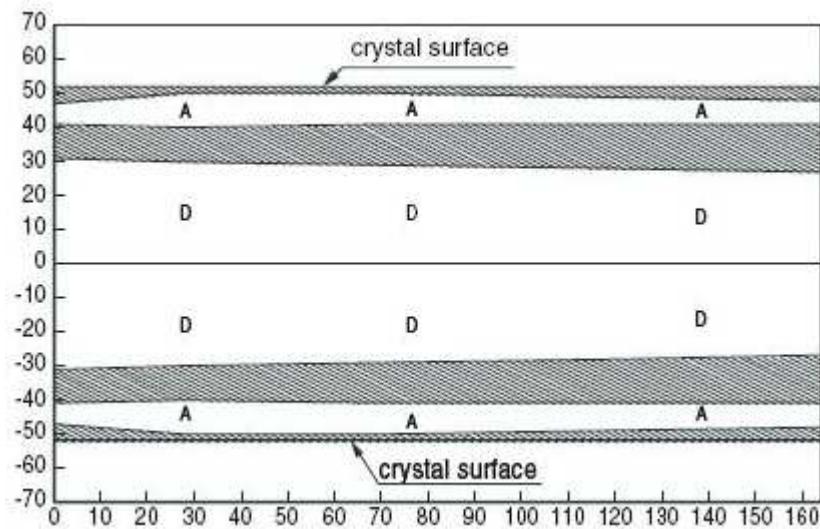


Figure 1-7 : Coupe transverse du cristal de silicium (l'abscisse est en cm, l'ordonnée en mm) [25], les zones notées A correspondent à des défauts de type interstice, les zones D correspondent à des défauts de type lacune. Entre ces deux zones le cristal n'a pas de défaut.

Sur la figure, les zones notées A correspondent à des défauts de type interstice : un atome supplémentaire s'insère dans la maille cristalline et les zones D correspondent à des défauts de type lacune : il manque un atome. Entre ces deux zones le cristal n'a pas de défaut, car dans ces zones les deux types de défauts s'annulent. Ces défauts affectent la maille cristalline et la densité du cristal. À partir de tronçons cylindriques de ce cristal, on réalise une sphère de silicium, ce qui facilite la détermination du volume.

Par cette méthode la Mole est connue à $3,4 \times 10^{-7}$.

G. La Candela

La Candela (cd) est l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence 540×10^{12} hertz et dont l'intensité énergétique dans cette direction est $1/683$ watt par stéradian. En raison de l'importance centrale que revêt la vision humaine, on a convenu de définir des unités spécifiques relatives à l'effet subjectif du rayonnement électromagnétique sur l'organe visuel humain ainsi qu'une unité de base spécifique. On comprend mal la présence de cette unité parmi les unités de base, mais la photométrie et la radiométrie ne sont pas moins des champs importants de la métrologie pour les applications industrielles et dans le domaine de l'environnement. La candela est connue à 10^{-4} .

III. Lien entre les unités et les constantes

La figure 1-8 représente quelques-uns des liens entre les unités de base du SI et les constantes fondamentales et atomiques de la physique. L'idée est de montrer comment les unités de base du SI sont liées au monde réel par l'intermédiaire de constantes de la physique, universelles et par nature invariables.

Sur cette figure, les liens vers l'extérieur, de couleur grise (rectangles), reflètent la méconnaissance de la stabilité à long terme de l'étalon du Kilogramme et ses conséquences sur les réalisations pratiques des définitions de l'Ampère, de la Mole et de la Candela.

Par exemple, la définition de l'Ampère implique le Kilogramme, mais une autre possibilité consisterait à utiliser la constante de Josephson (K_{J-90}) et la constante de Von Klitzing pour la résistance de Hall quantifiée (R_{K-90}), qui ont des valeurs exactes admises par convention depuis 1990.

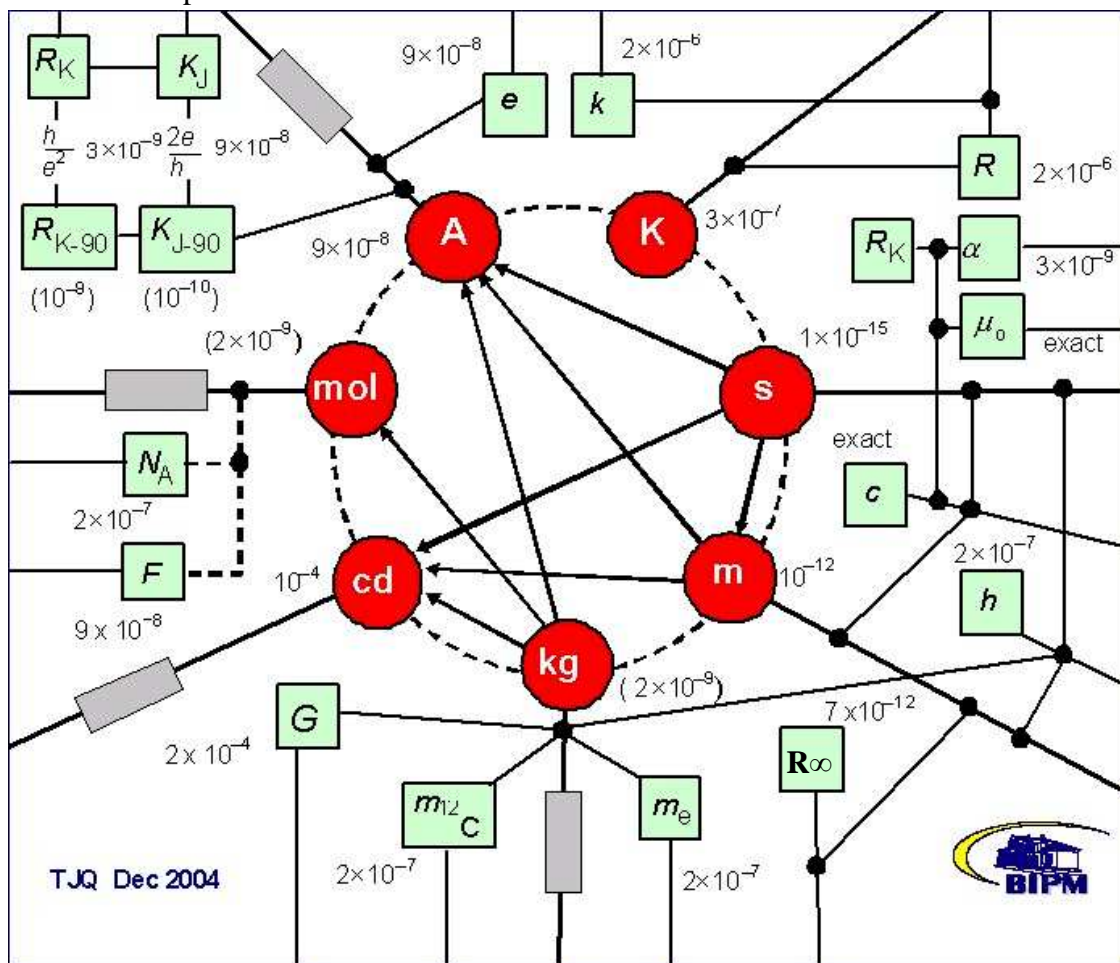


Figure 1-8 : Liens entre les unités de base du SI et les constantes fondamentales et atomiques, ici la constante de Boltzmann est notée k (extrait du site du BIPM [26]). Les contours, les lignes et les incertitudes représentent le monde réel. Les incertitudes mentionnées près des unités de base sont les estimations des incertitudes types de leurs meilleures réalisations pratiques ; celles mentionnées près des constantes fondamentales caractérisent la connaissance de ces constantes (ajustement de CODATA, 2002 [22]).

Les liens vers l'extérieur, de couleur grise (rectangles), reflètent la méconnaissance de la stabilité à long terme de l'étalon du Kilogramme et ses conséquences sur les réalisations pratiques des définitions de l'Ampère, de la Mole et de la Candela.

IV. Discussion sur le système d'unités actuel [1, 27, 28]

Les définitions des unités ne cessent d'évoluer en suivant les progrès dans les différents domaines. Ainsi, presque tous les artefacts matériels ont disparu, sauf pour le Kilogramme et le Kelvin. En choisissant des grandeurs atomiques ou des phénomènes quantiques, il devient possible d'atteindre de très bonnes stabilités à long terme et aussi une excellente reproductibilité. Ceci a déjà été reconnu il y a un siècle par Maxwell qui écrivait en 1870 : "If we wish to obtain standards of length, time, and mass which shall be absolutely permanent, we must seek then not in the dimensions or the motion or the mass of our planet, but in the wavelength, the period of vibration, and the absolute mass of these imperishable, unalterable, and perfectly similar molecules". Cela est illustré par la dérive de l'unité de masse actuelle. De plus, la volonté actuelle est de fixer les constantes fondamentales pour relier les unités entre elles, comme ceci fut fait entre le temps et la longueur en fixant la vitesse de la lumière dans le vide. En faisant ceci, l'unité de longueur a bénéficié de l'incroyable précision sur les fréquences.

La tentative de lien entre le Watt mécanique et le Watt électrique en est un autre exemple.

A. La Balance du Watt

Le principe de la balance du Watt proposé par B. P. Kibble in 1975, se décompose en deux phases: la phase statique et la phase dynamique [13, 29].

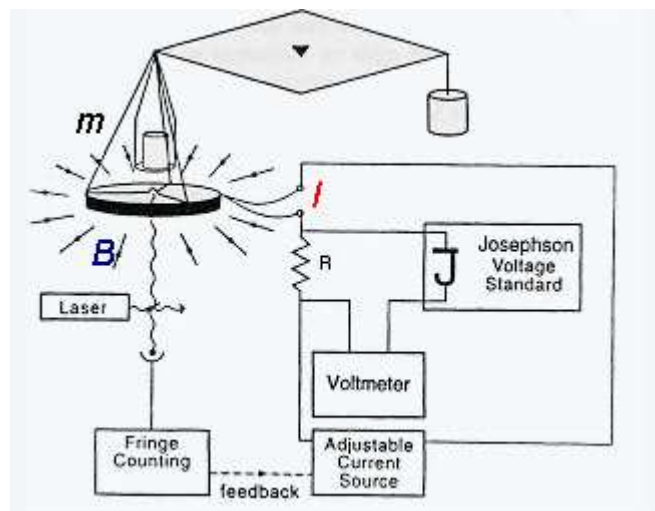


Figure 1-9 : Phase statique, m est la masse à mesurer. La bobine est parcourue par un courant I , et est placée dans un champ B . La masse de la branche droite de la balance correspond à une tare. Le courant I est ajusté pour que la force électromagnétique vienne compenser la force gravitationnelle s'exerçant sur la masse m .

La figure 1-9 illustre la phase statique, où une masse et une bobine sont suspendues par une balance. La bobine est entourée d'un champ magnétique B . Ce champ est caractérisé par

un gradient de flux vertical $\frac{\partial\phi}{\partial z}$. La masse de droite est une tare permettant d'équilibrer la balance en l'absence de la masse m . En ajustant le courant I , la force électromagnétique vient compenser la force gravitationnelle s'exerçant sur la masse m . Dans ce cas :

$$mg = -I \frac{\partial\phi}{\partial z} \quad (1-6)$$

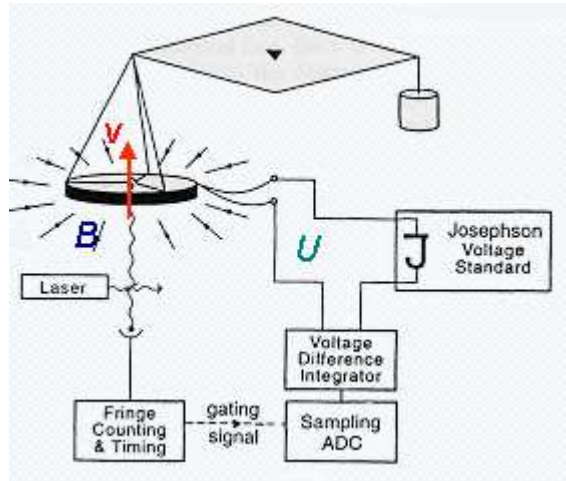


Figure 1-10 : Phase dynamique. La bobine est déplacée dans le champ B et on mesure la tension produite à ses bornes.

Dans la phase dynamique, la bobine est déplacée avec une vitesse constante v à travers le même champ magnétique que précédemment. Donc, la différence de potentiel produite aux bornes de la bobine peut s'écrire :

$$U = -v \frac{d\phi}{dz} \quad (1-7)$$

En combinant l'équation (1-6) et (1-7), on obtient :

$$UI = mgv \quad (1-8)$$

La partie gauche de l'équation correspond au Watt électrique et la partie droite au Watt mécanique. La réalisation du Volt et de l'Ampère est assurée par l'intermédiaire de l'effet Josephson et de l'effet Hall Quantique. Dans ce cas l'équation (1-8) devient :

$$m = h \frac{K_{J-90}^2 R_{K-90}}{4} \frac{U_{90} I_{90}}{gv} \quad (1-9)$$

avec $h = \frac{4}{K_{J-90}^2 R_{K-90}}$.

Cette équation mène donc à une relation entre la masse et la constante de Planck. Celle-ci est déterminée à $1,7 \times 10^{-7}$ près grâce à cette méthode [22].

B. Incompatibilité entre la valeur de N_A recommandée par le CODATA et celle mesurée à partir des sphères de silicium

a) Incertitude sur la valeur de N_A

Pour la constante d'Avogadro, un problème se pose. En effet, en 1998 le CODATA donnait l'incertitude de cette constante à $7,9 \times 10^{-8}$, en 2002 elle atteignait $1,7 \times 10^{-7}$ et aujourd'hui il existe même un désaccord avec les mesures les plus récentes à un niveau de $1,3 \times 10^{-6}$.

La balance du Watt permet de déterminer h à $1,7 \times 10^{-7}$ près. De cette valeur est déduite la valeur de nombre d'Avogadro recommandé par le CODATA grâce à la relation suivante:

$$N_A = \frac{cA_r(e)M_u \alpha^2}{2R_\infty h} \quad (1-10)$$

Les expériences basées sur le comptage des atomes de silicium contenu dans une sphère créée à partir d'un monocristal de silicium permettent également de déterminer N_A avec une incertitude de $3,4 \times 10^{-7}$. Pourtant, il apparaît un écart au niveau de 10^{-6} entre ces deux méthodes [22-24, 30, 31]. Comme la principale source d'erreur dans l'expérience du monocristal de silicium est la composition isotopique, de nouvelles mesures vont être effectuées avec un cristal enrichi en ^{28}Si , afin de voir si cette différence subsiste.

b) Incidence sur notre expérience de mesure de k

Dans notre expérience l'incertitude sur la détermination de la constante de Boltzmann dépend de l'incertitude sur le nombre d'Avogadro N_A .

N_A intervient par l'intermédiaire de la masse moléculaire de NH_3 . En effet la masse molaire de la molécule de NH_3 peut être mesurée à 10^{-10} près par comparaison avec une Mole de carbone dont la masse molaire est fixée à 12 g [32]. La masse moléculaire est ensuite obtenue en divisant la masse molaire par le nombre d'Avogadro. L'incertitude sur la masse moléculaire sera donc limitée par l'incertitude sur le nombre d'Avogadro, soit $1,7 \times 10^{-7}$. Et toute erreur sur le nombre d'Avogadro sera transmise à notre masse moléculaire.

Toutefois, une autre approche possible notre l'expérience consiste à interpréter la largeur Doppler comme une mesure du rapport $\frac{k}{h}$ suivant la formule : $\frac{\Delta \nu_D}{\nu_0} = \sqrt{\frac{2(k/h)T}{(m/h)c^2}}$.

dont l'incertitude fait intervenir outre celle sur T , celle sur la quantité mc^2/h (homogène à une fréquence) susceptible d'une mesure par interférométrie atomique à mieux que 10^{-8} près. L'unité de température pourrait alors être directement reliée à l'unité de fréquence en fixant les valeurs de h et de k . Cette approche ne sera pas développée dans le manuscrit

V. Vers une redéfinition du Kelvin

A. Lien entre le Kelvin et la constante de Boltzmann

Comme nous l'avons dit en introduction, il est intéressant de relier les unités entre elles en fixant les constantes fondamentales correspondantes. L'unité de température est encore actuellement définie à partir du point triple de l'eau et par conséquent à partir de la propriété d'un corps matériel qui apparaît de plus en plus comme un artefact (par rapport à des réalisations plus universelles des grandeurs fondamentales du système SI). Il serait souhaitable de définir cette unité à partir d'une propriété ou grandeur physique plus fondamentale.

La température apparaît toujours comme associée à l'énergie thermique kT dans les lois fondamentales de la physique, il est donc naturel d'associer le Kelvin à la constante de Boltzmann et de fixer cette dernière constante fondamentale pour redéfinir l'unité de température. Une telle approche permettrait de rendre l'unité de température indépendante d'un corps matériel particulier, d'une température particulière ou d'une méthode de mesure particulière.

Cette redéfinition doit se faire en maintenant l'incertitude atteinte à ce jour pour la réalisation de l'unité de température (3×10^{-7} au point triple de l'eau). De ce fait, la constante k doit être connue avec la même incertitude. Pour l'instant, l'incertitude de celle-ci est un ordre de grandeur au dessus, donc il est nécessaire de la mesurer plus précisément. Pour l'instant, la valeur de k est obtenue principalement par une seule mesure indirecte. D'autres expériences métrologiques à ce niveau d'incertitude sont nécessaires afin de confirmer la valeur obtenue.

B. État de l'art pour la mesure de k [33]

La valeur $k=1,3806505(24) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ donnée par le CODATA 2002 [22] repose sur une mesure de thermométrie acoustique d'un gaz (AGT) par l'intermédiaire des constantes R et N_A . L'incertitude sur la mesure de R est de $1,7 \times 10^{-6}$, celle de N_A est de $1,7 \times 10^{-7}$. L'incertitude sur k est donc de $1,8 \times 10^{-6}$.

Le CODATA repose donc uniquement sur une mesure indirecte de k qui dépend de la valeur de N_A . De nouvelles mesures de k sont donc nécessaires au niveau de 10^{-6} pour accroître la fiabilité de la valeur de k .

D'autres expériences tentent aussi de remesurer k . Elles peuvent être basées sur la thermométrie à gaz, ou sur des principes différents comme la mesure du bruit thermique dans les résistances, la mesure du rayonnement émis par un corps noir. Comme nous le verrons, excepté pour les expériences de thermométrie acoustique, toutes ont atteint leurs limites, et ne permettront pas de contribuer significativement à améliorer ou même à approcher de l'incertitude actuelle. Il est donc nécessaire de développer des expériences nouvelles basées sur des concepts différents si l'on veut faire diminuer l'incertitude sur k . Notre expérience basée sur l'élargissement Doppler s'inscrit dans cette tendance.

a) Thermométrie à gaz

Les trois types de thermométrie à gaz : la CVGT (thermométrie à gaz à volume constant), l'AGT (thermométrie acoustique d'un gaz), et la DCGT (thermométrie à gaz par mesure de constante diélectrique), sont utilisées pour déterminer k au point triple de l'eau. Elles sont chacune basées sur une relation simple entre les propriétés d'un gaz pur et la température T .

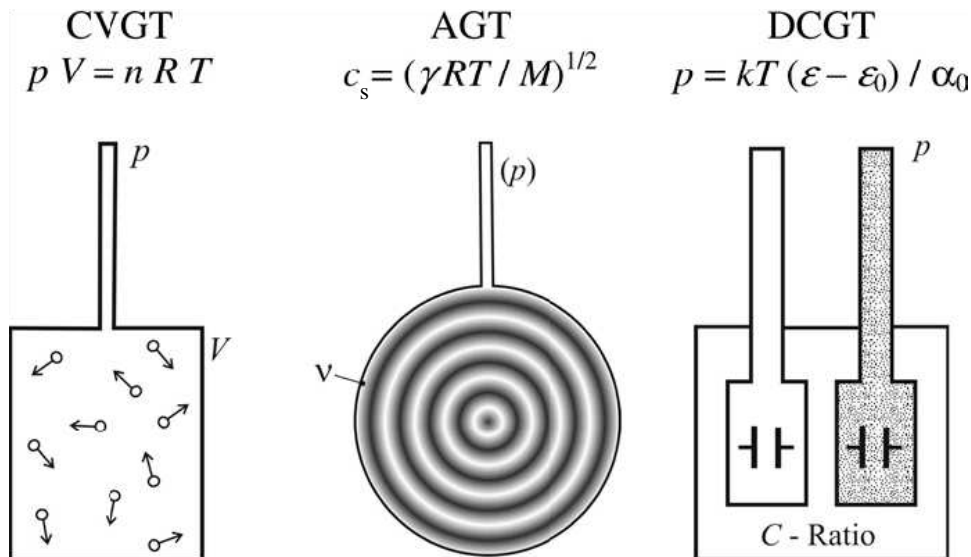


Figure 1-11 : Principe des expériences de thermométrie à gaz. p est la pression, V le volume de l'enceinte, T la température, R la constante des gaz parfait, n la quantité de matière, c_s la vitesse du son, M la masse du gaz, γ l'exposant adiabatique, ν la fréquence de résonance, k la constante de Boltzmann, ϵ_0 la constante diélectrique du vide, ϵ la constante diélectrique du gaz utilisé et α_0 sa polarisabilité.

(1) Thermométrie à gaz à volume constant

La CVGT est basée sur l'équation d'état d'un gaz parfait : $PV=nRT$. Il est possible de déterminer R en se plaçant à la température du point triple, en mesurant la pression dans un volume connu, et en déduisant le nombre de Moles par la différence de masse entre le volume plein et vide. Les anciennes mesures de la constante des gaz parfaits $R=kN_A$, ont été analysées avec attention dans [22]. Ceci a mis en évidence le fait que de nombreux effets systématiques ont été négligés. Cela concerne les effets relatifs aux absorptions-désabsorptions de gaz sur les parois, au volume réel de l'ampoule et à la dilatation de l'ampoule due à la pression. Un bilan de tous ces effets conduit à une incertitude de 10^{-5} , et ces limitations ne permettront pas d'atteindre un niveau d'exactitude meilleur.

(2) Thermométrie acoustique à gaz

L'AGT utilise la relation entre la vitesse du son c_s d'un gaz et la température thermodynamique : $c_s=(\gamma RT/M)^{1/2}$ où γ est l'exposant adiabatique (C_p/C_v) valable pour un gaz parfait sans interaction avec les parois. La vitesse du son est calculée grâce à la fréquence de

résonance d'une onde acoustique dans une cavité de volume précisément mesuré. Précédemment, un résonateur cylindrique était utilisé. Maintenant, le résonateur est sphérique. Ce type de résonateur a une figure de mérite un ordre de grandeur plus élevé qu'un résonateur cylindrique. De plus, dans ce type de résonateur, les modes acoustiques sont non dégénérés, ils ont une symétrie radiale et ne sont pas atténués sur les parois du résonateur. Afin de connaître le volume de cette cavité, celle-ci est remplie de mercure. Comme la densité du mercure est connue, la masse injectée dans la cavité nous permet de connaître le volume de celle-ci.

En utilisant un résonateur sphérique, la détermination la plus précise de la constante des gaz parfaits est décrite dans [34]. L'incertitude atteinte a été estimée à $1,7 \times 10^{-6}$. Elle résulte de l'incertitude sur le point triple de l'eau (TPW), de l'extrapolation à pression nulle et du calcul du volume du résonateur. Ce résultat fut obtenu en 1986. Une autre mesure a été réalisée au NPL en 1979 avec une incertitude de $8,4 \times 10^{-6}$ [35].

Ce principe est aussi utilisé comme thermomètre et récemment le développement des cavités quasi-sphériques [36, 37] a permis une avancée dans ce domaine. Cette géométrie permet d'une part de garder les avantages du résonateur sphérique et d'autre part de simplifier la détermination de la dilatation thermique du résonateur qui doit être prise en compte pour pouvoir couvrir une large gamme de températures.

(3) **Mesure de la constante diélectrique d'un gaz**

L'idée de base est de remplacer la densité dans l'équation d'état par la constante diélectrique ϵ [38, 39]. Dans le cas d'un gaz parfait, ceci mène à une relation simple entre la pression et la constante diélectrique : $p = kT(\epsilon - \epsilon_0)/\alpha_0$, où α_0 est la polarisabilité du gaz et ϵ_0 est la constante diélectrique du vide, qui est parfaitement connue. Pour un gaz réel, il faut ajouter des termes d'ordres supérieurs pour aboutir à l'équation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \frac{n}{V} A_\epsilon \left(1 + \frac{n}{V} B_\epsilon + \frac{n^2}{V^2} C_\epsilon \right) \quad (1-11)$$

où $A_\epsilon = R\alpha_0/3\epsilon_0 k$ est la polarisabilité molaire, B_ϵ et C_ϵ sont les coefficients du viriel diélectrique.

La mesure des isothermes mène à A_ϵ / R donc à $k = (A_\epsilon / R)^{-1} \alpha_0 / (3\epsilon_0)$. Comme pour l'AGT, la DCGT évite le problème de la détermination de la densité qui est un des facteurs limitants dans la thermométrie à gaz conventionnelle. Cette détermination est simplement remplacée par une mesure de la constante diélectrique du gaz. Pour mesurer k par cette méthode, α_0 doit être connue avec une précision suffisante. Cette condition est remplie pour l'hélium.

Grâce aux progrès récents des calculs *abinitio* [40, 41], la précision obtenue sur α_0 est passée sous la barre des 10^{-6} . Cela conduit à une précision de 3×10^{-5} pour la constante de Boltzmann. La mesure de la pression, les changements de capacités, la détermination de la compressibilité effective, et les impuretés présentes dans le gaz et sur les parois de la capacité constituent les principaux facteurs d'erreurs de cette expérience.

b) **Mesure du bruit thermique d'une résistance**

Cette expérience est basée sur la relation entre la température et le carré moyen du bruit de tension $\langle U^2 \rangle$ présent dans les résistances [42]. Ce bruit résulte de la répartition des vitesses des porteurs de charges, et à partir de calculs thermodynamiques, on aboutit à l'équation similaire à celle de Nyquist, qui se met sous la forme (1-12) dans le cas où $v \ll kT/h$:

$$\langle U^2 \rangle = 4kTR\Delta\nu \quad (1-12)$$

où R est la résistance et $\Delta\nu$ la bande passante. La difficulté d'une telle expérience est de mesurer très précisément un faible bruit de tension en évitant toutes les sources de bruits extérieurs et en maintenant la bande passante et le gain des amplificateurs constants. Étant donnée la nature statistique de la quantité mesurée, des temps de mesure importants sont nécessaires. L'obtention d'une valeur de k sous la barre des 10^{-5} nécessite 8 semaines avec une bande passante de 20 kHz [43]. Il est assez improbable que les amplificateurs, les atténuateurs et les autres éléments électroniques restent suffisamment stables sur une aussi longue période.

c) Mesures basées sur le rayonnement d'un corps noir

Ces méthodes consistent à mesurer le rayonnement émis par un corps noir (figure 1-12) ou par une source équivalente. Ensuite, la loi de Planck 1-13 ou la loi de Stefan-Boltzmann (1-14) nous permettent de remonter à la constante de Boltzmann.

$$L_\nu = \frac{2h}{c^2} \nu^3 \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1-13)$$

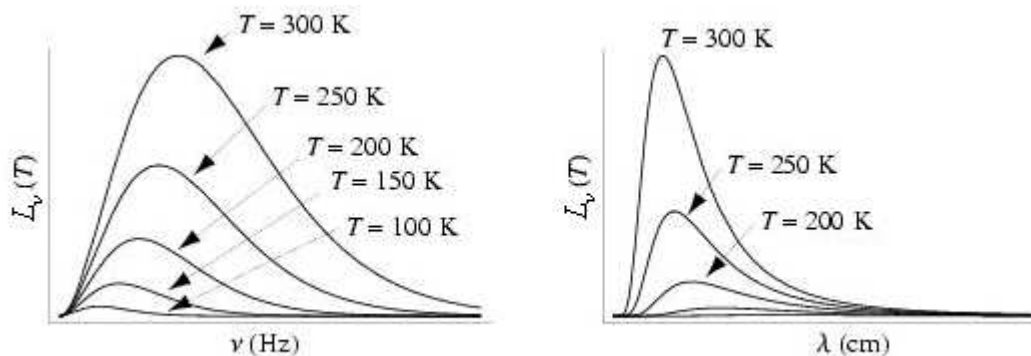


Figure 1-12 : luminance en fonction de la fréquence et de la longueur d'onde pour différentes températures.

(1) Mesure de luminance totale

Ce type d'expérience utilise la loi de Stefan-Boltzmann (1-14):

$$L = \int_0^\infty L_\nu d\nu = \frac{\sigma}{\pi} T^4 \quad (1-14)$$

où L représente la luminance totale, $\sigma = 2\pi^5 k^4 / (15c^2 h^3)$ la constante de Stefan-Boltzmann, et c est la vitesse de la lumière. La mesure de la luminance et de la température nous donne la constante de Stefan-Boltzmann donc la constante de Boltzmann. Pour cela un « détecteur noir » (l'inverse d'un corps noir) avec un coefficient d'absorption de 1 sur toute l'échelle des fréquences où L_ν a une valeur non négligeable est utilisé. Ce détecteur absorbe donc le rayonnement sur cette plage de fréquence et restitue l'énergie absorbée sous forme de chaleur. L'élévation de température est ensuite mesurée par un thermomètre. Le développement du radiomètre à substitution électrique a constitué une avancée importante dans le domaine. Pour ce type de détecteur, le thermomètre utilisé pour mesurer la

température du détecteur, a la propriété de détecter de façon équivalente la température du détecteur, s'il est chauffé par un processus radiatif ou électrique. Pour arriver à ceci, le détecteur absorbe d'abord le rayonnement optique, ensuite on utilise un chauffage classique par effet Joule sur ce détecteur et on ajuste la puissance électrique pour que l'élévation de température soit la même et donc la puissance rayonnée peut être remplacée par une mesure de puissance électrique [44, 45]. La constante de Stefan-Boltzmann est définie à $1,3 \times 10^{-4}$ en utilisant un système analogue fonctionnant à température cryogénique. Cela conduit à la constante de Boltzmann à $3,3 \times 10^{-5}$ près (4 fois moins du fait de la puissance 4 de l'équation (1-14)) [43]. Une des limitations vient du fait que ce type de détecteur n'est pas très sensible aux très grandes longueurs d'ondes où le spectre du corps n'est pas complètement négligeable dans ce domaine spectral..

Ensuite, le détecteur ne mesure pas directement la luminance totale par unité de surface dans une direction donnée ($W/m^2/sr$), mais plutôt une puissance radiative (W). Il faut donc intercaler des éléments qui par la forme de leurs ouvertures vont permettre de donner une relation bien définie entre la puissance reçue et la luminance totale émise. Mais les contours de ces ouvertures sont affectés par des phénomènes de diffraction et de diffusion, ce qui constitue une autre limitation majeure.

(2) Mesure de la luminance maximale

Ici, on ne s'intéresse plus au spectre entier du corps noir mais simplement à la fréquence où la luminance est maximum (figure 1-12). Cette luminance est mesurée, puis est multipliée par un coefficient de sensibilité, qui vaut moins d'un 1/3 au niveau de ν_{max} . Ce coefficient est lié à la forme de l'expression de la loi de Planck 1-13.

Le fait de ne mesurer que la luminance maximale permet d'améliorer le rapport signal sur bruit et de se débarrasser du problème de l'émission aux très longues longueurs d'ondes. Mais dans ces expériences, le spectre doit donc être réduit par un filtre avant d'être détecté. Contrairement aux filtres électroniques, la calibration de celui-ci constitue la principale limitation de ce type de montage. En effet, l'incertitude sur la calibration de ce filtre ne peut pas être inférieure à celle du radiomètre nécessaire à la calibration. À cause de cette limitation k ne pourra pas être connu à mieux que 5×10^{-5} .

C. Nouvelle méthode de mesure de k

La proposition de mesure de k de Ch. J. Bordé [46, 47] repose sur l'enregistrement d'un profil d'absorption linéaire Doppler d'un gaz en équilibre thermodynamique à la température T . Cette expérience se distingue fortement dans son principe des méthodes actuelles de détermination de k .

L'originalité de notre méthode réside dans le fait que l'on mesure directement une grandeur « microscopique » c'est-à-dire que toutes les particules sont rigoureusement dans le même état quantique. Contrairement à la méthode acoustique, nous évitons les problèmes de moyenne d'ensemble comme la composition isotopique et la détermination d'une grandeur macroscopique comme le volume de l'enceinte. En outre, le choix de la molécule ou de l'atome n'est pas essentiel pas plus que celui de la transition, ni celui de la température, ce qui donne dans le principe une grande généralité à la méthode.

De plus, avec notre expérience, nous obtenons k de façon optique par une mesure de fréquence. Ceci ouvre la voie à une nouvelle définition de l'échelle de température en fixant la valeur de k . L'échelle de température se trouverait ainsi connectée à l'échelle des temps/fréquences.

- [1] T. J. Quinn, *Base Units of the Système International d'Unités, their Accuracy, Dissemination and International Traceability*, Metrologia, **31**, p. 515-527, 1994/95;
- [2] BIPM, *Site du BIPM*, www.BIPM.fr;
- [3] BIPM, *Le Système International d'Unités (SI)*, **6th ed.**, 1991;
- [4] C. Vian et al, *BNM-SYRTE Fountains: Recent Results*, IEEE Trans. Instrum. Meas., **54**, Issue 2, p. 833-835, 2005;
- [5] A. Clairon, B. Dahmani, A. Filimon and J. Rutman, *Precise frequency measurements of CO₂/OsO₄ and He-Ne/CH₄ stabilized lasers*, IEEE Trans. Instrum. Meas., **IM-34**, p. 265, 1985;
- [6] O. Acef, J. J. Zondy, M. Abed, D. G. Rovera, A. H. Gerard, A. Clairon, P. Laurent, Y. Millerioux and P. Juncar, *A CO₂ to visible optical frequency synthesis chain: accurate measurement of the 473 THz HeNe/I₂ laser*, Opt. Commun., **97**, p. 29, 1993;
- [7] H. Schnatz, B. Lipphardt, J. Helmcke, F. Riehle and G. Zinner, *First Phase-Coherent Frequency Measurement of Visible Radiation*, Physical Review Letters, **76**(1), p. 18-21, 1996;
- [8] S. T. Cundiff, J. Ye and J. L. Hall, *Optical frequency synthesis based on mode-locked lasers*, Review of Scientific Instruments, **72**(10), p. 3749-3771, 2001;
- [9] T. J. Quinn, *Practical realization of the definition of the metre (2001)*, Metrologia, **40**, p. 103-133, 2003;
- [10] T. J. Quinn, *The kilogram: the present state of our knowledge*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, **40**, p. 81-84, 1991;
- [11] G. Girard, *The washing and cleaning of kilogram prototypes at the BIPM*, BIPM, p. 19, 1990;
- [12] G. Girard, *The third periodic verification of national prototypes at the BIPM*, BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures, **61**, p. G35-G67, 1993;
- [13] B. P. Kibble, I. A. Robinson and J. H. Belliss, *A Realisation of the SI Watt by the NPL Moving-coil Balance*, Metrologia, **27**, p. 173-192, 1990;
- [14] J. V. Nicolas, T. D. Dransfield and D. R. White, *Isotopic composition of water used for triple point of water cells*, Metrologia, **33**, p. 265-267, 1996;
- [15] BIPM, *Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990, Sèvres*, **29**, 1990;
- [16] K. D. Hill, *Is there a long-term drift in triple point of water cells?* Metrologia, **38**, p. 79-82, 2001;

- [17] H. Preston-Thomas, *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*, Metrologia, **27**, p. 3-10, 1990;
- [18] BIPM, *Echelle internationale de température de 1990 (EIT-90)*, Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures, **78^e session**, 1989;
- [19] B. N. Taylor and T. J. Witt, *New International Electrical Reference Standards Based on the Josephson and Quantum Hall Effects*, Metrologia, **26**, p. 47-62, 1989;
- [20] T. J. Quinn, *News from the BIPM*, Metrologia, **26**, p. 69-74, 1989;
- [21] J. Clarke, Am J. Phys., **38**, p. 1071-1095, 1970;
- [22] P. J. Mohr and B. N. Taylor, *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2002*, Reviews of modern physics, **77**, 2005;
- [23] P. J. Mohr and B. N. Taylor, *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 1998*, Reviews of modern physics, **72 No 2**, p. 351-495, 2000;
- [24] I. M. Mills, P. J. Mohr, T. J. Quinn, B. Taylor, N, and E. R. Williams, *Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005)*, Metrologia, **43(3)**, p. 227-246, 2006;
- [25] P. Becker, H. Bettin, H. U. Danzebrink, M. Gläser, U. Kuetgens, A. Nicolaus, D. Schien, P. De Bièvre, S. Valkiers and P. Taylor, *Determination of the Avogadro constant via the silicon route*, Metrologia, **40**, p. 271-287, 2003;
- [26] T. J. Quinn, http://www.bipm.fr/fr/si/si_constants.html;
- [27] C. J. Bordé, *Base units of the SI, fundamental constants and modern quantum physics*, Phil. Trans. Roy. Soc A, September 2005;
- [28] C. J. Bordé, *Métrie fondamentale: unités de base et constantes fondamentales*, CRAS - Physique, **5(8)**, p. 813-820, 2004;
- [29] B. P. Kibble and I. A. Robinson, *Feasibility Study for a Moving Coil Apparatus to Relate the Electrical and Mechanical SI units*, NPL Report, **DES 40**, 1977;
- [30] K. Fujii et al, *Present State of the Avogadro Constant Determination From Silicon Crystals With Natural Isotopic Compositions*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, **54, No 2**, p. 854-859, 2005;
- [31] I. M. Mills, P. J. Mohr, T. J. Quinn, B. Taylor, N, and E. R. Williams, *Redefinition of the kilogram: a decision whose time has come*, Metrologia, **42**, p. 71-80, 2005;
- [32] F. DiFilippo, V. Natarajan, K. R. Boyce and D. E. Pritchard, *Accurate atomic masses for fundamental metrology*, Physical Review Letters, **73(11)**, p. 1481-1484, 1994;
- [33] J. Fischer and B. Fellmuth, *Temperature metrology*, Rep. Prog. Phys., **68**, p. 1043-1094, 2005;

- [34] M. R. Moldover, J. P. M. Trusler, T. J. Edwards, J. B. Mehl and R. S. Davis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **93**, p. 85, 1988;
- [35] A. R. Colclough, T. J. Quinn and T. R. D. Chandler, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **368**, p. 125, 1979;
- [36] J. B. Mehl, M. R. Moldover and L. Pitre, *Designing quasi-spherical resonators for acoustic thermometry*, *Metrologia*, **41**, p. 295-304, 2004;
- [37] L. Pitre, M. R. Moldover and W. L. Tew, *Acoustic thermometry: new results from 273 K to 77 K and progress towards 4 K*, *Metrologia*, **43**, p. 142-162, 2006;
- [38] D. Gugan and G. W. Michel, *Dielectric Constant Gas Thermometry from 4.2 to 27.1 K*, *Metrologia*, **16**, p. 149-167, 1980;
- [39] H. Luther, K. Grohmann and B. Fellmuth, *Determination of thermodynamic temperature and ^4He virial coefficients between 4.2 K and 27.0 K by dielectric constant gas thermometry*, *Metrologia*, **33**(4), p. 341-352, 1996;
- [40] L. R. Pendrill, *Macroscopic and microscopic polarizabilities of helium gas*, *Journal of Physics B*, **29**(16), p. 3581-3586, 1996;
- [41] R. A. Aziz and A. R. Janzen, *A New Accurate Interatomic Potential for Helium and Its Application to the Second Virial Coefficients*, *Metrologia*, **25**, p. 57-58, 1988;
- [42] H. Nyquist, *Thermal agitation of electric charge in conductors*, *Physical Review*, **32**, p. 110-113, 1928, July;
- [43] D. R. White, R. Galleano, A. Actis, H. Brixy, M. De-Groot, J. Dubbeldam, A. L. Reesink, F. Edler, H. Sakurai, R. L. Shepard and J. C. Gallop, *The status of Johnson noise thermometry*, *Metrologia*, **33**(4), p. 325-335, 1996;
- [44] N. P. Fox, *Radiometry with cryogenic radiometers and semiconductor photodiodes*, *Metrologia*, **32**, p. 535-543, 1995/96;
- [45] J. E. Martin, N. P. Fox and P. J. Key, *A Cryogenic Radiometer for Absolute Radiometric Measurements*, *Metrologia*, **21**, p. 147-155, 1985;
- [46] C. J. Bordé, *Conference given at the Symposium to celebrate the 125th Anniversary of the Meter Convention, Académie des Sciences, Paris 2000*;
- [47] C. J. Bordé, *Atomic clocks and inertial sensors*, *Metrologia*, **39**, p. 435-463, 2002;

CHAPITRE 2.

Forme de raie

I. Calcul de la forme de raie

Dans ce chapitre, nous allons définir la forme de raie Doppler et les différents élargissements dus aux paramètres liés au gaz (collisions, structure hyperfine) ou au faisceau laser (diamètre, puissance...). Dans un premier temps, nous allons d'abord nous intéresser à un formalisme simple [1, 2]. Dans celui-ci, chaque source d'élargissement est traitée séparément, avec le formalisme adapté. Cette méthode permet d'expliquer les différents phénomènes connus, mais ne permet pas de donner une forme de raie globale. Un formalisme plus général sera donc introduit dans la partie II.

A. Calcul des différentes contributions à la forme de raie

a) L'atome ou la molécule à 2 niveaux

Considérons un atome ou une molécule au repos, possédant 2 niveaux d'énergie (figure 2-1). Cet atome comporte un niveau fondamental noté $|a\rangle$ et un niveau excité noté $|b\rangle$. Cet atome est en interaction avec un faisceau laser. Dans ce cas, on peut écrire :

$$\hbar\omega_{ab} = E_b - E_a \quad (2-1)$$

où E_a et E_b sont respectivement l'énergie des niveaux a et b. La relation de Bohr (2-1) relie la pulsation d'un photon émis ou absorbé par l'atome au repos et la différence d'énergie entre les deux niveaux lors d'une transition.

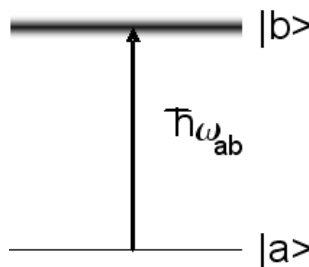


Figure 2-1 : schéma d'un atome à deux niveaux, ω_{ab} est la pulsation du photon résonant qui permet au système de passer de l'état $|a\rangle$ à l'état $|b\rangle$

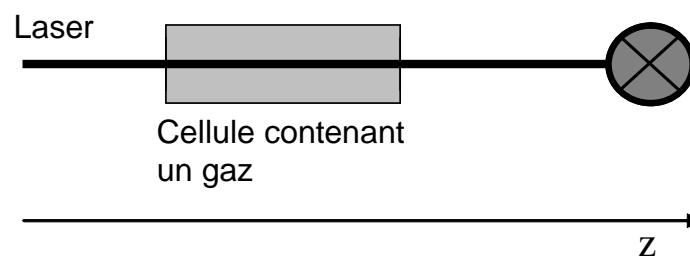


Figure 2-2 : Dispositif permettant l'enregistrement d'une forme de raie, le faisceau laser interagit avec les molécules puis est détecté par le photodétecteur.

On considère qu'un ensemble de N atomes de ce type est en interaction avec un champ électromagnétique de fréquence ν variable. La figure 2-3 présente l'intensité du faisceau transmis à travers une cellule contenant ces N atomes (montage 2-2).

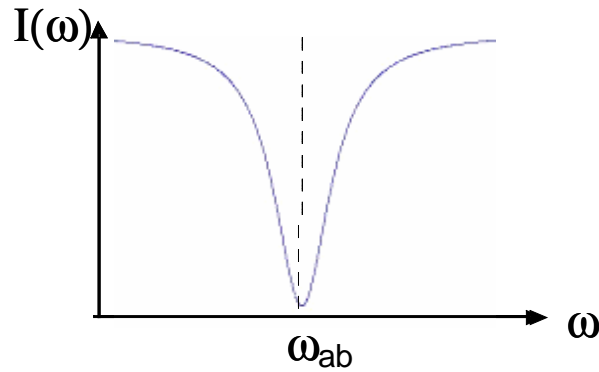


Figure 2-3 : Raie d'absorption d'un atome à deux niveaux.

Comme la durée de vie dans le niveau supérieur est finie, la raie d'absorption n'est pas une impulsion de Dirac, mais une lorentzienne. Dans le cas d'un milieu optiquement fin:

$$I(\omega - \omega_{ab}) = I_0 \left(1 - A.L. \frac{\gamma}{\pi((\omega - \omega_{ab})^2 + (\gamma)^2)} \right) \quad (2-2)$$

où γ est la demi-largeur à mi-hauteur et A le coefficient d'absorption linéique et L la longueur d'interaction. Dans cette formule, la forme de raie est donnée par:

$$L(\omega - \omega_{ab}) = \frac{\gamma}{\pi(\omega - \omega_{ab})^2 + (\gamma)^2} \quad (2-3)$$

$L(\omega - \omega_{ab})$ correspond à un profil lorentzien centré en ω_{ab} .

Plus généralement, si le milieu n'est pas optiquement fin, l'intensité du faisceau décroît de façon exponentielle (loi de Beer-lambert), l'équation devient:

$$I(\omega - \omega_{ab}) = I_0 \exp \left[- A.L. \frac{\gamma}{\pi((\omega - \omega_{ab})^2 + (\gamma)^2)} \right]$$

L'atome interagira fortement avec un champ de pulsation ω si le désaccord $|\omega - \omega_{ab}|$ est inférieur à la largeur à mi-hauteur (largeur naturelle). Cette perturbation se traduira par l'absorption (ou l'émission) d'un photon d'énergie $h \frac{\omega}{2\pi}$ et un changement d'état interne.

L'atome n'absorbera donc que certaines fréquences, ceci se traduira par une raie d'absorption ou d'émission.

L'élargissement naturel est dit homogène, car il affecte tous les atomes ou molécules de la même façon. C'est aussi le cas de l'élargissement par pression, de l'élargissement par temps de transit et par puissance, pour lesquels la probabilité de transition est égale pour tous les atomes : ils voient tous le même environnement. Dans le cas contraire, on parle d'élargissement inhomogène. C'est le cas de l'effet Doppler où la probabilité de transition dépend de la vitesse de l'atome.

b) L'effet Doppler

Jusqu'à maintenant, nous avons supposé que l'atome ou la molécule était au repos. En réalité, l'espèce active (vis à vis du rayonnement) est toujours en mouvement à cause de l'agitation thermique. Ceci induit un décalage de fréquence du photon émis ou absorbé. La pulsation vue par les molécules sera dans ce cas.

$$\omega_m = \omega - \vec{k}_L \cdot \vec{v} = \omega - k_L \cdot v_z \quad (2-4)$$

où v_z est la vitesse de la molécule selon l'axe de propagation du faisceau et ω la pulsation du laser. ω_m est la pulsation vue par la molécule. Le laser sera donc absorbé par les molécules de vitesse v_z telle que:

$$v_z = \frac{\omega - \omega_{ab}}{k_L} \quad (2-5)$$

Pour les molécules de vitesse v_z donnée, le centre de raie d'absorption ou d'émission dont la largeur dépend des élargissements homogènes sera donc décalé:

$$\omega = \omega_{ab} \left(1 + \frac{v_z}{c} \right) \quad (2-6)$$

où c est la vitesse de la lumière.

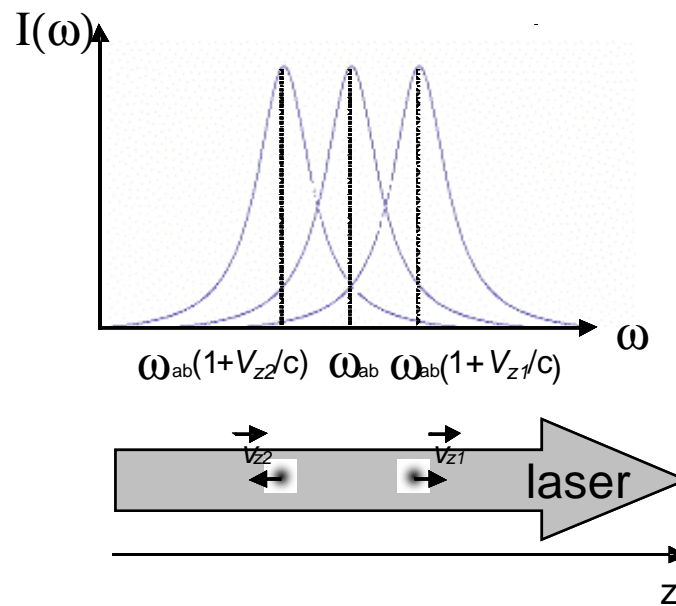


Figure 2-4 : Principe de l'effet Doppler. Les atomes possédant la vitesse V_{z2} voient un faisceau de fréquence plus élevée alors que les atomes possédant une vitesse V_{z1} voient un faisceau de fréquence plus basse que la fréquence du laser. Cela produit un décalage de la fréquence de résonance selon la classe de vitesse.

Ce décalage peut donc être positif ou négatif, comme indiqué sur la figure 2-4. Ceci explique pourquoi les raies d'émission seront élargies, si elles proviennent d'un ensemble d'atomes possédant des vitesses différentes. Des photons résonant pour un atome au repos se

retrouvent hors résonance si l'atome est en mouvement, de la même façon un atome qui n'est pas en résonance au repos avec un photon le verra résonant s'il a la vitesse appropriée. On comprend ainsi pourquoi la raie d'absorption peut être élargie par effet Doppler.

c) L'élargissement Doppler

Le spectre des espèces actives est donc élargi à cause du mouvement des atomes ou des molécules. À l'équilibre thermodynamique, les molécules d'un gaz suivent la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann. Donc à une température T, la densité de probabilité pour un atome dans ce niveau E_i d'avoir une vitesse suivant z comprise entre v_z et $v_z + dv_z$ est donnée par :

$$p(v_z) = \frac{1}{u\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v_z}{u}\right)^2} \quad (2-7)$$

où u est la vitesse la plus probable $u = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ et m est la masse de la molécule. Dans notre cas $T=273$ K donc $u=510$ ms^{-1} .

Le nombre de molécules avec la vitesse v_z est donc:

$$n_i(z)dv_z = N_i p(v_z)dv_z \quad (2-8)$$

où N_i est le nombre total de molécules dans le niveau E_i .

Or d'après (2-6):

$$v_z = c \frac{(\omega - \omega_{ab})}{\omega_{ab}} \quad (2-9)$$

L'intensité laser absorbée dépend du nombre de molécules en résonance avec le laser: on aura donc, dans le cas d'un milieu optiquement fin, un profil d'absorption $I_a(\nu) = I_0 g(\nu)$ avec $g(\nu)$ obtenu à partir des équations (2-9) et (2-7).

$$g(\omega) = G \exp\left(-\frac{mc^2(\omega - \omega_{ab})^2}{2kT\omega_{ab}^2}\right) \quad (2-10)$$

G est une constante de normalisation. Une fois normalisée le profil devient :

$$g(\omega) = \frac{c}{\omega_{ab}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\omega - \omega_{ab}}{\omega_{ab}}\right)^2\right) \quad (2-11)$$

Cette raie est donc une gaussienne centrée sur ω_{ab} . La fréquence centrale n'est pas décalée, ce qui paraît logique vu que la répartition des vitesses est centrée autour de zéro. On obtient une largeur à mi-hauteur:

$$\Delta_\omega = 2\pi\Delta = 2\omega_{ab} \left(\frac{2kT}{mc^2} \ln 2\right)^{1/2} = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega_{ab}u}{c} \quad (2-12)$$

Dans notre cas, la masse molaire M vaut 17 g.mol^{-1} , la température T vaut 273,15 et ν_{ab} est égale à 30 THz, ce qui donne une largeur à mi-hauteur $\Delta_\omega = 521$ rad.s^{-1} , soit $\Delta = 83$ MHz si cette largeur est exprimée en fréquence.

Dans la suite du manuscrit nous présenterons plutôt la forme de raie en fonction de la largeur à mi-hauteur, dans ce cas l'équation devient :

$$g(\omega) = \left(\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_\omega} \right) \exp\left(-\frac{4(\omega - \omega_{ab})^2 \ln 2}{\Delta_\omega^2} \right) \quad (2-13)$$

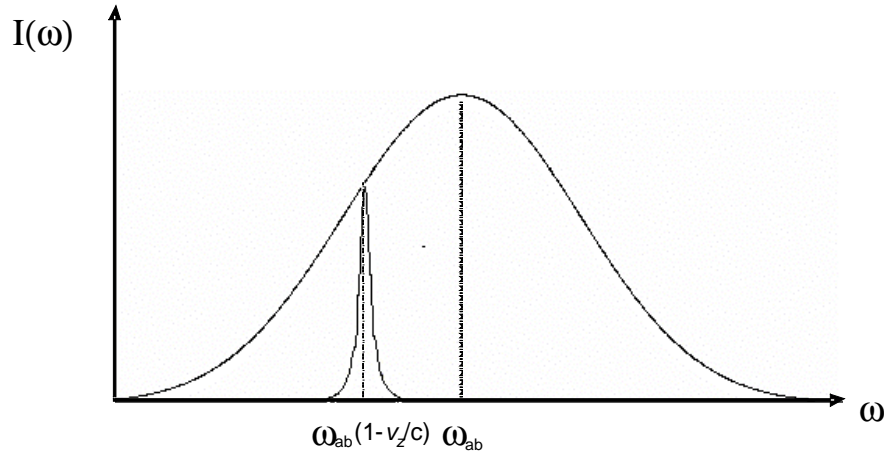


Figure 2-5 : Contribution de la classe de vitesse v_z au profil Doppler.

d) Profil de Voigt

Dans les calculs ci-dessus, nous nous sommes placés dans le cas où l'élargissement Doppler est beaucoup plus important que l'ensemble des élargissements homogènes et où on peut complètement négliger ces élargissements. Dans ce cas, la forme de raie est bien décrite par la formule 2-13. Mais si la température devient très basse ou si un des effets conduisant à un élargissement homogène devient important, il faut tenir compte de l'élargissement homogène. Pour cela, partons de l'équation (2-7), que l'on réécrit en utilisant les pulsations: le nombre de molécules interagissant avec une onde laser de pulsation ω à $d\omega$ près est:

$$n_i(\omega)d\omega = N_i \frac{c}{\omega_{ab} u \sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{c(\omega - \omega_{ab})}{\omega_{ab} u}\right)^2} d\omega \quad (2-14)$$

L'absorption correspond à la somme des contributions de toutes les molécules $n(\omega')$ pondérées par la forme de raie d'absorption Lorentzienne de ces molécules $L(\omega - \omega')$

$$I(\omega) = \int_0^\infty n(\omega') L(\omega - \omega') d\omega' \quad (2-15)$$

$I(\omega)$ est donc le produit de convolution de la forme de raie Lorentzienne avec la distribution gaussienne des vitesses des molécules.

Ceci donne finalement :

$$I(\omega) = \frac{A N_i c}{u \pi^{3/2} \omega_{ab}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\left[\frac{c}{u}(\omega' - \omega_{ab})/\omega_{ab}\right]^2\right\}}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma)^2} d\omega' \quad (2-16)$$

Cela donne un profil de Voigt, Cette équation peut être réécrite de façon plus standard:

$$I(\omega) = \frac{A N_i c}{u \pi^{1/2} \omega_{ab}} K\left(\frac{c}{u \omega_{ab}}(\omega - \omega_{ab}), \frac{c}{u \omega_{ab}} \gamma\right) \quad (2-17)$$

où $K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt$ correspond au profil de Voigt.

Ce profil est représenté pour $\frac{c\gamma}{u\omega_{ab}} = 0,01$ sur la figure 2-6.

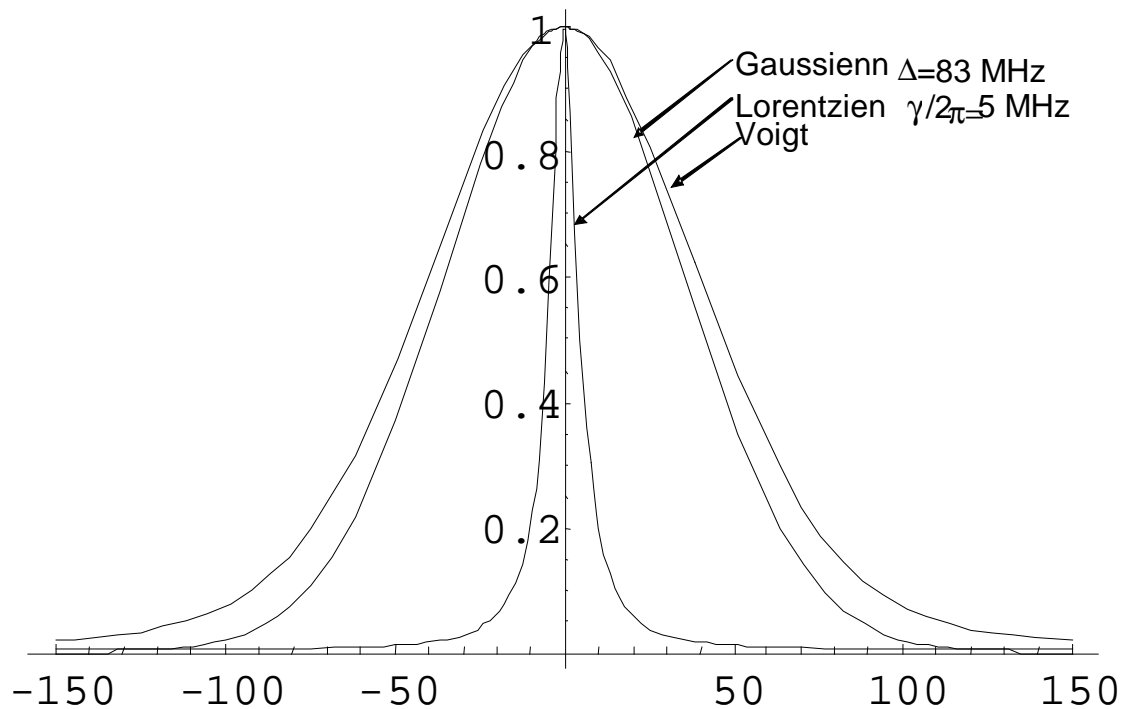


Figure 2-6 : Gaussienne de largeur à mi-hauteur 83 MHz, lorentzienne de largeur à mi-hauteur de 5 MHz et profil de Voigt correspondant au produit de convolution de ces deux profils.

Si les élargissements homogènes sont négligeables par rapport à l'effet Doppler, ce profil sera quasiment gaussien (c'est notre cas). Par contre si l'effet Doppler est négligeable le profil sera essentiellement lorentzien.

B. Différentes sources d'élargissements

L'équation de la forme de raie définie plus haut 2-13 permet de bien rendre compte de l'élargissement Doppler, qui dans notre cas est l'élargissement prédominant. Mais cette équation ne tient pas compte de paramètres tels que la pression, la taille du faisceau, ou la puissance du laser....

Dans notre expérience pour laquelle la largeur doit être mesurée avec une grande précision, ces autres facteurs d'élargissement doivent donc être étudiés et estimés.

a) Élargissement par collisions

Quand un atome A avec ses niveaux d'énergie E_a et E_b s'approche d'un autre atome, les niveaux d'énergie sont décalés à cause de l'interaction entre les deux atomes (figure 2-7). Ce décalage dépend de la configuration électronique des deux atomes, ainsi que de la distance les séparant. Pour les molécules les processus sont de même type, mais intervient en plus l'orientation relative des molécules. Par la suite, nous noterons R la distance entre les centres de masse des espèces en interaction. La déformation du niveau E_a est en général différente de celle du niveau E_b et peut être positive ou négative, selon que l'interaction est attractive ou répulsive.

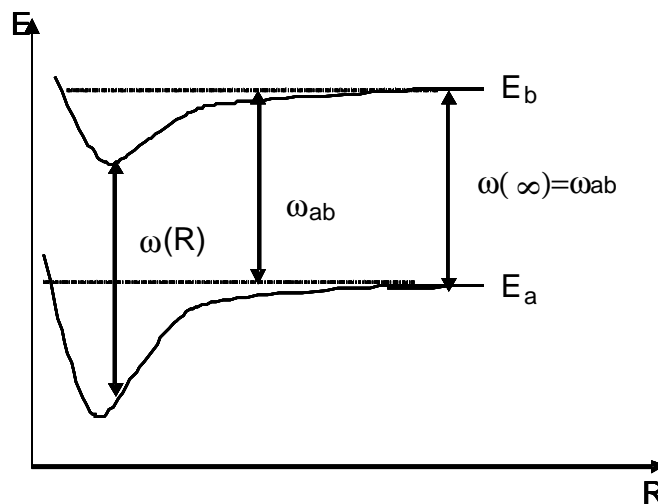


Figure 2-7 : Effet de l'interaction de deux atomes sur les niveaux d'énergie. $\omega(R)$ est la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie E_a et E_b lorsque les atomes sont distants de R . ω_{ab} est la différence d'énergie de deux atomes isolés

Sur cette figure, la distance entre les niveaux d'énergie varie en fonction de R , donc la pulsation du photon émis dépendra de la distance entre les molécules.

$$\omega(R) = |E_b(R) - E_a(R)| / \hbar \quad (2-18)$$

Dans un gaz, la distance entre deux molécules varie aléatoirement, ce qui explique l'élargissement de la raie. Cette distribution de distance entre molécules voisines est centrée autour d'une distance moyenne qui dépend de la pression et de la température, il en résulte un décalage de la raie d'émission ou d'absorption (figure 2-8). Celui-ci dépendra de la façon dont les niveaux sont affectés par la proximité des deux molécules.

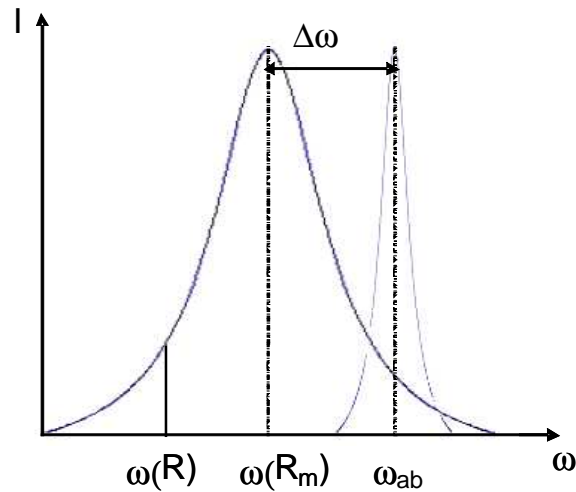


Figure 2-8 : Elargissement par collisions, R_m représente la distance moyenne entre les molécules, et $\Delta\omega$ le décalage du centre de raie provoqué par les collisions.

Les collisions provoquent aussi un élargissement en limitant le temps d'interaction cohérent entre le laser et les molécules, entre deux collisions. Il en résulte un élargissement homogène de la largeur naturelle de la transition de la forme $\gamma_{ab} = \gamma_{nat} (1 + \alpha P)$.

A plus haute pression, les collisions ont au contraire pour effet de conduire à un rétrécissement de la largeur de raie : c'est l'effet Dicke [3]. Cet effet est lié à un confinement des molécules qui se produit lorsque le libre parcours moyen des molécules est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Pour NH_3 , l'effet Dicke intervient pour des pressions de l'ordre de 100 Pa, largement supérieures à celles utilisées dans notre expérience.

b) Élargissement par puissance

La différence de populations entre les deux niveaux de la transition est affectée par la présence d'un champ. En effet, celui-ci induit des processus l'émission ou d'absorption, donc peut faire varier la différence de population. Si la différence de populations diminue, la transition absorbera moins.

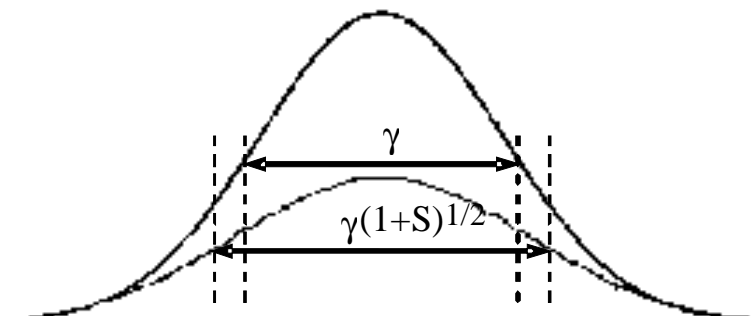


Figure 2-9 : Elargissement par puissance, γ représente la largeur homogène et S le paramètre de saturation.

Ce phénomène augmente la largeur homogène à mi-hauteur d'un facteur $\sqrt{1+S}$, où S est le paramètre de saturation (figure 2-9).

c) Élargissement par temps de transit

(1) Transit transverse

Dans notre expérience, le temps d'interaction des molécules avec le champ laser est court comparé à la durée de vie des niveaux excités. Le temps de transit des molécules dans le faisceau est défini par $T=d/u$ avec u la vitesse la plus probable et d le diamètre du faisceau laser. Ce temps peut être quelques ordres de grandeurs plus petit que la durée de vie du niveau excité, et conduit à un élargissement.

(2) Courbure des fronts d'onde

Les fronts d'onde d'un faisceau gaussien sont incurvés, excepté au waist du faisceau.

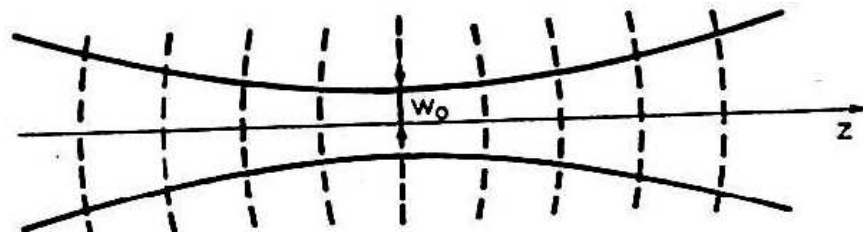


Figure 2-10 : Front d'onde d'un faisceau gaussien se propageant suivant l'axe z , w_0 représente le rayon au col.

Pour une molécule qui se propage perpendiculairement à l'axe du faisceau laser selon l'axe r , la phase variera comme $\Delta\Phi = 2\pi x / \lambda$ où λ est la longueur d'onde.

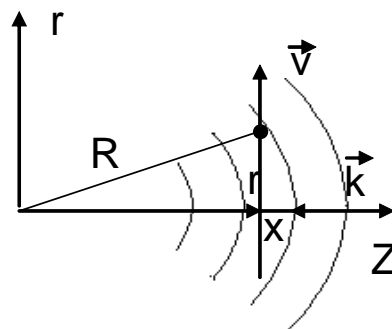


Figure 2-11 : Courbure des fronts d'ondes et effet Doppler résiduel. R est le rayon de courbure, v la vitesse de l'atome, k le nombre d'onde et x la distance entre l'abscisse de la position de l'atome et le front d'onde "suivant".

Ce déphasage est responsable d'un effet Doppler résiduel qui se combine à l'élargissement par temps de transit, et est du même ordre de grandeur.

II. Forme de raie complète

Ici, nous allons calculer la forme de raie de manière plus approfondie en utilisant le formalisme de la matrice densité. Pour cela nous allons supposer que toutes les molécules sont dans l'état de plus basse énergie (état a) à l'instant initial. Ensuite le formalisme de la matrice densité va nous permettre de suivre l'évolution du nombre de molécules dans l'état excité (état b). La forme de raie sera donnée par la population dans l'état b en fonction de la pulsation. L'ensemble de cette partie repose sur un formalisme et des calculs développés par Ch. J. Bordé [4-7]

A. Rappels de Mécanique quantique

a) Fonction d'ondes et équation de Schrödinger

Nous allons nous placer dans le cas d'un atome à deux niveaux d'énergie $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Nous allons donc nous intéresser à l'évolution de la quantité de molécules dans les niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ en fonction du temps.

Pour cela, définissons la fonction d'onde $\Psi(t)$ qui est interprétée comme une amplitude de probabilité de présence. Par exemple la probabilité pour que la molécule soit à l'instant t , dans un élément de volume $d^3r = dx dy dz$ situé au point r est:

$$dP(r,t) = |\Psi(r,t)|^2 d^3r \quad (2-19)$$

où $|\Psi(r,t)|^2$ est interprétée comme la densité de probabilité: $|\langle \vec{r} | \Psi(t) \rangle|^2 = |\Psi(\vec{r},t)|^2$. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux degrés internes de la fonction d'onde.

La fonction d'onde peut se décomposer sur la base formée de $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

$$|\Psi(t)\rangle = a(t)|a\rangle + b(t)|b\rangle \quad (2-20)$$

À partir de la formule ci-dessus, il est possible de connaître l'état de la molécule à un instant t donné. $a(t)$ correspond à l'amplitude de probabilité à un instant donnée de trouver la molécule dans l'état $|a\rangle$ et $b(t)$ correspond à celle de l'état $|b\rangle$. La probabilité de trouver $\Psi(t)$ dans l'état $|a\rangle$ à l'instant t est donnée par $a(t)a^*(t)$.

La quantité de molécules dans un état donné est obtenue en multipliant la probabilité de présence par le nombre total de molécules.

Pour suivre l'évolution des quantités de molécules, on part de $|\Psi_0(t)\rangle = |a\rangle$, et on applique l'équation de Schrödinger pour suivre l'évolution de $\Psi(t)$.

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = (H) |\Psi(t)\rangle \quad (2-21)$$

où H est l'hamiltonien de la molécule.

Pour une molécule isolée, $H = H_0 + \frac{p^2}{2m}$ où $H_0 = \begin{pmatrix} E_b & 0 \\ 0 & E_a \end{pmatrix}$ est l'hamiltonien interne de la molécule.

Le mouvement des molécules est traduit par l'hamiltonien extérieur $\mathbf{P}^2/2m$ où m est la masse de la molécule et \mathbf{P} l'opérateur impulsion qui agira sur les degrés de liberté externes de la molécule.

Ecrivons maintenant l'équation de Schrödinger en présence d'un champ laser:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{E_0}{2} (U_0(\vec{r}) \exp[i(\omega t - k_L z + \varphi)]) + C.C. \quad (2-22)$$

E_0 décrit l'amplitude du champ, et $U_0(\vec{r})$ décrit la géométrie du faisceau laser.

Dans l'approximation dipolaire électrique, l'interaction de la molécule avec le champ laser est décrite par l'hamiltonien d'interaction:

$$V(\vec{r}, t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2-23)$$

où $\vec{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire électrique.

Dans l'approximation du champ tournant, on obtient:

$$V = \begin{pmatrix} 0 & V_{ba} \\ V_{ab} & 0 \end{pmatrix} \quad (2-24)$$

avec $V_{ba} = V_{ab}^* = -\hbar \Omega_{ba} U_0^*(\vec{r}) \exp[-i(\omega t - k_L z + \varphi)]$ où $\Omega_{ba} = \frac{\langle b | \vec{\mu} | a \rangle \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)}{2\hbar}$ est la pulsation de Rabi.

L'équation de Schrödinger en présence d'un champ laser devient alors:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = (H + V) |\Psi(t)\rangle \quad (2-25)$$

b) Matrice densité

Le formalisme de la matrice densité permet d'introduire rigoureusement la relaxation et la répartition statistique des états initiaux.

La matrice densité est définie comme suit :

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)| \quad (2-26)$$

Dans cette matrice, les éléments sont donnés par :

$$\rho_{pn}(t) = \langle u_p | \rho(t) | u_n \rangle = \langle u_p | \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) | u_n \rangle = c_n^*(t) c_p(t) \quad (2-27)$$

Dans le cas du système à deux niveaux, l'opérateur prend la forme.

$$\rho = \begin{pmatrix} bb^* & ba^* \\ ab^* & aa^* \end{pmatrix} \quad (2-28)$$

ici $\langle a|\rho|a\rangle$ représente la probabilité d'être dans l'état a donc à un facteur près le nombre d'atomes dans le niveau a .

La somme des éléments diagonaux est toujours donc égale à 1, car le nombre de molécules du système ne change pas. Par exemple à $t=0$ N molécules sont dans l'état a , ρ s'écrit :

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2-29)$$

Les termes non diagonaux traduisent les effets d'interférences entre les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$, c'est par eux, que se fait par exemple le couplage avec le champ laser qui provoque des changements d'état pour les molécules.

C'est cette matrice qui permettra de donner la forme de raie, qui est en fait la population dans l'état b en fonction de la fréquence.

B. Représentation sous forme de Diagramme

L'évolution de la matrice densité est régie par l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \quad (2-30)$$

où H est l'hamiltonien total pour la molécule.

$$H = H_0 + \frac{\vec{P}^2}{2M} + V(\vec{r}, t) \quad (2-31)$$

Cette équation peut être résolue par un calcul perturbatif de façon analytique, ce qui est assez lourd en manipulations algébriques. Ici, nous allons présenter un formalisme diagrammatique qui permet de représenter simplement le traitement en perturbation des équations d'évolution de la matrice densité. Il a été introduit par Ch. J. Bordé [4, 5].

Sur le diagramme de la figure 2-12, l'axe vertical orienté vers le haut symbolise le temps. Les deux barres verticales représentent le bra (vecteur transposé) et le ket appliqué à la matrice densité. Donc, l'élément $\langle a|\rho|a\rangle$ sera représenté par $a| |a$ (correspond au bas du schéma sur la figure 2-13). Une interaction avec le champ laser est symbolisée par une intersection entre des flèches (le champ) et les axes verticaux. Si la flèche pointe vers le point d'intersection, il s'agit d'un processus d'absorption, si elle s'en éloigne il s'agit d'un processus d'émission.

Ce schéma permet de calculer la cohérence $\langle b|\rho|a\rangle$ obtenue à partir de l'état initial $\langle a|\rho|a\rangle$, après une interaction avec le champ. Pour cela, il faut appliquer les règles présentées sur la figure suivante :

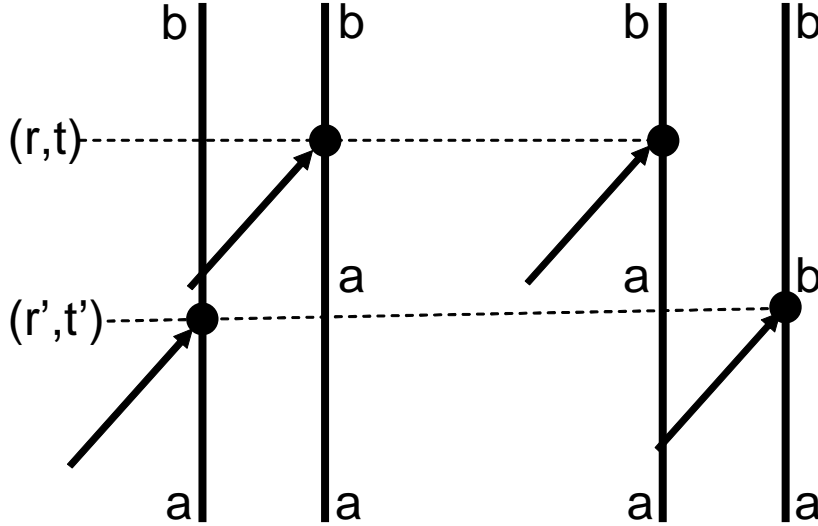


Figure 2-15 : Ensemble des diagrammes représentant l'absorption d'un photon.

La figure 2-15 présente deux interactions. La première interaction avec le champ laser permet de créer une cohérence entre les états a et b. Cette cohérence oscille ensuite librement pendant le temps qui sépare les deux interactions, puis une seconde interaction permet à la molécule de passer dans l'état b.

Les deux diagrammes sont complexes conjugués l'un de l'autre, la somme des deux sera égale au double de leur partie réelle.

Nous allons maintenant mettre en équation le diagramme de droite de la figure 2-15. A l'instant initial t' toutes les molécules sont dans l'état a. Sur la branche de gauche le système évolue suivant l'opérateur d'évolution jusqu'à l'instant t qui correspond à une interaction avec le champ. Sur la branche de droite une première interaction se produit et le système évolue librement suivant l'opérateur d'évolution jusqu'au temps t . Traduit en équation, ceci donne:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle b | \rho | b \rangle = 2 \operatorname{Re} \int_{-\infty}^t dt \int d^3 r \langle a | \rho_0 | a \rangle V_{ba}(\vec{r}, t) \langle a | \langle \vec{r} | U(t, t') | \vec{r}' \rangle | a \rangle V_{ab}(\vec{r}', t') \langle b | \langle \vec{r}' | U^+(t, t') | \vec{r} \rangle | b \rangle \quad (2-34)$$

La double intégrale permet de prendre en compte tous les cas possibles pour aboutir à $\langle b | \rho | b \rangle$ à partir de $\langle a | \rho_0 | a \rangle$. En effet, le temps entre les deux interactions n'est pas fixé. On pose $\tau = t - t'$,

$\omega_{ab} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$, on définit $K(\vec{r}, \vec{r}', \tau)$ de telle sorte que:

$$\langle a | \langle \vec{r} | U(t, t') | \vec{r}' \rangle | a \rangle = \langle a | \langle \vec{r} | \exp\left[-i \frac{H}{\hbar} (t - t')\right] | \vec{r}' \rangle | a \rangle = \exp\left[-i \frac{E_a}{\hbar} \tau\right] K(\vec{r}, \vec{r}', \tau) \quad (2-35)$$

L'expression de la matrice densité initiale est donnée par ($\rho_0 = \exp\left[-\frac{H}{kT}\right]$). l'hamiltonien est le même que celui de l'équation (2-35), il est donc possible de regrouper ces deux termes:

$$\begin{aligned} & \langle a | \langle \vec{r} | U(t, t') | \vec{r}' \rangle | a \rangle \langle a | \rho_0 | a \rangle = \\ & \langle a | \langle \vec{r} | \exp \left[-i \frac{H}{\hbar} (t - t') - i \frac{H}{kT} \right] | \vec{r}' \rangle | a \rangle = \exp \left[-i \frac{E_a}{\hbar} (\tau - i \frac{\hbar}{kT}) \right] K \left(\vec{r}, \vec{r}', \tau - i \frac{\hbar}{kT} \right) \end{aligned} \quad (2-36)$$

où K est le propagateur de (\vec{r}', t') à (\vec{r}, t) [6]. On obtient finalement l'équation:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle b | \rho | b \rangle = n_a^{(0)} 2 \Re e \left[\left(\Omega_{ba}^2 \int_0^\infty d\tau \exp[-i(\omega - \omega_{ab})\tau] \int_V d^3 r U_0^*(\vec{r}) U_0(\vec{r}') \times \exp[-ik_L(z' - z)] K(\vec{r}, \vec{r}', \tau - i\hbar\beta) K^*(\vec{r}, \vec{r}', \tau) \right] \right] \quad (2-37)$$

où $n_a^{(0)} = N \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{Z}$ est la population initiale dans l'état a . La puissance absorbée par l'onde laser sera déduite de la relation:

$$P(\omega) = \hbar \omega \frac{\partial}{\partial t} \langle b | \rho | b \rangle \quad (2-38)$$

b) Forme de raie dans l'hypothèse d'un mouvement classique des molécules

En supposant que les molécules ont des trajectoires classiques, le propagateur s'écrit simplement:

$$K(r, r', v, \tau) = \delta(\vec{r} - \vec{r}' - \vec{v}\tau) F(\vec{v}) \quad (2-39)$$

où $F(\vec{v})$ représente la distribution de Maxwell Boltzmann. On obtient finalement la forme de raie:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \int d^3 v dx dy F(\vec{v}) 2 \Re e \int_0^\infty d\tau U_0(\vec{r}) U_0^*(\vec{r} - \vec{v}\tau) \times \exp[i(\omega - \omega_{ba} - k_L v_z)] \tau \quad (2-40)$$

Pour tenir compte des effets relativistes et de la relaxation, il faut rajouter les termes: $\exp(-\gamma_{ab}\tau)$ pour la relaxation, $\exp(-\delta\tau)$ avec $\delta = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ pour le recul et

$\exp\left(i\omega \frac{v^2}{2c^2} \tau\right)$ pour l'effet Doppler du second ordre. On obtient donc:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \int d^3 v dx dy F(\vec{v}) 2 \Re e \left[\int_0^\infty d\tau U_0(\vec{r}) U_0^*(\vec{r} - \vec{v}\tau) \times \exp \left[i \left(\omega \left(1 + \frac{v^2}{2c^2} \right) - \omega_{ba} - \delta - k_L v_z \right) - \gamma_{ab} \right] \tau \right] \quad (2-41)$$

c) Cas d'une onde plane

Dans le cas d'une onde plane $U_0(\vec{r}) = cste$ donc $\iint dx dy U_0(\vec{r}) U_0^*(\vec{r} - \vec{v}t) = 1$, on obtient donc :

$$\frac{\partial P}{\partial z} = n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \int d^3 v F(\vec{v}) 2 \Re \left[\int_0^\infty d\tau \exp \left[i \left(\omega \left(1 + \frac{v^2}{2c^2} \right) - \omega_{ba} - \delta - k_L v_z \right) - \gamma_{ab} \right] \tau \right] \quad (2-42)$$

En intégrant sur τ on obtient:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \int d^3 v F(\vec{v}) 2 \Re \left[\frac{\exp \left[i \left(\omega \left(1 + \frac{v^2}{2c^2} \right) - \omega_{ba} - \delta - k_L v_z \right) - \gamma_{ab} \right] \tau}{i \left(\omega \left(1 + \frac{v^2}{2c^2} \right) - \omega_{ba} - \delta - k_L v_z \right) - \gamma_{ab}} \right]_0^\infty \quad (2-43)$$

On retrouve ainsi un profil de Voigt:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \int d^3 v F(\vec{v}) 2 \left(\frac{\gamma_{ab}}{\left(\omega \left(1 + \frac{v^2}{2c^2} \right) - \omega_{ba} - \delta - k_L v_z \right)^2 + \gamma_{ab}^2} \right) \quad (2-44)$$

d) Forme de raie en présence d'un faisceau gaussien

Dans le cadre de l'optique gaussienne, le profil du faisceau laser sera de la forme.

$$U_0(\vec{r}) = L(z) \exp \left[-L(z) \frac{x^2 + y^2}{w_0^2} \right] \text{ pour le mode TEM}_{00} \text{ du laser.} \quad (2-45)$$

où w_0 représente le waist ou col de l'onde gaussienne et :

$$L(z) = \frac{w_0^2}{w^2(z)} \pm i \frac{z_r}{R_c(z)} \quad (2-46)$$

où $w(z)$ représente le rayon du faisceau gaussien en z , $R_c(z)$ son rayon de courbure et z_r le paramètre de Rayleigh.

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2} \quad (2-47)$$

$$R_c(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_r}{z} \right)^2 \right] \quad (2-48)$$

$$z_r = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2-49)$$

où λ représente la longueur d'onde de l'onde laser.

Le profil intégré sur $dx dy$ donnera:

$$U(z, \vec{v}, \tau) = \iint dx dy U_0(\vec{r}) U_0^*(\vec{r} - \vec{v} \tau) = \frac{\pi w_0^2}{2(1 - i v_z \tau / b)} \exp \left\{ - \frac{v_r^2 \tau^2}{2w_0} \frac{1}{1 - i \frac{v_z \tau}{b}} \right\} \quad (2-50)$$

où b est le paramètre confocal du faisceau gaussien: $b = k_L w_0^2$ avec w_0 le rayon au col du faisceau gaussien et k_L le nombre d'onde. Le terme $v_z \tau / b$ correspond au transit

longitudinal, liée à la courbure des fronts d'ondes le long du faisceau gaussien. Par la suite, nous passerons en coordonnées cylindriques donc $d^3 v = 2\pi v_r dv_r dv_z$ avec $v_r^2 = v_x^2 + v_y^2$. Nous aurons donc :

$$F(v)d^3 v = \frac{1}{u_\perp^2} \frac{1}{u_z (\pi)^{3/2}} \exp\left(-\frac{v_r^2}{u_\perp^2}\right) \exp\left(-\frac{v_z^2}{u_z^2}\right) 2\pi v_r dv_r dv_z \quad (2-51)$$

Dans le cas d'une distribution de Maxwell-Boltzmann en cellule: $u_\perp = u_z = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

En regroupant les termes dépendant de v_r de l'équation (2-41), nous obtenons une intégrale qui se calcule facilement:

$$\int_0^\infty dv_r \frac{2\pi v_r}{u_\perp^2 \pi} \exp\left(-\frac{v_r^2}{u_\perp^2}\right) \exp\left(i\omega \frac{v_r^2}{2c^2} \tau\right) U(z, \vec{v}, \tau) = \frac{1}{1 + \frac{u_\perp^2 \tau^2}{2w_0} - i \frac{v_z \tau}{b} - \frac{i\omega u_\perp^2}{2c^2} \tau + \frac{i\omega v_z \tau^2 u^2}{2c^2 b}} \times \frac{\pi w_0^2}{2} \quad (2-52)$$

où $\exp\left(i\omega \frac{v_r^2}{2c^2} \tau\right)$ est la contribution suivant r de l'effet Doppler du second ordre, $\frac{2v_r}{u_\perp^2} \exp\left(-\frac{v_r^2}{u_\perp^2}\right)$ celle de la distribution de Maxwell-Boltzmann, et u_\perp est la vitesse des

molécules la plus probable selon r , par la suite nous négligerons le terme $\frac{i\omega v_z \tau^2 u^2}{2c^2 b}$ devant les autres termes du dénominateur.

En utilisant (2-52) dans l'équation de la forme de raie, on obtient :

$$\frac{\partial P}{\partial z} = n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \frac{\pi w_0^2}{2} 2 \operatorname{Re} \int_0^\infty d\tau \int_{-\infty}^\infty dv_z \frac{1}{\sqrt{\pi} u_z} \exp\left(-\frac{v_z^2}{u_z^2}\right) \times \frac{\exp\left[i\left(\omega - \omega_{ba} - \delta - k_L v_z + \frac{\omega v_z^2}{2c^2}\right) - \gamma_{ab}\right] \tau}{1 + \frac{u_\perp^2 \tau^2}{2w_0} - i \frac{v_z \tau}{b} - \frac{i\omega u_\perp^2}{2c^2} \tau} \quad (2-53)$$

Dans cette équation, le terme $\frac{u_\perp^2 \tau^2}{2w_0}$ représente le transit transverse, $i \frac{v_z \tau}{b}$ le transit longitudinal et $\frac{i\omega u_\perp^2}{2c^2} \tau$ l'effet Doppler du second ordre lié au déplacement des molécules suivant r . Dans le paragraphe suivant, nous allons montrer que le terme lié au transit transverse et celui lié au transit longitudinal se compensent.

e) Étude sur les contributions dues aux effets de transit

Nous allons maintenant faire l'intégrale sur v_z , si l'on regroupe tous les termes dépendants de v_z , on obtient la fonction suivante:

$$\phi(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi}u_z} \int dv_z \exp\left(-\frac{v_z^2}{u_z^2}\right) \times \exp\left(i\frac{\omega v_z^2}{2c^2}\tau\right) \frac{\exp[-i(k_L v_z)]\tau}{1 + \frac{u_z^2 \tau^2}{2w_0} - i\frac{v_z \tau}{b} - \frac{i\omega u_z^2}{2c^2}\tau} \quad (2-54)$$

ici nous avons négligé l'effet de recul. Cette fonction contient donc les différentes contributions du transit. Elle peut être intégrée à l'aide de la relation :

$$\int_0^\infty \frac{\exp(-at^2)dt}{t^2 + x^2} = \frac{\pi}{2x} \exp(ax^2) \operatorname{erfc}(\sqrt{ax}) \quad (2-55)$$

Dans ce cas l'intégrale $\phi(\tau)$ prend la forme: $\frac{\sqrt{\pi} b}{u_\Pi \tau} e^{-\beta y} e^{\alpha \beta^2} \operatorname{erfc}(\alpha^{1/2} \beta - 1/2\alpha^{-1/2} y)$

$$\text{avec } \operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf} \text{ et } \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt$$

$$\text{et } \alpha = \frac{1}{u_z^2} \left(1 - i\omega \frac{u_z^2}{2c^2} \tau\right), \quad \beta = \frac{b}{\tau} \left(1 + \frac{u_z^2 \tau^2}{2w_0} - i\omega \frac{u_z^2}{2c^2} \tau\right) \text{ et } y = k_L \tau.$$

Les deux termes en $i\omega \frac{u_z^2}{2c^2} \tau$ représentent l'effet Doppler du 2^{ème} ordre et par la suite nous allons négliger ces contributions.

Comme l'effet de transit est beaucoup plus petit que l'effet Doppler, on peut utiliser la relation:

$$\operatorname{erfc}(z) \approx \frac{e^{-z^2} \sqrt{\pi}}{z} \quad (2-56)$$

Donc le erfc devient $\frac{\exp[-(\alpha^{1/2} \beta - 1/2\alpha^{-1/2} y)^2]}{(\alpha^{1/2} \beta - 1/2\alpha^{-1/2} y)}$

Dans le gaz de NH₃, la distribution des vitesses est indépendante de la direction choisie, la vitesse la plus probable des molécules sera donc la même quelle que soit la direction.

En prenant $u_z = u_\perp = u$, les deux effets de transit s'annulent, il ne reste plus que l'effet Doppler, et dans ce cas $\phi(\tau)$ s'écrit:

$$\phi(\tau) = \pi \exp\left(-\frac{k_L^2 u^2 \tau^2}{4}\right) \quad (2-57)$$

La forme de raie finale est donc de la forme:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \frac{\pi^2 w_0^2}{2} 2 \operatorname{Re} \int_0^\infty d\tau \exp\left[(i(\omega - \omega_{ba} - \delta) - \gamma_{ab})\tau - \frac{k_L^2 u^2 \tau^2}{4} \right] \quad (2-58)$$

La quantité γ_{ab} permet de prendre en compte l'élargissement collisionnel. Le terme $i\delta\tau$ traduit

l'effet de recul. L'effet Doppler correspond au terme $-\frac{k_L^2 u^2 \tau^2}{4}$. Le terme $n_a^{(0)}$ représente le

nombre de molécules par unité de volume présent dans le niveau $|a\rangle$. L'amplitude de la raie d'absorption sera donc proportionnelle à la pression partielle de NH₃ dans ce niveau. L'amplitude de la transition peut être mesurée très précisément, lorsque l'on fitte la raie

d'absorption. Nous avons ainsi accès à une mesure de la pression partielle très précise en valeur relative.

Dans cette équation il n'y a plus les contributions du transit qui se sont compensées [7], donc le transit interviendra uniquement à l'ordre supérieur, soit en τ^4 . Cette constatation est en accord avec l'équation (2-50). Dans cette équation le terme $U(z, \bar{v}, \tau)$ est responsable des effets de transit. Or ce terme ne dépend pas de z , l'élargissement par transit sera donc le même au waist et dans les zones où le faisceau a très fortement divergé. Dans ce dernier cas, le faisceau a une extension quasiment infinie, provoquant un élargissement par transit très faible. On doit donc avoir le même élargissement par transit quelle que soit la position.

Nous allons maintenant montrer que l'équation 2-58 est un profil de Voigt. En remarquant

que $\int_0^\infty \exp-(Ax^2 + Bx)dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \operatorname{erfc}\left(\frac{B}{2\sqrt{A}}\right) \exp\left(\frac{B^2}{4A}\right)$, on obtient la relation:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \frac{\pi^2 w_0^2}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{k_L u} \operatorname{Re} W\left(\frac{\omega - \omega_{ab} - \delta + i\gamma_{ab}}{k_L u}\right) \quad (2-59)$$

où
$$W(z) = \exp(-z^2) \operatorname{erfc}(-iz) \quad (2-60)$$

D'après [8], on peut écrire:

$$\operatorname{Re}(W(x + iy)) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y \exp(-t^2)}{(x-t)^2 + y^2} dt \quad (2-61)$$

donc:
$$\operatorname{Re} W\left(\frac{\omega - \omega_{ab} - \delta + i\gamma_{ab}}{k_L u}\right) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\frac{\gamma_{ab}}{k_L u} \exp(-t^2)}{\left(\frac{\omega - \omega_{ab} - \delta}{k_L u} - t\right)^2 + \left(\frac{\gamma_{ab}}{k_L u}\right)^2} dt \quad (2-62)$$

Grâce à un changement de variable on obtient:

$$\operatorname{Re} W\left(\frac{\omega - \omega_{ab} - \delta + i\gamma_{ab}}{k_L u}\right) = \frac{\gamma_{col}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\omega' - \omega_{ab}}{k_L u}\right)^2\right)}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma_{ab})^2} d\omega' \quad (2-63)$$

Cela donne un profil de Voigt:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \frac{\pi^2 w_0^2}{2} \frac{\gamma_{ab}}{\sqrt{\pi} k_L u} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\omega' - \omega_{ab}}{k_L u}\right)^2\right)}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma_{ab})^2} d\omega' \quad (2-64)$$

Dans la pratique l'absorption du faisceau laser par les molécules d'ammoniac varie de 10% à 90% selon la pression. Le milieu est donc optiquement épais, ce qui se traduit par une décroissance exponentielle de la puissance du faisceau tout au long de la zone d'interaction

dans le cas d'un faisceau non saturant. Nous prenons en compte cet effet en écrivant la loi de Beer-Lambert $I(\nu, L) = I_0 \exp(-\alpha(\nu)L)$, où $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption linéaire de la raie et L la longueur de la cellule d'absorption.

L'équation (2-64) devient:

$$P_{abs}(\omega) = P_0 \exp \left[-n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \frac{\pi^2 w_0^2}{2} \frac{\gamma_{ab}}{\sqrt{\pi} k_L u} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp \left(- \left(\frac{\omega' - \omega_{ab}}{k_L u} \right)^2 \right)}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma_{ab})^2} d\omega' \right] \quad (2-65)$$

Donc même en tenant compte de la taille finie des faisceaux, la forme de raie théorique s'exprime sous la forme très simple d'une exponentielle de profil de Voigt.

- [1] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer, **2nd ed.**, 1996;
- [2] J. Vanier and C. Audoin, *The Quantum physics of Atomic Frequency Standards*, Adam Hilger, **Volume 1**;
- [3] R. H. Dicke, *The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines*, Physical Review, **89**(2), p. 472-473, 1953;
- [4] C. J. Bordé, *Density matrix equations and diagrams for high resolution non-linear laser spectroscopy: application to Ramsey fringes in the optical domain*, *Advances in laser spectroscopy*, Plenum publishing corporation, 1-70, 1983;
- [5] C. J. Bordé, J. L. Hall, C. V. Kunasz and D. G. Hummer, *Saturated absorption line shape: Calculation of the transit-time broadening by a perturbation approach*, Physical Review A, **14**, p. 236-265, 1976;
- [6] C. J. Bordé, *Quantum Theory of Atom-Wave Beam Splitters and Application to Multidimensional Atomic Gravito-Inertial Sensors*, *General Relativity and Gravitation*, **36**, p. 475-502, 2004;
- [7] C. J. Bordé, *Communication Privée*;
- [8] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, Dover;

CHAPITRE 3.

Dispositif expérimental

I. La molécule de NH₃

A. Pourquoi l'avoir choisie ?

Nous avons choisi la molécule de NH₃ parce qu'elle possède des raies d'absorptions en coïncidence avec la plage d'émission de notre laser à 10 μm.

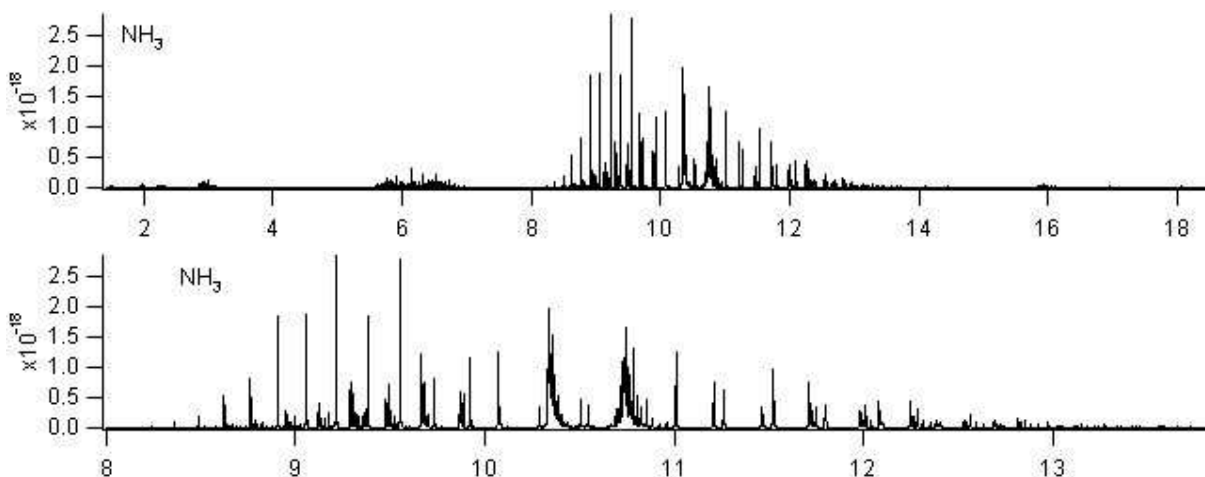


Figure 3-1 : Spectre d'absorption de la molécule de NH₃ (extrait de [1]) . L'axe des abscisses gradué en μm représente la longueur d'onde, l'axe des ordonnées en cm.molécule⁻¹ représente l'intensité absorbée.

Le laser à CO₂ émet dans l'intervalle spectral 9-11 μm. La figure ci-dessus montre un grand nombre de raies de NH₃ présentes dans cet intervalle de longueur d'onde.

Une autre caractéristique de la molécule de NH₃ est qu'elle possède des raies avec un fort coefficient d'absorption [2]. Cette molécule a par ailleurs beaucoup été étudiée, ses fréquences de transition sont ainsi tabulées dans plusieurs articles, sa structure hyperfine est bien connue, ainsi que l'élargissement collisionnel [2-7].

Enfin La molécule de NH₃ possède des raies isolées, contrairement à SF₆ par exemple.

B. Dédoublément des niveaux "a" et "s"

La géométrie à l'équilibre de la molécule de NH₃ est pyramidale.

La figure 3-2 illustre le fait que la molécule peut osciller entre deux configurations géométriquement identiques par le mouvement de grande amplitude des trois atomes d'hydrogène qui passent d'un côté à l'autre du plan perpendiculaire à l'axe de la molécule.

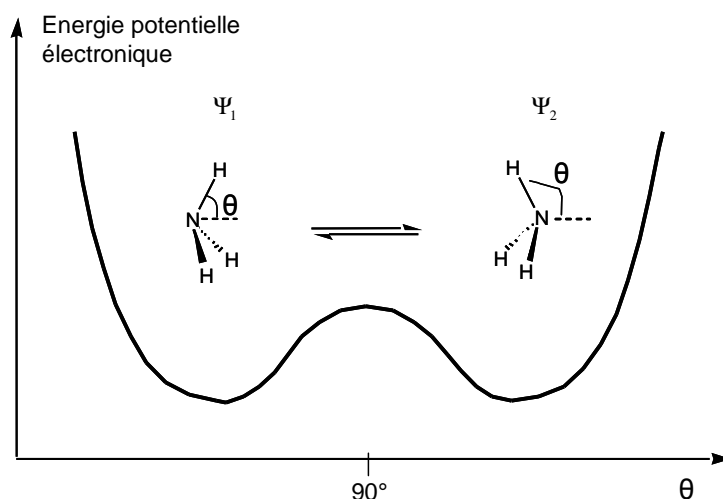


Figure 3-2 : Mouvements de grande amplitude de la molécule de NH₃ (retournement de parapluie). Les fonctions d'onde Ψ_1 et Ψ_2 sont associées à chaque configuration.

Dans son état électronique fondamental, l'énergie potentielle de la molécule présente deux minimums séparés par une barrière énergétique. Si les deux configurations d'équilibre étaient séparées par une barrière infinie, les niveaux d'énergie seraient strictement équivalents.

Or, la barrière permettant ce mouvement d'inversion est faible (2020 cm^{-1} soit environ $10kT$), ce qui autorise la molécule à passer d'une configuration à l'autre par effet tunnel: les niveaux se dédoublent. On obtient des fonctions d'onde antisymétriques et symétriques associées à chacun des deux niveaux:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + \Psi_2) \quad (3-1)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 - \Psi_2) \quad (3-2)$$

C. Caractéristique de la raie choisie

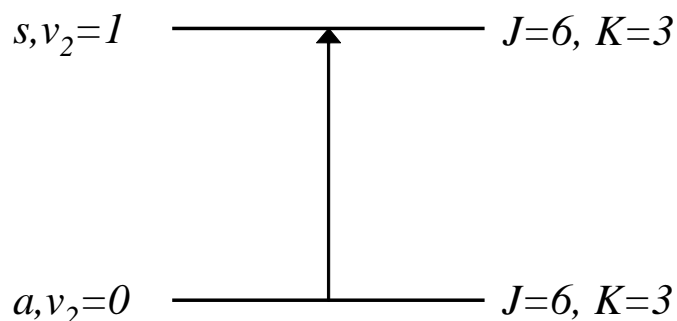
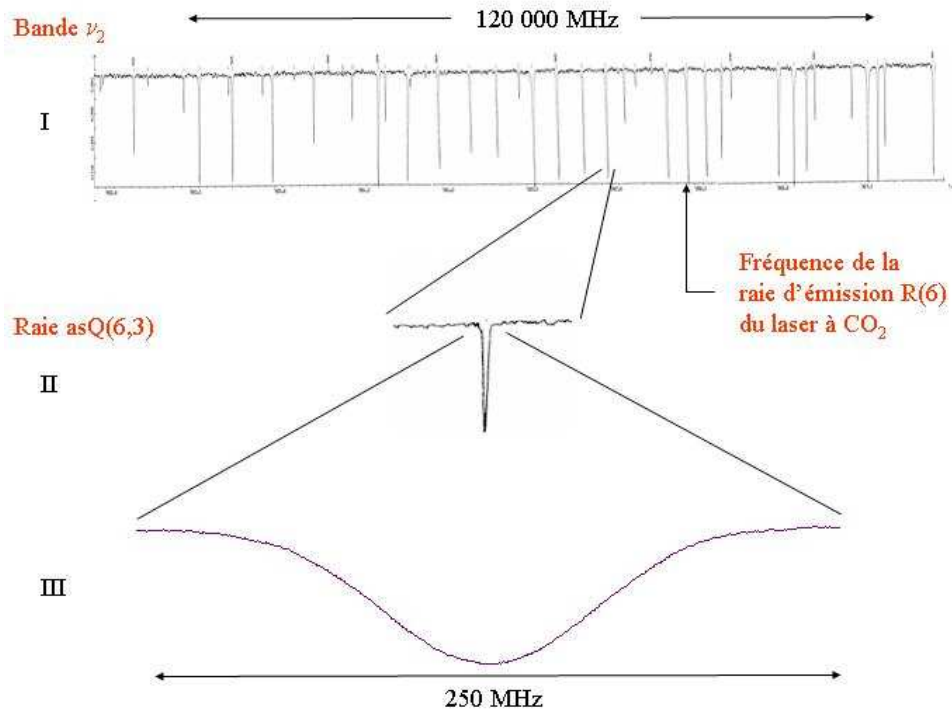


Figure 3-3 : Niveaux d'énergie correspondant à la transition $aQ(6,3)$ de la bande de vibration ν_2 , a correspond à la fonction d'onde antisymétrique et s à la fonction d'onde symétrique.

La raie choisie pour l'expérience est la raie asQ(6,3) ($J=6, K=3$) dans la bande ν_2 de la molécule d'ammoniac $^{14}\text{NH}_3$ de fréquence : 28 953 694 MHz (10,3 μm) [2]. Le spectre de cette raie intense et isolée a été enregistré par spectroscopie à transformée de Fourier (TF) par A. Valentin au LPMA [8](figure 2). Cette raie est distante d'environ 13 GHz de la raie d'émission la plus proche du laser à CO_2 (la raie R(6)) et est donc accessible grâce à notre laser et du MEO 8-18 GHz.



**Figure 3-4 : I) Spectre à transformée de Fourier de la bande ν_2 de $^{14}\text{NH}_3$ (LPMA)
 II) Spectre à transformée de Fourier de la raie asQ(6,3) (LPMA)
 III) Spectre à haute résolution de la raie asQ(6,3) (LPL).**

Nous avons choisi une raie Q, qui a l'avantage d'avoir une structure hyperfine très compacte [5, 6], qui ne sera pas résolue dans nos conditions expérimentales.

D. Fonction de partition

Ici, on se propose de calculer la proportion de molécules de NH_3 présentes dans le niveau de basse énergie de notre transition. Pour cela, on utilise la fonction de partition qui permet de rendre compte de la distribution statistique des molécules sur les niveaux d'énergies. Celle-ci suit la loi de Maxwell-Boltzmann et dépend donc de la température. Dans cette étude, nous choisirons une température de 273,15 K, qui correspond à la température de notre thermostat.

Cette étude est importante car plus il y a de molécules dans le niveau de départ, plus l'intensité absorbée est élevée et donc meilleur sera le rapport signal sur bruit.

La population N_0 à l'équilibre thermodynamique du niveau bas de notre transition sera donnée par le produit du nombre total de molécules par la probabilité pour la molécule d'être

dans le niveau $v_2=0, J=6, K=3$. Celle-ci est le rapport du facteur de Boltzmann du niveau d'énergie considérée, multiplié par la dégénérescence g_0 de ce niveau ($g_0 \exp(-E_0/kT)$) divisée par la fonction de partition (notée Z):

$$N_0 = \frac{N}{Z} g_0 \exp(-E_0/kT) \quad (3-3)$$

E_0 est l'énergie du niveau considéré. La fonction de partition est donnée par :

$$Z = Z_{rot} Z_{vib} Z_{el} \quad (3-4)$$

où Z_{rot} est la fonction de partition de rotation, Z_{vib} celle de vibration et Z_{el} la fonction de partition électronique.

L'équation (3-3) peut donc se réécrire:

$$N_0 = N \times \frac{g_{rot} \exp(-E_{rot}/kT)}{Z_{rot}} \times \frac{g_v \exp(-E_{vib}/kT)}{Z_{vib}} \times \frac{g_{el} \exp(-E_{el}/kT)}{Z_{el}} \quad (3-5)$$

Le facteur $\frac{g_{el} \exp(-E_{el}/kT)}{Z_{el}}$ correspond à la contribution électronique.

Les niveaux électroniques sont très espacés, donc toutes les molécules sont dans le niveau fondamental et la fonction de partition totale sera égale au facteur de Boltzmann du niveau fondamental. Comme c'est ce niveau que nous considérons ici, le facteur électronique sera égal à 1.

Le facteur $\frac{g_v \exp(-E_{vib}/kT)}{Z_{vib}}$ correspond à la contribution due aux vibrations. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, les niveaux d'énergie s'écrivent sous la forme $E_{vib} = \sum_i \left(h \nu_i \left(n + \frac{1}{2} \right) \right)$.

La fonction de partition peut donc s'écrire $Z_{vib} = \prod (1 - \exp(-h \nu_i / kT))^{-d_i}$ où ν_i est la fréquence de vibration du niveau considéré et d_i sa dégénérescence. Dans l'expression de Z_{vib} , on a omis le facteur $\prod (\exp(-h \nu_i / 2kT))^{d_i}$ qui se simplifie entre numérateur et dénominateur du facteur $\frac{g_v \exp(-E_{vib}/kT)}{Z_{vib}}$.

| Vibration | Fréquence (cm ⁻¹) | dégénérescence (d _i) | (1 - exp(-h ν _i / kT)) ^{-d_i} |
|----------------|-------------------------------|----------------------------------|---|
| v ₁ | 3337 | 1 | 1,00000002 |
| v ₂ | 950 | 1 | 1,0067 |
| v ₃ | 3444 | 2 | 1,00000001 |
| v ₄ | 1627 | 2 | 1,00018 |

Tableau 3-5 : Modes de vibration de la molécule de NH₃

Le tableau ci-dessus montre que tous les facteurs en $(1 - \exp(-h\nu_i/kT))^{-di}$ sont quasiment égaux à 1, le facteur $\frac{g_v \exp(-E_{vib}/kT)}{Z_{vib}}$ sera donc égal à 1 pour le niveau fondamental pour lequel $E_{vib}=0$.

Le dernier facteur $\frac{g_{rot} \exp(-E_{rot}/kT)}{Z_{rot}}$ correspond à la contribution due à la partie rotationnelle.

L'énergie de rotation d'une toupie symétrique est donnée par $hc(BJ(J+1)+(A-B)K^2)$. Les coefficients A et B de NH_3 valent $A=6,2304 \text{ cm}^{-1}$ et $B=9,9416 \text{ cm}^{-1}$ pour les niveaux antisymétriques et $A=6,2284 \text{ cm}^{-1}$ et $B=9,9466 \text{ cm}^{-1}$ pour les niveaux symétriques[9].

La dégénérescence $2J+1$ des niveaux rotationnels est affecté d'un coefficient $B_{JK}=0,2$ ou 4 donné dans [10]. Pour les niveaux symétriques, si $K=0$ et J pair le niveau n'est pas peuplé, si $K=0$ et J impaire, le poids statistique des niveaux est 4, si $K \neq 0$, le poids statistique est 2, si K est un multiple de 3 et différent de 0 le poids statistique est 4 (dans ce cas une rotation de $\frac{2\pi}{3}$ ne change pas la fonction d'onde rotationnelle [11]).

Pour les niveaux antisymétriques les poids statistiques sont les mêmes sauf que pour $K=0$ seul les J pairs sont peuplés.

Dans le cas du niveau bas de la transition utilisée $J''=J_0=6$ et $K''=K_0=3$, la fonction de partition rotationnelle des niveaux antisymétriques s'écrira:

$$\frac{g_{rot} \exp(-E_{rot}/kT)}{Z_{rot}} = \frac{4 \times (2J_0 + 1) e^{\left(\frac{hc(BJ_0(J_0+1)+(A-B)K_0^2)}{kT} \right)}}{\sum_{J=0}^{\infty} \sum_{k=0}^J B_{JK} \left((2J + 1) e^{\left(\frac{hc(BJ(J+1)+(A-B)K^2)}{kT} \right)} \right)}$$

où B_{JK} représente le poids statistique des niveaux.

Ce rapport est égal à 2,6 %, à 273,15 K. Donc 1,3% des molécules de NH_3 se trouvent dans le niveau inférieur de la transition $asQ(6,3)$. Si l'on prend en compte les niveaux symétriques et antisymétriques dans la fonction de partition totale, en première approximation, il suffit de diviser par 2.

La fonction de partition totale à 273.15 K calculée ici est de 500, elle est en très bon accord avec les valeurs calculées à partir de [10],[9] (508) bien que l'on ait utilisé une formule très simplifiée pour l'énergie et que l'on ait totalement négligé la population des niveaux de la bande de vibration $\nu_2=1$.

E. Autres transitions ou molécules

La méthode de mesure de la constante de Boltzmann par voie optique a l'avantage d'être indépendante de la molécule et de la raie choisie. Nous serons amenés à explorer plusieurs raies différentes de l'ammoniac pour choisir la raie la plus favorable et quantifier les effets systématiques.

Nous serons peut-être amenés à travailler sur d'autres molécules, éventuellement dans un autre domaine spectral.

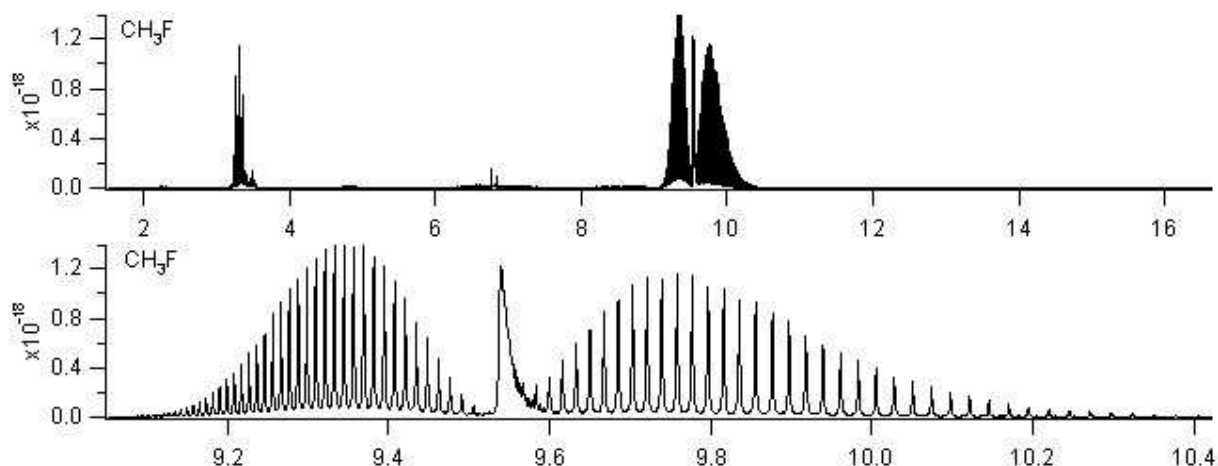


Figure 3-6 : Spectre de la molécule de CH₃F [1], L'axe des abscisses représente la longueur d'onde gradué en μm , l'axe des ordonnées représente l'intensité absorbée en cm.molécule^{-1}

Par exemple, une partie du spectre de la molécule CH₃F coïncide avec la bande d'émission à 9 μm du laser à CO₂ comme le montre la figure 3-6. Cette molécule a des propriétés physicochimiques différentes de NH₃ qui forme une phase liquide au contact de l'inox. Nous pourrions ainsi tester l'effet de ce phénomène sur la thermalisation des parois ou la stabilité de la pression.

A plus long terme, le méthane, proposé par Ch. J. Bordé, peut être utilisé. Ce gaz est très intéressant de part sa géométrie très simple et l'existence de raie bien isolées [12]. Ce point sera développé dans la partie "Chapitre 5, II, B".

II. Présentation générale du montage

Pour cette expérience, nous utilisons un laser à CO_2 stabilisé en fréquence sur une transition de la molécule OsO_4 , détectée à $10 \mu\text{m}$ en absorption saturée. Le rayonnement laser est ensuite utilisé pour réaliser la spectroscopie d'absorption linéaire de la molécule d'ammoniac.

La largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption de NH_3 à la température de notre expérience est d'environ 83 MHz. L'enregistrement du profil d'absorption est réalisé en balayant la fréquence laser (sur une plage d'environ 200 MHz) grâce à un modulateur électro-optique (MEO). Celui-ci génère deux bandes latérales de fréquences respectives $\nu_0 + \Omega/2\pi$ et $\nu_0 - \Omega/2\pi$ de part et d'autre de la fréquence fixe du laser. La plage d'accordabilité de notre MEO s'étend de 8 à 18 GHz [13-15]. Le signal issu du MEO est ensuite filtré en fréquence grâce à une cavité Fabry-Perot (CFP) accordée sur la bande latérale $\nu_0 + \Omega/2\pi$. Ceci permet d'éliminer le résidu de porteuse à la fréquence ν_0 et la bande latérale à la fréquence $\nu_0 - \Omega/2\pi$. Le faisceau utile de fréquence $\nu_0 + \Omega/2\pi$ est scindé en deux grâce à une lame séparatrice 50/50 : un des deux faisceaux traverse une enceinte remplie d'ammoniac et l'autre est utilisé comme faisceau de référence. Le spectre de NH_3 est ainsi obtenu en balayant la fréquence micro-onde $\Omega/2\pi$ pilotée par un synthétiseur.

Comme nous l'avons vu, la température du gaz doit être contrôlée. Nous plaçons donc la cellule dans un thermostat. Le mélange eau+glace qu'il contient permet de maintenir la température à quelques dizaines de mK près autour de 273,15 K.

Les deux faisceaux sont détectés sur le même photodétecteur. Pour cela, il est nécessaire de les moduler en amplitude à des fréquences différentes. Les signaux relatifs à chacune des deux voies, sont extraits du signal total grâce à deux amplificateurs à détection synchrone. Le rapport est enfin calculé numériquement.

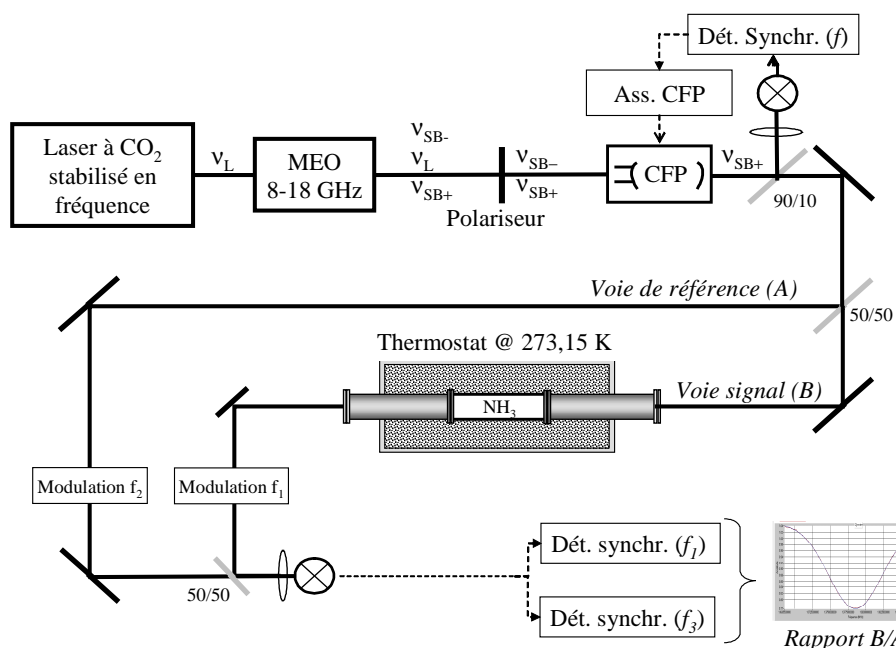


Figure 3-7 : Montage global CFP : Cavité Fabry Pérot, MEO : modulateur électro-optique, ν_L fréquence de la porteuse, ν_{SB} fréquences des bandes latérales.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, une source avec une excellente stabilité en fréquence, un faible bruit d'intensité, et une fréquence largement accordable est nécessaire pour sonder la raie moléculaire. Une telle source avait déjà été mise au point par l'équipe avant mon arrivée. Elle se compose d'un laser à CO₂ asservi sur une raie moléculaire de OsO₄. L'accordabilité est obtenue grâce à un modulateur électro-optique (MEO) micro-onde. Un asservissement en intensité a été mis en place pour les besoins de l'expérience.

Dans une première partie, nous présenterons le laser à CO₂. La deuxième partie sera consacrée au MEO et l'asservissement en intensité. Dans la dernière partie, nous décrirons la cavité de filtrage.

A. Le laser à CO₂

a) Présentation du laser à CO₂

Les lasers que nous utilisons (Figure 3-8) sont des lasers à CO₂ fonctionnant à une pression de 1 Pa. Le milieu actif est contenu dans une triple structure en pyrex. Ce système est semi-scélé, permettant l'utilisation de différents isotopes. Le pompage de la raie laser est obtenu grâce à une décharge double de 1kV pour 15 mA. La stabilité de celle-ci est assurée par une alimentation stabilisée en tension à 10⁻⁶ près. La chaleur produite par cette décharge est évacuée par l'intermédiaire d'une circulation de fréon en équilibre liquide-vapeur.

Cet ensemble est supporté par une armature en invar supérieur dont le coefficient de dilatation est de 10⁻⁷/°C. La cavité laser portée par cette armature aura donc une faible dérive liée à la variation de température. Les 400 kg de l'ensemble lui confèrent une grande stabilité mécanique.

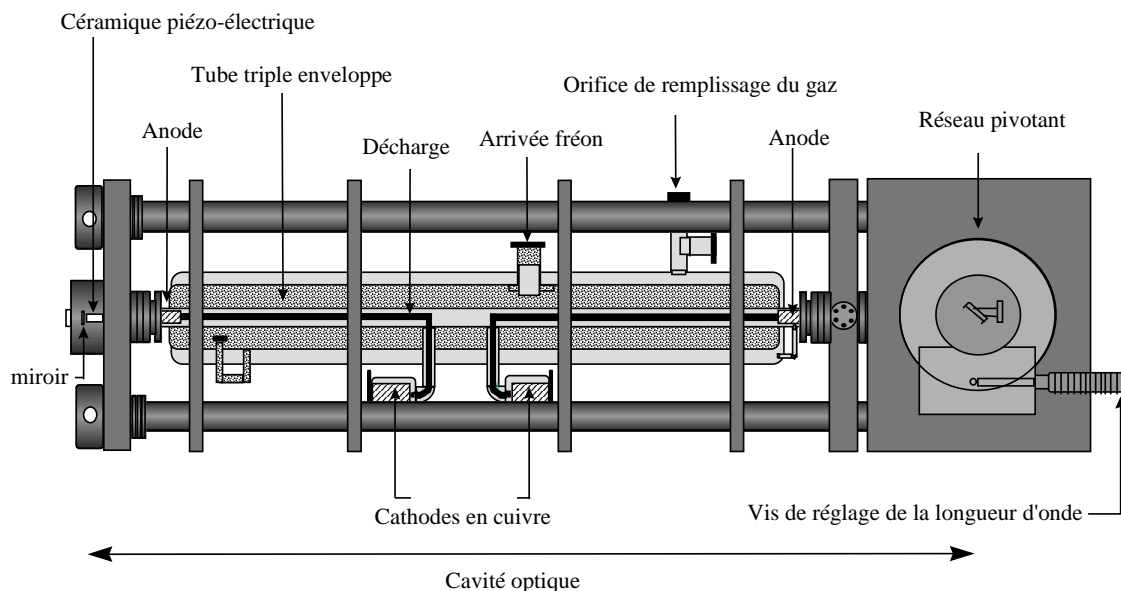


Figure 3-8 : Configuration mécanique du laser.

Les vibrations acoustiques sont réduites par l'utilisation d'un caisson d'isolation acoustique. Il se présente sous la forme d'une boîte en métal tapissée de plaques alternant plomb, et feuilles de polyuréthane. Cela permet de réduire les bruits acoustiques de 60 dB, et en plus de limiter les variations de température de la structure dues aux variations de température de la salle d'expérience.

Notre laser permet d'accéder à un grand nombre de transitions dans la gamme de 9 à 12 μm . Les différentes raies sont distantes de 30 à 50 GHz. La sélection est assurée par un réseau. Celui-ci associé à un miroir concave forme la cavité laser qui mesure 1,2 m. Le miroir diélectrique de sortie possède un coefficient de réflexion de 92%. Son rayon de courbure externe a été choisi pour minimiser la divergence du faisceau en sortie de cavité. Dans cette configuration, le rayon au col mesure 3,2 mm et se trouve à 12 cm de la sortie du laser.

La plage de gain du laser autour de chaque raie d'émission est de l'ordre de 100 MHz. Le miroir de sortie est monté sur une céramique piézoélectrique permettant de modifier la longueur de la cavité.

La puissance dépend de la raie d'émission. En effet, à l'équilibre thermodynamique, la population des niveaux de CO_2 suit la loi de Boltzmann. Les raies émettant le plus ont un nombre quantique J autour de 20. Notre cas est moins favorable: sur la raie R6 ($J''=6$), nous disposons de 1W.

b) Caractéristiques spectrales du laser à CO_2

La largeur spectrale et la dérive en fréquence permettent de caractériser la performance de stabilité en fréquence d'un oscillateur. Expérimentalement, la largeur spectrale est obtenue grâce au signal de battement entre deux lasers identiques sur un même photodétecteur. Dans notre équipe, nous disposons de 3 lasers à CO_2 identiques. Le battement de deux de ces lasers est représenté sur figure 3-9. Cela a mis en évidence des dérives lentes de 1 kHz par seconde, et une largeur spectrale de 1,1 kHz pour le battement, donc de $1,1/\sqrt{2} = 0.8$ kHz par laser. Cette figure nous montre également qu'il est bien modélisé par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur donne la largeur spectrale. Un battement dont le spectre est bien gaussien est caractéristique d'un oscillateur perturbé par le bruit technique basse fréquence (bruits mécaniques, stabilité de la décharge...) [16]. Une excellente stabilité passive est indispensable, car il est difficile de réaliser un asservissement en fréquence avec une bande passante supérieure à quelques kHz.

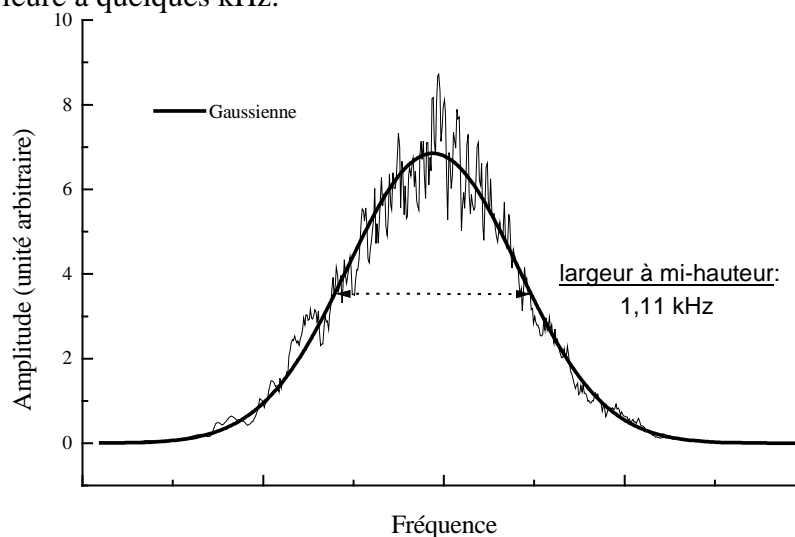


Figure 3-9 : Battement des deux lasers libres.

B. Asservissement du laser

Nos lasers libres présentent intrinsèquement une très bonne stabilité qu'il est possible d'améliorer en asservissant leur fréquence d'émission sur une raie moléculaire. Nous allons d'abord présenter la molécule choisie, puis nous intéresser plus particulièrement au dispositif d'asservissement.

a) La molécule d'OsO₄

Dans la gamme de longueur d'onde utilisée (10,6 μ m), a été établie depuis 1980 une grille de fréquences de transitions de la molécule OsO₄ [17-19]. Cette grille est recommandée par le CIPM pour stabiliser la fréquence des lasers CO₂ [20]. Cette molécule doit ceci à ses multiples avantages. Tout d'abord, ses raies absorbent 1000 fois plus que les raies de CO₂, et il est presque toujours possible de trouver une raie en quasi-coïncidence avec les raies de CO₂. La molécule de OsO₄ a aussi une masse moléculaire importante, ce qui rend les transitions moins sensibles à l'effet Doppler du second ordre. Enfin, certains isotopes ne présentent pas de structure hyperfine, les raies sont plus étroites et le pointé du sommet de la raie s'en trouve donc amélioré.

La raie utilisée est la raie R(23)A₁¹ (-) : elle se trouve à 8 MHz du centre de la raie d'émission R(6) du laser à CO₂ [19].

b) Cavité de référence

Le signal d'absorption saturée est détecté en transmission d'une cavité Fabry-Pérot. Cette configuration présente de nombreux avantages par rapport à l'utilisation d'une cuve d'absorption simple [21]. Elle permet d'obtenir un gain de rapport signal sur bruit proportionnel à la finesse de la cavité.

Comme le faisceau laser effectue de nombreux allers-retours dans la cavité, la pression nécessaire pour avoir un bon contraste est abaissée, limitant ainsi l'élargissement par collisions.

La puissance à l'intérieur de la cavité est proportionnelle à la puissance d'entrée multipliée par la finesse de la cavité (≈ 200). La puissance disponible à l'intérieur de la cavité est donc beaucoup plus importante que la puissance à l'entrée de la cavité qui, comme nous le verrons dans la partie suivante, est limitée par l'efficacité du modulateur électro-optique

La cavité permet également de filtrer spatialement le faisceau en ne laissant passer que le mode TEM₀₀.

Une cavité est aussi très bien adaptée à l'absorption saturée, car cela revient à avoir toujours des faisceaux pompe et sonde parfaitement alignés.

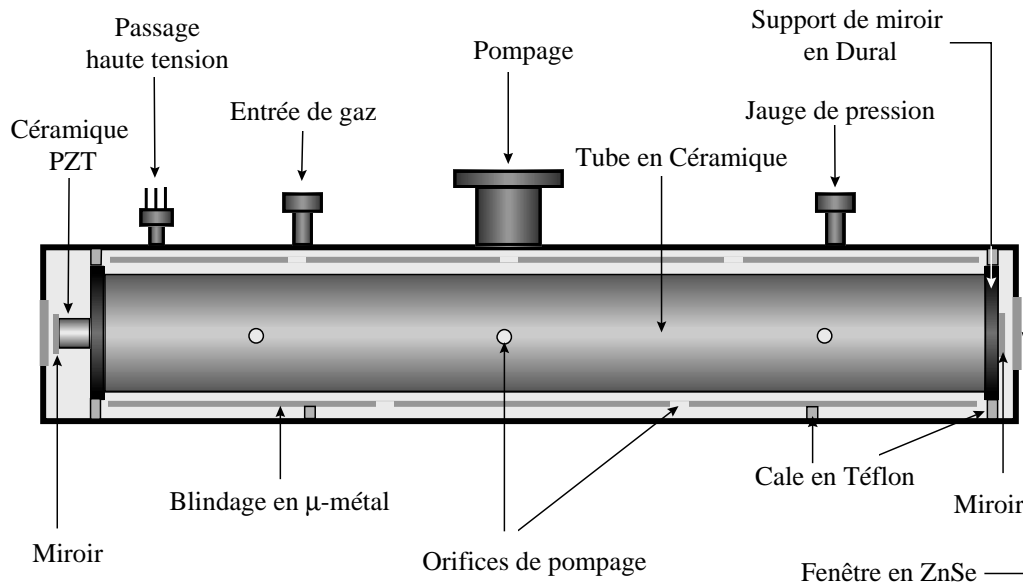


Figure 3-10 : Configuration mécanique de la cavité de référence.

La cavité optique est composée de deux miroirs en ZnSe dont le coefficient de réflexion est de 98,5%. La finesse est donc de 200. Le rayon de courbure des miroirs est de 50 m. Les deux miroirs sont distant de 1,2 m, ce qui conduit à un intervalle spectral libre de 95 MHz.

Cette configuration assure un diamètre quasiment constant dans la cavité, avec un rayon au col de 4,7 mm situé au milieu de la cavité. La réponse spectrale de la cavité Fabry-Pérot est présentée sur la figure 3-11.

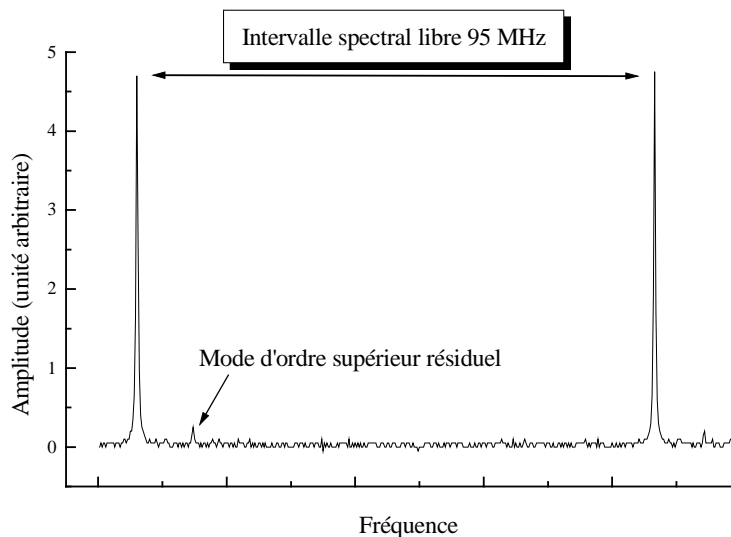


Figure 3-11 : Réponse spectrale de la cavité de référence.

Le miroir d'entrée de la cavité est monté sur une céramique piézo-électrique qui est séparé, du point de vue des connections électriques, en 2 parties. L'excursion de la partie "lente" permet de modifier l'intervalle spectral libre, de façon à accorder la cavité sur la

fréquence laser. La partie rapide rend possible un asservissement rapide ou l'application d'une modulation de fréquence.

Les deux supports de miroir réglables sont montés aux extrémités d'un cylindre en aluminosilicate. Ce matériau est caractérisé par un faible coefficient de dilatation thermique. Cette structure est entourée d'un blindage en μ -métal. Le champ magnétique externe est ainsi atténué d'un facteur 500. Le champ magnétique résiduel à l'intérieur de la cavité est alors réduit à quelques mG. Le déplacement des niveaux d'énergie des molécules par effet Zeeman est ainsi négligeable. Une enceinte à vide entoure l'ensemble. La procédure de remplissage consiste à faire le vide dans la cavité, puis à mettre la pression voulue de OsO_4 . Typiquement, la pression est choisie entre 0,3 et 1×10^{-3} mbar. Cette valeur assure un bon compromis entre le contraste et l'élargissement par pression.

c) Stabilisation en modulation externe

Nous utilisons un modulateur électro-optique (MEO) afin de générer des bandes latérales autour de la porteuse. Il devient ainsi possible de moduler ces bandes latérales sans affecter la porteuse. Cette modulation externe permet ainsi d'asservir le laser grâce à une bande latérale tout en gardant la porteuse non modulée. Celle-ci servira à sonder les molécules.

Le modulateur permet de générer des bandes latérales distantes de 1 à 500 MHz de la porteuse, ce qui permet d'atteindre facilement les raies d' OsO_4 nécessaires à l'asservissement.

L'effet électro-optique repose sur la modification des indices ordinaire et extraordinaire d'un cristal anisotrope par l'application d'un champ électrique. Dans notre expérience, la dépendance de ces indices est linéaire en champ, c'est l'effet Pockel. Les modulateurs électro-optiques que nous utilisons ont été mis au point dans notre équipe [22]. Ce sont des MEO à ondes progressives fonctionnant en modulation d'amplitude. Le milieu électro-optique est un cristal de CdTe. Ceci nous permet de créer deux bandes latérales de polarisation orthogonale à la porteuse. L'efficacité du système est constante dans une bande passante de 1 à 500 MHz, mais le rendement n'est que de 0,03%, limité par le coefficient électro-optique du CdTe à 10 μm .

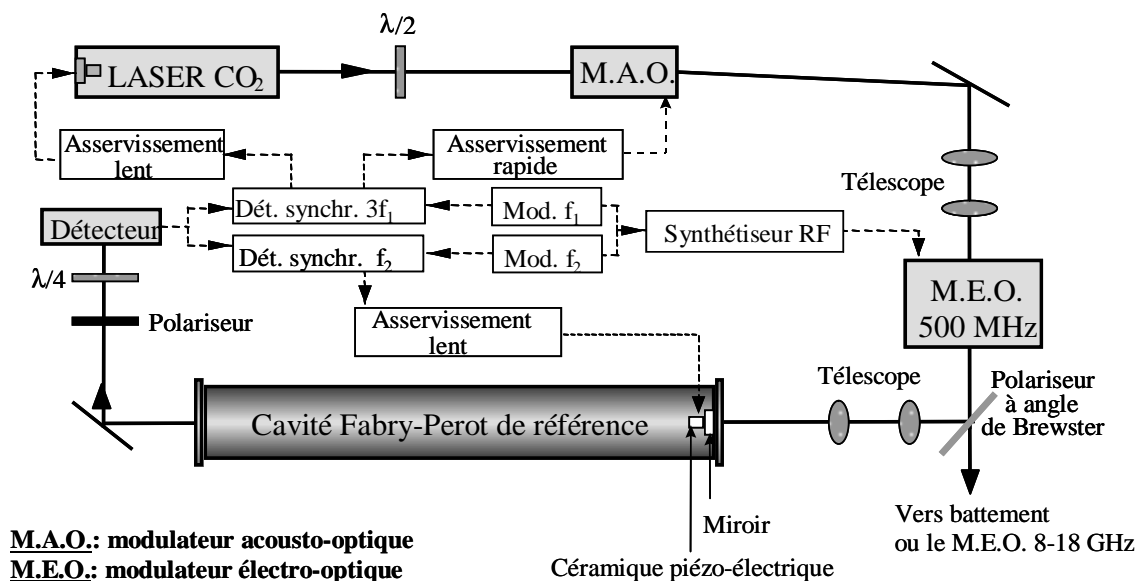


Figure 3-12 : Schéma de stabilisation en modulation externe.

Le principe de l'asservissement de notre laser est le suivant: la fréquence du laser est comparée en permanence à une référence constituée par une transition rovibrationnelle détectée en transmission de la cavité Fabry-Perot remplie du gaz moléculaire de référence. Afin de détecter la résonance moléculaire, il est nécessaire dans un premier temps, d'asservir un mode fondamental de cette cavité Fabry-Perot de référence sur la fréquence d'émission du laser. La cavité se trouve alors en résonance avec le laser qui est ensuite asservi sur le signal moléculaire d'absorption saturée détecté en transmission de la cavité Fabry-Perot. Les discriminateurs de fréquence utilisés pour ces deux boucles d'asservissement sont le mode de la cavité Fabry-Perot et la raie moléculaire, qui sont de symétrie paire. Le signal impair nécessaire à l'élaboration du signal de correction est obtenu par une technique de modulation basse fréquence et détection d'une harmonique impaire.

Il est donc nécessaire d'avoir deux modulations de fréquence pour nos deux asservissements. Ceci est réalisé au niveau de l'électro-optique en appliquant une double modulation sur la radio-fréquence de l'électro-optique. La première modulation est à 90 kHz, elle permet d'asservir la longueur (donc la fréquence de résonance) de la cavité en jouant sur la tension appliquée à la céramique piézo-électrique. La seconde est à 4,8 kHz, elle permet de détecter le signal moléculaire. Celui-ci est détecté sur la 3^{ème} harmonique, ce qui a l'avantage de réduire les décalages résiduels et leur dérive dans le temps. Les fluctuations lentes de la fréquence laser sont corrigées en jouant sur la PZT lente du laser, et les fluctuations rapides sont corrigées en jouant sur la RF du modulateur acousto-optique en sortie du laser.

d) Caractéristique de l'asservissement sur une raie de OsO₄

L'asservissement sur une raie de OsO₄ avait été caractérisé avant mon arrivée dans l'équipe [22]. Je vais présenter brièvement ces résultats.

La figure 3-13 montre le spectre du discriminateur de fréquence moléculaire détecté en harmonique 3. Ce spectre correspond à une pression de 10⁻² Pa d'OsO₄ dans la cellule et à une puissance laser de 200 μW. La largeur pic à pic est alors de 20 kHz, le rapport signal sur bruit est de 1000, pour une constante de temps de 1 ms. La raie utilisée ici est la raie P(46)A₁²(-), située à 115 209,15 kHz de la raie P(14) du laser à CO₂.

Sur la figure 3-13, notons également la présence de composantes latérales de part et d'autre de la composante centrale. Ces composantes supplémentaires se trouvent à 45 et 90 kHz, et sont dues à la modulation de 90 kHz appliquée sur la bande latérale pour permettre de détecter la raie de résonance de la cavité Fabry Pérot.

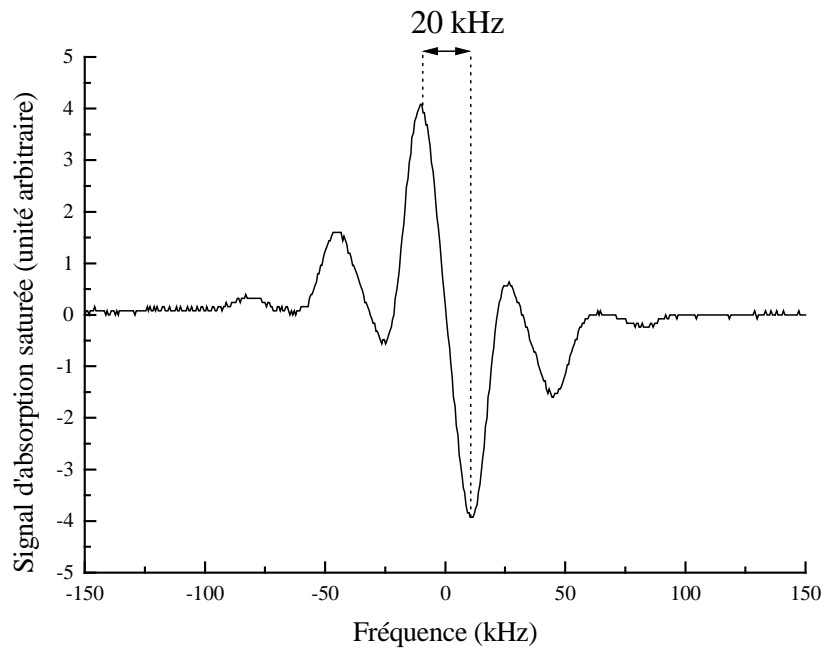


Figure 3-13 : Raie d'absorption saturée de la molécule d'OsO₄ détectée en harmonique 3.

La figure 3-14 montre le spectre de battement entre nos deux lasers stabilisés. Ce spectre est bien modélisé par une lorentzienne de largeur à mi-hauteur de 11,8 Hz, donc chaque laser a une pureté spectrale de 5,9 Hz. La forme lorentzienne nous indique une correction efficace du bruit basse fréquence.

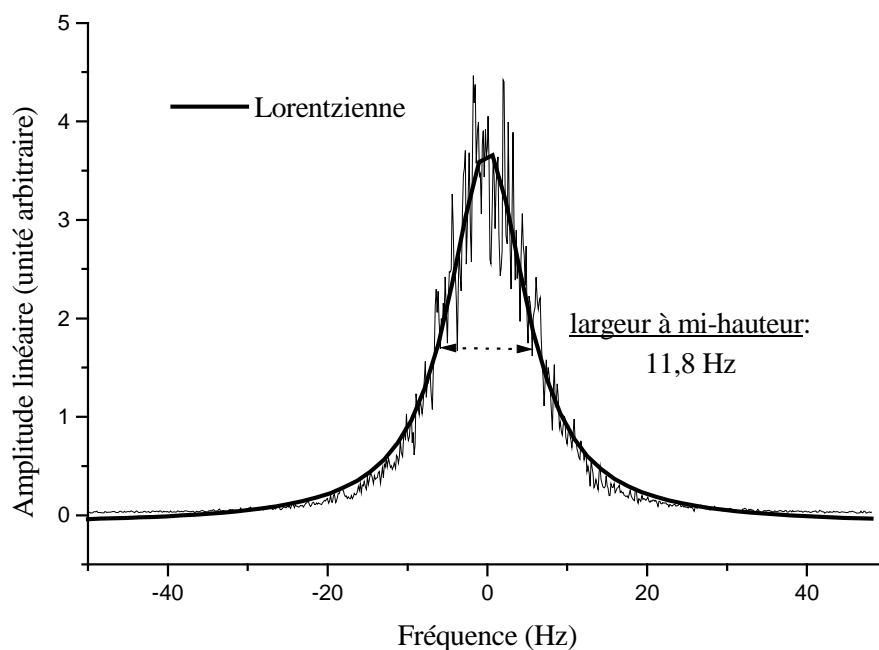


Figure 3-14 : Battement des deux lasers asservis.

Pour compléter l'étude des performances de notre laser, attardons-nous sur la figure 3-15 qui présente la racine carrée de la variance d'Allan de la fréquence de battement. Celle-ci présente la stabilité en fréquence de chaque oscillateur en fonction de l'échelle de temps. Pour des temps de moyennage inférieurs à 100 s, elle décroît de façon linéaire avec une pente en $\tau^{-1/2}$ indiquant un bruit blanc de fréquence, donc un bon fonctionnement de notre boucle d'asservissement. Le minimum, appelé plancher de Flicker, est atteint après 100 s au niveau de 0,1 Hz, soit des fluctuations relatives de $\Delta\nu/\nu$ égale à 3×10^{-15} . Ensuite, la racine carrée de la variance d'Allan remonte. Ceci est dû aux dérives lentes du laser asservi.

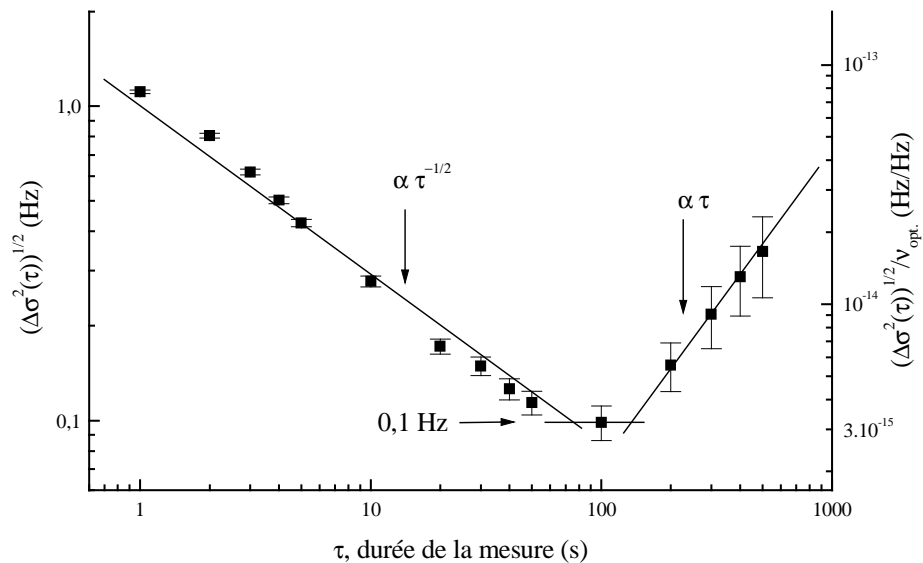


Figure 3-15 : Déviation d'Allan du laser asservi.

L'enregistrement de la dérive de fréquence du battement met en évidence une dérive inférieure au Hz par seconde. Ceci est en accord avec le comportement de la variance d'Allan aux temps longs.

La reproductibilité de notre système a aussi été testée. Des mesures de la fréquence moyenne du battement ont été réalisées sur une période de 20 jours. La fréquence moyenne obtenue est de -1,6 Hz, avec une reproductibilité de 10,2 Hz, soit une reproductibilité relative égale à $3,5 \times 10^{-13}$.

Ces caractéristiques sont les meilleures obtenues par le groupe. Actuellement, notre laser est sans doute moins performant, car la raie sur laquelle nous travaillons est moins favorable [23], moins d'efforts ont été faits sur la réduction des parasites électromagnétiques et les réglages sont différents. Toutefois, les performances ne sont pas inférieures de plus d'un ordre de grandeur.

C. L'électro-optique large bande

La raie de NH_3 utilisée pour enregistrer les spectres et en déduire l'élargissement Doppler se trouve à 13 GHz de la raie laser. La largeur Doppler mesure 83 MHz à 273 K. Il faut donc la balayer sur plus de 200 MHz, pour avoir une bonne précision sur cette largeur. Nous utilisons un MEO micro-onde accordable entre 8 et 18 GHz pour à la fois décaler la fréquence du laser CO_2 et effectuer ce balayage. Celui-ci fonctionne sur le même principe que l'électro-optique utilisé pour l'asservissement, mais au lieu d'appliquer une modulation RF sur le cristal, c'est une modulation micro-onde qui est appliquée. Ce dispositif a été mis au point par le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de Lille [15]. Il a ensuite été optimisé par l'un de mes prédécesseurs. L'ensemble des détails sur cet outil est présenté dans son manuscrit de thèse [13].

Le principal point faible de ce dispositif est son très faible rendement (10^{-4}). Il est donc nécessaire d'éteindre au maximum la porteuse pour éviter qu'elle se superpose à la bande latérale et vienne interagir avec nos molécules.

Comme la polarisation de la porteuse et celle des bandes latérales sont orthogonales, un polariseur constitué de deux paires de 3 lames en ZnSe à incidence de Brewster permet déjà d'atténuer la porteuse d'un facteur 200, on obtient donc 2 bandes latérales et une porteuse d'intensité 50 fois supérieure à chacune des bandes latérales. Ensuite, un diaphragme permet encore d'atténuer la porteuse d'un facteur 5. Il ne reste donc plus qu'un facteur 10 entre l'intensité de la porteuse et des bandes latérales. Enfin, une cavité Fabry-Pérot accordée sur la fréquence de la bande latérale permet encore de réduire la porteuse d'un facteur 1000 (cf paragraphe suivant).

L'efficacité de l'électro-optique dépend beaucoup de la fréquence micro-onde qui lui est appliquée. La figure 3-16 montre des fluctuations atteignant 21%. Dans ces conditions, la forme de raie n'est plus reconnaissable. Ces fluctuations sont présentes sur la voie sonde et la voie de référence. En faisant le rapport de ces deux voies, on s'affranchit de ces fluctuations (Figure 3-17). Mais un asservissement en intensité est indispensable, pour sonder les molécules de NH_3 avec une puissance constante.

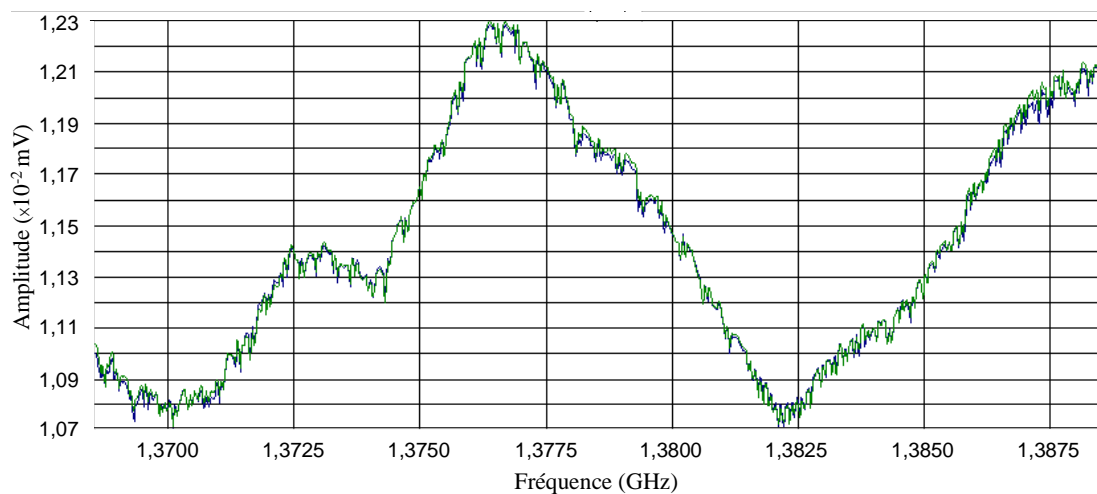


Figure 3-16 : Efficacité de l'électro-optique en fonction de la fréquence.

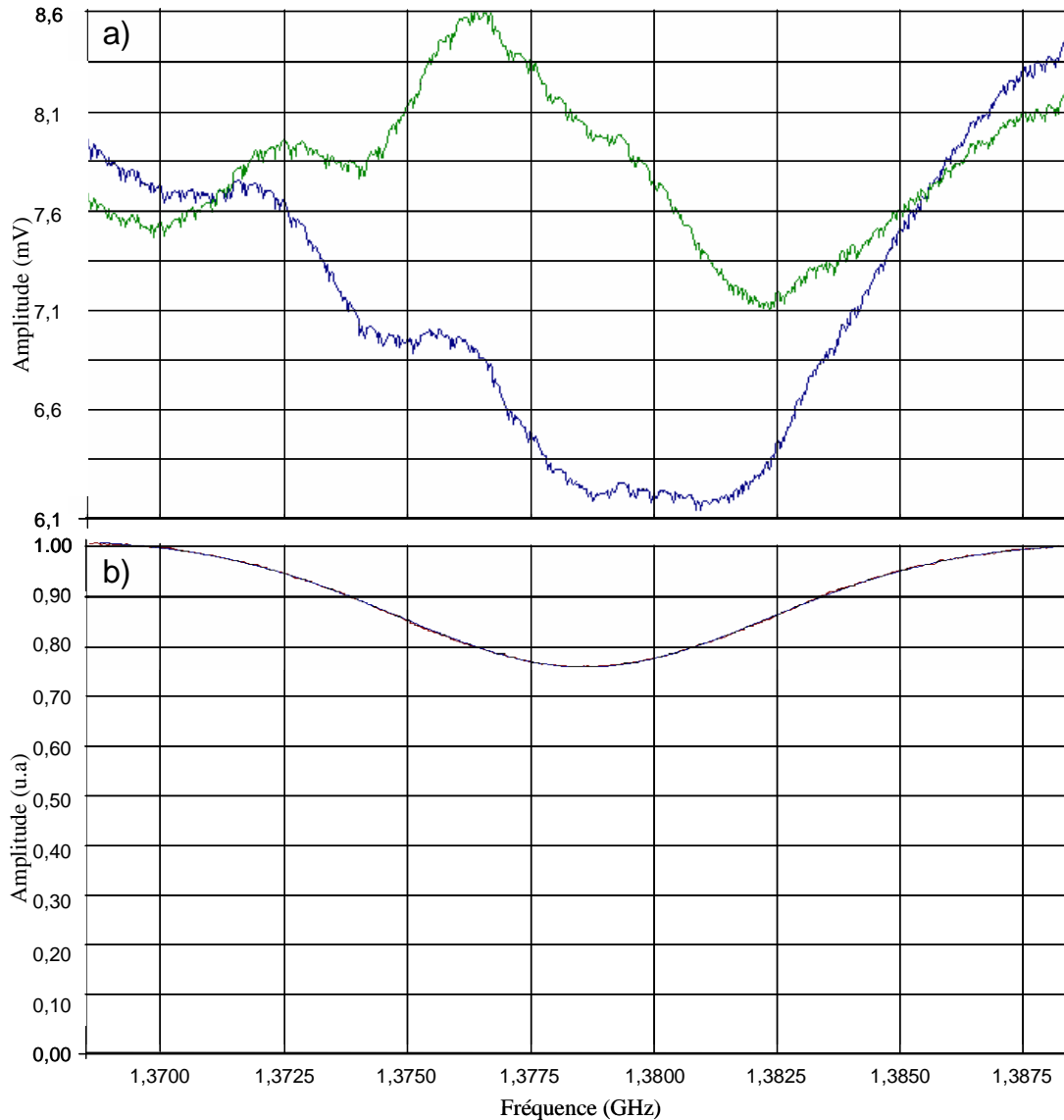


Figure 3-17 : a) signaux de la voie sonde (bas) et de la voie de référence (haut) b) rapport ajusté par une exponentielle de gaussienne.

D. La cavité de filtrage

Cette cavité a une configuration plan-concave. Les deux miroirs de coefficient de réflexion 98 % sont distants de 15 cm, ce qui donne un intervalle spectral libre de 1 GHz. Le waist se trouve sur le miroir plan, à l'entrée de la cavité et mesure 3 mm. Le rayon de courbure du miroir concave est de 100 m. Ici nous utilisons la cavité pour sa sélectivité en fréquence. En effet, si la cavité est accordée sur une fréquence particulière, les fréquences

distantes de $\Delta\nu$ seront atténuées d'un facteur $\frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2\left(\frac{2L\pi\Delta\nu}{c}\right)}$, où L est la longueur

de la cavité, R le coefficient de réflexion des miroirs. Dans notre cas $\Delta\nu$ est l'intervalle entre notre bande latérale et la porteuse, la cavité étant asservie sur la bande latérale. Pour notre

cavité, le facteur sera de $1,2 \times 10^{-3}$ pour $\Delta\nu=100$ MHz. En pratique, c'est le couplage de la porteuse avec les modes d'ordre supérieur (nous les appellerons résidus de porteuse par la suite) qui va être le facteur limitant pour ce filtrage. La figure 3-18 nous montre que ces modes d'ordre supérieur couvrent une zone large comparée à celle où la porteuse est non négligeable. Une modulation d'amplitude de 17 kHz de fréquence pour une profondeur de 30% est donc générée au niveau de l'électro-optique pour s'affranchir de ces résidus. Seules les bandes latérales seront modulées, et en détectant le signal final à cette fréquence, on s'affranchit des résidus de porteuse.

La cavité permet également de réaliser un filtrage spatial, en sélectionnant le mode gaussien TEM_{0,0}.

La fréquence de notre bande latérale est balayée sur 250 MHz. Dans le même temps, la deuxième bande latérale parcourt également 250 MHz dans le sens opposé. Comme nous utilisons une cavité, la deuxième bande latérale est reproduite chaque intervalle spectral libre, et la bande latérale utile risque de "croiser" la deuxième bande latérale de l'intervalle spectral libre suivant lors d'un balayage. Une cavité courte avec un grand intervalle spectral libre doit donc être utilisée, de cette façon les bandes latérales seront plus espacées et risquent moins de se "croiser".

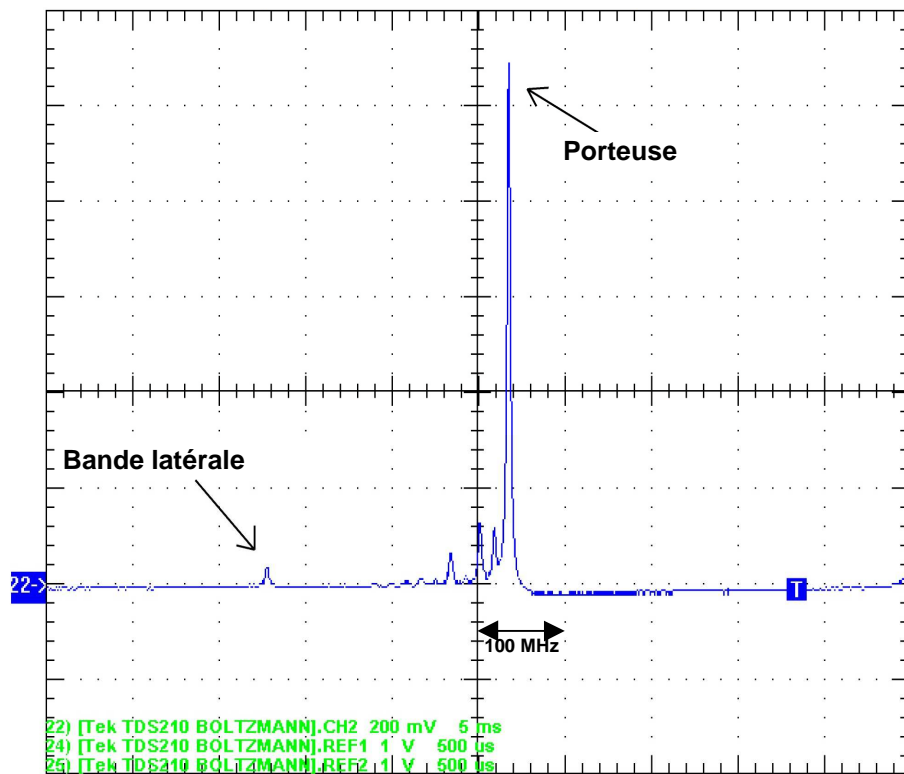


Figure 3-18 : Signal de transmission de la cavité Fabry-Pérot.

Juste après la cavité une séparatrice 90/10 permet d'envoyer 10 % de la puissance vers un photodétecteur, afin de réaliser l'asservissement de notre cavité. Pour cela, une modulation de fréquence est appliquée sur la bande latérale par l'intermédiaire du modulateur électro-optique. Une fréquence de modulation de 8 kHz avec une profondeur de 38 kHz a été choisie. Ce sont les valeurs minimales avec lesquelles l'asservissement de la cavité fonctionne de façon convenable. Dans ces conditions, la raie sur laquelle la spectroscopie est effectuée n'est que faiblement élargie (Chapitre 4,II,D,e)

E. L'asservissement en intensité

L'asservissement en intensité utilise le signal provenant de la voie de référence. Ce signal est comparé et asservi sur une tension de référence réglable. Comme les deux voies sont séparées après l'électro-optique, la puissance du faisceau sonde sera constante à l'entrée de la cellule de NH_3 . La tension de référence est maintenue constante d'un jour sur l'autre.

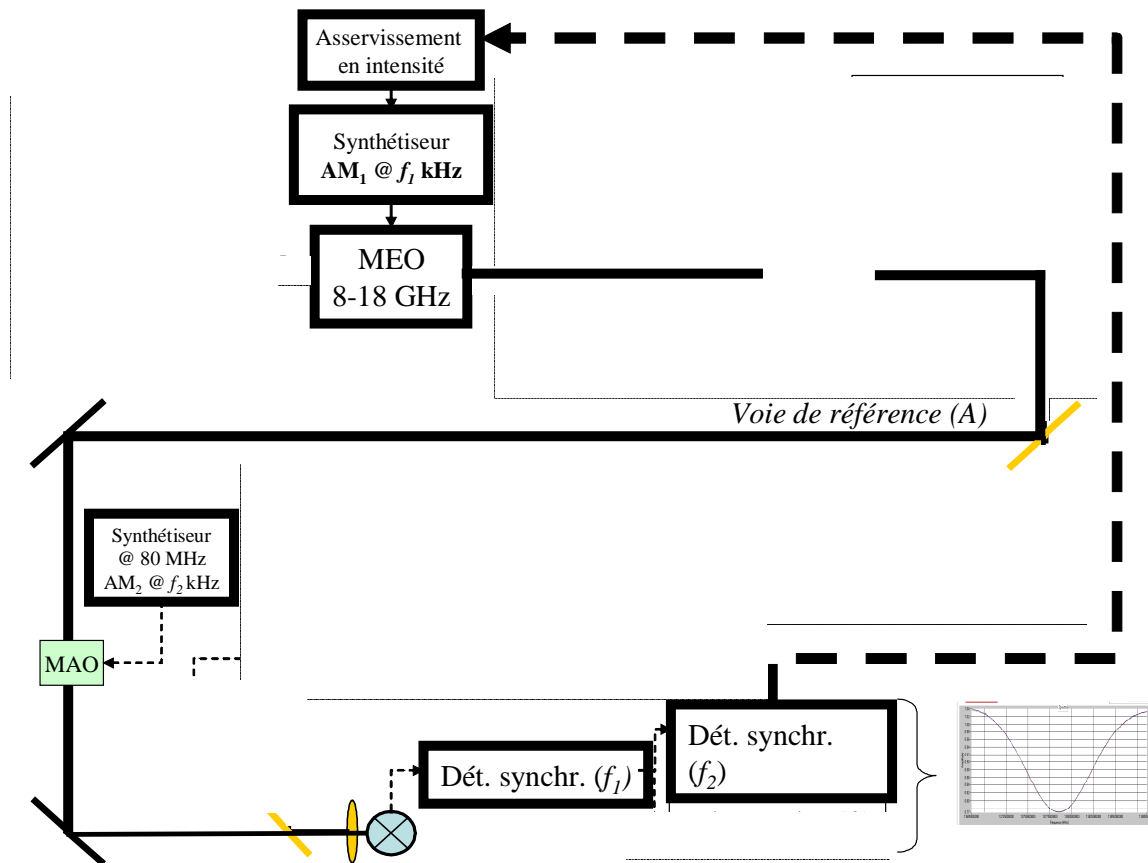


Figure 3-19 : principe de l'asservissement en intensité, MEO : modulateur électro-optique, MAO : modulateur acousto-optique, AM : modulation en amplitude.

La figure 3-20 présente le résultat de l'asservissement en intensité. Le signal de la voie de référence (en haut) est en moyenne constant. La voie sonde (en bas) ne présente plus que des variations de 3 ‰, contre 21% sans la stabilisation en intensité.

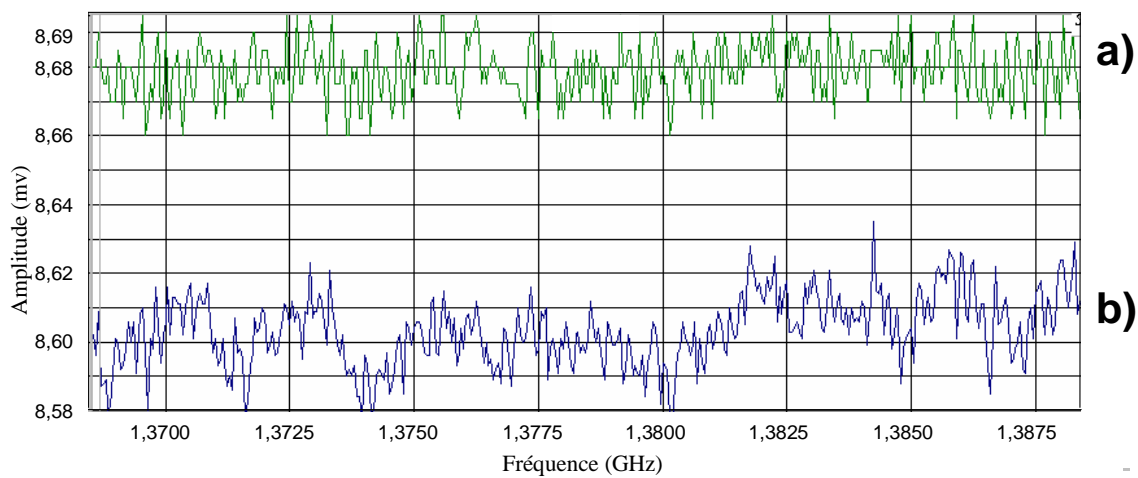


Figure 3-20 : Variation d'amplitude (mV) des 2 voies. (a) voie de référence après asservissement, (b) voie sonde.

F. Bilan

On obtient avec le dispositif complet un laser accordable en fréquence sur plus de 250 MHz et pour lequel les fréquences parasites (porteuse ou résidus de porteuse) ont des intensités maximales relatives de 1%. La contribution de ces raies parasites est ensuite filtrée électroniquement pour réduire encore leur influence.

Les fluctuations de fréquence sont très faibles, et en particulier la largeur de raie est de l'ordre de la dizaine de Hz.

L'intensité est stabilisée à un niveau de $3^{\circ}/_{\infty}$.

Ces performances sont suffisantes pour une 1^{ère} mesure de la constante de Boltzmann par spectroscopie laser.

III. Thermostat

L'étude du thermostat, ainsi sa conception et la mise au point de la chaîne de mesures de température, ont été effectués par la composante température du LNE-CNAM.

A. Configuration du thermostat

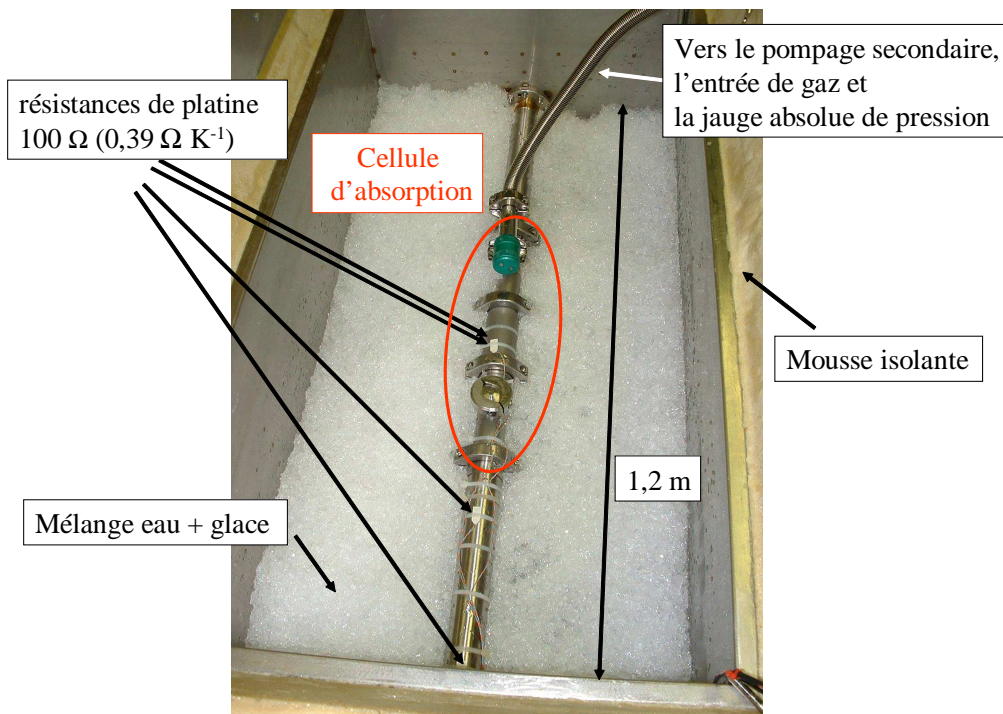


Figure 3-21 : Photographie du thermostat.

a) La cellule d'absorption

La cellule contenant le NH_3 mesure 37 cm de long. Elle est placée au centre du thermostat. Deux tubes sous vide permettent de limiter les échanges thermiques avec l'extérieur et d'éviter les problèmes de condensations sur les fenêtres. La cellule est séparée de ces zones tampons par deux fenêtres en ZnSe dont le traitement anti-reflet est adapté à $10,6\mu m$. Ces fenêtres constituent également un filtre passe bande autour de $10,6\mu m$, afin de couper le rayonnement thermique. Les zones tampons sont séparées de l'extérieur par le même type de fenêtres.

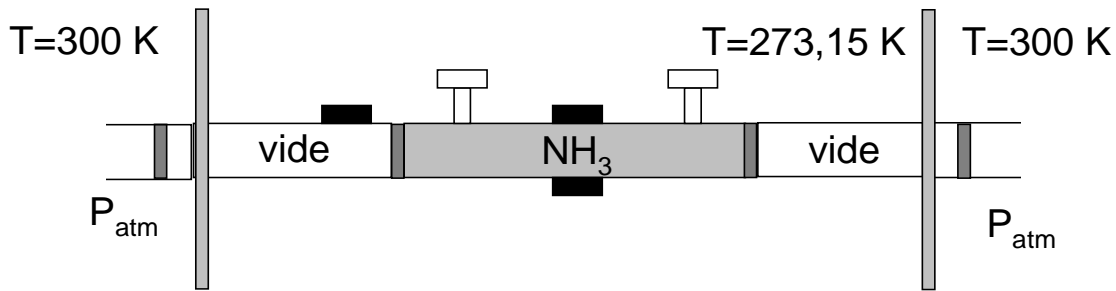


Figure 3-22 : Cellule (en gris) et zones tampons (en blanc), les rectangles noirs représentent les sondes de température.

Le pompage est assuré par une pompe turbo moléculaire, elle-même pompée par une pompe primaire à palettes

b) Le thermostat

L'ensemble de la cellule d'absorption est placé dans un récipient de dimensions intérieures $1 \times 0,5 \times 0,5$ m, soit un volume de 250 l. Ces dimensions sont très importantes comparées à la taille de la cellule pour assurer une très bonne stabilité et une très bonne homogénéité en température.

Le thermostat est isolé de l'extérieur par 10 cm de mousse. Sur la figure 3-21 le thermostat est ouvert. Lorsque son couvercle est fermé il devient parfaitement étanche : la couche de mousse sous le couvercle a été moulée de façon complémentaire à celle qui entoure le thermostat. Dans un coin du récipient (en bas à droite sur la figure 3-21), un petit tuyau permet d'évacuer l'excédent d'eau produit dans la journée par la fonte de la glace. Afin d'éviter que ce tuyau ne soit bouché par des paillettes de glace, une grille a été positionnée au fond du thermostat.

B. Le mélange eau-glace

Dans un premier temps, nous n'avons pas besoin des performances d'un point triple [24]. Un mélange eau-glace à l'équilibre thermodynamique permet d'atteindre des performances suffisantes pour notre expérience. Le point de fusion de l'eau se trouve à 273,15 K. L'exactitude typique des thermostats utilisant cette transition est meilleure que 10^{-4} si l'eau est suffisamment pure (suffisamment filtrée). Pour cela, nous utilisons un filtre déioniseur.

La cellule contenant le NH_3 est maintenue à 273,15 K grâce à l'importante enthalpie de fusion de la glace consommée lors de la transition solide-liquide. En effet, l'enthalpie de fusion est de 330 000 J/kg : un apport de 330 000 J permet de faire fondre seulement 1 kg de glace. L'intérêt de l'utilisation du point de fusion de la glace est alors évident pour dissiper la chaleur apportée dans le thermostat par la cellule d'absorption. L'inconvénient réside dans le fait que la glace doit être régulièrement remuée pour garder un mélange homogène eau-glace, le thermostat n'est pas réfrigéré, la glace fond, et a naturellement tendance à flotter.

Au contact de la cellule, la glace fond et forme une fine pellicule d'eau liquide qui entoure la cellule d'acier inox. Celle-ci permet d'assurer le contact thermique et d'évacuer l'excédent de chaleur de la cellule vers le thermostat. Compte tenu des dimensions du

thermostat, le mélange eau-glace reste homogène pendant plus d'une ½ journée. Typiquement, il faut évacuer 8 litres d'eau toutes les 24 heures et ajouter la quantité correspondante de glace.

C. La mesure de la température

La température est mesurée en temps réel grâce à 3 sondes placées sur le corps de la cellule (la figure 3-22). Ces sondes sont des résistances de platine dont la résistance est une fonction affine de la température.

$$R(T)=mT+p \quad (3-6)$$

Donc :

$$T=aR+b \quad (3-7)$$

où a et b sont déterminés lors de l'étalonnage des sondes. La valeur de la résistance est lue par un multimètre Keithley 2700, caractérisé par une incertitude de mesure de 0,25 mK. Les données sont ensuite rapatriées sur l'ordinateur grâce à un câble GPIB. La température est calculée, puis enregistrée avec les valeurs de résistances. Les courbes de températures sont enregistrées en même temps que les spectres de NH₃.

D. Étalonnage de la chaîne de mesure de température

a) La sonde de référence et le voltmètre

Nos 3 sondes de température sont étalonnées régulièrement grâce à une sonde de référence et leur résistance est lue sur le multimètre Keithley. La sonde de référence et le voltmètre ont été étalonnés au point triple de l'eau à 273,15 K mais également au point de fusion de Galium à 302,61 K. (Ce point fait partie de l'EIT 90 [25]). Ces étalonnages ont été assurés par nos collaborateurs du LNE-INM.

À partir de ces deux mesures, les coefficients a_{ref} et b_{ref} sont calculés et l'exactitude de la valeur lue par le voltmètre peut être suivie. Les résultats de ces étalonnages sont présentés dans le tableau 3-23.

| | | | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|----|--------------------------|
| | 1 mars 2005 | 07-juil-05 | | |
| a_{ref} (K.Ω ⁻¹) | 2,565480452 | 2,565509427 | Δa | -2,8975×10 ⁻⁵ |
| b_{ref} (K) | 16,66900551 | 16,66793548 | Δb | 1,07003×10 ⁻⁵ |

Tableau 3-23 : Étalonnage de la sonde de référence.

En utilisant ces valeurs dans l'équation (3-6), une dérive de -2 mK au point triple de l'eau (7×10⁻⁶ en valeur relative) a été mise en évidence, ce qui prouve la grande stabilité de la sonde de référence. Le tableau ci-dessous présente 2 mesures de la résistance de la sonde de référence par le multimètre noté R_{kei} à 4 mois d'intervalle

| | mars 05 sonde+multimètre | | juillet 05 sonde+multimètre | |
|--------------|-----------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| | T (K) | $R_{kei} (\Omega)$ | T (K) | $R_{kei} (\Omega)$ |
| point triple | 273,16 | 99,97776 | 273,16 | 99,9733 |
| point Ga | 302,914600 | 111,5782909 | 302,914600 | 111,573525 |

Tableau 3-24 : Étalonnage du multimètre.

Une dérive de -12 mK apparaît alors que la sonde de référence n'a dérivé que de -2 mK sur cette période. La dérive du multimètre est donc importante. Pour corriger ce problème, nous avons ajouté au dispositif en juillet 2005 une résistance étalon calibrée par nos collaborateurs du service température du LNE-INM. Cette résistance, très stable dans le temps et ne dépendant que très faiblement de la température est utilisée pour recalibrer très régulièrement le multimètre.

b) Étalonnage de nos résistances

Nous étalonnons nos sondes de température en relevant leurs résistances et la résistance de la sonde de référence aux mêmes points dans le thermostat. Nous faisons l'hypothèse que le coefficient a est le même pour toutes les sondes et nous le fixons donc à a_{ref} . Ce coefficient est lié à la dépendance en température de la résistance du platine et n'a pas de raisons de changer d'une sonde à l'autre. De plus le résultat de la mesure n'est pas très sensible aux erreurs sur a , car nous sommes très près du point triple où la sonde de référence est étalonnée, les erreurs d'extrapolations sont donc minimales.

L'étalonnage de ces 3 sondes est effectué toutes les semaines. Ces sondes peuvent dériver de 5 mK par semaine.

E. Performances obtenues

Une fois le bain homogénéisé, les variations de température du mélange sont inférieures à 5 mK dans tout le volume si l'on est au moins à 10 cm des parois du thermostat. La figure suivante présente la température du bain sur plusieurs heures après mélange. La température du mélange reste très stable durant cette période: le décalage est au maximum de 2 mK. Le bruit de mesure est de 2 mK et il est centré autour de la valeur théorique du point de fusion de l'eau (273,15K).

Typiquement, les valeurs de résistances des 3 sondes sont à moins de 20 mK de cette valeur.

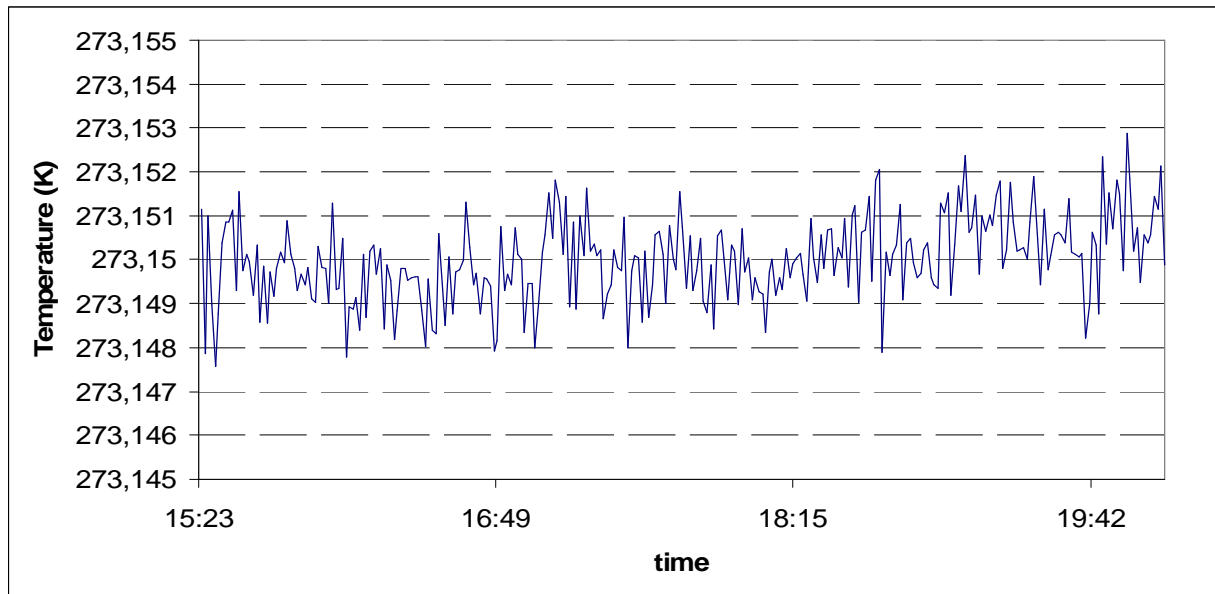


Figure 3-25 : Evolution de la température du thermostat sur une journée de mesures.

La figure 3-26 montre le temps de réponse de notre thermostat quand il est écarté de sa position d'équilibre. La perturbation correspond au mélange de l'eau et de la glace, généralement fait en milieu de journée afin d'éviter que les phases liquide et solide ne se séparent.

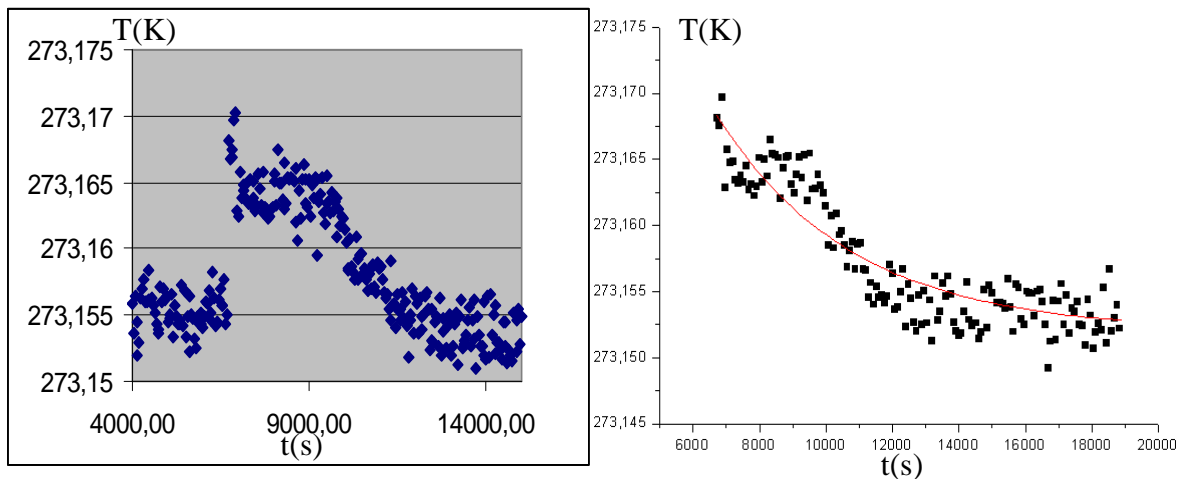


Figure 3-26 : Réponse du thermostat à une perturbation en fonction du temps.

Sur la deuxième partie de la figure, nous avons modélisé la réponse du thermostat par une décroissance exponentielle.

$$y = y_0 + Ae^{-\frac{x}{t}} \quad (3-8)$$

Ceci donne $y_0 = 273,1503$ K, $A=0,0856$ K, $t=4052$ s. Le temps caractéristique est de plus de 1,1 heures, il faut donc attendre plus de 2 heures avant d'enregistrer le premier spectre.

En conclusion, le contrôle de la température et l'obtention d'une température stable nécessitent quelques précautions, en particulier l'étalonnage régulier des sondes, l'utilisation d'une résistance étalon, et une homogénéisation régulière du mélange eau-glace. On obtient ainsi un thermostat dont la température est contrôlée à 20 mK c'est à dire 7×10^{-5} . Ces performances sont suffisantes pour notre première série de mesures de k .

- [1] <http://vpl.ipac.caltech.edu/spectra>;
- [2] V. N. Arefev and K. Visheratin, N, *Absorption in wing of the $sQ(J,K)$ branch of the ν_2 band of $^{14}\text{NH}_3$* , Opt. Spektrosk., **56**, p. 676-680, 1984;
- [3] G. Magerl, W. Schupita, J. M. Frye, W. A. Kreiner and T. Oka, *Sub-Doppler Spectroscopy of the ν_2 Band of NH_3 Using Microave Modulation Sidebands of CO_2 Laser Lines*, Journal of Molecular Spectroscopy, **107**, p. 72-83, 1984;
- [4] V. Nemtchinov, K. Sung and P. Varanasi, *Measurements of line intensities and half-widths in the 10- μm bands of $^{14}\text{NH}_3$* , Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **83**, p. 243-263, 2004;
- [5] M. Ouhayoun, C. J. Bordé and J. Bordé, Molecular Physics, **33**, p. 597, 1977;
- [6] C. J. Bordé, J. Bordé, C. Bréant, C. Chardonnet and C. Salomon, *Internal Dynamics of simple molecules revealed by the superfine and hyperfine structures of their infrared spectra*, Laser Spectroscopy VII, p. 108-113, 1985;
- [7] C. Salomon, C. Chardonnet, A. Van Lerberghe, C. Bréant and C. J. Bordé, *Première observation de la structure hyperfine magnétique dans le spectre infrarouge de l'ammoniac*, Journal de Physique Lettres, **45**, p. L1125-L1129, 1984;
- [8] A. Valentin, *Spectre par transformée de Fourier de NH_3 , communication privée*;
- [9] S. Urban and D. Papousek, *Transition Dipole Matrix Elements for $^{14}\text{NH}_3$ from the Line Intensities of $2\nu_2$ and ν_4 Bands*, Journal of molecular spectroscopy, **106**, p. 38-55, 1984;
- [10] R. S. McDowell, *Rotational partition functions for symmetric-top molecules*, J. Chem. Phys, **93**(4), p. 2801-2811, 1990;
- [11] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic press, INC., p., 1979;
- [12] C. Daussy, S. Briaudeau, M. Guinet, A. Amy-Klein, Y. Hermier, C. J. Bordé and C. Chardonnet, *Spectroscopic determination of the Boltzmann constant: first results*, Laser Spectroscopy, World Scientific, eds Ed Hinds, Allister Ferguson and Erling Riis, 2005;
- [13] C. Daussy, *Premier test de très haute précision de violation de la parité dans le spectre de la molécule chirale CHFClBr* , Thèse, Paris 13, 1999;
- [14] J. M. Chevalier, *conception et réalisation de modulateurs hyperfréquences pour laser à CO_2 . Application à la spectroscopie infra-rouge à haute résolution*, Thèse, Université des sciences et techniques de Lille Flandres Artois, 1989;

- [15] J. Legrand, B. Delacressonnière, J. M. Chevalier and P. Glorieux, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, p. 283, 1989;
- [16] C. Chardonnet, *Lasers monofréquences et stabilisation, Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, Les Editions de Physique, 189-217, 1996;
- [17] A. Clairon, A. van Lerberghe, C. Salomon, M. Ouhayoun and C. J. Bordé, *Toward a new absolute frequency reference grid in the 28 THz range*, *Opt. Comm.*, **35**, p. 368-372, 1980;
- [18] C. Chardonnet and C. J. Bordé, *Hyperfine interactions in the ν_3 band of osmium tetroxide. Accurate determination of the spin-rotation constant by crossover resonance spectroscopy*, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **167**, p. 71-98, 1994;
- [19] O. Acef, F. Michaud and G. V. Rovera, *Accurate determination of OsO_4 Absolute Frequency Grid at 28/29 THz*, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **48**(2), p. 567-570, 1999;
- [20] T. J. Quinn, *Practical realization of the definition of the metre (2001)*, *Metrologia*, **40**, p. 103-133, 2003;
- [21] O. Acef, *thèse*, Université Paris-Sud, 1989;
- [22] V. Bernard, *Stabilisation en fréquence de laser à CO_2 au niveau du Hz. Application à la métrologie des fréquences de 30 Thz.*, thèse, université Paris VI, 1997;
- [23] O. Acef et al, *Absolute frequency measurements with a set of transportable methane optical frequency standards*, *Proceedings of the 1999 Joint Meeting of the European Frequency and Time Forum and the International Frequency Control Symposium*, p. 742-745, 1999;
- [24] E. Renaot, M. Elgourdou and G. Bonnier, *Interlaboratory comparison of realizations of the triple point of water*, *Metrologia*, **37**(6), p. 693-699., 2000;
- [25] BIPM, *Echelle internationale de température de 1990 (EIT-90)*, Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures, **78^e session**, 1989;

CHAPITRE 4.

Mesures de la largeur Doppler et analyse des résultats

I. Choix de la fonction modèle et des conditions d'acquisition

A. Choix de la fonction modèle

Le principe de notre expérience est de mesurer la largeur d'un profil d'absorption linéaire d'une vapeur moléculaire à l'équilibre thermodynamique. Pour cela, nous devons modéliser la forme de raie, et la largeur à mi-hauteur est donnée comme un paramètre de l'ajustement non linéaire de la forme de raie modèle au profil d'absorption expérimental. Les profils expérimentaux seront simulés par des exponentielles de profil de Voigt (cf Chapitre 2).

Le modèle doit être le plus proche possible de la courbe expérimentale et donner la largeur avec l'incertitude la plus faible possible. Une fois cette largeur obtenue, il faut extraire toutes les sources d'élargissements autres que l'élargissement Doppler.

Dans cette partie, nous allons donc analyser la forme de raie et tester tous les effets susceptibles de la modifier afin de montrer que le modèle d'exponentielle de gaussienne est le mieux adapté.

a) Choix du modèle

Nous avons vu au chapitre 2 que la forme de raie théorique, à l'équilibre thermodynamique était donnée par une exponentielle de profil de Voigt:

$$P_{abs}(\omega) = \exp \left[-n_a^{(0)} \hbar \omega \Omega_{ba}^2 \frac{\pi^2 w_0^2}{2} \frac{\gamma_{ab}}{\sqrt{\pi} k_L u} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp \left(- \left(\frac{\omega' - \omega_{ab}}{k_L u} \right)^2 \right)}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma_{ab})^2} d\omega' \right] \quad (4-1)$$

Expérimentalement, nous travaillons à des pressions de NH_3 comprises entre de 2 et 12 Pa, le waist du faisceau mesure 5,5 mm. Ceci donne un élargissement par collisions compris entre 0,1 et 1 MHz, l'élargissement Doppler s'élève à 83 MHz.

La régression non linéaire basée sur un profil de Voigt donne de bons résultats sur des spectres théoriques sans bruit. Mais dans les conditions de notre expérience, avec un bruit blanc typique de 3‰, le fit ne converge plus.

Le problème vient du rapport très faible entre la largeur collisionnelle et la largeur Doppler, de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} . Dans nos conditions expérimentales, le rapport signal sur bruit n'est alors pas suffisant pour extraire la contribution collisionnelle du profil de Voigt.

Nous allons donc chercher à simplifier la forme de raie. Pour cela, nous évaluerons la contribution des différentes sources d'élargissement pour ne retenir que les termes non négligeables.

L'ajustement non linéaire d'une exponentielle de gaussienne sur le spectre théorique converge même avec un bruit blanc de 3‰. Nous avons donc décidé d'ajuster les spectres expérimentaux avec une exponentielle de gaussienne et de tester les effets des différentes sources d'élargissement sur les résultats donnés par une telle régression non linéaire (amplitude, largeur, incertitude). Pour cela, nous avons généré des raies théoriques, en incluant successivement les différentes sources d'élargissement, puis nous avons ajusté ces profils par une exponentielle de gaussienne.

b) Modèle d'exponentielle de gaussienne

L'exponentielle de gaussienne s'écrit sous la forme suivante:

$$P_{abs}(\omega_L) = P_0 \exp\left(A \exp\left(\frac{-4 \log(2)(\omega_L - \omega_0)^2}{\Delta^2} \right) \right) + p(\omega_L - \omega_0) \quad (4-2)$$

où P_0 est la puissance laser incidente, et A le produit $-\alpha L$ où α représente le coefficient d'absorption de la molécule pour la transition entre les niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$: $\alpha = 4\sqrt{\pi} \frac{n_0 \mu_{ab}^2}{\epsilon_0 \hbar \nu}$.

Nous avons également ajouté une pente ($p(\omega_L - \omega_0)$) qui permet de prendre en compte des variations éventuelles de la puissance sonde, ou d'autres effets non prévus par le modèle.

La régression non linéaire basée sur ce modèle permet de bien modéliser la forme de raie théorique avec une incertitude sur la largeur de 10^{-6} lorsque l'on néglige l'élargissement par collisions et l'élargissement par temps de transit.

c) Influence de la structure hyperfine

L'isotope $^{14}\text{NH}_3$ de la molécule d'ammoniac possède une structure hyperfine due au moment quadrupolaire du noyau d'azote. Ceci présente une complexité supplémentaire pour la mesure de la largeur de raie. En effet, au lieu d'avoir une seule raie parfaitement isolée, chaque composante hyperfine donne une raie. Lorsque nous avons choisi notre transition, nous avons privilégié les raies Q ($\Delta J=0$) caractérisées par leurs spectres hyperfins très resserrés. Dans ce cas les composantes hyperfines s'étalent typiquement sur moins de 100 kHz [1, 2]. Nous n'avons pas enregistré la structure hyperfine, mais une étude théorique de celle-ci est en cours.

Nous avons d'abord testé l'effet sur la largeur donné par l'ajustement non linéaire d'un doublet de même intensité dont nous avons fait varier l'écart entre les deux composantes. Pour cela, nous avons additionné point par point deux raies théoriques décalées de l'espacement hyperfin de 0 à 100 kHz. Nous modélisons ensuite le spectre résultant par une unique exponentielle de gaussienne. L'élargissement obtenu est donné sur la figure suivante en fonction de l'espacement des deux composantes du doublet.

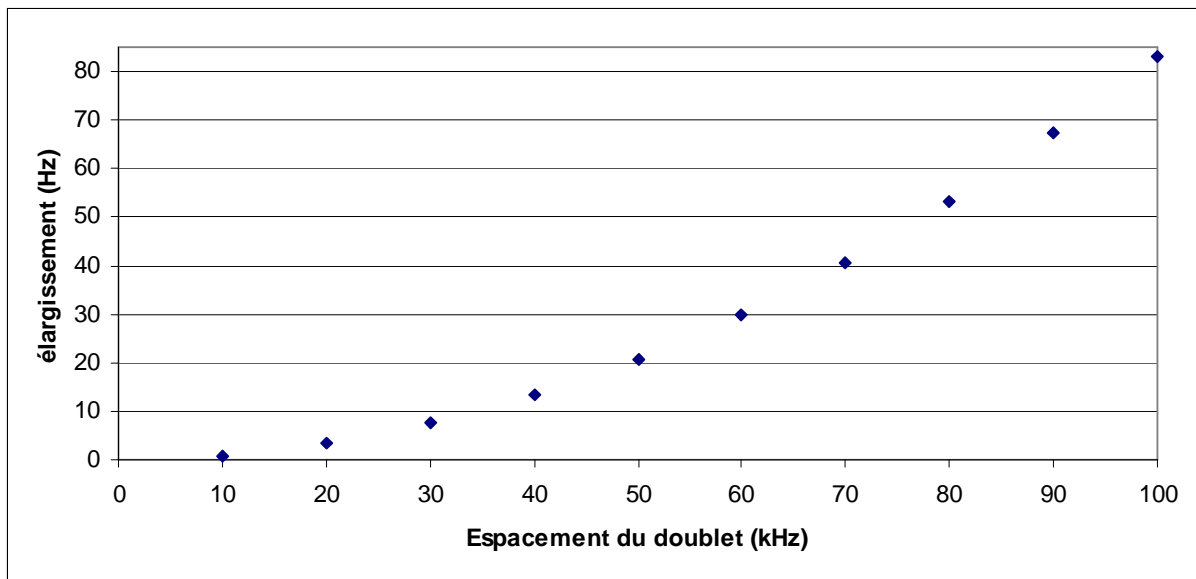


Figure 4-1 : Elargissement de la largeur à mi-hauteur d'une raie constituée d'un doublet en fonction de l'espacement du doublet.

La figure nous indique que deux composantes hyper-fines de mêmes intensités distantes de 100 kHz provoquent un élargissement inférieur à 90 Hz et cet écart évolue de façon quadratique avec un coefficient de 0,83. Il est assez surprenant de constater que la somme de deux gaussiennes espacées de 100 kHz provoque un élargissement seulement de 83 Hz. Un calcul reporté en annexe [annexe 1] montre que cet élargissement intervient au second ordre.

Cette étude a également montré que l'amplitude de la raie donnée par l'ajustement est indépendante de l'espacement entre les 2 composantes.

La structure hyperfine est souvent plus complexe qu'un doublet de même intensité. Nous avons donc simulé l'effet d'autres structures. Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau suivant:

| Structure Hyperfine | élargissement (Hz) | en valeur relative |
|---|--------------------|--------------------|
| Doublet distant de 100 kHz et de même intensité | 83 | 10^{-6} |
| Doublet distant de 100 kHz dont les composantes ont un rapport 2 en intensité | 73 | 9×10^{-7} |
| Triplet s'étalant sur 100 kHz et de même intensité | 57 | 7×10^{-7} |

Tableau 4-2 : Influence de la structure hyperfine sur la largeur du profil, lorsque chaque composante a une largeur à mi-hauteur de 83 MHz.

Dans tous les cas présentés dans ce tableau, l'élargissement évolue de façon quadratique avec la structure hyperfine.

Ces résultats nous ont également montré que plus le nombre de composantes hyperfines est important plus l'effet est réduit.

L'élargissement dû à la structure hyperfine est donc négligeable au niveau de 10^{-6} . Ceci nous permettra dans la suite de négliger cet effet.

Dans l'avenir, si la sensibilité de l'expérience le justifie, une meilleure prise en compte de la structure hyperfine au niveau de 10^{-7} est tout à fait possible. En effet, notre équipe dispose d'un spectromètre à très haute résolution qui permet d'enregistrer et de résoudre de telles structures. Il s'agit d'une grande cuve d'absorption longue de 18 mètres dont le diamètre est de 70 cm. Un système de rétro réflexion réalisé par une optique de coins de cubes permet de porter la longueur d'absorption à 108 mètres. De telles dimensions associées à la technique d'absorption saturée permettent d'obtenir une résolution meilleure que 1 kHz.

d) Influence de la pression

Ici, nous avons utilisé la forme de raie théorique (4-1) dont l'amplitude est fixée à 1, nous avons négligé le transit et la structure hyperfine. Nous faisons ensuite varier la largeur collisionnelle γ_{ab} de 0 à 1 MHz ce qui correspond à nos conditions expérimentales. Nous modélisons alors la raie obtenue avec une exponentielle de gaussienne. L'évolution de l'élargissement de la raie en fonction du paramètre γ_{ab} est donnée sur la figure 4-3.

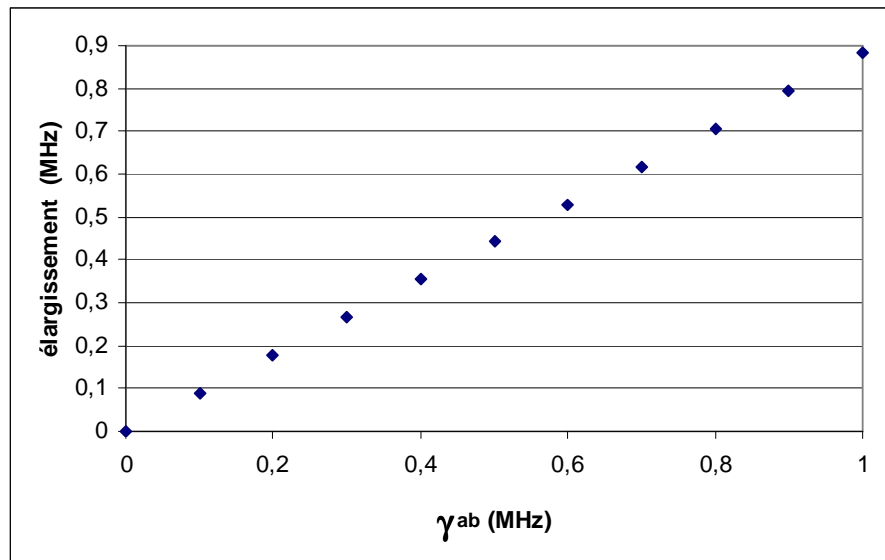


Figure 4-3 : Elargissement du profil en fonction de largeur collisionnelle.

La figure 4-3 nous montre qu'une largeur collisionnelle $\gamma_{ab} = 10\text{kHz}$ provoque un élargissement estimé à 8,8 kHz, et cet élargissement est linéaire en pression à mieux que 2×10^{-4} . Le coefficient de proportionnalité est de 0,883.

Contrairement au transit et à la structure hyperfine, il faut donc tenir compte de cette source d'élargissement. On déduit la largeur purement Doppler par extrapolation linéaire à pression nulle.

L'incertitude sur la largeur (figure 4-4) évolue également de façon linéaire. Cela signifie que le modèle commence à s'éloigner de la forme théorique. L'incertitude maximale reste inférieure à 2,5 kHz pour une largeur collisionnelle γ_{ab} inférieur à 1 MHz. Elle est donc négligeable par rapport aux 70 kHz d'incertitude expérimentale due au rapport signal sur bruit. Cela veut dire que pour l'instant nous ne sommes pas limités par la modélisation, mais seulement par le rapport signal sur bruit.

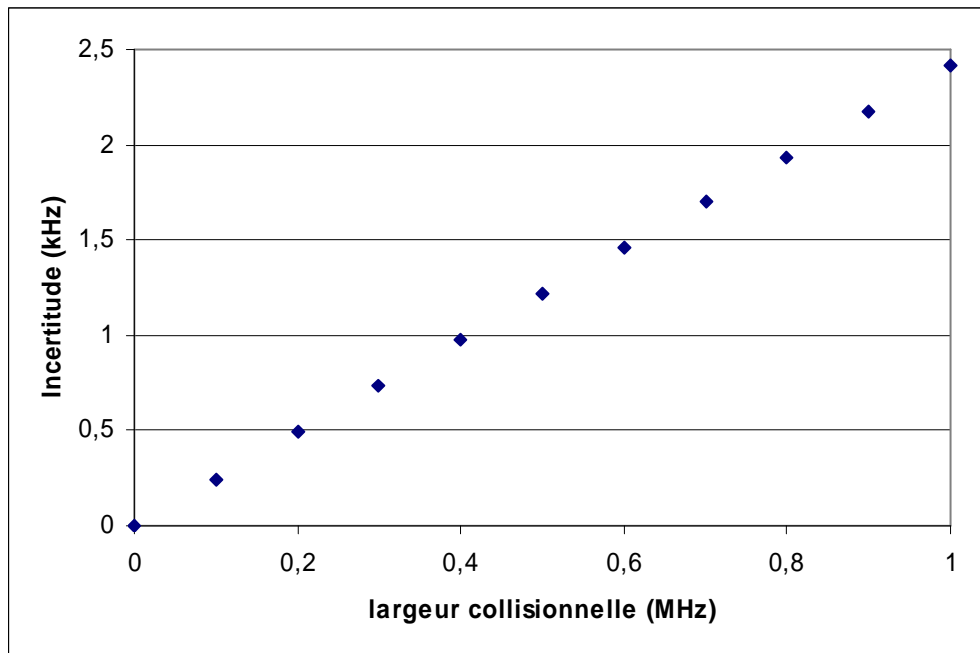


Figure 4-4 : Incertitude sur la largeur à mi-hauteur en fonction de la largeur collisionnelle.

La figure suivante montre les résidus correspondant à $\gamma_{ab}=100$ kHz et à $\gamma_{ab}=1$ MHz.

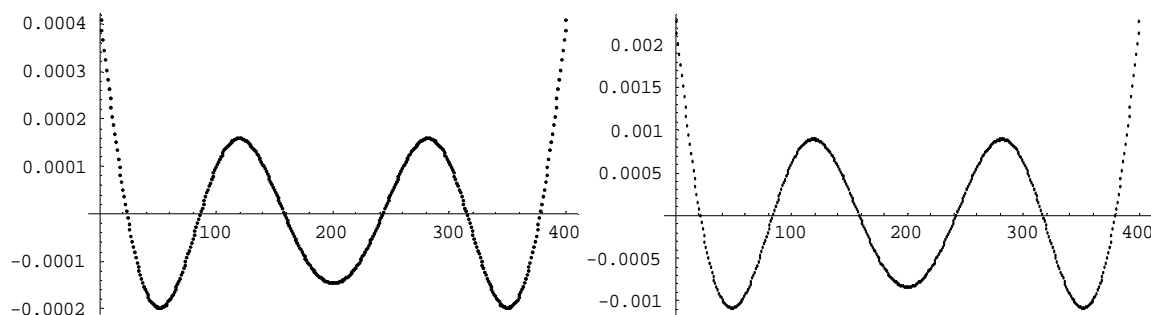


Figure 4-5 : Résidus correspondant à l'ajustement d'un profil de Voigt par une gaussienne. Le profil de Voigt correspond à la convolution d'une gaussienne de 83 MHz de largeur à mi-hauteur avec une lorentzienne de largeur 100 kHz à gauche et 1 MHz à droite.

Sachant que le bruit typique sur les spectres est de 3‰ les résidus seront noyés dans le bruit à basse pression, mais seront visibles à haute pression si l'on moyenne sur quelques spectres.

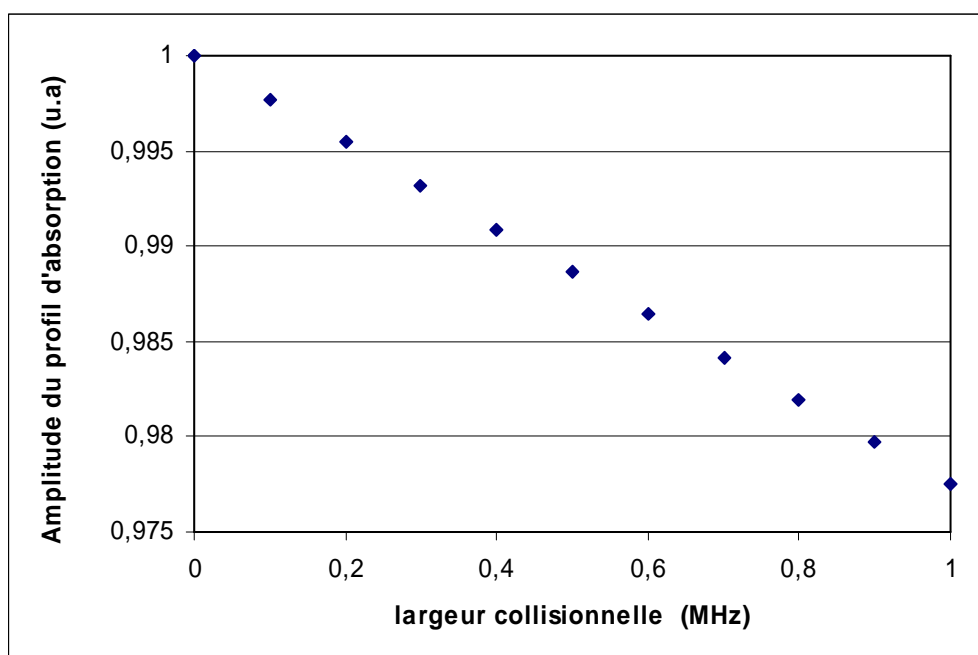


Figure 4-6 : Amplitude du profil d'absorption donnée par l'ajustement en fonction de la largeur collisionnelle, lorsque le profil de Voigt d'amplitude unité est ajusté par une gaussienne.

Comme le montre la figure 4-6, l'amplitude du profil d'absorption évolue également de façon linéaire par rapport au coefficient γ_{ab} et l'écart atteint 2,5% pour une largeur collisionnelle de 1 MHz.

L'amplitude du profil d'absorption sera par la suite utilisée pour mesurer la pression d'ammoniac dans l'enceinte au cours des acquisitions. Ces mesures de pressions seront corrigées de l'effet observé sur la figure 4-6.

e) Bilan de l'étude sur les élargissements

Nous pouvons résumer les résultats de la façon suivante :

$$\Delta = \Delta_0 \left[1 + 0,883 \frac{\gamma_{ab}}{\Delta_0} \right] \quad (4-3)$$

où Δ est la largeur à mi-hauteur de la gaussienne modélisant le spectre théorique, Δ_0 est la largeur Doppler pure. L'élargissement par pression varie de 1‰ à 1% de la largeur Doppler. L'étalement de la structure hyperfine qui s'étend typiquement sur 100 kHz conduit à un élargissement inférieur à 70 Hz, négligeable devant la sensibilité actuelle de notre expérience. Nous n'avons pas testé l'influence de l'élargissement par temps de transit. En effet dans la partie 2 II, nous avons montré que les transits transversal et longitudinal se compensent exactement.

Dans la pratique notre objectif à court terme étant une incertitude de quelques 10^{-5} sur la mesure de la largeur du profil, nous intégrerons donc uniquement la pression dans le modèle servant à dépouiller les spectres expérimentaux.

B. Optimisation des conditions d'acquisition

Jusqu'alors, aucun bruit n'était ajouté aux spectres théoriques. Nous allons ici ajouter un bruit blanc de 3‰ pour obtenir une raie plus proche des raies expérimentales.

Dans un premier temps, nous utiliserons ces spectres pour rechercher la densité optimale de points spectraux échantillonnés de façon à minimiser l'incertitude sur la largeur à mi-hauteur. Ensuite, nous testerons le modèle d'ajustement non linéaire sur des spectres expérimentaux. Enfin, nous relierons l'incertitude sur la constante k au rapport signal sur bruit, dans le cas d'un bruit blanc.

a) Largeur du balayage

Nous avons ici testé l'influence de la largeur de balayage sur l'incertitude donnée par l'ajustement non linéaire. Pour cela, nous avons d'abord généré plusieurs raies théoriques tronquées sur des intervalles de 120 à 600 MHz, mais en utilisant toujours 500 points. Nous avons ajouté un bruit blanc dont l'amplitude pic à pic représente 3‰ de l'amplitude de la raie. Ces paramètres sont proches de nos conditions expérimentales.

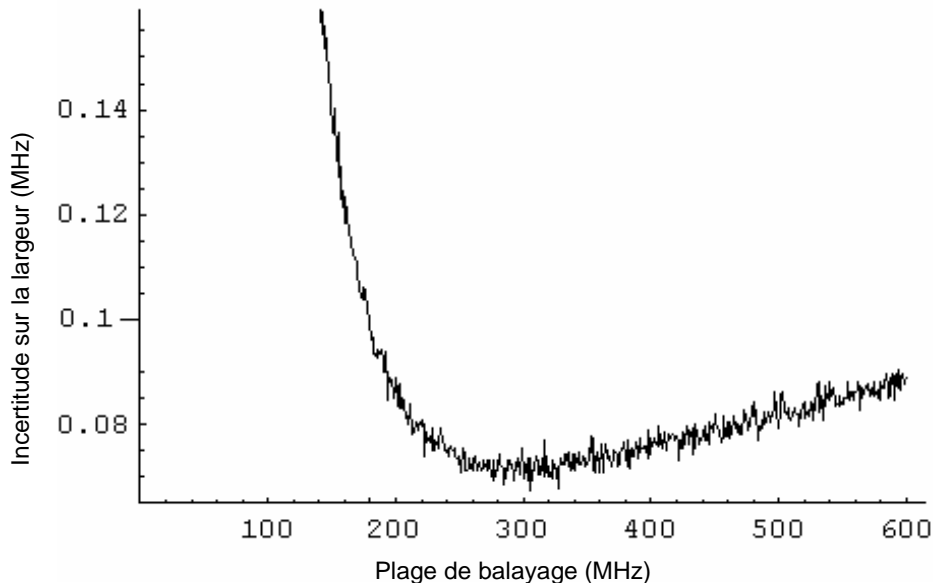


Figure 4-7 : Incertitude sur la largeur en fonction de la plage de balayage.

La figure 4-7 représente l'incertitude donnée par le programme d'ajustement sur la largeur en fonction de la plage sur laquelle le balayage est effectué. Cette incertitude est directement liée à l'écart type d'une série de spectres ajustés individuellement et donc à l'incertitude finale sur la mesure de la constante de Boltzmann. Sur cette courbe le minimum est atteint pour un balayage de 300 MHz et dans ce cas l'incertitude donnée sur la largeur est de 70 kHz. À partir de 250 MHz, la valeur est très proche du minimum. Expérimentalement, nous avons choisi de restreindre la plage de balayage à 250 MHz, afin que la bande latérale se trouve suffisamment loin de la porteuse laser et de ses modes d'ordre supérieur couplés dans la cavité de filtrage (cf chapitre 3 II).

b) Test du modèle sur des spectres expérimentaux

Regardons tout d'abord le résultat sur un spectre réel.

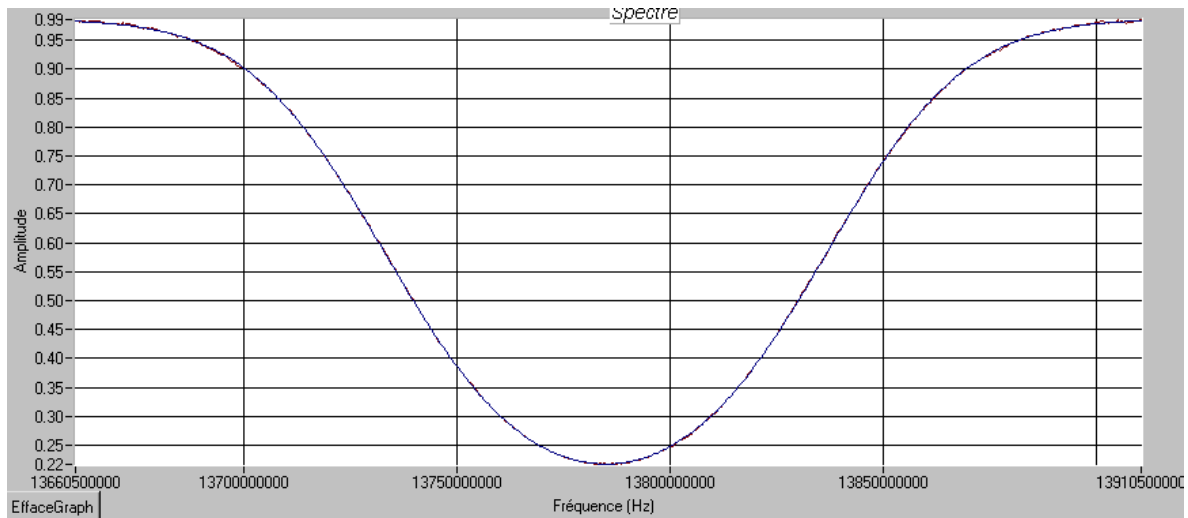


Figure 4-8 : Spectre expérimental et ajustement, amplitude en (u.a).

Cette figure montre à quel point notre modèle s'ajuste bien au spectre expérimental : il est quasiment impossible de distinguer la différence entre le spectre expérimental et l'ajustement.

La meilleure façon de caractériser la pertinence d'une modélisation est de s'intéresser à la différence entre notre courbe expérimentale et le résultat de l'ajustement, le résidu.

À basse pression (1 Pa), notre modèle est bien adapté aux données expérimentales. En effet, les résidus sont noyés dans le bruit, comme l'illustre la figure 4-9. Cette figure présente les résidus d'une moyenne de 10 spectres. L'axe des abscisses correspond à la fréquence du balayage en MHz, et l'axe des ordonnées à la différence entre le spectre expérimental et la forme de raie modélisée par une gaussienne.

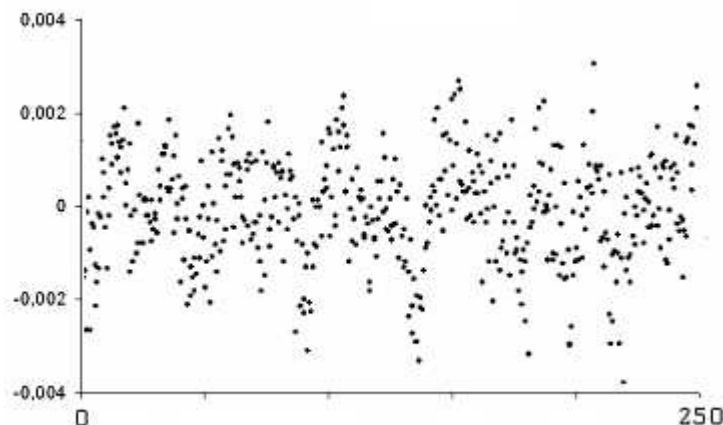


Figure 4-9 : Résidus du profil normalisé à basse pression (1 Pa). L'axe des abscisses est gradué en MHz; pour l'axe des ordonnées, l'unité correspond à l'amplitude du laser non absorbé.

À plus haute pression (12 Pa), des résidus significatifs sortent nettement du bruit, comme le montre la figure 4-10. Cette figure correspond à une moyenne sur 10 spectres, soit une constante de temps de 200 ms d'acquisition par point.

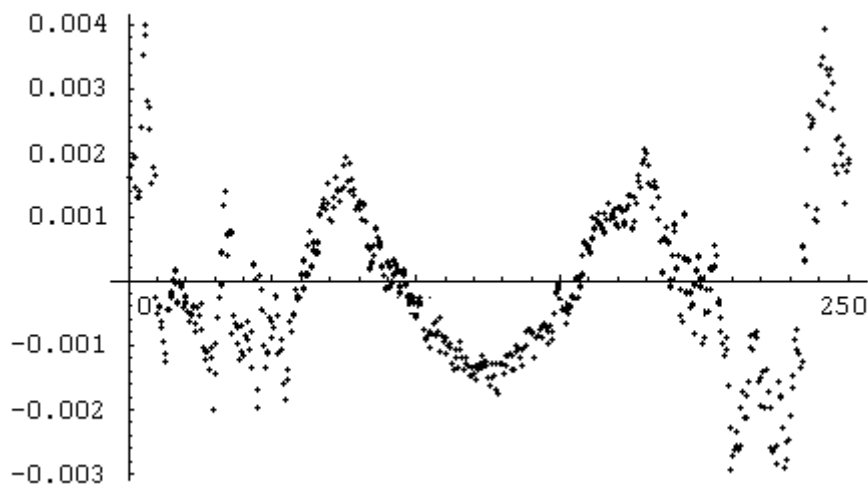


Figure 4-10 : Résidus du profil normalisé à haute pression (12 Pa). L'axe des abscisses est gradué en MHz; pour l'axe des ordonnées, l'unité correspond à l'amplitude du laser non absorbé.

Cette forme est caractéristique d'une modélisation imparfaite. Dans ce cas, le modèle passe successivement au-dessus puis en dessous de la courbe. Même si le résultat semble moins bon, l'incertitude donnée sur la largeur est meilleure pour les hautes pressions, car elle est limitée par le rapport signal sur bruit. En effet, l'incertitude due à la modélisation est inférieure à 2,5 kHz (Figure 4-4) à 12 Pa alors que l'incertitude due au rapport signal sur bruit est de 70 kHz à 1 Pa.

L'augmentation du rapport signal sur bruit à plus haute pression est illustrée sur la figure 4-11. Ce gain se traduit par une diminution de l'incertitude sur la largeur à haute pression.

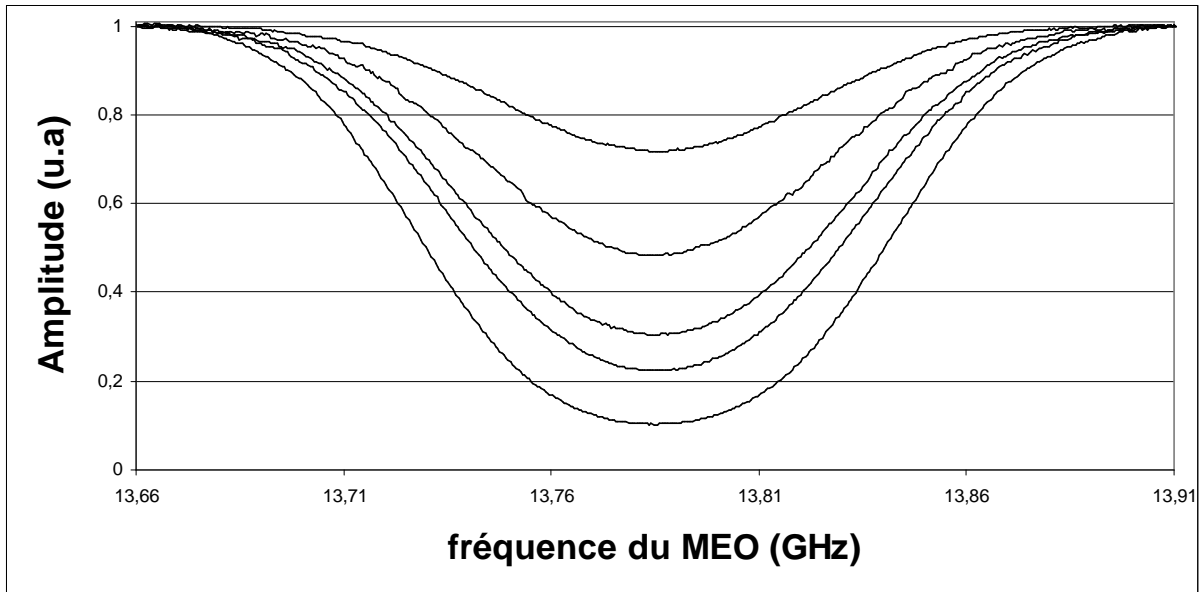


Figure 4-11 : Profils d'absorption normalisés en fonction de la pression (2,4,6,8,12 Pa).

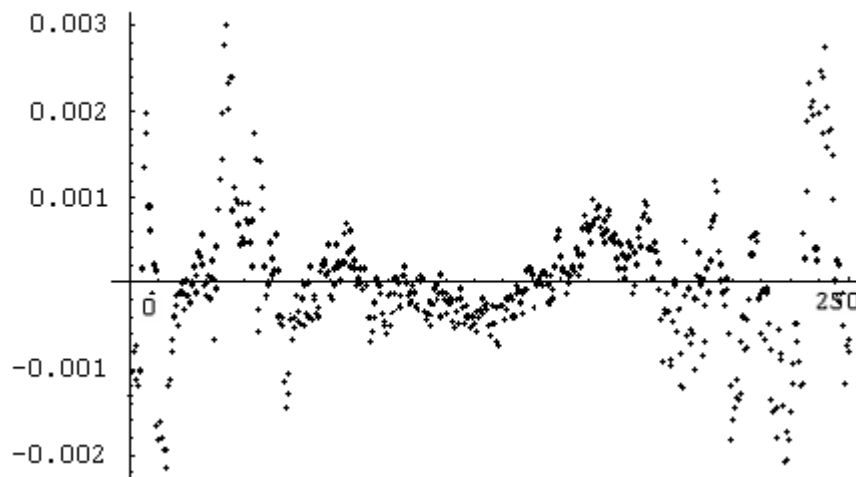


Figure 4-12 : Résidus à haute pression (12 Pa) ajustés avec un profil de Voigt, L'axe des abscisses est gradué en MHz; pour l'axe des ordonnées, l'unité correspond à l'amplitude du laser non absorbé.

Nous avons ensuite repris les 10 spectres acquis à haute pression, mais cette fois nous avons utilisé un profil de Voigt avec une décroissance exponentielle de l'intensité tout au long de la cellule d'absorption. Les résidus sont représentés sur la figure 4-12, Ils sont pratiquement noyés dans le bruit car le profil de Voigt combiné à l'exponentielle est en effet un modèle mieux adapté à la forme de raie expérimentale. Sur cette série de spectres, la largeur Doppler obtenue est de 82,6 MHz avec une barre d'erreur de 90 kHz. Cette valeur n'est pas compatible avec la valeur théorique de 83,06 MHz. Ceci est dû au fait que le modèle comporte deux paramètres libres dont l'un est beaucoup plus petit que l'autre. Si le rapport signal sur bruit n'est pas suffisant le paramètre le plus faible sera très mal estimé. Nous avons donc finalement

choisi d'ajuster tous les spectres expérimentaux, même à haute pression, avec une exponentielle de gaussienne.

c) Evolution de l'incertitude sur la largeur en fonction du bruit d'amplitude présent sur les spectres

Dans cette étude, nous avons ajouté un bruit blanc sur le modèle théorique. Nous avons choisi une absorption de 30 %, ce qui correspond aux spectres basses pressions. Cette raie a ensuite été modélisée par une exponentielle de gaussienne. Cette étude met en évidence une relation linéaire entre l'incertitude relative sur la largeur et le bruit relatif d'amplitude. Le coefficient de proportionnalité est de l'ordre de 20.

Ainsi, un bruit d'amplitude de 3‰ donne une incertitude de 60 kHz sur la largeur. Expérimentalement, il est possible de faire 2017 spectres en 1 mois et demi. Si la limitation vient uniquement d'un bruit statistique au bout de 2017 mesures l'incertitude serait divisée par $\sqrt{2000}$ soit 1,3 kHz. Cela donne la largeur avec une incertitude finale de $1,5 \times 10^{-5}$ donc k à 3×10^{-5} . Pour obtenir k avec une incertitude de 10^{-6} , nous devons donc atteindre un bruit de 1‰.

Dans la pratique, nous avons réalisé une série de 2017 spectres dont le bruit d'amplitude est de 3‰, l'incertitude obtenue est de 8 kHz, elle est supérieure aux 1,3 kHz attendus. Nous discuterons en détail de cette observation dans la partie 4 III.

II. Résultats expérimentaux

A. Premier dispositif expérimental et premiers résultats

Une description générale du montage expérimental a déjà été donnée dans le paragraphe I du Chapitre 3. Dans cette partie, je décrirai uniquement les parties spécifiques au premier dispositif.

Les tout premiers spectres ont été obtenus avec un montage beaucoup plus simple que celui utilisé actuellement. Dans le premier dispositif, présenté sur la figure 4-13, les deux voies sont modulées à 2 fréquences différentes à l'aide d'un hacheur (disque en rotation percé de trous). Deux séries de trous permettent de moduler ces deux fréquences selon l'endroit où le faisceau traverse le hacheur. Les deux voies sont collectées par le même photodétecteur et le signal est ensuite envoyé à deux détections synchrones. Ceci évite de caractériser deux chaînes de mesures distinctes. Les fréquences de modulation sont mesurées, à la base du disque et envoyées aux deux amplificateurs à détection synchrone (un pour chaque voie).

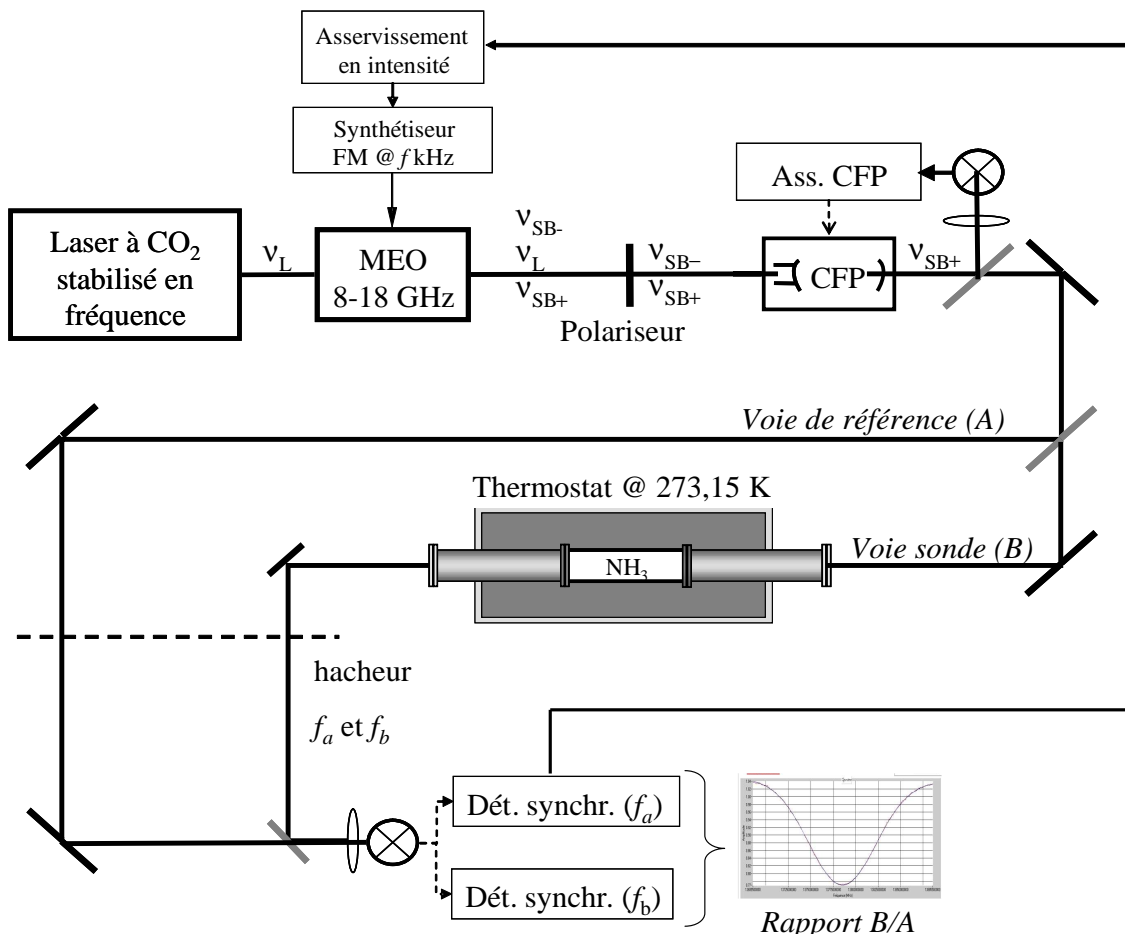


Figure 4-13 : Premier dispositif expérimental. CFP : Cavité Fabry Pérot, MEO : modulateur électro-optique, ν_L fréquence de la porteuse, ν_{SB} fréquences des bandes latérales.

Les fréquences de modulation sont de 3 kHz pour la voie sonde et de 2,5 kHz pour la voie de référence. La constante de temps des détections synchrones est de 20 ms.

Le balayage de la fréquence laser est réalisé grâce à un MEO piloté par un synthétiseur micro-onde. Après chaque saut de fréquence nous attendons 200 ms afin de laisser le temps à la boucle d'asservissement de la cavité de filtrage de se stabiliser (Chapitre 3.II.D.). Le spectre de la molécule d'ammoniac est enregistré sur 200 MHz en 122 s. Dans cette version nous avons ajouté un asservissement en intensité pour compenser les variations de d'efficacité de l'EOM (voir Chapitre 3.II.C.).

On effectue ensuite un ajustement non linéaire de la forme de raie. De chaque ajustement, on obtient finalement une mesure de la largeur de raie.

a) Caractéristiques d'un spectre

La figure suivante nous montre un spectre typique obtenu pour une pression de 0,5 Pa avec ce dispositif.

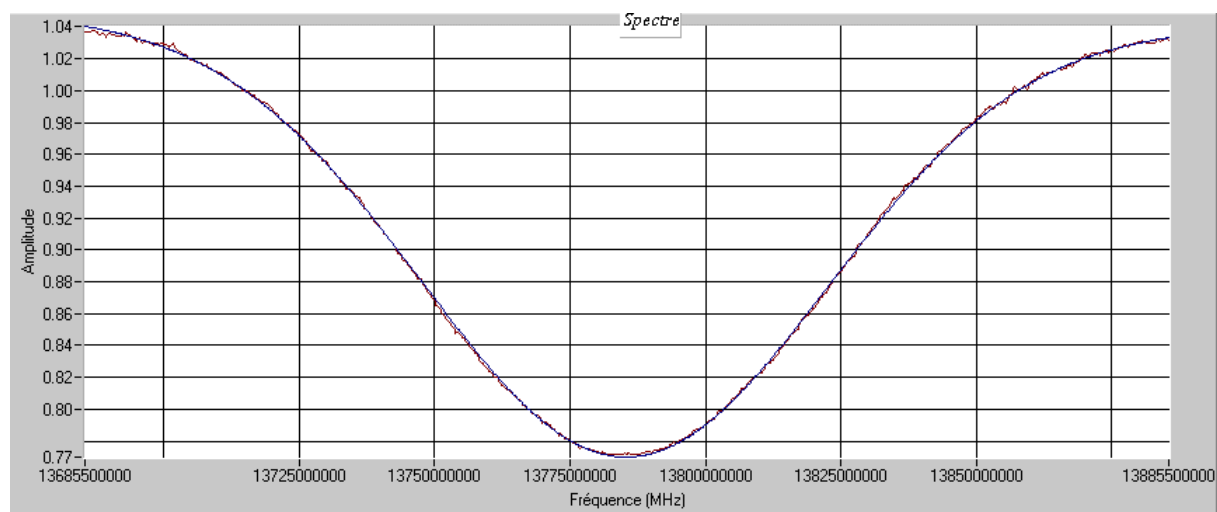


Figure 4-14 : Spectre obtenu avec le premier montage; l'axe des ordonnées est gradué en unités arbitraires.

Le spectre est enregistré avec 500 points, sur une plage de 200 MHz, avec une constante de temps de 20 ms par point, et 200 ms entre chaque point. Le rapport signal sur bruit obtenu est de 75. L'incertitude donnée par le fit sur la largeur est de 100 kHz pour chaque spectre.

b) Analyse des résultats

Une série de 100 spectres a été réalisée afin de caractériser les performances de notre système. Les spectres sont enregistrés alternativement dans le sens des fréquences croissantes et décroissantes. Cela permet de réduire l'influence d'une éventuelle dérive de fréquence du laser.

La figure suivante présente l'histogramme des largeurs à mi-hauteur mesurées.

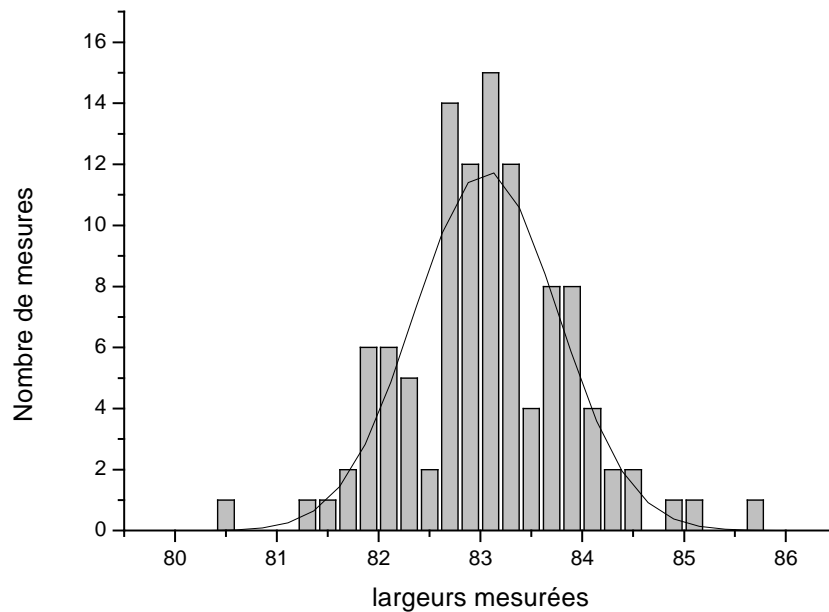


Figure 4-15 : Répartition des mesures, en fonction de leur largeur mesurée en MHz.

L'écart type de ces mesures est de 800 kHz, ce qui est huit fois plus important que l'incertitude donnée sur chaque spectre. Ceci est dû à des effets parasites non reproductibles d'une journée à l'autre. Ces effets peuvent correspondre à l'apparition de franges d'interférence qui dépendent de l'alignement du faisceau ou de "bosses parasites" présentes sur les spectres qui dépendent de la réjection des résidus de porteuse.

Les résultats ne sont donc pas uniquement limités par la statistique, l'incertitude totale ne peut donc pas être divisée par la racine du nombre de mesures.

Tous les spectres ont été enregistrés à une même pression de 0,5 Pa. La valeur ainsi obtenue pour la largeur moyenne à mi-hauteur est $\Delta=83,06$ MHz, à laquelle il faut retrancher la contribution collisionnelle qui d'après les mesures qui seront présentées au chapitre suivant s'élève à 55 kHz à cette pression. On obtient donc: $\Delta = 83,01 \pm 0,8$ MHz, soit une incertitude de 1%. On en déduit une incertitude de 2×10^{-2} sur la constante de Boltzmann¹. Grâce à ce premier test, on obtient une valeur de la constante de Boltzmann $k = 1,379(26) \times 10^{-23} J.K^{-1}$ soit une incertitude relative de 2×10^{-2} . Cette mesure est en accord avec la valeur $k = 1,3806505(24) \times 10^{-23} J.K^{-1}$ (incertitude de $1,8 \times 10^{-6}$ en valeur relative) recommandée par le CODATA [3].

Une des limites du premier dispositif est liée à l'utilisation du hacheur, qui génère du bruit d'origine mécanique. Le hacheur pose également problème au niveau de son émissivité : même sans faisceau, un signal modulé en créneaux est présent, celui-ci est dû au fait que les fenêtres de notre cellule à la température de la glace émettent moins que les pales du hacheur à température ambiante.

¹ le facteur 2 vient du carré dans la formule $kT = \frac{m}{8 \ln 2} \left(\Delta \frac{c}{\nu_0} \right)^2$

Une autre source d'effets systématiques est due à la présence de franges d'interférence qui sortent nettement du bruit. Celles-ci sont dues à la séparation puis à la recombinaison des deux faisceaux optiques avant le photodétecteur (figure 4-13) qui réalise un interféromètre sensible à la différence de marche entre les deux voies.

Par ailleurs, dans ce premier dispositif, la réjection des résidus de porteuse n'est pas suffisante. Ce problème se traduit par l'apparition de "bosses parasites" sur les ailes du profil de raie en début de balayage (figure 4-16). À cet endroit, la bande latérale "croise" des résidus de porteuse, ce qui se traduit par une augmentation du signal détecté.

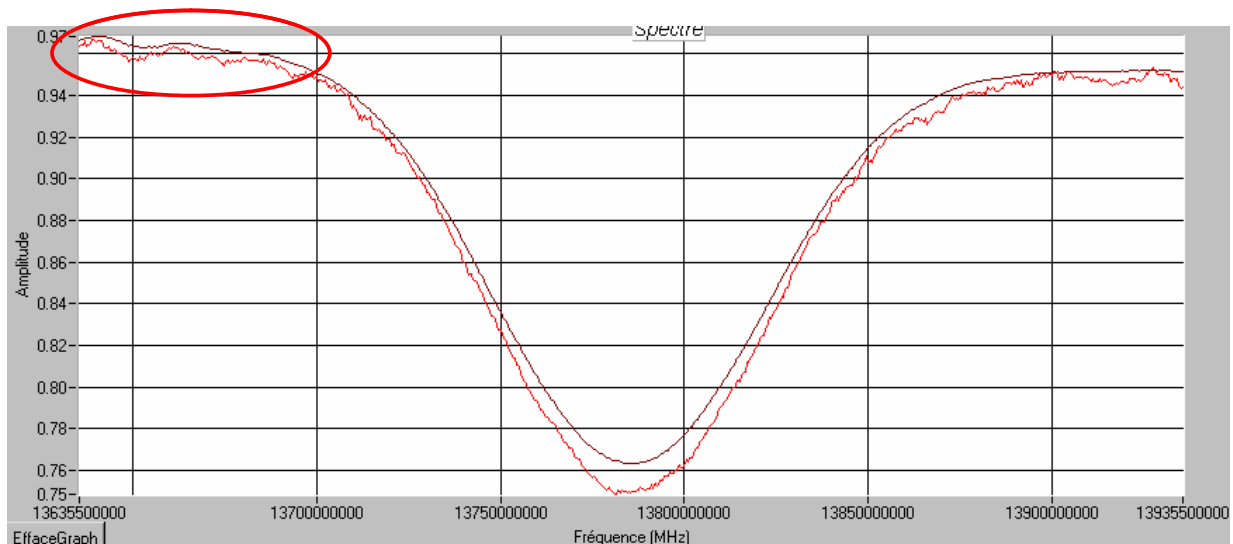


Figure 4-16 : Influence des résidus de porteuse sur les spectres (en bas sur un spectre, en haut sur une moyenne de 40 spectres), l'amplitude est donnée en unités arbitraires.

c) Analyse du bruit

Nous avons mené une analyse des différentes sources de bruit dans notre expérience. Pour cela, nous avons utilisé un analyseur de spectres pour enregistrer le spectre de bruit à la sortie des différents éléments de la chaîne de détection. Les résultats sont présentés ci-dessous. Dans les 3 cas nous avons mesuré le bruit en sortie de la détection synchrone. Dans le premier cas, une charge de 50Ω a été placée à l'entrée de celle-ci, on mesure donc uniquement le bruit de la détection synchrone. Dans le deuxième cas, le signal de sortie du photodétecteur, qui ne reçoit pas le faisceau laser, est connecté à l'entrée de la détection synchrone, on mesure donc le bruit de la détection synchrone et du photodétecteur. Dans le dernier cas, le photodétecteur reçoit le faisceau laser, on mesure ainsi le bruit du laser avec celui du photodétecteur et de la détection synchrone.

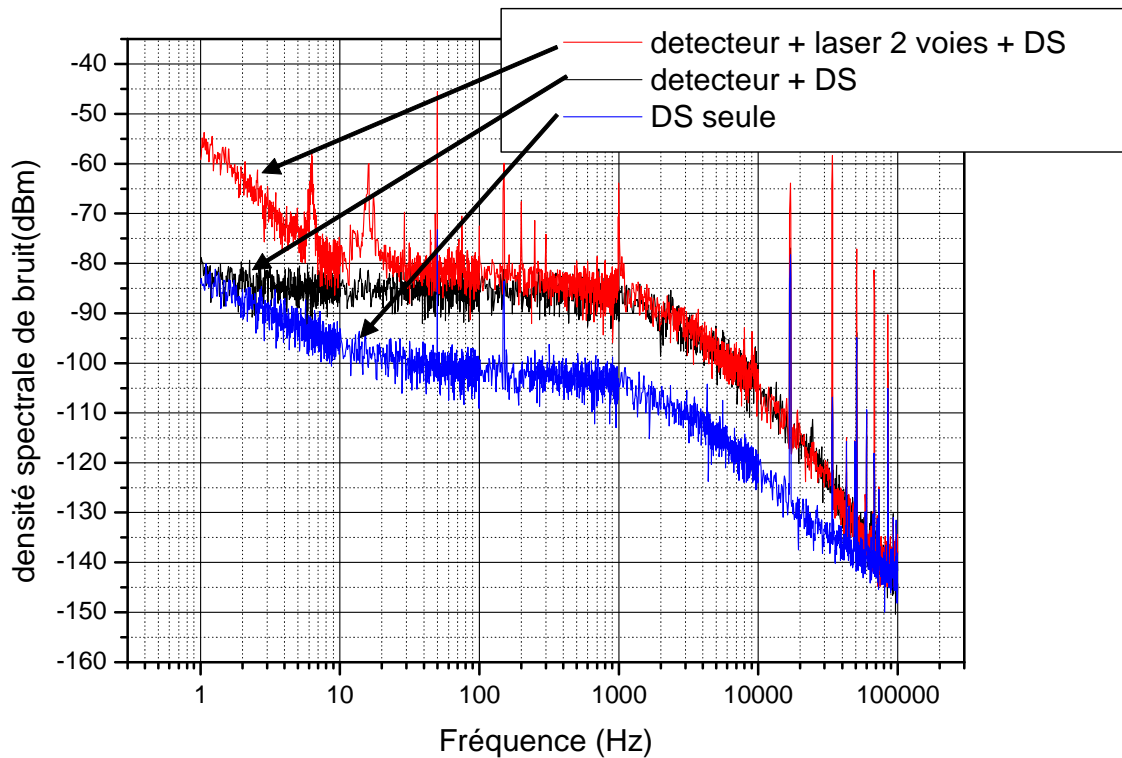


Figure 4-17 : Spectre de bruit en différents points de la chaîne de détection.

Les réglages de la détection synchrone correspondent à ceux utilisés pour l'enregistrement des raies moléculaires. Ceci correspond à une sensibilité de 10 mV et une constante de temps de 0,1 ms. La figure 4-17 montre que le photodétecteur (et son préamplificateur) apporte un bruit important par rapport à la détection synchrone. Le bruit prédominant vient du bruit technique du laser en $1/f^2$.

B. Description du nouveau dispositif

Le dispositif développé pour la deuxième série d'expériences est présenté sur la figure 4-18.

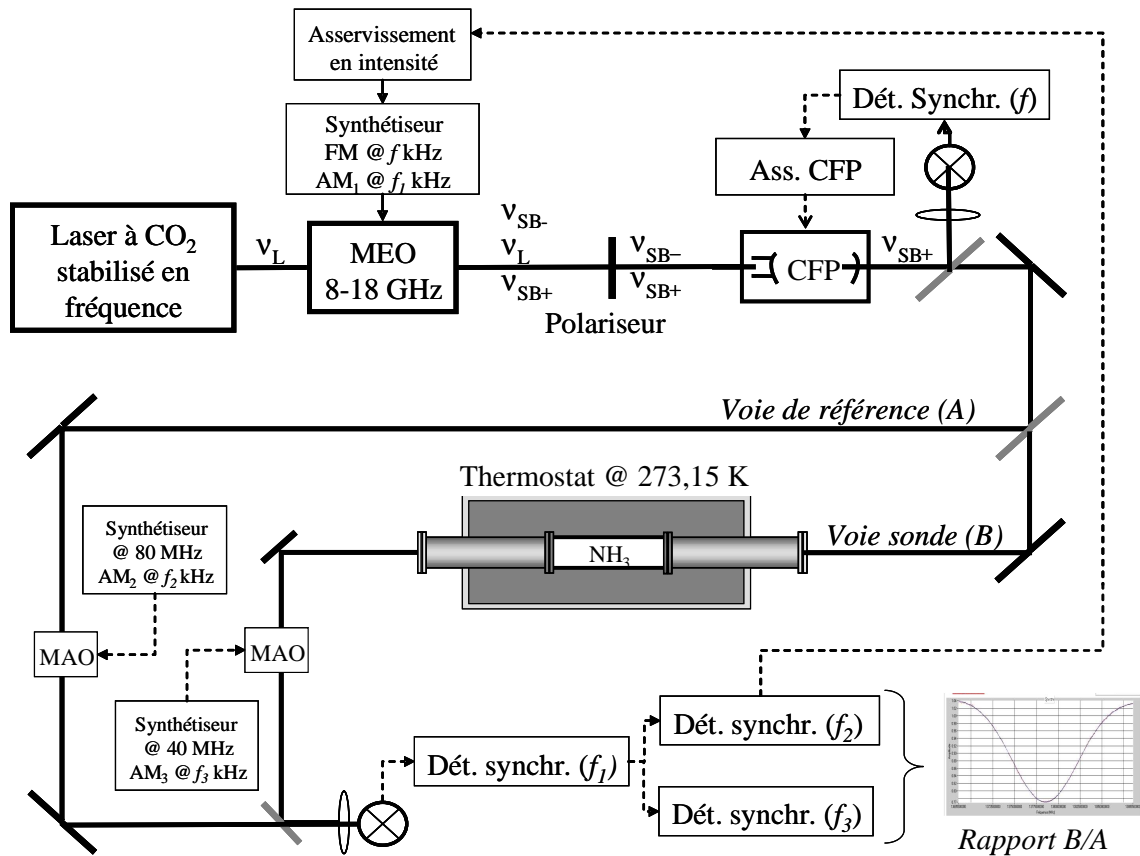


Figure 4-18 : Montage final. CFP : Cavité Fabry Pérot, MEO : modulateur électro-optique, v_L fréquence de la porteuse, v_{SB} fréquences des bandes latérales.

Deux modulateurs acousto-optiques (MAO) remplacent maintenant le hacheur. Celui installé sur la voie sonde décale la fréquence du faisceau laser de +40 MHz et applique une modulation d'amplitude de 100% à 3,48 kHz et celui sur la voie de référence a été installé de façon à décaler le faisceau de -80 MHz et à appliquer une modulation d'amplitude de 100% à 2,69 kHz.

Le signal de battement entre les deux voies est ainsi décalé de 120 MHz et filtré au niveau des détections synchrones.

En plus de décaler la fréquence des faisceaux, les modulateurs acousto-optiques permettent d'appliquer une modulation d'amplitude sur celui-ci. Ils donnent une plus grande souplesse dans le choix des modulations des deux voies, la fréquence peut être facilement modifiée, on peut moduler à plus haute fréquence qu'avec le hacheur. Les MAO servent également d'isolateur optique, car tout faisceau parasite retournant vers la cellule ou la cavité sera décalé en fréquence.

Nous avons vu qu'il était nécessaire d'améliorer la réjection des résidus de porteuse, qui provoquent l'apparition de "bosses parasites" sur nos spectres. Pour cela, une modulation d'amplitude supplémentaire est appliquée aux bandes latérales de l'électro-optique. En effet, en modulant en amplitude le signal micro-onde envoyé au MEO, seules les bandes latérales sont modulées, le signal est ensuite démodulé à cette fréquence, la porteuse est ainsi filtrée par la détection synchrone correspondante et les résidus de porteuse ne sont donc plus détectés. Cette modulation a pour fréquence 17 kHz et pour profondeur 30%.

Un diaphragme a également été ajouté juste avant la cavité Fabry-Pérot de façon à filtrer spatialement le faisceau et à réduire encore les modes d'ordre supérieur.

Enfin, l'optimisation du programme d'acquisition, notamment des temps morts entre chaque point des spectres, nous a permis de réduire le temps nécessaire pour l'acquisition de chaque spectre de 30%.

C. Deuxième série de mesures

a) Caractéristiques d'un spectre

Le spectre est toujours enregistré avec 500 points, sur une plage de 250 MHz, avec une constante de temps de 20 ms par point. Le rapport signal sur bruit obtenu est de 100 sur 20 ms. Le temps nécessaire pour l'acquisition de chaque spectre est de 110 s.

Pour cette série, nous avons enregistré des spectres à différentes pressions, entre 1 et 8 Pa. L'incertitude sur la largeur donnée par l'ajustement varie entre 80 kHz et 20 kHz selon la pression. Nous avons effectué 2017 spectres afin de tester le comportement statistique des résultats.

b) Analyse des 2017 mesures

En utilisant le dispositif final, une série de 2017 mesures a été effectuée. Ces résultats sont présentés sur la figure 4-19.

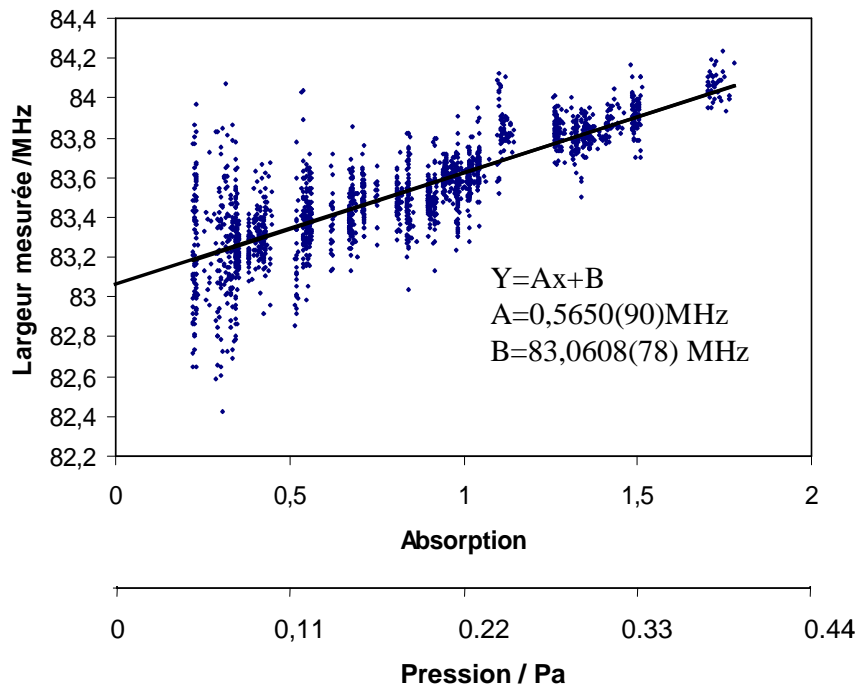


Figure 4-19 : Largeur de raie en fonction de l'absorption (sans unité) ou de la pression et extrapolation linéaire à pression nulle pour la série de 2017 mesures.

Chaque point représente la largeur obtenue à partir d'un unique spectre et nécessite 2 mn d'acquisition. Un mois et demi de mesures ont été nécessaires pour réaliser ces expériences.

Lors de cette série, nous avons effectué nos mesures à différentes pressions, de façon à obtenir la largeur de raie à pression nulle en extrapolant nos mesures grâce à une régression linéaire. Ceci permet de s'affranchir de l'élargissement par pression et ainsi obtenir la largeur Doppler pure.

Nous avons vu dans la partie 3 I A que l'élargissement par collision était proportionnel à la pression (figure 4-3). Une fois la non-linéarité de l'amplitude de la raie par rapport à la pression corrigée (figure 4-6), on obtient une relation linéaire entre l'amplitude et la pression donc entre l'amplitude et l'élargissement par collisions.

Faire une extrapolation à pression nulle revient donc à faire une extrapolation à absorption nulle. Nous n'avons donc pas besoin de connaître la valeur absolue de la pression pour chaque spectre.

L'amplitude du signal d'absorption est donnée par l'ajustement du profil de la raie moléculaire avec une incertitude relative de 10^{-3} . Nous avons ainsi accès à une mesure de pression relative avec une incertitude de 10^{-3} en valeur relative.

La droite est ajustée par une méthode de moindres carrés. La valeur obtenue pour l'ordonnée à l'origine est $83,0607 \pm 0,008$ MHz, la barre d'erreur correspond à l'écart-type des mesures σ . Notre résultat est donc en accord avec la valeur théorique (83,0607 MHz) avec une incertitude relative de 9×10^{-5} , ce qui donne $k=1,38065(26) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$. La figure 4-19 met également en évidence une dépendance de la dispersion des mesures avec la pression. À haute pression l'écart-type est 3 à 4 fois inférieur à celui à basse pression. À haute pression, le signal d'absorption est en effet 3 fois plus important qu'à basse pression (figure 4-11). Comme l'incertitude sur les largeurs de raies est limitée par le rapport signal sur bruit, l'incertitude sera réduite.

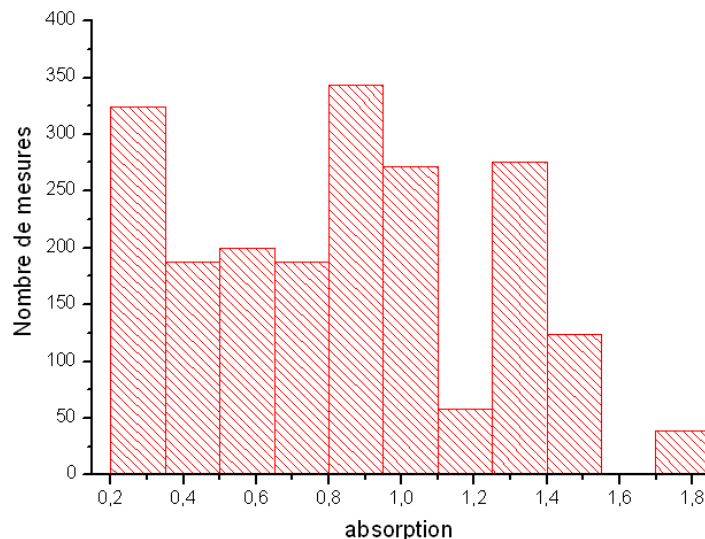


Figure 4-20 : Répartition des mesures en fonction de l'absorption.

La figure 4-20 présente le nombre de mesures en fonction de la pression. Nous avons choisi de faire plus de mesures à basse pression, d'une part pour compenser le fait que ces mesures présentent un plus grand écart-type et d'autre part pour tirer parti du fait que ces valeurs sont moins sensibles à l'incertitude sur la pente de la régression.

c) Calibration en pression

Une jauge de pression permet la calibration absolue des mesures. Cependant elle est installée loin de la cellule d'absorption, donc pour avoir la pression réelle il faut tenir compte de la conductivité des flexibles et des autres éléments qui séparent la jauge de la cellule d'absorption. Nous n'avons pas fait cette étude, car la jauge elle-même ne nous permet pas de descendre à des incertitudes de 10^{-3} en valeur relative, et comme nous faisons une extrapolation à absorption nulle, cette calibration absolue n'est pas nécessaire.

Cette jauge de pression nous permet tout de même de redéfinir l'axe des pressions à partir de la connaissance de la pression à laquelle a été effectué un des spectres. Cet axe donne un bon ordre de grandeur des pressions auxquelles les spectres sont enregistrés.

La deuxième échelle de la figure 4-19 représente la largeur à mi-hauteur des spectres en fonction de la pression partielle de NH_3 . La pression est mesurée de façon relative grâce à l'amplitude du signal d'absorption.

d) Convergence des mesures

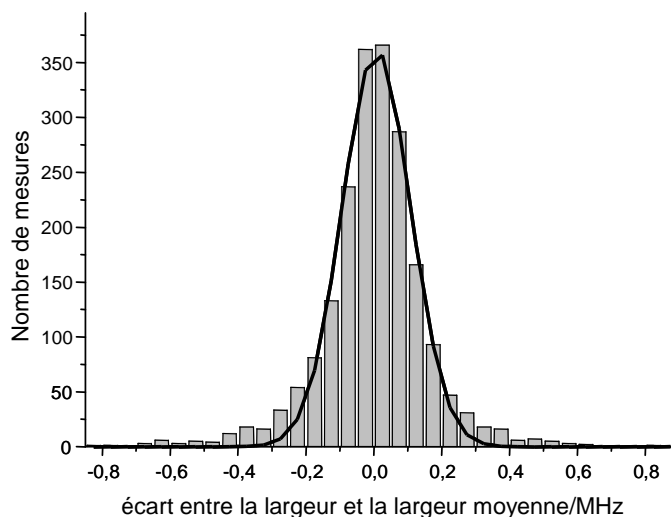


Figure 4-21 : Répartition des 2017 mesures en fonction de l'écart entre la largeur ajustée et la largeur déduite après analyse des 2017 mesures : l'élargissement par pression est soustrait à chaque spectre

L'historgramme de la figure 4-21 représente l'écart entre nos mesures et le résultat de la régression linéaire. Cette courbe est bien approximée par une gaussienne. L'écart-type de nos mesures est de $\sigma=154$ kHz, correspondant à une incertitude de $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}=3,4$ kHz pour un bruit blanc, soit une incertitude relative de 4×10^{-5} . Ce résultat est 2 fois meilleur que l'incertitude donnée par la régression linéaire, la différence vient du fait que la régression doit ajuster 2 paramètres, l'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur de la droite. Chacun de ces paramètres est donné avec son incertitude propre. Pour construire l'historgramme de la figure 4-21, la pente de la courbe est figée et l'incertitude n'est donnée que pour un seul paramètre.

La courbe 4-22 présente la convergence de la largeur extrapolée à pression nulle donnée par la régression linéaire en fonction du nombre de mesures. Chaque mesure correspond à la largeur de raie d'un spectre.

Le premier point de la courbe 4-22 a été obtenu en calculant l'ordonnée à l'origine de la droite passant au mieux par les deux premières mesures de largeur. Puis pour chaque point, une mesure est ajoutée, de telle sorte que le 500^{ème} point corresponde au fit des 501 premières mesures de largeur. Dans le cas d'une régression linéaire où tous les points ont le même poids, l'ordonnée à l'origine "a" est donnée par l'équation (4-4).

$$a = \frac{\sum_{k=1}^N x_k^2 \times \sum_{k=1}^N y_k - \sum_{k=1}^N x_k \times \sum_{k=1}^N y_k \cdot x_k}{n \sum_{k=1}^N x_k^2 - \left(\sum_{k=1}^N x_k \right)^2} \quad (4-4)$$

où x_k représente l'abscisse d'un des points, et y_k l'ordonnée.

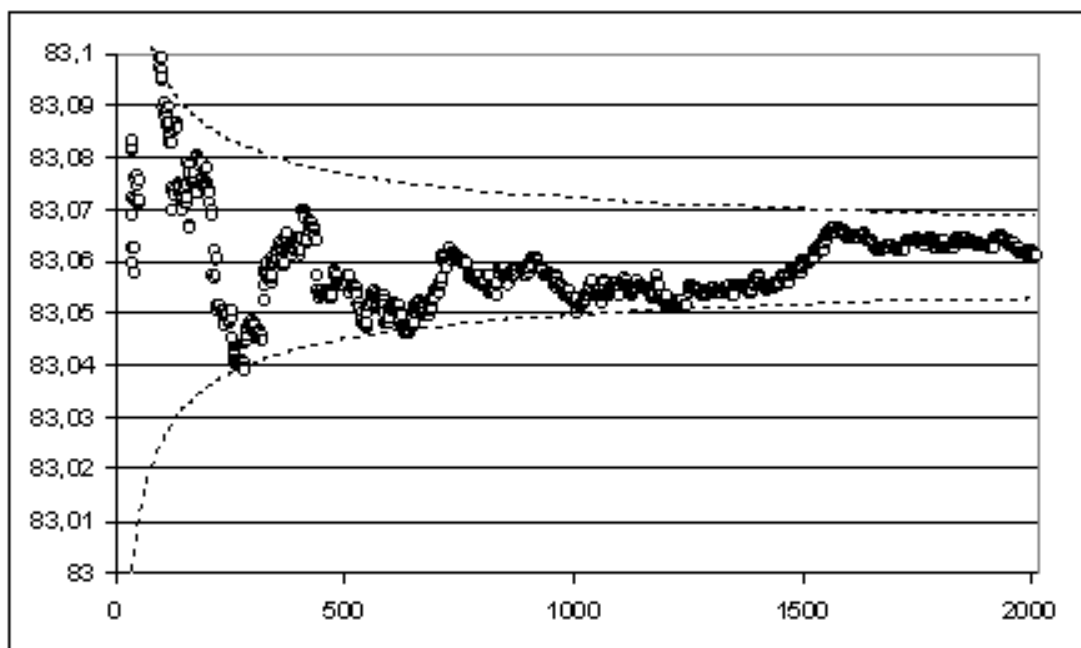


Figure 4-22 : Convergence de la série de 2017 mesures sans pondération des résultats par l'incertitude sur la largeur, les courbes en pointillés représentent les convergences théoriques.

La figure 4-22 présente la convergence de la série de mesure, tous les spectres sont affectés d'un même poids. Sur cette figure est également présentée la convergence théorique en $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ valable si la répartition des mesures était purement statistique. Dans le cas où les mesures sont non pondérées, la valeur finale est donc de $83,0607 \pm 0,008$ MHz.

e) Introduction d'une pondération des mesures

Nous avons cherché à améliorer l'analyse en pondérant les mesures par l'inverse du carré de leur incertitude. Nous avons donc retracé les 2017 spectres en fonction de l'absorption et effectué une nouvelle régression linéaire où chaque spectre est pondéré. Dans ce cas la régression en $y=Ax+B$ donne $A = 0,59099 \pm 0,005$ MHz. et $B = 83,033 \pm 0,006$ MHz. On obtient donc $\Delta = 83,033 \pm 0,006$ MHz, valeur qui ne coïncide pas avec la valeur obtenue au b).

Maintenant, retraçons la convergence de la série en prenant en compte l'erreur associée à chaque mesure, l'équation (4-4) devient.

$$a = \frac{\sum_{k=1}^N \frac{x_k^2}{\sigma_k^2} \times \sum_{k=1}^N \frac{y_k}{\sigma_k^2} - \sum_{k=1}^N \frac{x_k}{\sigma_k^2} \times \sum_{k=1}^N \frac{y_k x_k}{\sigma_k^2}}{\sum_{k=1}^N \frac{1}{\sigma_k^2} \times \sum_{k=1}^N \frac{x_k^2}{\sigma_k^2} - \left(\sum_{k=1}^N \frac{x_k}{\sigma_k^2} \right)^2} \quad (4-5)$$

où σ_k représente l'erreur associée à la $k^{\text{ème}}$ mesure. Dans notre cas σ_k sera l'incertitude sur la largeur du profil d'absorption donnée par la procédure d'ajustement non linéaire.

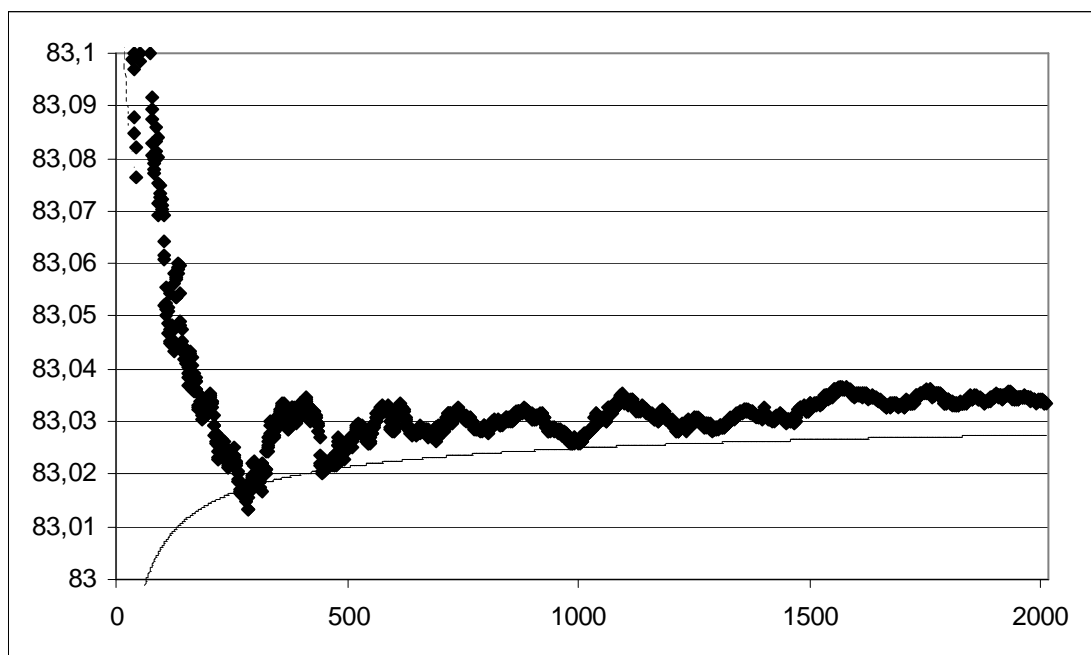


Figure 4-23 : Convergence de notre série de 2017 mesures. en pondérant les résultats par l'inverse du carré de l'incertitude sur la largeur, les courbes en pointillés représentent les convergences théoriques.

On voit clairement que les deux analyses ne convergent pas vers la même valeur, la différence entre les deux valeurs finales est 3 fois supérieure à la barre d'erreur totale.

Si l'incertitude était purement statistique, le fait de pondérer devrait permettre de réduire l'incertitude. Or ici l'effet dominant est de décaler la valeur moyenne. Ceci indique que l'incertitude n'est pas purement statistique. Ceci met en évidence la présence d'effets

systématiques: la largeur peut effectivement varier d'un spectre à l'autre à cause de certains paramètres expérimentaux qui changent les conditions de l'expérience.

Nous allons maintenant chercher la source de ces effets systématiques.

D. Recherche des effets systématiques

Dans cette partie, nous allons évaluer les effets systématiques qui peuvent affecter nos mesures. La largeur déduite des mesures précédentes a été donnée avec une incertitude de 9×10^{-5} à pression nulle, ceci après un mois et demi de travail expérimental. Il n'est donc pas envisageable de tester l'influence de chaque paramètre à ce niveau d'exactitude. Nous pouvons pallier ce problème en faisant des tests à un niveau de sensibilité moindre, mais en amplifiant au maximum les paramètres susceptibles de provoquer un élargissement du profil d'absorption. Les mesures seront par ailleurs réalisées pour des pressions plus élevées afin d'optimiser le rapport signal sur bruit

Pour tous les tests qui suivent, nous avons à chaque fois enregistré une série dans les conditions habituelles et une série où est amplifiée l'éventuelle source d'élargissement. Ces séries comptent 40 mesures à 6 Pa. L'écart type pour chacune d'elles est de 90 kHz, donc une barre d'erreur finale de 14 kHz, soit $1,7 \times 10^{-4}$ en valeur relative sur la largeur de raie et $3,4 \times 10^{-4}$ sur k .

a) Effet de la puissance du faisceau

(1) Sur la forme de raie

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la raie d'absorption pouvait être élargie par saturation. Pour tester l'effet de la puissance sans prendre en compte l'influence d'une possible non linéarité du photodétecteur, il suffit d'augmenter la puissance de la micro-onde au niveau de l'électro-optique (avant la cellule) et de baisser celle des modulateurs acousto-optiques (entre la cellule et le photodétecteur) de façon à conserver les signaux constants sur le photodétecteur. Nous avons ainsi augmenté la puissance dans la cellule d'un facteur 3, ce qui correspond à une puissance de 10 μ W.

Ces mesures ont montré un élargissement de 2 ± 14 kHz comparée à la série témoin. Aucun élargissement par saturation n'est donc détectable à un niveau de $1,7 \times 10^{-4}$.

Nous avons également réduit la puissance d'un facteur 4 sur la voie sonde, la largeur de raie mesurée est alors $6 \text{ kHz} \pm 14 \text{ kHz}$ plus étroite, inférieure à l'incertitude de mesure de $1,7 \times 10^{-4}$.

Dans les conditions habituelles de notre expérience, aucun élargissement par puissance n'est donc détectable.

(2) Sur le signal détecté

La puissance du faisceau dans la cellule n'influençant pas les résultats, nous avons augmenté la puissance sur l'électro-optique, mais cette fois la puissance sur les modulateurs acousto-optiques n'a pas été modifiée. De cette façon, la puissance reçue par le photodétecteur varie. Nous devons procéder de cette manière, car nos modulateurs acousto-optiques fonctionnent déjà à puissance maximale.

Ici, nous avons fait 3 séries de mesures : en plus de la série de référence, une série avec une puissance 3 fois plus faible et une série à une puissance 3 fois plus élevée ont été effectuées.

La série « haute puissance » présente une largeur de raie de 1 kHz plus large que la référence, et la série « basse puissance » présente une largeur de 3 kHz également plus large que la référence. La barre d'erreur est de 14 kHz. Ces effets n'ont donc pas d'influence au niveau de 10^{-4} .

b) Proposition de mesure de la linéarité des détecteurs

Dans le paragraphe précédent, nous avons enregistré des séries de spectres à des intensités 3 fois supérieures ou 3 fois inférieures à la valeur actuelle. Nous avons également diminué la puissance du faisceau référence d'un facteur 3 tout en gardant la même puissance sur le faisceau sonde. Aucune de ces situations ne provoque de modification sur l'élargissement du profil enregistré. Ceci nous permet d'être assez confiant quant à la linéarité du photodétecteur, mais une caractérisation plus poussée serait plus appropriée.

Nous avons déjà pensé à un montage simple pour caractériser la linéarité. Il suffit de séparer deux faisceaux avant le photodétecteur et de les recombinaer immédiatement comme indiqué sur le schéma suivant. Un des bras est décalé en fréquence pour éviter que les deux faisceaux n'interfèrent une fois recombinaés.

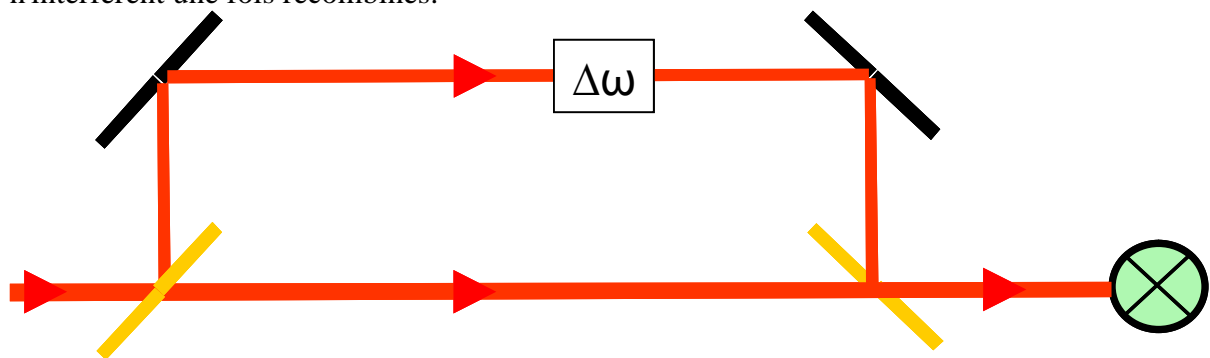


Figure 4-24 : Schéma du montage permettant de tester la linéarité, $\Delta\omega$ permet de décaler la fréquence de l'un des deux bras.

En utilisant le montage 4-24, il est possible de caractériser la linéarité de la façon suivante. Les deux voies sont d'abord équilibrées sur le photodétecteur et la puissance totale est alors P_0 , la réponse du photodétecteur est relevée. Puis une des voies est coupée. Ceci nous permet de diviser exactement par deux la puissance reçue. On relève ensuite la réponse du photodétecteur à $P_0/2$.

Ensuite, les deux voies sont à nouveau équilibrées et détectées pour une intensité totale réduite à $P_0/2$. En répétant cette étape plusieurs fois, la linéarité du photodétecteur peut ainsi être obtenue.

c) Influence des modes d'ordre supérieur

Ici, nous avons amplifié les résidus de porteuse en ouvrant le diaphragme placé à l'entrée de la cavité et en dérégulant le polariseur en sortie de l'électro-optique, de cette façon les résidus croisés par nos bandes latérales sont augmentés d'un facteur 10.

Comme nous l'avons vu dans la partie (Chapitre 2, C, b), la présence de tels résidus affecte la forme du profil détecté.

Une différence de largeur de 1 ± 14 kHz a été observée. Notre système de réjection de la bande latérale par modulation d'amplitude puis détection, constitue donc un système de filtrage suffisamment efficace pour réduire l'influence des modes d'ordre supérieur à un niveau négligeable à 10^{-4} près.

d) Effet de la pureté du gaz

Une fois notre raie modélisée, la mesure de l'amplitude du signal d'absorption permet de remonter à la pression partielle de NH_3 dans la cellule dans la limite où les impuretés dues au dégazage peuvent être négligées. En revanche, si le dégazage est important ceci peut se traduire par un élargissement de la raie par effets collisionnels. Le gaz contenu dans notre bouteille n'est pas directement détendu dans notre cellule, nous procédons par étapes successives, et la section à la sortie de la bouteille sert à stocker le gaz pour plusieurs heures, c'est à ce niveau qu'une pollution du gaz peut apparaître. Nous avons donc conservé le gaz dans cette partie pendant une semaine puis nous avons réalisé une série de mesures avant et après le remplacement du gaz.

Dans ce cas, la première série est à 6 ± 14 kHz au dessus de la deuxième. Dans les conditions habituelles, la section en sortie de bouteille est pompée tous les matins. La pureté du gaz ne sera donc pas une limitation pour des incertitudes relatives de 10^{-4} .

e) Effet des paramètres de modulation

Notre cavité de filtrage est asservie en appliquant une modulation de fréquence sur l'électro-optique. De cette façon en démodulant, on obtient le signal d'erreur. Le faisceau sondant les molécules est donc modulé, ce qui peut produire un élargissement. En effet, la figure 4-25 représente le spectre en fréquences du faisceau laser sondant les molécules. Cette figure montre que dans ce cas des bandes latérales apparaissent, donc les molécules sont sondées par différentes fréquences, et notre raie d'absorption sera la somme des raies d'absorption pour chacune de ces composantes.

(1) Modélisation de l'effet

Si la fréquence d'un faisceau de la forme $Y_0 \cos(2\pi f_0 t)$ est modulé par un signal de type $\Delta f \cos 2\pi f_m t$, la pulsation instantanée devient $2\pi f_0 + 2\pi \Delta f \cos 2\pi f_m t$, où f_0 est la fréquence du signal non modulé, f_m est la fréquence de modulation et Δf la profondeur de modulation à une fréquence. L'indice de modulation est donné par $m = \frac{\Delta f}{f_m}$ c'est cet indice qui permet de déterminer le spectre des fréquences. Dans notre cas f_m vaut 8 kHz, $\Delta f = 38$ kHz donc $m = 4,75$ et la figure 4-25 représente le spectre des fréquences correspondant.

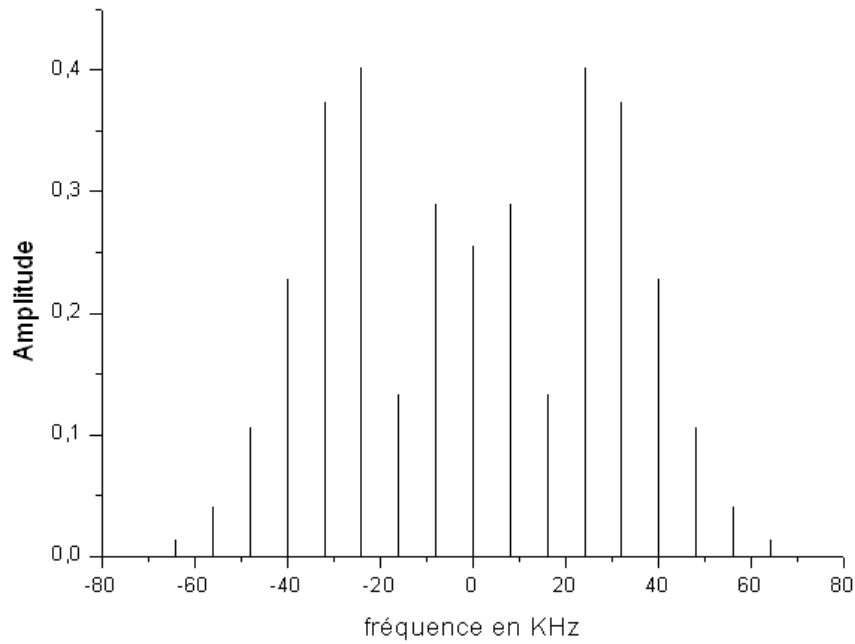


Figure 4-25 : Spectre d'un faisceau modulé en fréquence à 8 kHz pour une profondeur de 38 kHz, l'amplitude est donnée en (u.a)

La figure 4-25 présente le spectre du faisceau laser modulé. Chaque composante est à 8 kHz de sa voisine, par la suite nous considérerons uniquement les 15 composantes les plus importantes.

En plus de cette modulation de fréquence, une modulation d'amplitude est appliquée, celle-ci permet une meilleure réjection de la porteuse. Cette modulation a pour fréquence 17 kHz et pour amplitude 30 %. Autour de chacune des bandes latérales de la figure 4-25, deux bandes latérales vont apparaître, une à 17 kHz et une à -17 kHz, l'amplitude de ces bandes latérales supplémentaires sera de $\frac{1}{2} \times 30\%$ (figure 4-26).

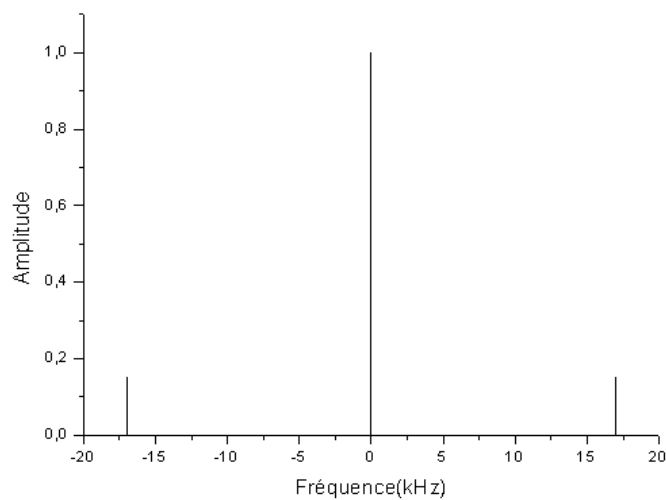


Figure 4-26 : Spectre d'un faisceau modulé en amplitude à 17 kHz, l'amplitude (axe des ordonnées) est donnée en (u.a)

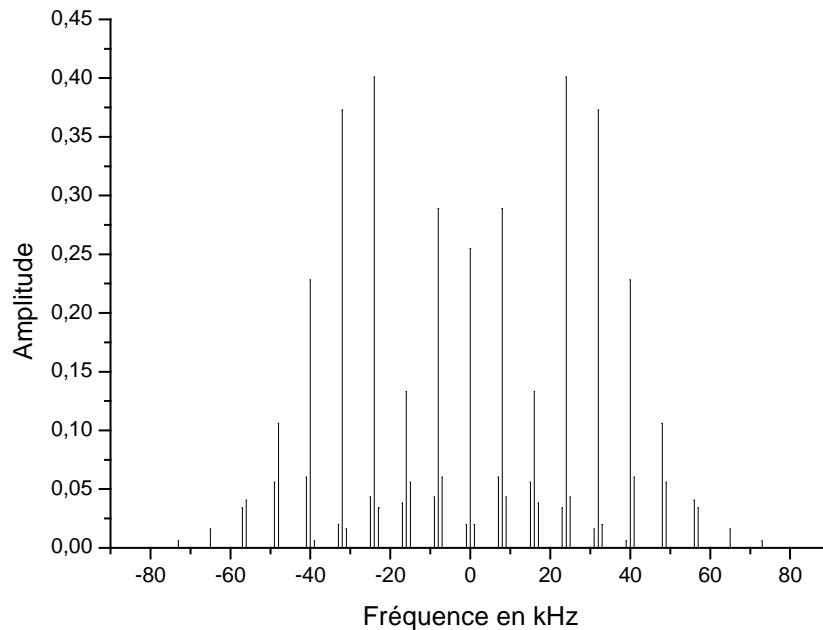


Figure 4-27 : Spectre d'un faisceau modulé en amplitude (17 kHz) et en fréquence (8 kHz pour une profondeur de 38 kHz), l'amplitude (axe des ordonnées) est donnée en (u.a)

Une somme des 45 exponentielles de gaussiennes de largeur 83 MHz, dont l'amplitude et la fréquence centrale sont en accord avec ce qui a été dit plus haut (figure 4-27), a été calculée, puis ajustée par le modèle habituel. L'élargissement résultant est de 0,4 kHz.

L'élargissement Doppler est un processus inhomogène c'est-à-dire qu'il est la somme de toutes les raies correspondantes à chaque classe de vitesse, la largeur de raie étant l'inverse du temps de vie de la molécule dans le niveau considéré. La molécule considérée verra le spectre de la figure 4-25 uniquement si la largeur de raie homogène est inférieure à la fréquence de modulation. Dans notre cas la largeur homogène est supérieure à 100 kHz (due à l'élargissement par collisions), et les fréquences de modulations sont de 8 kHz et de 17 kHz. Nous ne pouvons donc pas en toute rigueur calculer l'élargissement par modulation comme nous l'avons fait plus haut. Ceci requiert un calcul plus élaboré, mais le résultat ne serait pas très éloigné de ce que l'on a trouvé, et la valeur de 0,4 kHz pour cet élargissement donne un bon ordre de grandeur de l'élargissement réel. Cet élargissement de l'ordre de 5×10^{-6} en valeur relative, est donc négligeable a priori.

(2) Vérification expérimentale

Deux séries de mesures ont été effectuées. La première correspond à la référence c'est-à-dire à une fréquence de modulation de 8 kHz et une profondeur de 38 kHz, la deuxième correspond à une fréquence de modulation de 30 kHz pour une profondeur de 60 kHz. Dans ce cas, la série "haute fréquence" présente une largeur plus petite de 4 ± 15 kHz. La modulation n'est donc pas une cause significative d'élargissement au niveau de 10^{-4} .

f) Effet de la géométrie du faisceau

Dans les conditions habituelles, le faisceau qui sonde les molécules d'ammoniac est de profil gaussien dans le mode TEM₀₀. Cette géométrie est assurée par le filtrage spatial au niveau de la cavité Fabry Pérot. Ici nous nous sommes intéressés à l'impact d'une dégradation de la géométrie du faisceau, pour cela nous avons placé un diaphragme juste avant la cellule, ce diaphragme a été ajusté sur notre faisceau. La géométrie du faisceau peut alors être dégradée en désalignant volontairement le diaphragme (figure 4-28). Les molécules ne sont alors plus sondées par un faisceau parfaitement gaussien TEM₀₀. Par ailleurs, les faisceaux des deux voies, sonde et référence, ne se superposent pas parfaitement au niveau du photodétecteur.

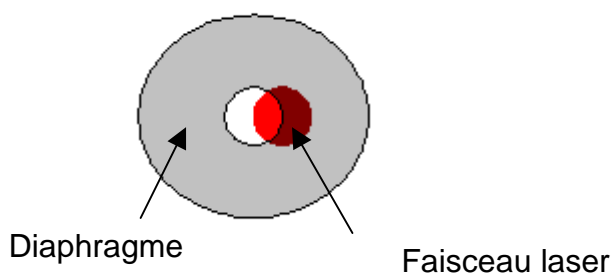


Figure 4-28 : Schéma de principe de la dégradation de la géométrie du faisceau par un diaphragme.

Dans cette série d'expériences, nous avons comme toujours effectué une série de référence, puis nous avons déplacé le diaphragme de façon à diviser la puissance reçue par deux. Nous avons ensuite augmenté la puissance sur l'électro-optique de façon à avoir la puissance habituelle à la sortie du diaphragme.

La variation de largeur obtenue est de 1 kHz, pour une incertitude de 14 kHz par série. La géométrie du faisceau laser n'affecte donc pas la largeur du profil d'absorption au niveau de 10^{-4} .

g) Effet du recouvrement des 2 voies sur le photodétecteur

Pour tester cet effet, nous avons volontairement désaligné la voie de référence juste avant le photodétecteur. Nous l'avons désaligné de façon à perdre 33% du signal reçu. Les deux voies sont ainsi détectées sur deux zones différentes de la zone photosensible. Ces deux zones n'ont pas forcément la même réponse et la voie de référence n'est que partiellement collectée. Ceci nous permet entre autres de tester la sensibilité de l'asservissement en intensité à l'alignement optique, et de mesurer l'influence de la dérive en position d'un faisceau.

Ces résultats donnent une diminution de la largeur de 4 ± 15 kHz par rapport à la situation habituelle. Dans les conditions habituelles le recouvrement entre les deux faisceaux est meilleur que 90%, cet effet n'interviendra donc pas au niveau de 10^{-4} dans notre expérience.

h) Influence du fond

Sur certains spectres, un décalage entre les deux ailes de raie est observé. Pour tenir compte de cet effet, une pente a été introduite dans le modèle du fit. Si le fond est constitué d'une simple pente, celle-ci est très bien prise en compte par notre modèle. La figure 4-29 montre un enregistrement de la transmission de la cellule vide. Ce fond ne correspond pas à un simple effet de pente mais présente une variation différente des deux côtés de la raie.

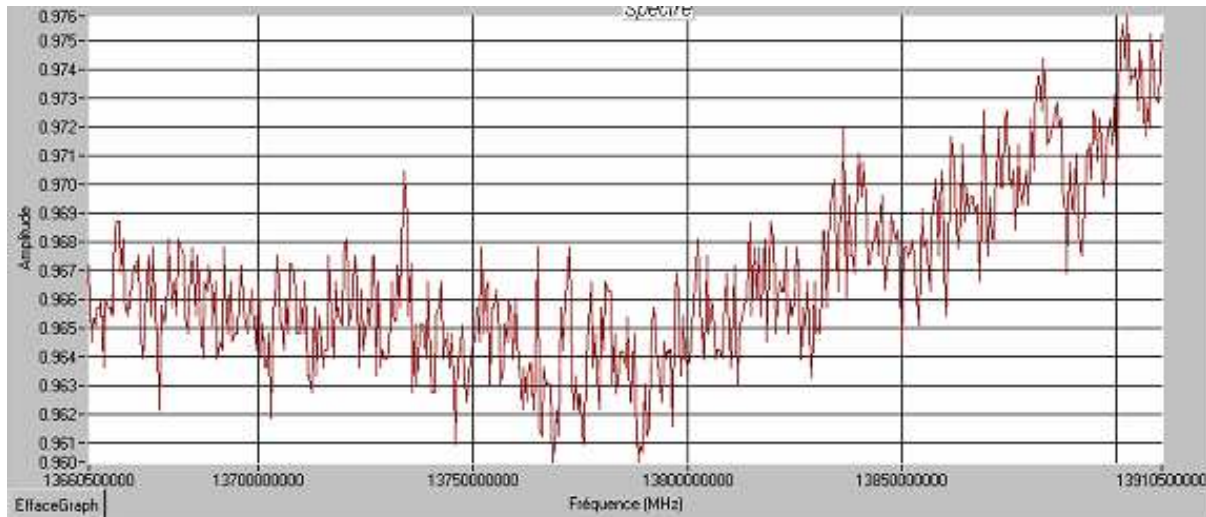


Figure 4-29 : Transmission de la cellule sans gaz en fonction de la fréquence.

Lorsqu'un tel spectre est ajusté avec notre modèle, il apparaît aussi une pente "effective" dans les résultats. Donc, les spectres présentant les pentes les plus importantes risquent de présenter plus d'effets systématiques affectant le profil de raie.

Nous avons donc un critère pour choisir les spectres les moins affectés par ce phénomène.

Pour étudier cet effet, nous avons directement utilisé les 2017 spectres enregistrés précédemment et procédé à une nouvelle analyse des mesures. Cette analyse est présentée dans la partie suivante.

E. Nouvelle analyse des mesures

a) Série de spectres avec une faible pente

Nous avons classé les 2017 spectres par pentes croissantes (en valeur absolue) et sélectionné les 500 premiers.

La figure 4-30 présente ces 500 spectres, pour lesquels la pente est inférieure à 2.5‰ . La largeur extrapolée à pression nulle est de $83,065 \pm 0,015$ MHz sans pondération. En réalisant l'ajustement avec un poids proportionnel à l'inverse du carré de l'écart-type de chaque série, la valeur obtenue est de $83,060 \pm 0,009$ MHz. Cette barre d'erreur est plus faible car le poids des spectres qui ont la plus petite incertitude augmente.

Ces deux valeurs sont maintenant compatibles entre elles. L'influence des effets systématiques a donc été réduite.

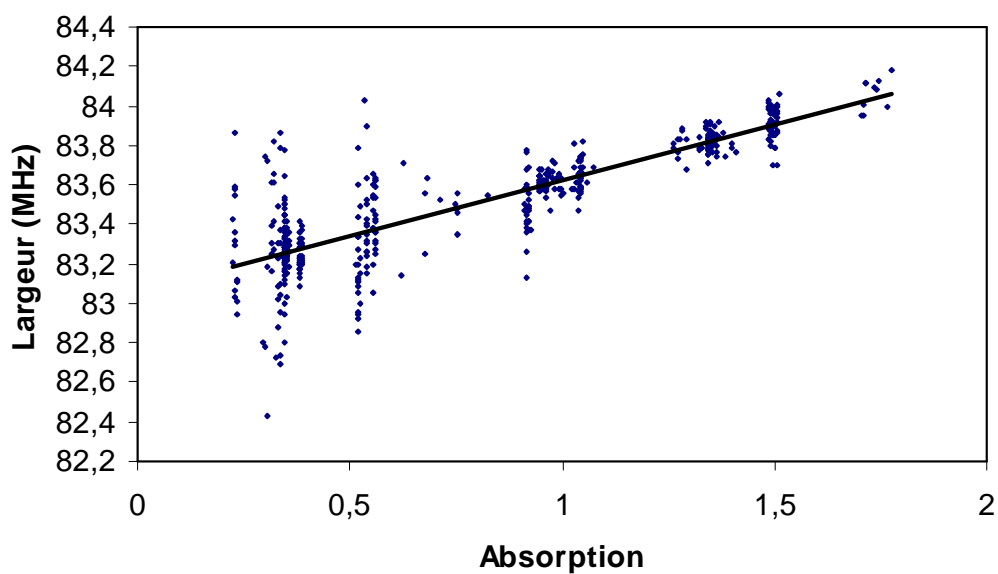


Figure 4-30 : Largeur de raie en fonction de l'absorption (sans unité) et extrapolation linéaire à pression nulle pour la série de 500 mesures.

La figure 4-31 présente la convergence de la largeur à pression nulle en fonction du nombre de spectres utilisés.

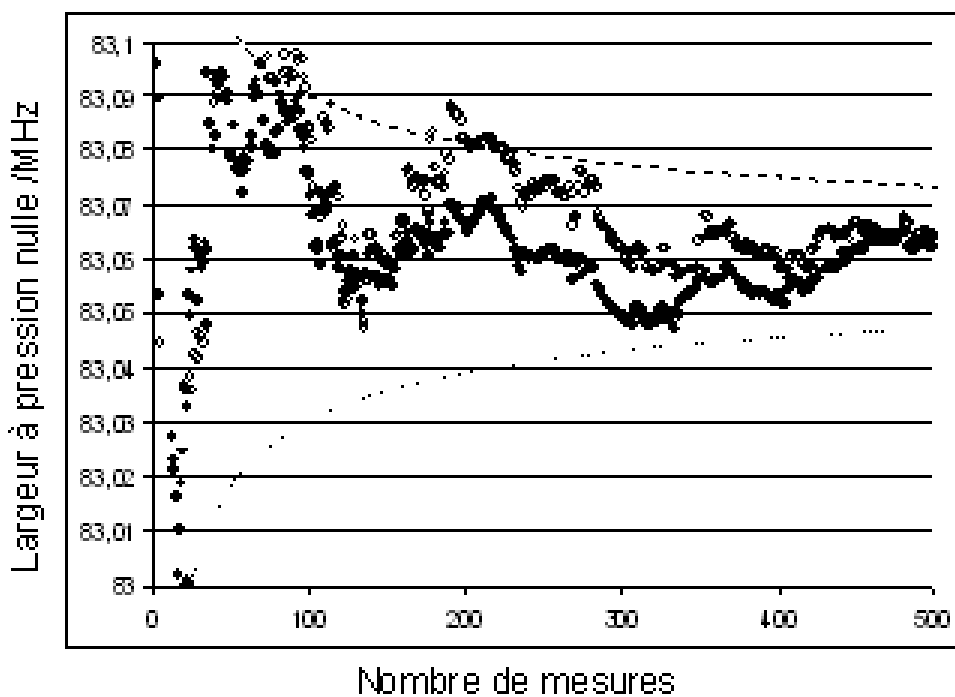


Figure 4-31 : Convergence de la série des 500 spectres sélectionnés, pondérée (cercle pleins), non pondérée (cercles vides), les courbes en pointillés représentent les convergences théoriques.

Maintenant, il est intéressant d'afficher la répartition des spectres en fonction de l'absorption.

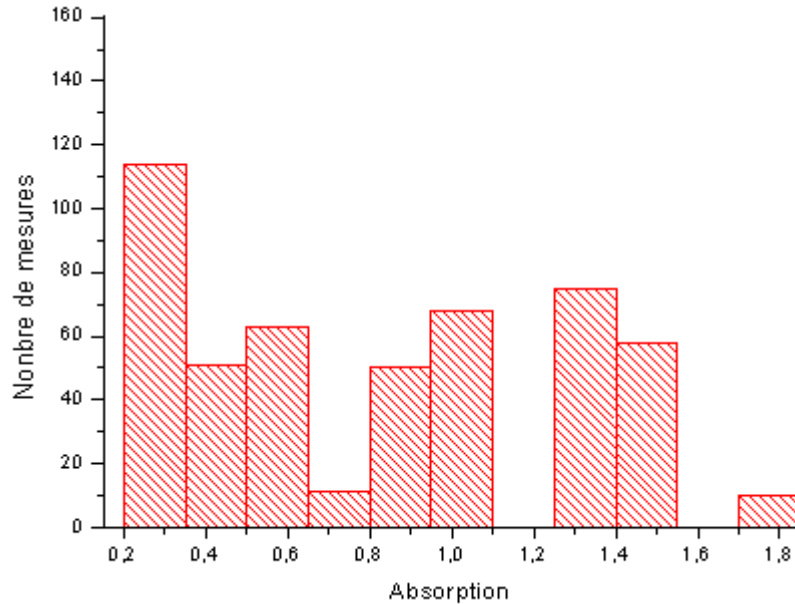


Figure 4-32 : Répartition des mesures en fonction de l'absorption.

Cette figure indique que les spectres sont bien répartis tout au long de notre plage de pression. La pente n'est pas liée à l'absorption.

Cette analyse donne $k=1,38062(29)\times 10^{-23}\text{J.K}^{-1}$.

b) Corrélation entre la pente et la largeur des spectres

La pente semble donc être un indicateur d'un effet systématique sur la largeur de raie. Nous avons donc cherché à établir une corrélation entre la pente et la largeur des spectres. Dans un 1^{er} temps, nous avons vérifié que l'incertitude augmentait avec la pente.

Sur la figure 4-33, nous avons regroupé les 2017 spectres par paquets de 200, par ordre de pente croissante. Chaque paquet compte des spectres à différentes pressions, et pour chacun d'eux nous avons extrapolé la largeur à pression nulle en pondérant chaque spectre par l'inverse du carré de l'incertitude sur sa largeur.

Cette figure montre que l'incertitude finale dépend clairement de la pente présente sur chaque spectre. En effet plus la pente est importante plus les mesures sont dispersées.

Nous avons ensuite analysé l'effet de la pente sur la largeur

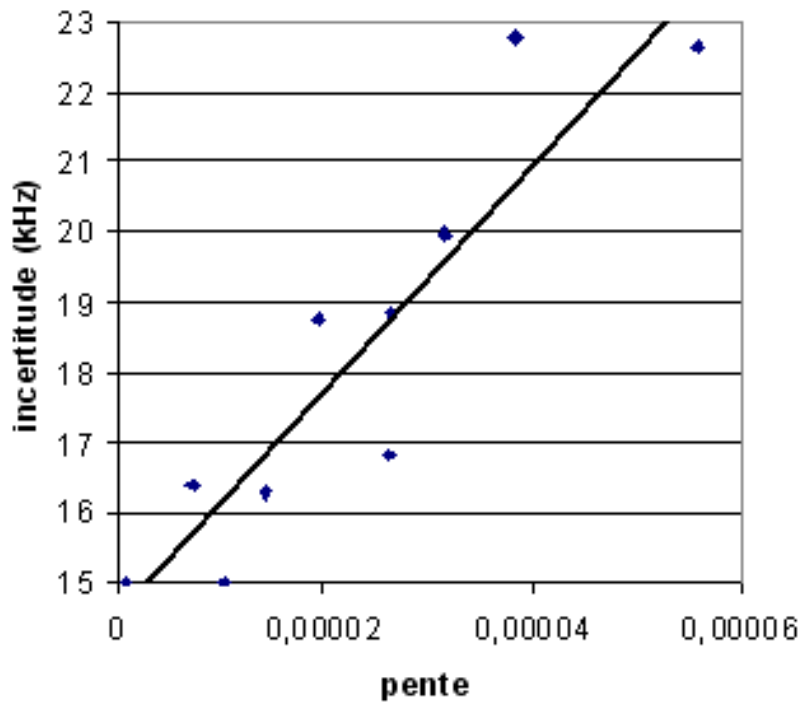


Figure 4-33 : Incertitude sur la valeur de la largeur à pression nulle des séries de 200 spectres en fonction de la pente moyenne présente sur les spectres. La pente (MHz⁻¹) correspond au décalage entre les deux ailes de la raie normalisée sur un balayage de 250 MHz.

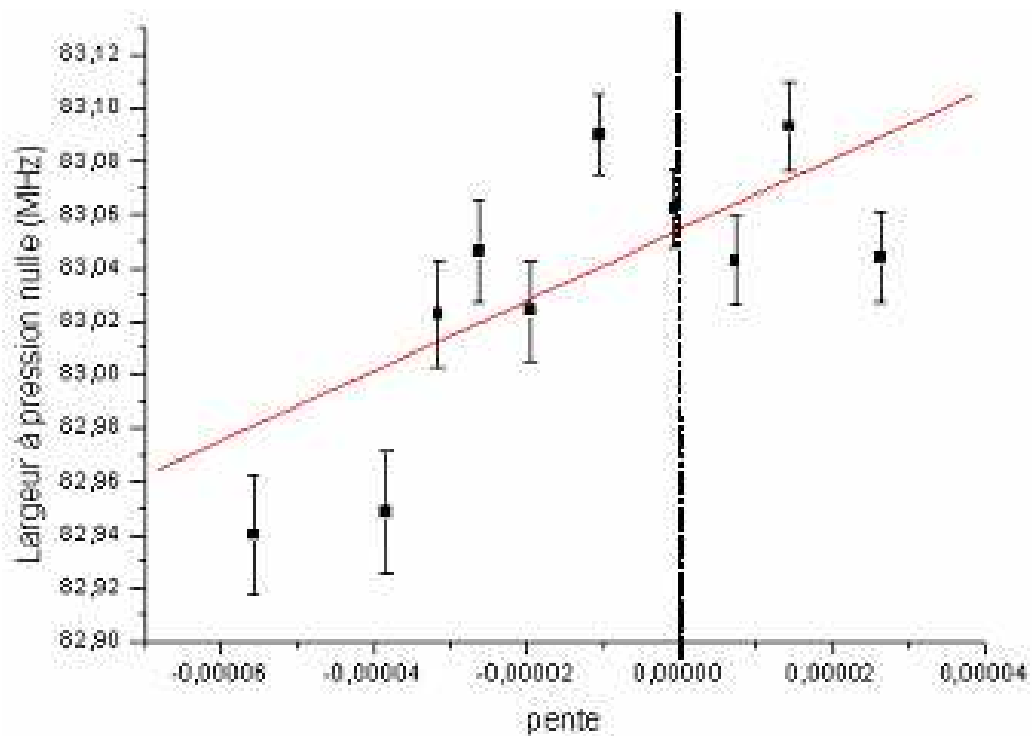


Figure 4-34 : Largeur à pression nulle en fonction de la pente (MHz⁻¹) présente sur les spectres.

La figure 4-34 représente la largeur à pression nulle en fonction de la pente présente sur les spectres. Cette figure montre que l'erreur systématique sur la largeur est bien liée à la pente donnée par chaque fit. La pente de la première série correspond typiquement à un décalage des ailes de raie de 1‰ alors que pour les 200 derniers spectres, elle correspond plutôt de 2‰ . L'interpolation à pente nulle des 10 paquets de 200 spectres donne une largeur $83,054\pm 0,006$ MHz. En fittant ces données avec une droite, on suppose qu'une pente positive a un effet inverse par rapport à une pente négative. Ceci n'est pas forcément le cas. Nous avons donc également fitté ces données par une parabole. Nous trouvons une largeur à pente nulle de $83,069\pm 0,007$ MHz et le maximum de la parabole se trouve très proche de 0. Ces résultats sont tous les deux compatibles avec la valeur attendue et donnent une incertitude très proche de celle obtenue avec les 500 « meilleurs » spectres. Cela confirme que la pente est un bon indicateur pour évaluer l'importance de l'erreur systématique.

F. Bilan

L'analyse des résultats expérimentaux montre que l'incertitude actuelle est limitée par des effets systématiques, qui sont révélés par l'existence d'une pente sur les spectres.

Cette pente peut être liée à des problèmes d'alignement optique.

Par la suite, il sera nécessaire d'étudier ce problème plus en détail, car la pente seule ne peut être déduite que des ailes du profil d'absorption. Nous avons remarqué que cette pente est stable pendant plusieurs heures et nous pourrions donc enregistrer la transmission de la cellule sans gaz puis soustraire le fond obtenu aux spectres. Nous pouvons également chercher à diminuer expérimentalement ce fond en jouant sur l'alignement des faisceaux.

Pour notre série de 2017 mesures, une sélection des spectres de pentes assez faibles permet de s'affranchir correctement de cet effet systématique. En effet, les extrapolations pondérées et non pondérées concordent. Nous retenons donc comme valeur finale de nos mesures $k=1,38062(29)\times 10^{-23}\text{J.K}^{-1}$ soit une incertitude de 2×10^{-4} obtenue avec 500 spectres. Dans les conditions de manipulation les plus favorables, cela représente moins de 3 journées d'enregistrement.

- [1] M. Ouhayoun, C. J. Bordé and J. Bordé, *Molecular Physics*, **33**, p. 597, 1977;
- [2] C. J. Bordé, J. Bordé, C. Bréant, C. Chardonnet and C. Salomon, *Internal Dynamics of simple molecules revealed by the superfine and hyperfine structures of their infrared spectra*, *Laser Spectroscopy VII*, p. 108-113, 1985;
- [3] P. J. Mohr and B. N. Taylor, *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2002*, *Reviews of modern physics*, **77**, 2005;

CHAPITRE 5.

Perspectives

I. Perspectives à court terme

L'expérience de mesure de la constante de Boltzmann a été montée en 2004, et est toujours en cours d'amélioration. Les modifications présentées ici sont testées en ce moment par Khélifa Djerroud qui a commencé sa thèse en 2005.

Dans ce chapitre, je présenterai d'abord les différentes possibilités d'améliorations de la cavité de filtrage. Je décrirai ensuite des modifications apportées à la cellule d'absorption. Je présenterai également une autre raie de la molécule de NH_3 , qui est très prometteuse. La dernière partie sera consacrée à une procédure mise en œuvre pour tester la linéarité du photodétecteur.

A. Optimisation de l'asservissement sur cavité de filtrage

Lorsque nous enregistrons le spectre de la molécule d'ammoniac, un pas de fréquence est effectué toutes les 220 ms, alors que chaque point du spectre est acquis avec à une constante de temps de 20 ms. La majeure partie du temps, c'est-à-dire 200 ms, est nécessaire à la boucle d'asservissement pour se stabiliser après le saut de fréquence.

Les sauts de fréquence valent 500 kHz, tandis que le pic de résonance de la cavité mesure 6,7 MHz de large. Cela provoque donc une importante variation de la transmission de la cavité, et la boucle d'asservissement doit réagir de façon importante pour compenser cette variation, ce qui lui demande un peu de temps. Plusieurs possibilités sont envisagées pour réduire ce problème.

a) Réduction de la longueur de la cavité

Une des solutions consiste à réduire la longueur de la cavité d'un facteur 10. De cette façon, la largeur du pic de transmission serait 10 fois plus large en accord avec la formule suivante [1] :

$$\Delta\nu = \frac{ISL}{F} \quad (5-1)$$

où $\Delta\nu$ est la largeur du pic de transmission, $F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$ est la finesse de la cavité avec R correspondant aux coefficients de réflexion des miroirs de la cavité ($R=98\%$). La quantité ISL l'intervalle spectral libre de la cavité qui vaut :

$$ISL = \frac{c}{2L} \quad (5-2)$$

La relation suivante permet de calculer l'intensité transmise en fonction du désaccord à la fréquence de résonance.

$$I_t = \frac{I_i}{1 + \left(\frac{2F}{\pi}\right) \sin^2\left(\frac{\pi\nu}{ISL}\right)} \quad (5-3)$$

où I_t est l'intensité transmise et I_i l'intensité incidente, ν est le désaccord par rapport à la fréquence de résonance de la cavité. Les sauts de 500 kHz causent donc des variations de transmission de 2% pour une cavité de 15 cm et 0,2 % pour une cavité de 1,5 cm : l'asservissement est donc moins écarté de sa position d'équilibre.

La formule (5-2) indique que l'intervalle spectral libre sera 10 fois plus grand, donc la zone où l'on peut effectuer le balayage sans croiser l'autre bande latérale (ou les résidus de porteuse) sera également 10 fois plus grande.



Figure 5-1 : Cavité Fabry-Perot réglable : un des miroirs est monté sur une platine de translation permettant de modifier la distance entre les deux miroirs, donc l'intervalle spectral libre.

Dans la pratique, nous avons monté un des miroirs sur une platine à translation horizontale de façon à pouvoir choisir la longueur de la cavité entre 4 mm et 3 cm.

b) Utilisation d'une cavité passive

En suivant le raisonnement présenté plus haut, il est possible d'envisager une cavité encore plus courte de façon à avoir un pic encore plus large. Dans ce cas, les variations de transmissions seront très faibles et pourront être compensées par l'asservissement en intensité réalisé sur le modulateur électro-optique large bande. Une cavité de 1,5 mm permettrait d'obtenir un pic de transmission de 675 MHz de largeur à mi-hauteur.

Donc, le balayage de 250 MHz correspondrait à une perte de transmission maximale de 12 % en faisant coïncider le centre du balayage à la fréquence de résonance de la cavité. Cette variation d'intensité peut être corrigée par l'asservissement en intensité.

Ce système présente donc l'avantage de se passer d'un système d'asservissement pour la cavité, donc de gagner sur le temps de mesure et de disposer d'un faisceau qui n'est plus modulé.

c) Asservissement sur un flan de la cavité

Une autre méthode d'asservissement sans moduler le faisceau avait déjà été expérimentée dans l'équipe [2].

Dans l'asservissement de la cavité tel qu'il est mis en œuvre actuellement, le signal est modulé puis démodulé et on utilise le signal dérivé pour l'asservissement. Ici, on veut utiliser le signal direct. Pour cela, le pic de transmission de la cavité est soustrait à l'aide d'un offset électronique et ce signal est maintenu à zéro.

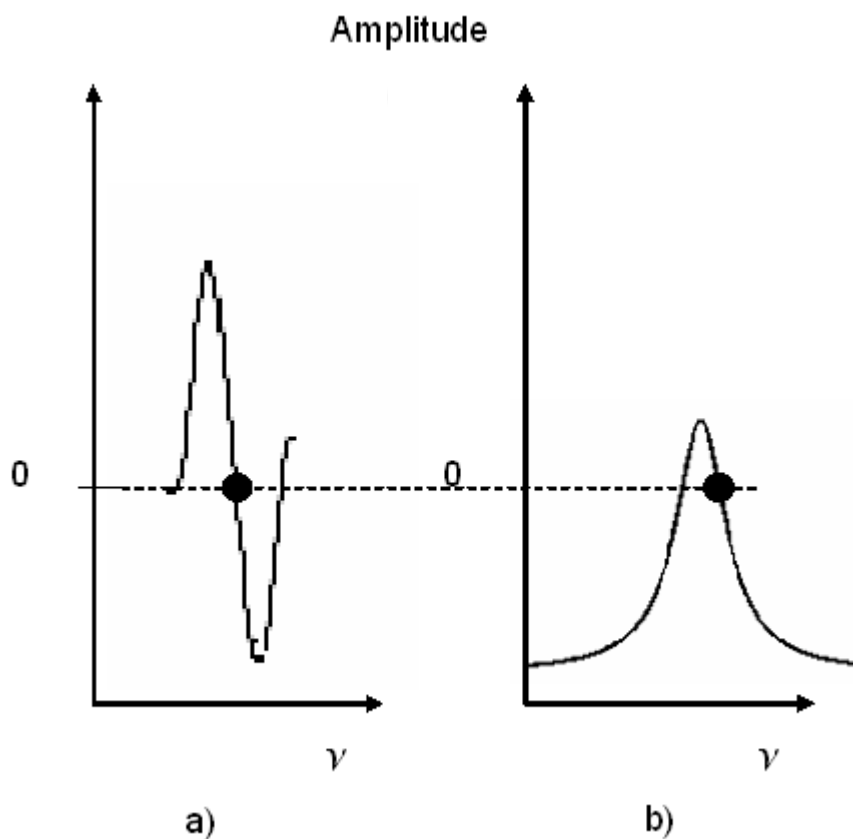


Figure 5-2 : Asservissement sur la première harmonique (a) et sur un flanc du pic de transmission de la cavité (b), l'axe des ordonnées représente l'amplitude du signal en unité arbitraire et l'axe des abscisses représente les fréquences

Sur ce schéma, les points noirs sont les zones où l'on est asservi. Dans le cas a), il est nécessaire de moduler pour obtenir le signal dérivé alors que dans le cas b) il s'agit du signal direct.

Dans notre cas ce type d'asservissement jouerait aussi le rôle d'asservissement en intensité. De plus, le faisceau qui traverse la cavité n'est pas modulé en fréquence, et donc la

spectroscopie des molécules d'ammoniac se fera avec un faisceau non modulé. La modulation de fréquence du faisceau qui sonde l'absorption linéaire peut en effet induire une déformation de la forme de raie, et cela permet d'éliminer tout effet de ce type.

B. Cellule multi passage

Nous avons vu dans le chapitre IV qu'il était nécessaire d'extrapoler les mesures de largeur de raie à pression nulle. Cette extrapolation est d'autant plus précise que la pression des molécules sondées est faible. Une des façons de réduire cette pression sans diminuer l'amplitude de la raie d'absorption, est de traverser une cellule plus longue ou de faire des aller retours dans la même cellule. La figure suivante présente la future cellule d'absorption.

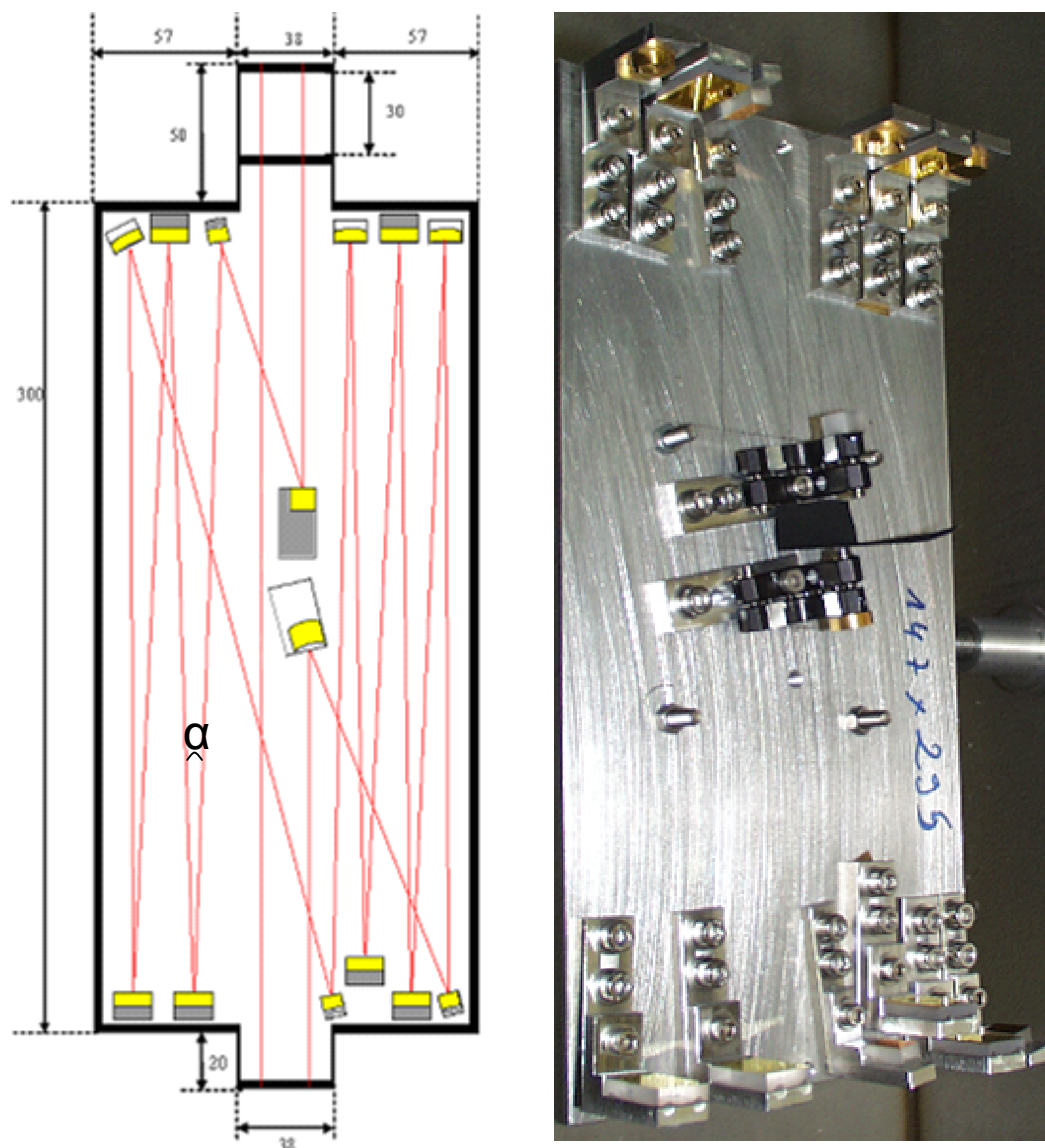


Figure 5-3 : Cellule multi-passages (gauche: schéma complet, droite : photo de la plaque supportant les miroirs). Les mesures sont données en mm. Le faisceau laser entre par la fenêtre du haut et peut soit traverser directement la cellule ou faire 5 aller-retours.

Sur cette figure le faisceau peut soit passer en ligne droite (simple passage), soit faire des aller retours de façon à interagir avec le gaz sur une distance 10 fois plus grande (multi passages). Cela permet de travailler à une pression 10 fois plus faible. Dans cette configuration, la taille du faisceau a été divisée par 2, afin d'éviter que les supports de miroirs ou les miroirs ne coupent le faisceau. Ceci ne devrait pas poser de problèmes au niveau de l'élargissement par temps de transit de la raie moléculaire. Les miroirs avec un support représenté en blanc sont sphériques pour limiter la divergence du faisceau. Le schéma montre que les faisceaux incidents et réfléchis ont parfois un recouvrement non négligeable. Tous les angles où celui-ci est important sont égaux et valent $\alpha=0,07$ rad.

Ceci va faire apparaître un pic d'absorption saturée centré sur le centre de la raie et dont la largeur due à l'élargissement Doppler résiduel sera donnée par:

$$2\omega_L = 2\omega_0 + (\vec{k}_i + \vec{k}_r)\vec{V} \quad (5-4)$$

Cette équation peut être réécrite en fonction de l'angle entre le faisceau incident et réfléchi.

$$\omega_L = \omega_0 + \|\vec{k}\| \sin \frac{\alpha}{2} V_x \quad (5-5)$$

où ω_L est la pulsation du faisceau laser, ω_0 la pulsation propre de la transition, \vec{k}_i et \vec{k}_r sont respectivement les vecteurs d'onde des faisceaux incidents et réfléchis (figure 5-4) et V_x la vitesse des molécules selon la perpendiculaire à $\vec{k}_i + \vec{k}_r$, distribuée selon la loi de Maxwell-Boltzmann.

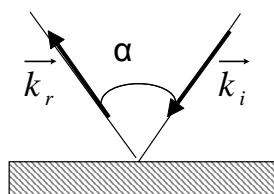


Figure 5-4 : Vecteurs d'ondes incident et réfléchi.

Ceux-ci sont fixés par la géométrie du montage. On obtient une largeur totale à mi-hauteur $2ku \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ pour l'absorption saturée. Dans notre cas, on a $\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \approx 35 \times 10^{-3}$ soit une largeur de 6 MHz. Pour ne pas être gêné par ce phénomène, il suffit de ne pas enregistrer de points au centre de la raie sur une largeur de 18 MHz. Cette précaution sera peut être revue à la baisse car l'amplitude du signal d'absorption saturée sera assez limitée du fait que le volume de recouvrement des faisceaux est très faible par rapport au volume total sondé.

C. Raie avec un plus fort coefficient d'absorption

La figure 5-5 montre une raie dont le coefficient d'absorption est 2 fois plus important que celui de la raie utilisée actuellement. Ce spectre correspond à une pression de 3 Pa pour laquelle l'absorption est de 70% contre 40% sur la raie habituelle.

Cette nouvelle raie se trouve à 9,9 GHz du sommet de la raie P(32) du laser à CO₂, et est donc facilement accessible avec notre spectromètre.

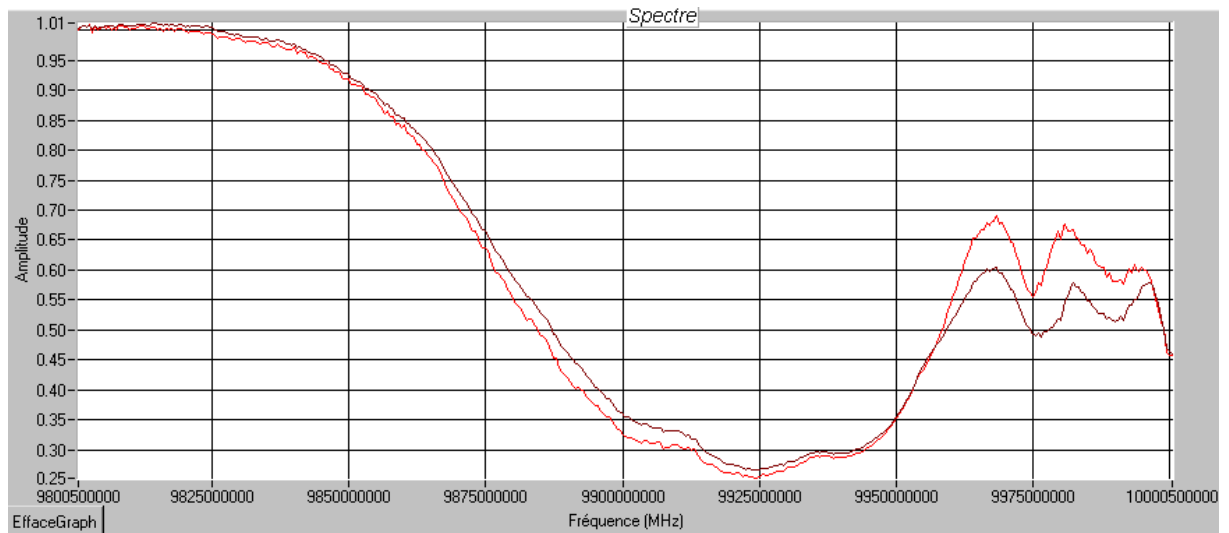


Figure 5-5 : Profil d'absorption d'une raie de NH₃ avec un coefficient d'absorption important (pour un spectre et une moyenne de 10 spectres). L'enregistrement de la deuxième moitié de la raie a été perturbé par des bandes latérales parasites.

Sur la figure 5-5, on remarque que seule la première moitié de la raie a été enregistrée correctement. Ensuite, les bandes latérales se sont croisées, ce qui a perturbé les asservissements. Il suffit de changer un modulateur acousto-optique pour régler ce problème. Nous avons également repéré des raies qui absorbent autant que la raie habituelle. Ce type de raie, permet de vérifier qu'aucune erreur systématique ne provient d'une raie particulière. Des raies moins intenses ont également été identifiées.

D. Optimisation de la chaîne de mesures

Dans le Chapitre 3.II.J. nous avons vu que la température du thermostat était homogène à mieux que 5 mK et exacte à mieux que 20 mK. Ces caractéristiques ne sont pas limitées par le thermostat lui-même, mais par la chaîne de mesure. Nous avons donc optimisé cette partie de l'expérience.

La nouvelle chaîne de mesure est composée par des thermomètres à résistance de platine (série 162 CE) lus par un pont de mesure F17 de la société "Automatic Systems Laboratories".

Les thermomètres sont caractérisés par une reproductibilité meilleure que le mK. Ils ont été étalonnés au point triple de l'eau.

Le pont de mesure de résistance F17 contient une résistance réglée en température. Celle-ci a été mesurée à l'INM par rapport à d'autres résistances étalons. La valeur de sa résistance est donnée avec une incertitude de 4×10^{-6} . Cette valeur est assez stable et présente une très faible dérive. Cette résistance est réétalonnée tous les deux ans. L'ensemble de la chaîne de mesures est caractérisée par une sensibilité de 4×10^{-6} limité par le pont de mesure F17 lui-même.

Comme pour la précédente chaîne de mesure, les valeurs de résistance sont lues et enregistrées sur ordinateur.

II. Perspectives à long terme

Toutes les perspectives évoquées plus haut nous permettront, nous l'espérons, de gagner un ordre de grandeur sur l'incertitude de la mesure de k , mais il sera peut-être impossible d'atteindre les 10^{-6} avec ce dispositif. Pour atteindre et dépasser cette incertitude, il sera certainement nécessaire de changer toute la partie thermostat et peut être de choisir une autre molécule comme CH_4 , proposée par Ch. J. Bordé [3].

A. Thermostat régulé en température

L'incertitude sur la température doit être ramenée au voisinage de 10^{-6} . Pour cela, l'idée consiste à réaliser un thermostat régulé activement en température et accordable sur une plage de quelques degrés autour du point triple de l'eau.

Des thermostats classiques atteignent ces performances, mais leurs dimensions sont assez réduites, et ils sont parfaitement isolés de l'extérieur. Pour réaliser la spectroscopie de notre gaz, il est nécessaire d'avoir des "ouvertures" pour laisser passer le faisceau, et la taille de la cellule d'absorption doit permettre de travailler à suffisamment basse pression. La mise au point d'un thermostat performant avec ces contraintes n'a jamais été réalisée.

Des premiers contacts entre l'INM et un industriel confirment qu'il devrait être possible d'atteindre le niveau de performance requis. La plage du point de fonctionnement du thermostat de ± 5 K permettra de vérifier la dépendance de la largeur de raie avec la température. La calibration des sondes de température sera réalisée à intervalles réguliers à l'aide d'un point triple de l'eau.

Pour la partie chaîne de mesure, le pont de mesure F17 sera remplacé par un pont de mesure F18, dont la résolution est de 0,1 mK.

B. La molécule de méthane

Notre expérience présente l'avantage de pouvoir être mise en oeuvre avec *a priori* n'importe quelle molécule.

Notre montage actuel a permis de tester une seule raie de NH_3 . Nous pourrions également tester d'autres transitions, ou d'autres molécules absorbant dans la gamme 9-11 μm comme par exemple CH_3F . A plus long terme, nous pouvons envisager de sonder l'absorption du méthane CH_4 [3], qui présente de nombreux avantages pour la mesure de k .

Contrairement au NH_3 qui est une toupie asymétrique, le méthane est une toupie sphérique: les collisions peuvent dans ce cas être bien modélisées et leur effet est en principe moindre (passage d'une molécule polaire à une molécule non polaire).

Le méthane n'interagit pas avec les parois, la pression sera donc beaucoup plus stable. Ensuite, la température de condensation du CH_4 est beaucoup plus faible que pour NH_3 , le gaz est donc beaucoup plus proche d'un gaz parfait.

La molécule CH_4 absorbe principalement autour de 3 μm . La bande à 3,3 μm est la plus intéressante car une composante de la raie P(7) de la bande ν_3 est en coïncidence avec une raie d'émission du laser He-Ne [4]. Cette molécule a été très étudiée et sa structure hyperfine est parfaitement connue. Celle-ci n'est pas du type quadrupolaire contrairement à la molécule de NH_3 , et les écarts hyperfins sont de grandeur plus faible.

Le méthane est donc un très bon candidat pour la mesure de k avec une incertitude de l'ordre de 10^{-6} .

- [1] D. Dangoisse, D. Hennequin and V. Zehnlé-Dhaoui, *Les lasers*, Dunod, Paris, p. 56-58, 1998;
- [2] G. Camy, *Spectroscopie de saturation de $^{127}\text{I}_2$ avec un laser à Ar^+ stabilisé en fréquence. Application à la recherche d'un étalon dans le visible*, Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie, 1979;
- [3] C. Daussy, S. Briaudeau, M. Guinet, A. Amy-Klein, Y. Hermier, C. J. Bordé and C. Chardonnet, *Spectroscopic determination of the Boltzmann constant: first results*, *Laser Spectroscopy*, World Scientific, eds Ed Hinds, Allister Ferguson and Erling Riis, 2005;
- [4] A. Clairon, B. Dahman, O. Acef, M. Granveaud, Y. S. Domnin, S. B. Pouchkine, V. M. Tatarenkov and R. Felder, *Recent Experiments Leading to the Characterization of the Performance of Portable (He-Ne)/CH₄ Laser*, *Metrologia*, **25**, p. 9-16, 1988;

CHAPITRE 6.

Contrôle de la fréquence absolue du laser CO₂

I. Introduction

Le laser à CO₂ asservi sur une transition de la molécule d'OsO₄ peut dériver de quelques centaines de Herz sur la durée typique d'un balayage (120 s), lorsque les conditions expérimentales ne sont pas optimisées (variations de température de la pièce, gaz du laser pollué...). Une simulation numérique a montré que cela peut provoquer un élargissement de la largeur à mi-hauteur pouvant atteindre 1×10^{-6} en valeur relative. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'incertitude actuelle sur la constante de Boltzmann, et un ordre de grandeur supérieur à la reproductibilité du point triple de l'eau. Il peut donc s'avérer nécessaire de réduire cette dérive à long terme. Le laser doit être asservi sur une référence plus stable à long terme.

La première solution consiste à choisir un signal de référence moléculaire dont les caractéristiques (largeur, rapport signal sur bruit) permettent d'obtenir une meilleure stabilité. Nous avons ainsi testé une raie à 2 photons de SF₆.

Une deuxième solution plus radicale consiste à asservir le laser à CO₂ sur une référence primaire de fréquence par l'intermédiaire d'un laser femtoseconde [1]. Dans ce cas, les fluctuations rapides du laser sont corrigées par l'asservissement sur la molécule d'OsO₄ et les dérives lentes par l'asservissement sur l'étalon primaire.

Notre équipe ne disposant pas d'un étalon primaire, le signal de référence est acheminé depuis le LNE-SYRTE jusqu'à notre laboratoire via une fibre optique. Ce transfert ne dégrade que très peu les performances du signal. Nous disposons ainsi d'un signal de référence très performant.

Dans cette partie, je présenterai les améliorations apportées à la stabilisation en fréquence de nos lasers à CO₂.

Ensuite, je décrirai le laser femtoseconde et son utilisation pour les mesures absolues de fréquences.

Enfin, je présenterai une expérience de franges de Ramsey sur laquelle j'ai travaillé au début de ma thèse. Cette expérience de spectroscopie à très haute résolution peut permettre des tests de très haute sensibilité sur la spectroscopie des molécules.

II. Asservissement sur une raie à deux photons de SF6

Un des moyens utilisés pour diminuer la dérive d'un laser est de choisir une référence moléculaire la meilleure possible, c'est à dire avec un fort facteur de qualité (fréquence de résonance/largeur Δf de la résonance) et le meilleur rapport signal sur bruit possible. Ici, nous avons choisi une raie à deux photons de SF₆. La largeur d'une raie à deux photons est deux fois moins sensible à l'élargissement collisionnel qu'une raie détectée en absorption saturée. Le signal est aussi plus important, car toutes les molécules y contribuent. On peut donc espérer gagner en rapport signal sur bruit.

Cette molécule a également l'avantage d'être beaucoup moins réactive que la molécule d'OsO₄. La stabilité à long terme du gaz et donc du signal s'en trouvera améliorée.

L'utilisation de la molécule SF₆ est aussi plus simple. En effet comme elle est très stable, le gaz présent dans les cavités de référence peut être conservé plusieurs jours sans nouveau remplissage, alors qu'il était nécessaire de renouveler le gaz d'OsO₄ toutes les 4 heures. Ceci nous évite aussi de répéter de la procédure quotidienne de purification du OsO₄. Enfin, ce gaz n'est pas toxique.

A. Caractéristiques et performances de l'asservissement sur la raie à deux photons R(47) A₂ de la bande 2ν₃ de SF₆

La raie à deux photons choisie pour cet asservissement est la R(47) A₂ de la bande 2ν₃ de SF₆ [2, 3], dont la fréquence peut être calculée : $\nu_{\text{ref}} = 28\,412\,881.6 \pm 1,0$ MHz [2, 4]. Elle se trouve à 117 MHz de la raie à deux photons utilisée pour l'expérience des franges de Ramsey.

La raie R(47) A₂ est très intense, ceci est dû au faible désaccord de 16 MHz entre la fréquence de résonance du niveau relais et le centre de la transition à deux photons. Ce désaccord est inférieur à la largeur Doppler.

Le montage expérimental est identique à celui utilisé pour l'asservissement sur le signal d'absorption saturée d'OsO₄ (figure III-6). La cavité de référence est remplie de SF₆ à une pression de $3 \cdot 10^{-2}$ Pa, ce qui correspond à une absorption de 50% des 50 mW intra-cavité. Cette puissance est bien plus importante que les 200 μW nécessaire à l'asservissement de la raie de la molécule OsO₄, mais est assez faible pour une transition à 2 photons. La figure suivante présente la 3^{ème} harmonique obtenue après détection et démodulation.

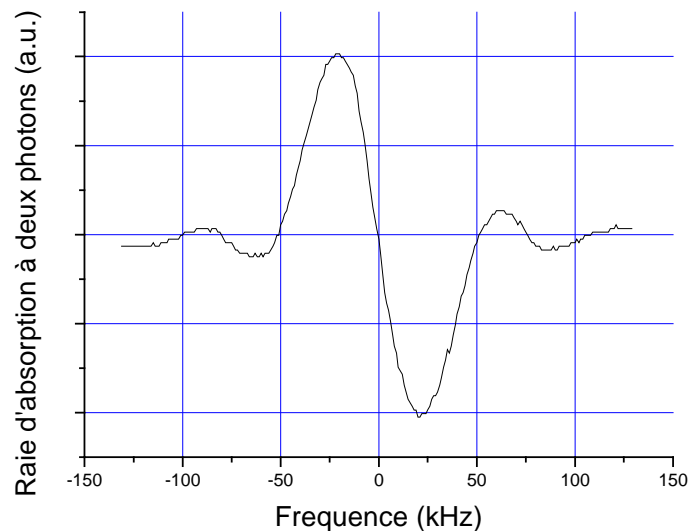


Figure 6-1 : 3^{ème} harmonique de la raie à deux photons de SF₆ pour une pression de 3×10^{-2} Pa et pour une puissance intracavité de 50 mW.

Le signal d'absorption de la figure 6-1 présente une largeur pic-pic de la raie d'environ 20 kHz et un rapport signal sur bruit de 1000 avec 1 kHz de bande passante. Ces caractéristiques conduisent à la déviation d'Allan (écart type de la variance d'Allan) de la figure 6-2, qui a été obtenue en mesurant la fréquence du laser à CO₂ avec le laser femtoseconde (voir plus loin).

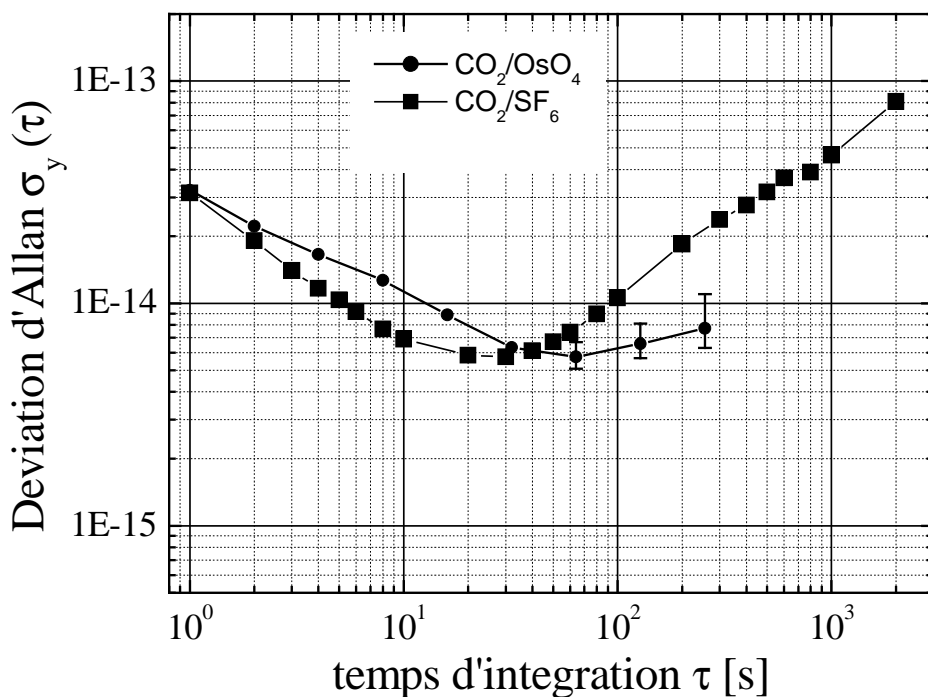


Figure 6-2 : Déviation d'Allan d'un laser à CO₂ asservi sur une raie à deux photons de SF₆ (carrés) comparée à la déviation du laser à CO₂ asservi sur OsO₄ (cercles). Ces déviations d'Allan sont mesurées avec le laser femtoseconde.

La déviation d'Allan sur une seconde est de 3×10^{-14} et le plancher de Flicker, atteint pour 30 s d'intégration, donne une déviation d'Allan de 6×10^{-15} . Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec le gaz OsO₄ [5, 6], car le rapport signal sur bruit et la largeur de la raie sont comparables. Sur la figure 6-2 le laser asservi sur SF₆ présente une dérive plus importante que le laser asservi sur la molécule d'OsO₄. Ceci est dû au fait que la variation en température de la pièce au moment des mesures était plus importante que pour OsO₄.

La limitation actuelle de l'asservissement sur SF₆ vient de la trop faible puissance injectée dans la cavité. Le modulateur électro-optique n'est pas assez efficace. Nous devons donc augmenter la puissance sur le modulateur acousto-optique, et celui-ci ramène beaucoup de bruit, si on lui envoie une puissance importante. Une des solutions envisagées est de remplacer le modulateur électro-optique par un modulateur acousto-optique de 120 MHz en double passage.

Cependant au quotidien, l'asservissement sur SF₆ est plus facile et plus fiable. Ainsi, nous utilisons maintenant cette raie à deux photons pour asservir le laser de référence de l'expérience de franges de Ramsey.

B. Mesures absolues du laser à CO₂ et contrôle de sa fréquence par rapport à l'étalon primaire

Pour les fréquences RF ou micro-ondes, les techniques de comptage à très haute résolution existaient depuis de nombreuses années. En revanche se posait le problème de la mesure de fréquences optiques, supérieures de 5 ou 6 ordres de grandeur. Certains laboratoires nationaux de métrologie avaient développé des « chaînes de fréquences » très complexes et dédiées à la mesure d'une seule fréquence. Ces chaînes sont désormais remplacées par des lasers femtosecondes (voir par exemple [7, 8]), qui permettent de comparer simplement en une seule étape des fréquences RF et optiques.

a) Le Laser femtoseconde

Le laser femtoseconde (fs) fut une révolution pour les mesures absolues de fréquence. Ce type de laser est un laser pulsé dont l'impulsion dure quelques dizaines de femtosecondes. Un laser pulsé est très fortement multimode. L'idée de faire de la métrologie avec ces lasers peut sembler absurde, mais nous allons voir dans les paragraphes qui suivent, comment tirer parti du caractère multimode d'un tel laser.

(1) Principe de base des mesures avec un laser femtoseconde

L'émission d'un laser fs se caractérise par un train d'impulsions ayant un taux de répétition fixé, f_r , et dont l'enveloppe est constante. Le spectre se déduit par simple transformation de Fourier de ce train. Il est constitué d'un peigne de fréquences très large de plusieurs dizaines de THz (l'inverse de la durée de l'impulsion), pour lequel la distance entre modes est donnée par la fréquence de répétition f_r du laser.

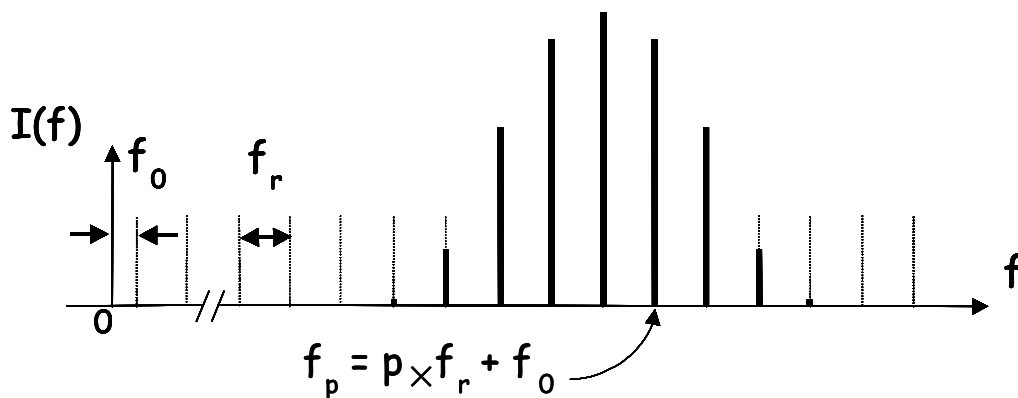


Figure 6-3 : Spectre du laser femtoseconde: f_p est la fréquence du mode p , f_r le taux de répétition et f_0 le décalage de fréquence à l'origine .

Il a été vérifié expérimentalement que les modes étaient parfaitement équidistants même aux deux extrémités du peigne, et ceci à un niveau d'au moins 10^{-17} en valeur relative [9].

C'est la superposition constructive de toutes ces fréquences qui réalise l'impulsion très courte. Cependant, la fréquence d'un mode n'est pas directement un multiple entier de la fréquence de répétition : le spectre est décalé de f_0 à l'origine, et chaque mode a pour fréquence $f_p = p \times f_r + f_0$, où p est un entier.

Le spectre du laser f_s est donc caractérisé par deux paramètres seulement : le taux de répétition du laser, f_r , et le décalage global du peigne de fréquences, f_0 . Ces fréquences sont situées dans le domaine radio et peuvent donc être directement contrôlées par rapport à l'étalon primaire. Le peigne de fréquences du laser f_s peut alors être utilisé comme une "règle" de fréquences. On mesure le battement Δ de la fréquence f à mesurer avec le mode le plus proche du peigne : $\Delta = f - f_p$, et, si l'on connaît la fréquence absolue de chaque mode du peigne, on en déduit $f = \Delta + p \times f_r + f_0$. Le problème d'une mesure de fréquence optique est donc simplement ramené à la détermination, et éventuellement au contrôle, de f_r et f_0 [1, 9, 10].

(2) Principe du montage utilisé

La mesure d'une fréquence infrarouge dans le domaine de 30 THz ne peut pas être réalisée par battement direct avec le peigne, même élargi.

Le principe de base est d'additionner la fréquence du laser à CO_2 et celle du peigne femtoseconde dans un cristal non linéaire. Le peigne de fréquence résultant peut être exprimé comme $f_q^{SHG} = qf_r + f_0 + f_{\text{CO}_2}$. Les fréquences des modes basse fréquence de ce peigne se trouvent en coïncidence avec les fréquences des modes haute fréquence du peigne initial, ce qui permet de détecter le battement $f_q^{SHG} - f_p = (q - p)f_r + f_{\text{CO}_2}$ qui ne fait plus intervenir f_0 . Le facteur $(q-p)$ est un entier et vaut pour notre montage environ 28410. Ce nombre est revérifié à chaque mesure. Un grand nombre de paires de modes (q,p) participent à ce battement. Celui-ci est ensuite utilisé pour asservir la $(q-p)^{\text{ème}}$ harmonique sur la fréquence du laser à CO_2 et ainsi construire notre horloge moléculaire.

Ce dispositif relie les deux fréquences utiles sans avoir besoin de mesurer ou contrôler f_0 , dont la mesure est généralement le point délicat des expériences basées sur les peignes de fréquences.

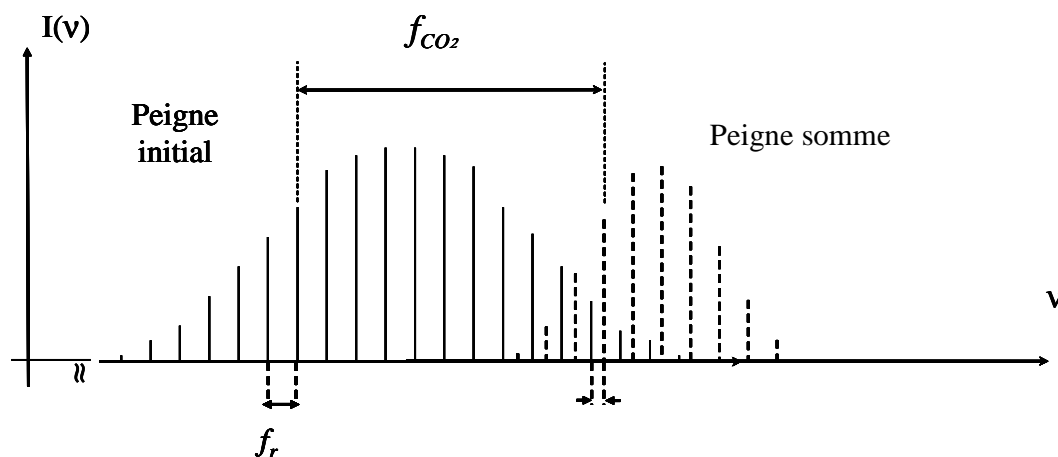


Figure 6-4 : Principe de la mesure de fréquence du laser CO_2 , f_p est la fréquence du mode p , f_r le taux de répétition, f_q^{SFG} est la fréquence du mode q du peigne somme.

La première version du montage utilisait deux diodes lasers émettant à 852 et 788 nm en tant qu'oscillateurs intermédiaires. Dans cette nouvelle version [11], que nous avons développée, l'objectif a été de simplifier le système pour n'avoir plus qu'une seule boucle asservissement en phase au lieu de 3 dans le dispositif précédent [12]. Cet asservissement permet de contrôler le taux de répétition de notre laser fs.

(3) Dispositif expérimental

Le schéma ci-dessous représente le dispositif complet de mesure du laser à CO₂ asservi sur SF₆.

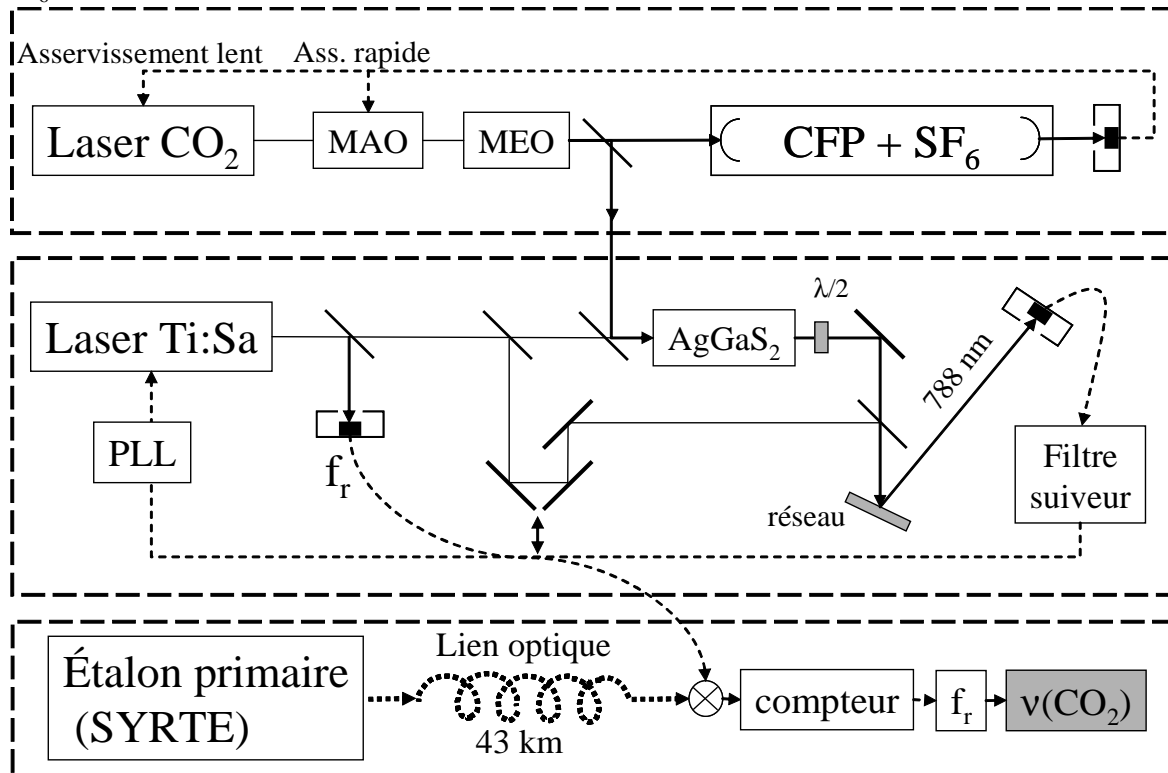


Figure 6-5 : Schéma du montage expérimental , CFP : Cavité Fabry Pérot, MEO : modulateur électro-optique, MAO :modulateur acousto-optique, PLL : asservissement en phase.

Le rectangle supérieur représente le laser à CO₂ asservi sur une raie moléculaire. La partie centrale du schéma représente le montage qui utilise le peigne du laser femtoseconde pour relier les deux fréquences utiles. La fréquence de répétition des impulsions femtosecondes issues du laser Ti :Sa est directement mesurée à l'aide d'une photodiode rapide.

Les impulsions femtosecondes sont séparées en deux parties, une pour le spectre initial et l'autre pour le spectre résultant de la somme avec la fréquence du CO₂ réalisée dans un cristal de AgGaS₂.

Il faut noter la présence d'une ligne à retard pour permettre aux deux impulsions limitées dans l'espace de se recombiner sur la séparatrice. Le battement est enfin détecté par

une photodiode. Ce battement permet comme nous l'avons vu plus haut d'asservir la différence entre les modes p et q sur la fréquence du CO₂.

Le réseau, dont l'angle de diffraction dépend de la longueur d'onde, permet de sélectionner la partie du faisceau correspondant au battement. Cela améliore le rapport signal sur bruit de détection.

Un oscillateur asservi en phase sur le battement (tracking oscillator) permet d'améliorer encore le rapport signal sur bruit du signal de battement.

Le rectangle du bas présente la fibre optique qui transporte le signal de référence à 1 GHz provenant de l'étalon primaire du SYRTE. Nous effectuons un battement de ce signal et du taux de répétition, ce qui nous permet de compter ce dernier et d'en déduire la fréquence de notre laser à CO₂.

b) Lien optique

Comme nous l'avons dit précédemment, le signal associé aux taux de répétition du laser Ti:Sa doit être comparé avec un signal à 1 GHz synthétisé à partir de l'étalon primaire. Cet étalon est maintenu par le SYRTE à PARIS qui se trouve à 13 km de notre laboratoire. Un étalon peut être acheminé de différentes manières. Il est possible d'utiliser une liaison satellite comme le GPS. Mais ce système est limité à une résolution de quelques 10⁻¹⁴ sur la journée en utilisant un récepteur commercial ou à quelques 10⁻¹⁵ en utilisant un récepteur géodésique.

La comparaison peut se faire par l'intermédiaire d'une horloge transportable, mais les performances de ces systèmes sont moins bonnes que les systèmes fixes [13-16]. Enfin le transfert de fréquence peut être réalisé via une fibre optique [17]. C'est cette solution que nous avons retenue.

Dans cette partie, nous montrerons que le transport du signal de référence dans cette fibre peut être réalisé avec un minimum de dégradations de la qualité métrologique du signal d'horloge.

(1) Le signal de référence et la fibre optique

Le SYRTE a développé un signal à 100 MHz (1 GHz depuis 2005) très stable à partir d'un oscillateur saphir cryogénique (CSO), d'un maser à hydrogène et d'un jeu de synthétiseurs micro-ondes faible bruit [18]. La déviation d'Allan de cet oscillateur est présentée sur la figure 6-6.

Ce signal est mesuré avec la fontaine à césium, qui est caractérisée par une exactitude de l'ordre de 7×10^{-16} . Sa stabilité en fréquence est de l'ordre de $2 \times 10^{-14} \tau^{-1/2}$ [19].

On obtient donc un signal de référence avec des propriétés de stabilité et d'exactitude excellentes. Le problème se pose ensuite d'acheminer ce signal jusqu'à notre laboratoire. Ceci est réalisé grâce au lien optique.

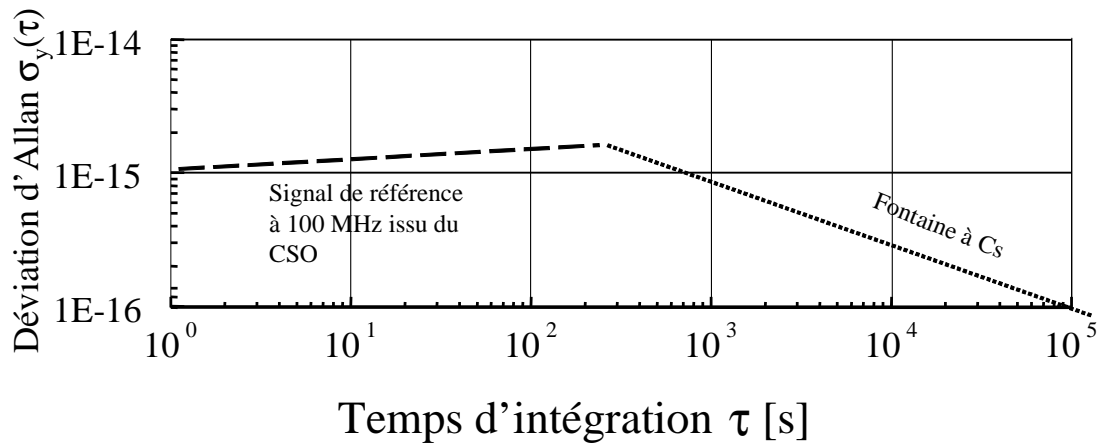


Figure 6-6 : Déviation d'Allan du signal de référence du SYRTE [18, 19].

Deux fibres optiques de 43 km suivent le même trajet [12]. Ce sont des fibres optiques télécom standards à 1,55 μm .

Le signal de référence est transféré par une des deux fibres. Pour cela, un faisceau laser à 1,55 μm , modulé en amplitude à 100 MHz est injecté à l'entrée de la fibre côté SYRTE. À la sortie de la fibre (au LPL à Villeteuse) la modulation de 100 MHz est mesurée par un photodétecteur. On obtient donc un signal de référence à 100 MHz, à partir duquel un signal à 1 GHz est généré et comparé au taux de répétition du laser femtoseconde. Le signal à 100 MHz sert également à synthétiser un signal à 10 MHz, qui permet de référencer tous nos appareils (compteurs, synthétiseurs...).

(2) **Caractéristiques de la liaison par fibre libre**

Le transfert de fréquence peut être caractérisé, en comparant le signal ayant fait un aller-retour dans la fibre avec le signal de départ. L'évolution de la différence de phase entre le signal à l'entrée et à la sortie de la fibre est détecté et analysé en termes de fluctuations de fréquence. Les résultats sont présentés sur la figure 6-8 (triangles orientés vers le haut).

En injectant le même signal à 100 MHz dans les deux fibres et en comparant les deux signaux à la sortie, on peut mesurer la corrélation des bruits introduits par les deux fibres. Les fluctuations de phase relative sont de l'ordre de quelques 10^{-15} sur 1 s soit 10 fois inférieurs au bruit présent sur une seule fibre. Les bruits présents sur les deux fibres sont donc très fortement corrélés.

On pourra donc considérer que la déviation d'Allan pour un aller est égale à la moitié de la déviation d'Allan mesurée sur un aller-retour.

(3) **Compensation du bruit de phase**

La fibre est sensible aux bruits acoustiques et aux variations de température. Ces perturbations modifient la longueur de la fibre et induisent des modifications sur la phase du signal transmis. Deux systèmes de correction différents ont été mis au point pour corriger ces effets, un à chaque extrémité de la fibre [20, 21] (Figure 6-7).

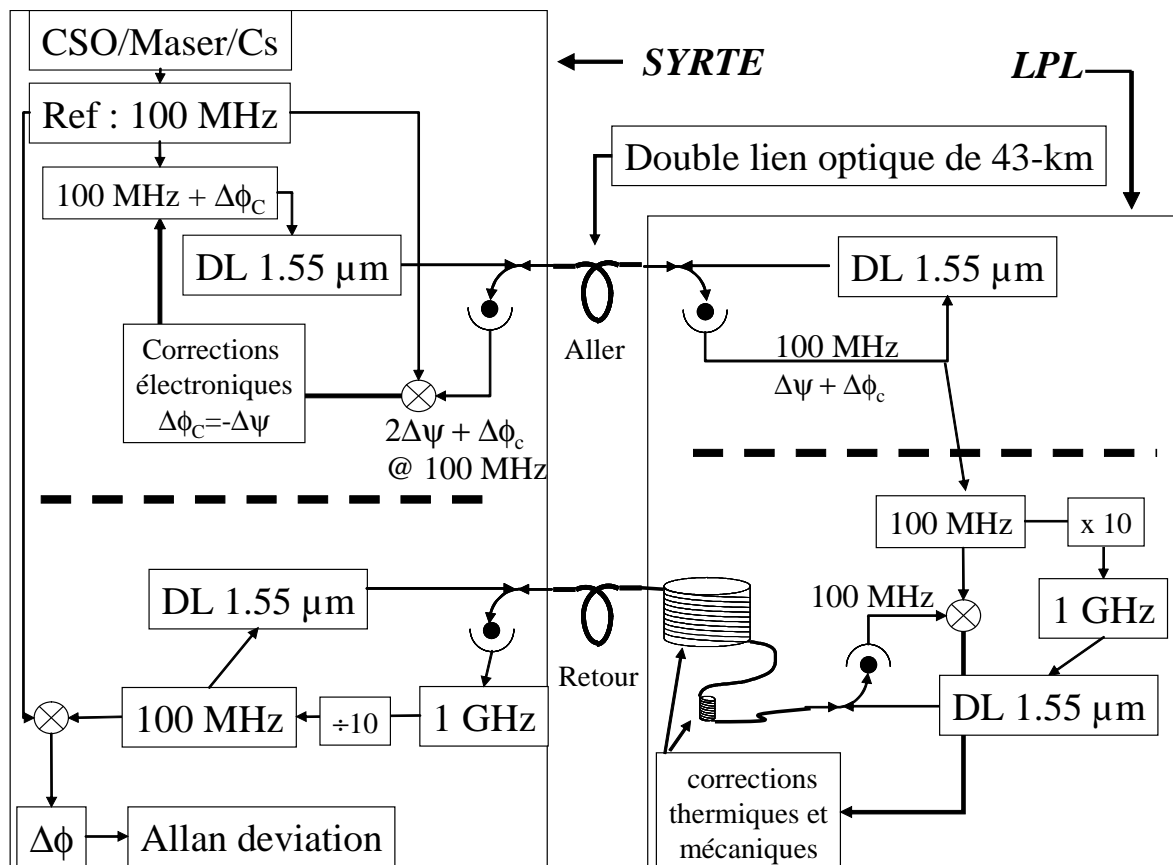


Figure 6-7 : Système de compensation du bruit de phase sur le lien optique, DL : diode laser, CSO/MASER/Cs : étalon primaire.

Pour le système de compensation implanté au SYRTE, la correction est directement appliquée sur le signal RF à 100 MHz. Ce principe est très proche du dispositif développé au Jet Propulsion Laboratory [22]. Le signal RF détecté après un aller-retour dans la même fibre est comparé au signal de départ. La perturbation est extraite puis utilisée pour générer la correction correspondant à un aller simple. La correction consiste à décaler la phase du signal à 100 MHz dans le sens opposé à la perturbation, de telle sorte que le signal reçu au LPL soit corrigé de cette perturbation.

Le système de compensation utilisé au LPL agit directement sur la longueur de la fibre. Le signal de correction est généré en comparant le signal reçu avant et après un aller-retour dans la seconde fibre. Les fluctuations rapides sont compensées par l'intermédiaire de 15 m de fibre optique enroulée autour d'une céramique piézoélectrique cylindrique: selon l'élongation de la PZT la fibre est plus ou moins tendue et donc plus ou moins longue. Les corrections lentes sont appliquées en contrôlant la température d'une bobine de fibre de 1 km enroulée autour d'un cylindre en cuivre chauffé autour de 50 °C.

Pour augmenter l'isolation entre l'aller et le retour, les faisceaux sont modulés à des fréquences différentes : 1 GHz pour l'aller et 100 MHz pour le retour.

La figure 6-8 montre que le lien libre a déjà une très bonne résolution. En appliquant les corrections, on obtient un lien de stabilité $1,2 \times 10^{-14}$ sur 1 s et 10^{-17} sur la journée. Nous disposons donc d'un signal à 100 MHz de stabilité de 10^{-14} sur 1 s qui décroît en $\tau^{-1/2}$. À partir de 50 s la fibre ne dégrade plus le signal de référence, tout se passe donc comme si ce signal avait été généré dans notre laboratoire.

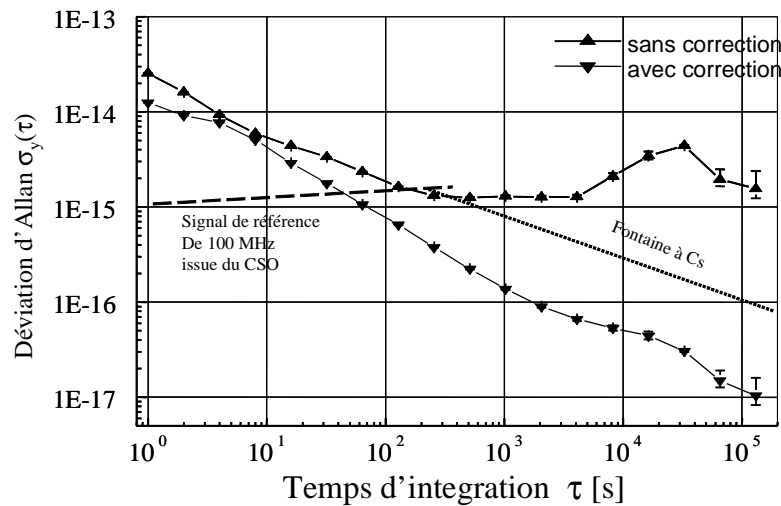


Figure 6-8 : Déviations d'Allan de la fibre (43 km) compensée (triangles bas) et libre (triangles haut), et du signal de référence à 100 MHz.

Depuis 2005 ce dispositif a été adapté pour transmettre un signal de référence à 1GHz [23].

c) Performances de la chaîne de mesures

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux performances de la chaîne de mesures constituée du signal de référence, du lien optique SYRTE-LPL et du laser femtoseconde. Pour cela nous avons mesuré la fréquence absolue d'un laser à CO₂ asservi sur la molécule d'OsO₄. Nous ne nous intéresserons pas ici à la fréquence absolue, mais uniquement à la stabilité de cette fréquence caractérisée par sa variance d'Allan.

Nous avons choisi la raie R(42) A₁³ (-) de la molécule de OsO₄, pour sa forte absorption. Cette raie est en quasi coïncidence avec la raie R(12) du laser à CO₂. Le battement de deux lasers identiques asservis sur cette raie donne une déviation d'Allan égale à 4,2×10⁻¹⁴ sur 1 s, soit 3×10⁻¹⁴ par laser.

En asservissant le peigne de fréquence sur le laser à CO₂ la stabilité du laser à CO₂ est transférée au taux de répétition f_r du laser femtoseconde à un facteur 29100 près (qui correspond à q-p). Celui-ci est ensuite comparé au signal de référence. La déviation d'Allan correspondante est présentée sur la figure 6-9. La stabilité sur 1 s est de 3×10⁻¹⁴, limitée par la stabilité du laser à CO₂/OsO₄. Sur 1 s la stabilité de la référence reçue au LPL est essentiellement limitée par le lien optique à un niveau de 8×10⁻¹⁵. On en déduit une limite supérieure de 1×10⁻¹⁴ pour la stabilité à 1 s du montage basé sur le laser femtoseconde.

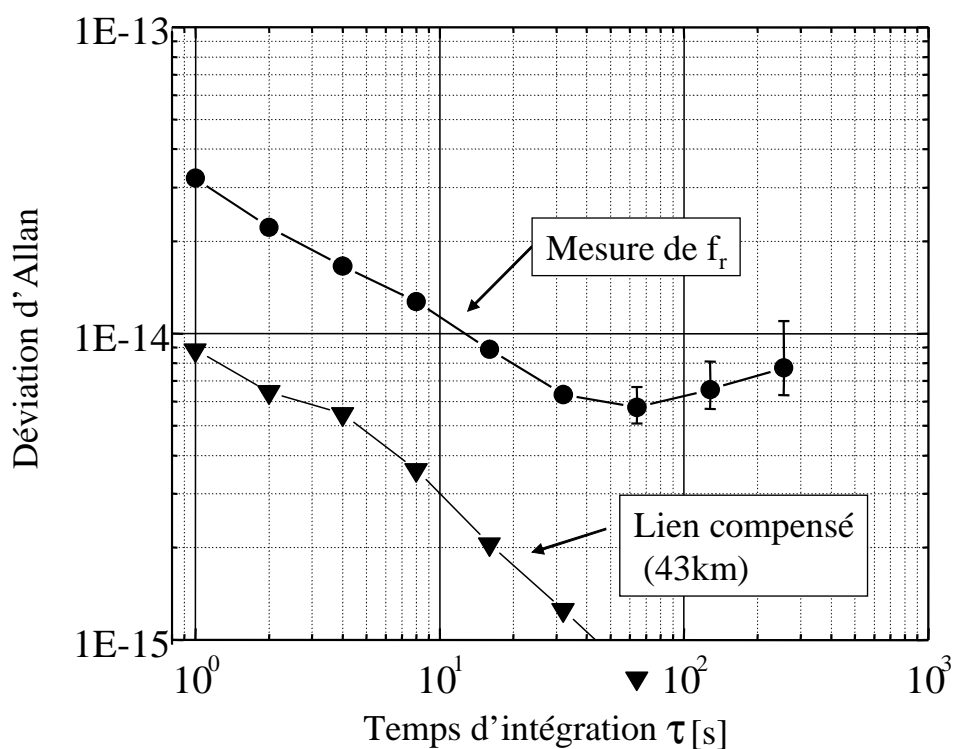


Figure 6-9 : Déviation d'Allan du taux de répétition et du lien compensé.

Notre chaîne de mesure ne limitera donc pas les mesures absolues de fréquences.

C. Mesure de la raie à deux photons à l'aide du laser femtoseconde

Nous avons mesuré la fréquence absolue de la raie à deux photons de SF_6 en utilisant le laser femtoseconde asservi sur le laser à CO_2 , lui même stabilisé sur SF_6 . À partir du taux de répétition du laser fs, on remonte à la fréquence du laser. Les résultats sont présentés sur la figure suivante.

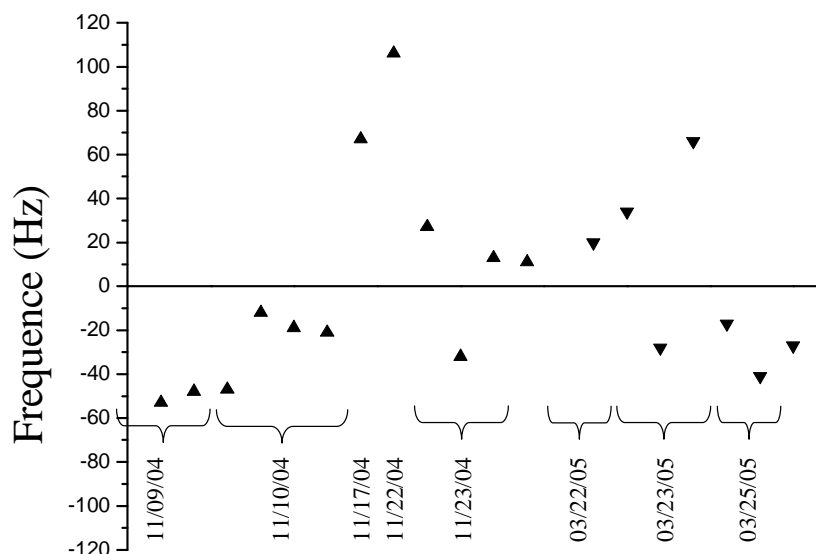


Figure 6-10 : Mesures de la fréquence absolue de la raie à deux photons de SF₆.

Les différentes mesures de fréquence absolue ont été effectuées sur une période de 8 mois, en 2 séries: l'une du 11/09/04 au 11/23/04 correspond au premier montage du laser femtoseconde utilisant 2 diodes laser et l'autre du 03/22/05 au 03/25/05 correspond au nouveau montage sans diode laser. Les valeurs moyennes des deux séries coïncident à mieux que 2 Hz. La valeur moyenne correspondant à l'ensemble des mesures est de $28\,412\,881\,552\,402 \pm 44$ Hz (l'incertitude est donnée à un sigma). L'incertitude relative de $1,5 \times 10^{-12}$ est limitée par la reproductibilité de la stabilisation CO₂/SF₆ et la valeur moyenne est en accord avec celle calculée à partir des références [2, 4] $\nu_{\text{ref}} = 28\,412\,881,6 \pm 1,0$ MHz.

Les écarts de fréquences mesurées d'un jour à l'autre s'expliquent principalement par le fond optique résiduel. En particulier à cause de la faible efficacité de l'électro-optique, les résidus de porteuse sont plus importants que les bandes latérales à l'entrée de la cavité. Ces modes d'ordre supérieur peuvent se retrouver dans la cavité avec un couplage qui dépend de l'alignement. De plus, un déplacement de fréquence peut être dû à la cavité Fabry Péro qui diaphragme le faisceau comme l'ont déjà montré V. A. Alekseev *et al* [24].

D. Laser à CO₂ asservi sur la référence primaire par l'intermédiaire du laser femtoseconde

Dans la partie précédente, le laser femtoseconde était asservi sur le laser à CO₂ et sa fréquence était mesurée par comptage du taux de répétition. Les variations de fréquence du laser se retrouvent ainsi transférées sur le taux de répétition avec un facteur multiplicatif voisin de 3×10^4 . La fréquence f_r est alors comparée à la référence primaire qui est très stable, ce qui permet de suivre la dérive en fréquence du laser. Cette dérive peut ensuite être corrigée en jouant sur la tension appliquée à la PZT du laser (voir (figure 6-11)). La stabilité à court terme (<100 s) sera assurée par l'asservissement sur SF₆ et l'asservissement à long terme sera assuré par la référence primaire.

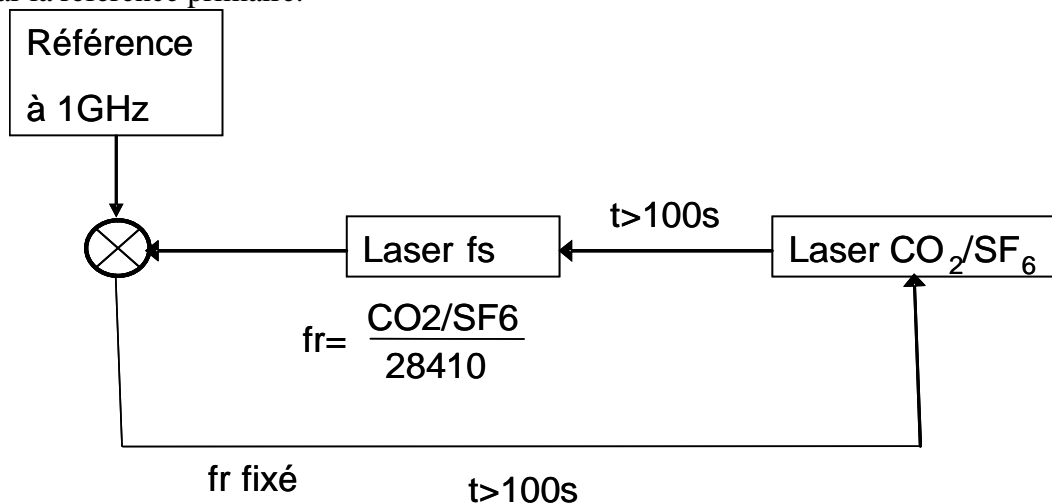


Figure 6-11 : Asservissement du laser à CO₂ sur la référence primaire, f_r : fréquence de répétition, f_s : femtoseconde.

La dérive du laser sera ainsi supprimée, car la stabilité de la référence primaire est de l'ordre de 10^{-16} sur la journée.

Nous disposons donc d'un laser à la fois très stable à court terme et à long terme et avec une excellente répétabilité, ce qui permet de réaliser des expériences de spectroscopie très précises. Ce dispositif pourra éventuellement être utilisé pour la mesure de la constante de Boltzmann et est indispensable pour l'expérience de franges de Ramsey que je vais décrire par la suite.

III. Franges de Ramsey

J'ai travaillé en début de thèse sur une expérience de franges de Ramsey, dont la mise au point et l'optimisation avaient fait l'objet de deux thèses de doctorat [25, 26]. La majeure partie du dispositif expérimental a été décrit dans la thèse de C. Grain [25]. Ce dispositif permet d'avoir une résolution exceptionnelle meilleure que 10^{-12} . Celle-ci rend possible des applications en spectroscopie moléculaire comme la résolution des structures hyperfines: 36 composantes ont été résolues sur la transition à deux photons utilisée [25] de la molécule SF_6 . Une telle résolution trouve également son intérêt en métrologie: avec des signaux très étroits, on obtient une incertitude sur la fréquence centrale très petite, ce qui donne la possibilité de développer un étalon secondaire à $10 \mu\text{m}$. Mais cette application est devenue moins intéressante depuis l'apparition des chaînes de fréquence utilisant les lasers femtosecondes. La possibilité de mesures à très haute résolution sur des transitions moléculaires rend surtout possible le test de différents effets fondamentaux, comme la variation des constantes fondamentales ou un test de violation de la parité dans les molécules chirales (d'après une proposition de Letokhov [27]).

Je présenterai donc rapidement le montage expérimental. Ensuite, je décrirai les essais de détections haute fréquence qui ont été menés sur cette expérience. Enfin, j'exposerai les résultats obtenus sur les franges de Ramsey.

A. Principe de l'expérience

Cette expérience est basée sur le principe de l'interféromètre de Ramsey-Bordé [28-32] (figure 6-12). Les molécules d'un jet supersonique interagissent successivement avec deux ondes lasers stationnaires accordées sur la fréquence de résonance de la transition rovibrationnelle à deux photons. Les probabilités d'excitation interfèrent et donnent lieu à des franges dont la période dépend du temps de transit entre les deux zones d'interaction : $P = u/2D$ où u est la vitesse moyenne du jet et D la distance entre les deux zones. Avec une distance de 1 m, et une vitesse moyenne de $400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, nous avons obtenu des franges très étroites de période 200 Hz.

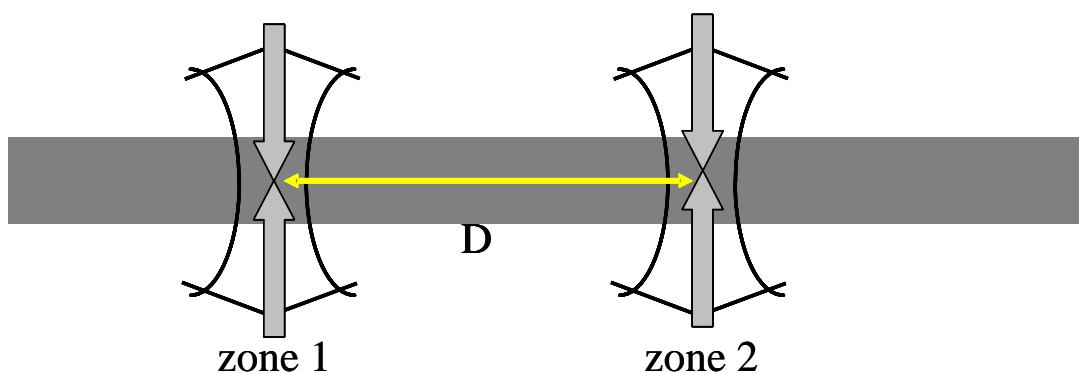


Figure 6-12 : Interféromètre de Ramsey-Bordé à deux photons : le jet interagit avec le laser dans les zones 1 et 2 séparées de la distance D , les doubles flèches correspondent à l'absorption de deux photons.

Les deux interactions nécessaires pour obtenir des franges de Ramsey utilisent une transition à deux photons [30, 33]. Les molécules traversent une onde stationnaire de telle sorte qu'elles absorbent deux photons qui se propagent en sens opposés. Le centre de raie n'est donc pas affecté par l'effet Doppler en première approximation. Grâce à ceci, nous n'utilisons que deux zones d'interactions contre 4 dans une configuration en absorption saturée. Une configuration à deux photons permet également de s'affranchir des contraintes de parallélisme entre les zones d'interactions.

Pour créer les deux zones d'ondes stationnaires séparées de la distance D , nous utilisons une cavité FP repliée en U. Dans ce cas, la fréquence de la frange de Ramsey centrale coïncide exactement avec la fréquence de transition à deux photons [33].

B. Caractéristiques de la raie choisie

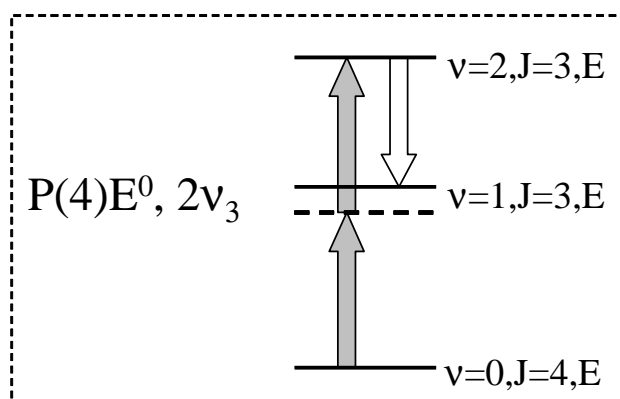


Figure 6-13 : Niveaux d'énergie correspondant à la transition à deux photons $2\nu_3 P(4)E^0$

La figure 6-13 présente les niveaux d'énergie de la molécule de SF_6 correspondant à la transition $P(4)E_0$ de la bande $2\nu_3$ (la structure hyperfine n'est pas représentée). La transition à deux photons correspond à l'absorption de deux photons d'énergie $h\nu$ avec $\nu = 28\,412\,764$ MHz. Le désaccord entre le centre de la transition à deux photons et le niveau relais n'est que de 76 MHz ce qui permet d'utiliser une puissance laser relativement faible (25 mW) pour une transition à deux photons.

C. Montage expérimental

Je décrirai très rapidement dans cette partie le montage expérimental. Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter aux références [25, 34, 35].

a) Le jet supersonique

(1) Notion sur les jets supersoniques

Pour réaliser une expérience de franges de Ramsey en champs séparés, il est nécessaire de disposer d'un jet de molécules [36]. Nous utilisons un jet supersonique [37] pour augmenter la directivité du jet, donc le flux de molécules sur l'axe.

La détente d'un tel jet engendre un refroidissement des degrés de liberté rotationnels, donc augmente la population de molécules dans le niveau $J=4$ (Valeur de J relativement faible pour SF_6). Un plus grand nombre de molécules pourront donc participer à la transition à deux photons.

(2) Configuration de notre jet moléculaire

La détente ne se fait pas dans le vide, la pression résiduelle perturbe le jet: il se forme une onde de choc entre le jet et le milieu dilué à la pression résiduelle. Dans ces conditions, le jet ne se propage pas très loin. Pour remédier à ce problème, nous utilisons un écorceur, afin de prélever la partie centrale de jet qui n'est pas perturbée. Il peut ainsi se propager dans une enceinte où la pression est beaucoup plus faible, car le débit de molécules est moins important.

La figure 6-14 schématise le jet moléculaire. En plus de l'écorceur, un collimateur a été installé de façon à réduire la pression dans la dernière chambre. Cette pression doit être très faible, car c'est dans cette chambre que les franges sont réalisées et détectées. Les collisions entre les deux zones d'interactions déphasent les molécules et entraîne une diminution de l'amplitude des franges.

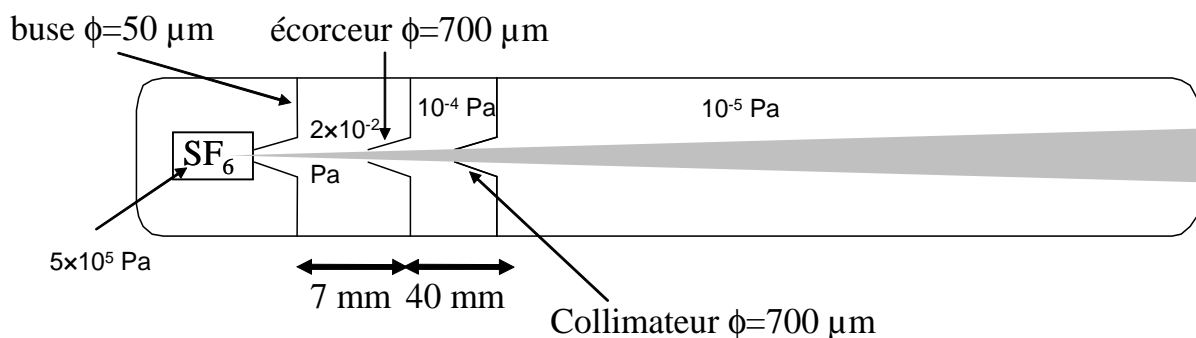


Figure 6-14 : Schéma de la configuration du jet.

Avec cette configuration, le jet moléculaire a une vitesse moyenne de $V=390 \text{ m.s}^{-1}$, et une dispersion en vitesse $\frac{\Delta V}{V} = 15\%$

Nous avons tenté d'optimiser le flux de molécules en augmentant la taille de la buse ou en choisissant une buse composée de plusieurs trous. Le débit augmentait bien de façon attendue, mais cela se traduisait uniquement par une augmentation de la divergence du jet. Nous avons aussi testé différentes formes et tailles d'écorceurs, certaines pièces ont été réusinées pour réduire les surfaces perpendiculaires au jet. La conductivité de pompage du gaz proche de la buse a été augmentée en reconstruisant toute une partie du bâti, mais tout ceci n'a donné lieu à aucune amélioration significative de l'amplitude du signal. Finalement, nous sommes revenus au dispositif de départ.

Il s'avère donc qu'il n'y a pas de moyen simple de gagner sur l'amplitude du signal lié aux franges de Ramsey à moins de reconstruire toute la structure nécessaire au jet, ce qui nécessite un investissement lourd en moyen et en temps, sans garantie de résultats.

(3) *Isolation des bruits dus au pompage*

La pression dans la chambre d'interaction ne doit pas dépasser quelques 10^{-5} Pa afin de réduire les collisions déphasantes. De plus, la pression dans les chambres en amont ne doit pas être trop importante pour ne pas perturber la propagation du jet.

La première chambre est pompée par une pompe à diffusion dont la vitesse de pompage donnée pour l'hélium est de 5000 l/s à 0,1 Pa. Une telle pompe est nécessaire vu le débit moléculaire à la sortie de la buse. Cette pompe est pompée par une pompe Roots elle-même pompée par une pompe à palette. Ce dispositif permet d'obtenir une pression de 2×10^{-2} Pa après la buse.

La seconde et la dernière enceinte sont chacune pompées par une pompe à diffusion de vitesse de pompage de 1000 l/s à 0,1 Pa. Ces deux pompes sont branchées sur la même pompe à palette.

On obtient une pression de 1×10^{-4} Pa dans l'enceinte entre l'écorceur et le collimateur et 1×10^{-5} Pa dans la chambre d'interaction.

Les pompes primaires et la pompe Roots sont installées dans un bâtiment technique à l'extérieur de la salle d'expérience, mais ceci n'est pas suffisant pour s'affranchir des bruits mécaniques qui sont transmis par les tuyaux de pompage. La figure 6-15 illustre l'influence de la pompe Roots sur les spectres du signal en sortie de la cavité de référence donc du laser de référence.

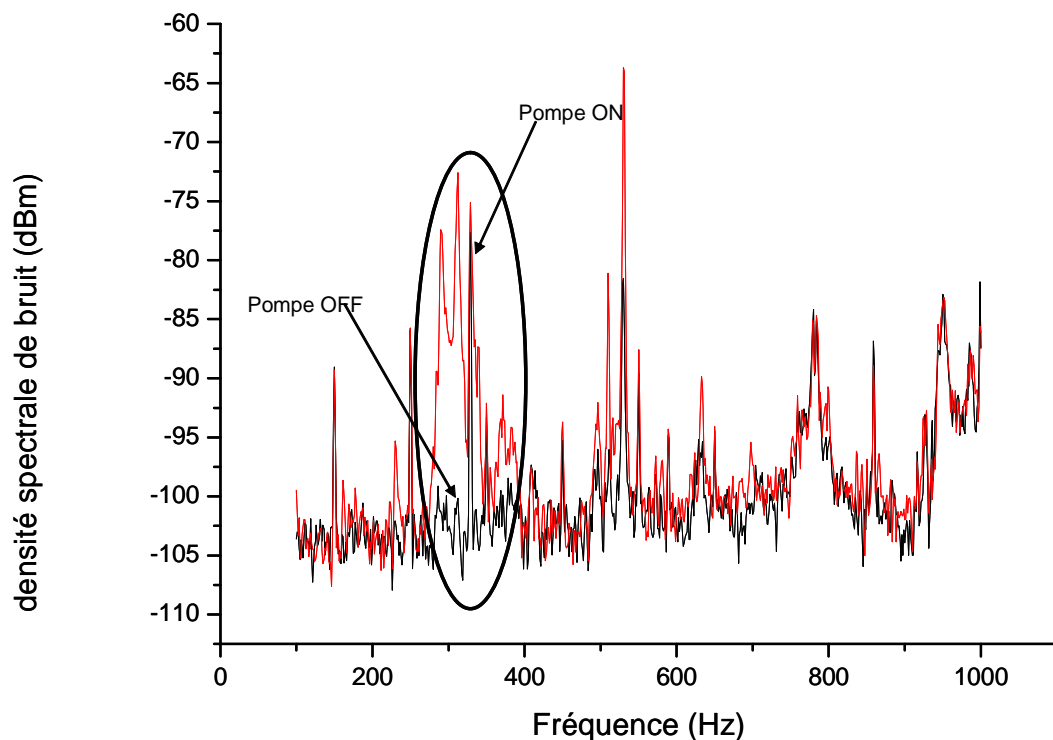


Figure 6-15 : Spectre du signal en sortie de la cavité de référence avec la pompe Roots allumée et éteinte.

Les vibrations de la pompe Roots provoquent principalement un pic de bruit autour de 350 Hz, ailleurs les deux spectres sont identiques. Pour remédier à ce problème, nous avons travaillé sur l'isolation de la pompe Roots en installant un tombac de 3m à sa sortie. Certains tuyaux d'aérations étaient en contact avec les tuyaux de pompage et conduisaient très bien les bruits mécaniques, nous les avons donc séparés. Cela a permis de faire totalement disparaître ce pic à 350 Hz.

b) Le montage optique

Nous utilisons un laser stabilisé identique à celui utilisé pour l'expérience de mesure de la constante de Boltzmann. Ce laser était dans un premier temps stabilisé sur une raie d' OsO_4 détectée en absorption saturée, puis a été asservi sur la raie à deux photons de SF_6 décrite dans le chapitre précédent, ce qui nous a permis de gagner en confort d'utilisation.

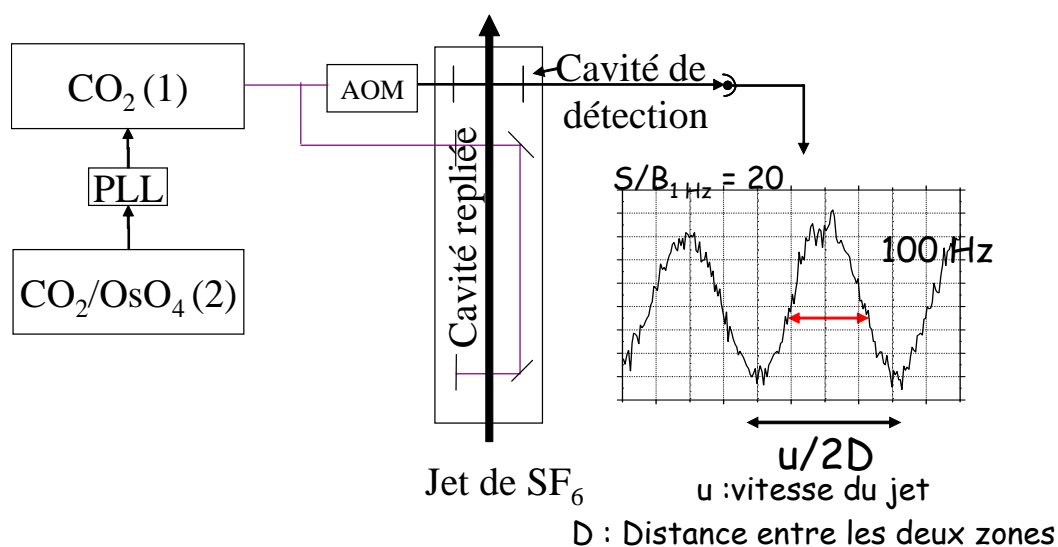


Figure 6-16 : Montage expérimental de l'expérience franges de Ramsey, AOM : modulateur acousto optique, PLL : asservissement en phase, CO_2 : laser à CO_2

Nous devons balayer la fréquence de ce laser sur plusieurs MHz pour décrire les franges de Ramsey. Pour cela un second laser à CO_2 est asservi en phase sur le laser stabilisé: il suffit de faire battre les deux lasers, la fréquence de battement est ensuite décalée et asservie. Ceci permet d'obtenir un deuxième laser qui possède les mêmes caractéristiques spectrales que le premier, mais dont la fréquence d'émission est différente. Le balayage est donc contrôlé par le synthétiseur qui décale le battement.

Le faisceau du second laser est scindé en deux grâce à une séparatrice. Une partie du faisceau est injecté dans la cavité repliée (figure 6-12). La puissance intra-cavité est de 25 mW, ce qui correspond à une impulsion de type $\pi/2$ de la transition à deux photons choisie.

Une deuxième partie du faisceau est décalée en fréquence grâce à un modulateur acousto-optique à 40 MHz, en double passage, puis injectée dans une autre cavité. Celle-ci a été installée sur le trajet du jet de molécules derrière la cavité repliée d'interaction. Ceci permet de sonder les molécules par émission stimulée entre le niveau de plus haute énergie et

le niveau relais [35]. Les franges de Ramsey sont obtenues en mesurant l'intensité transmise sur un photodétecteur en sortie de la cavité.

Un travail important a été réalisé pour optimiser la détection des franges de Ramsey. Nous avons notamment testé une détection haute fréquence.

D. Détection haute fréquence

Le faisceau qui sonde les molécules par absorption saturée, est modulé à très basse fréquence (115 Hz) pour ne pas réduire l'amplitude du signal, si bien que nous sommes limités pas le bruit technique du laser. De plus, la fraction des molécules participant au signal lié aux franges de Ramsey est très faible. Et le signal recherché se superpose à un important signal d'absorption à deux photons. La détection n'est donc pas optimale.

Un des moyens d'améliorer celle-ci est de moduler à haute fréquence le signal de franges, pour d'une part réduire le bruit et d'autre part augmenter le contraste du signal utile par rapport au fond.

Pour cela, un champ magnétique est utilisé. Il provoque un brouillage des franges par effet Zeeman. Une modulation de ce champ induit une modulation d'amplitude du signal de franges.

Nous avons placé une bobine sur le trajet du jet moléculaire entre la deuxième zone d'interaction et la cavité de détection. En modulant le courant traversant cette bobine, le champ magnétique est modulé. La figure 6-17 montre la bobine utilisée. La structure est en téflon et le fil de cuivre n'est pas verni, afin de limiter le dégazage. De plus, la structure en téflon présente un minimum de surfaces perpendiculaires au jet, l'espacement entre les spires est de 1 cm.

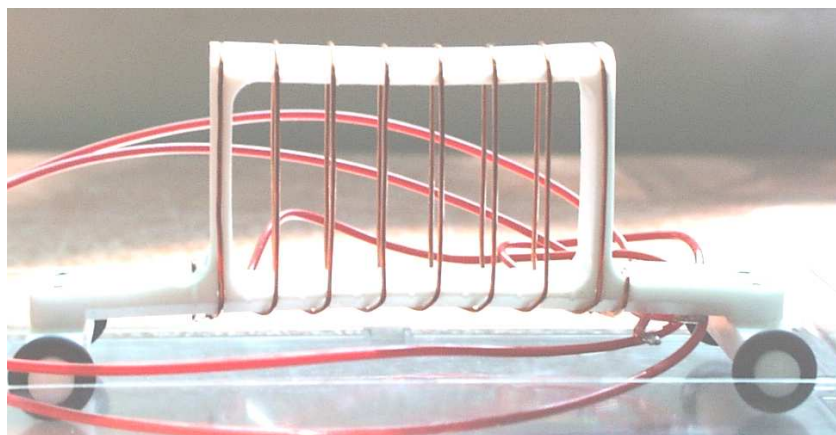


Figure 6-17 : Bobine utilisée pour la détection haute fréquence.

L'intensité nécessaire pour que les franges ne soient plus visibles est de 3 A, ce qui correspond à un champ magnétique de 3×10^{-4} T soit 7 fois le champ magnétique terrestre.

Le champ magnétique décroît très vite à l'extérieur de la bobine et devient négligeable à 5 cm de la bobine.

La fréquence de modulation, de 2,8 kHz, est limitée par la distribution longitudinale des vitesses des molécules qui provoque un étalement des créneaux composant la modulation. En effet, la bobine n'est pas directement avant la zone de détection, et le jet n'est pas parfaitement monocinétique, les molécules n'arrivent donc pas toutes simultanément.

La modulation permet effectivement de réduire le bruit, mais le signal est réduit du même facteur! La diminution du signal est due au fait qu'une molécule sur deux est perdue, la

moitié du temps on enregistre le fond pour le soustraire au signal total. La mise en place de la bobine sur le trajet du jet entraîne également une perte de signal de 30 %.

Cette technique de détection a donc été abandonnée dans la configuration actuelle.

E. Résultats

a) Mesure absolue de la fréquence de la frange centrale

La figure suivante présente le signal typique de la composante hyperfine la plus intense.

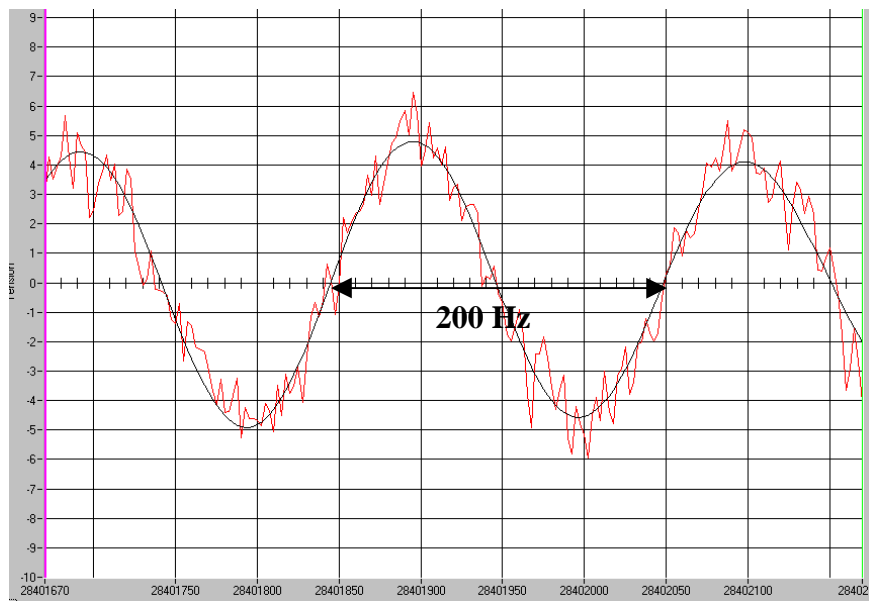


Figure 6-18 : Signal des franges de Ramsey (temps du balayage : 100 s, 1 s par point), l'axe des ordonnées est gradué en unités arbitraires et l'axe des abscisses en Hertz.

Le rapport signal sur bruit est de 20 sur 1 Hz [38]. Cette courbe est ajustée par une sinusoïde avec une enveloppe gaussienne due à la dispersion de vitesse multipliée par une deuxième enveloppe due au signal à deux photons. Cette régression non linéaire nous permet d'obtenir la fréquence de la frange centrale.

Nous avons effectué une mesure absolue de frange centrale de cette composante hyperfine avec un laser à CO₂ asservi sur la référence primaire pour en corriger les dérives (figure 6-11).

Nous avons réalisé 29 mesures étalées d'octobre 2004 à novembre 2005. La valeur moyenne de ces mesures donne une fréquence absolue de la frange centrale de 28 412 764 347 319,8 ± 0,67 Hz. L'incertitude sur une mesure individuelle est limitée par le rapport signal sur bruit, soit 0,35 Hz pour S/B=20.

Des mesures avaient été effectuées avant octobre 2004, mais elles n'ont pas été retenues car elles présentaient des effets systématiques dus au laser de référence.

b) Variations de la constante de structure fine

Les mesures de fréquences sont sensibles à une éventuelle variation des constantes fondamentales avec le temps [39]. En effet, les fréquences de transition de résonances moléculaires, s'expriment en fonction de diverses constantes fondamentales telles les masses de l'électron et du proton, la constante de Rydberg, la constante de structure fine...

On peut montrer, dans le cadre des théories modernes de la physique, que pour chaque type de transition une loi de comportement de la position des niveaux d'énergies en fonction des constantes fondamentales peut être déterminée [40, 41]. Pour les deux transitions qui nous intéressent, cela donne:

$$\text{-Transition vibrationnelle: } E_{vib} = cste \sqrt{\frac{m_e}{M_p}} R_y \quad (6-1)$$

$$\text{- Transition atomique hyperfine: } E_{HF} = cste \left[\mu_{nucl} \frac{m_e}{M_p} \right] [\alpha^2 F_{REL}(Z\alpha)] R_y \quad (6-2)$$

où R_y est la constante de Rydberg et vaut : $R_y = \alpha^2 m_e c^2 / 2h$ (α la constante de structure fine, m_e la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière et h la constante de Planck), Z le nombre atomique de l'élément considéré et $F_{REL}(Z\alpha)$ une correction relativiste [42].

Plus précisément, le laser fs permet de comparer et donc de déterminer le rapport de deux fréquences de transitions atomiques ou moléculaires. Ce rapport s'exprime également en fonction des constantes fondamentales, et est susceptible de varier au cours du temps.

La fréquence de la transition rovibrationnelle à deux photons de la molécule SF_6 a été mesurée en référence à l'étalon primaire de temps-fréquence, qui implique la transition hyperfine de l'état fondamental du Cs. Le rapport de ces fréquences, R_{Cs/SF_6} , peut s'exprimer en fonction de μ_{Cs} , le moment magnétique du noyau de Cs, m_e et M_p les masses de l'électron et du proton, et α la constante de structure fine qui caractérise l'interaction électromagnétique.

$$R_{Cs/SF_6} = \frac{E_{Cs}}{E_{SF_6}} = \mu_{Cs} \sqrt{\frac{m_e}{M_p}} (\alpha^2 F_{REL}(Z_{Cs}\alpha)) \quad (6-3)$$

La mesure répétée de R_{Cs/SF_6} sur plusieurs mois permet alors de tester une éventuelle variation de ces constantes fondamentales selon la dépendance [40]:

$$\frac{\delta R_{Cs/SF_6}}{R_{Cs/SF_6}} = \frac{\delta \mu_{Cs}}{\mu_{Cs}} + \frac{1}{2} \frac{\delta(m_e/M_p)}{m_e/M_p} + 2,83 \frac{\delta \alpha}{\alpha} \quad (6-4)$$

La figure suivante présente les 29 mesures de R_{Cs/SF_6} effectuées sur 1 an, à partir de fin 2004.

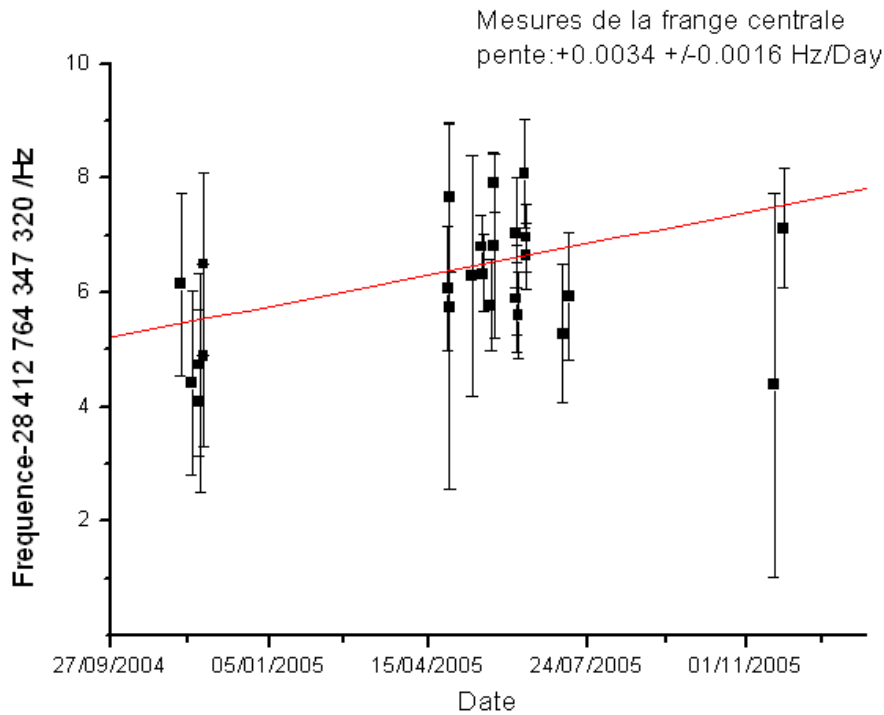


Figure 6-19 : Évolution de la fréquence absolue de la frange centrale en fonction du temps.

Cet ensemble de mesures donne une limite supérieure à la variation relative du rapport de fréquences R_{Cs/SF_6} :

$$\left| \frac{\dot{R}_{Cs/SF_6}}{R_{Cs/SF_6}} \right| \leq 4 \times 10^{-14} / an \quad (6-5)$$

On en déduit d'après 6-4 une limite supérieure à la variation de la constante de structure fine α :

$$\left| \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} \right| \leq 2 \times 10^{-14} / an \quad (6-6)$$

Une analyse plus poussée de l'ensemble des mesures est en cours et sort du cadre de cette thèse.

Plusieurs groupes ont récemment interprété leurs mesures de fréquences pour donner une limite supérieure à une éventuelle variation des constantes fondamentales [43-46].

Notre étude sur une transition moléculaire rovibrationnelle se distingue des autres mesures existantes, qui concernent des transitions atomiques, hyperfines, fines ou électroniques. On peut tirer parti de ce caractère complémentaire des diverses comparaisons pour extraire la variation de chaque constante séparément [47, 48]. Il est aussi essentiel qu'une éventuelle variation temporelle des constantes fondamentales puisse être validée par plusieurs expériences. En effet, de telles expériences de mesure de fréquences sont délicates et sujettes à différents effets systématiques (en particulier des déplacements de fréquence) dont l'interprétation complète est difficile.

Finalement, les analyses de diverses mesures de fréquences donnent une limite supérieure de l'ordre de 2×10^{-15} /an à la variation de α . Par ailleurs, l'analyse du réacteur nucléaire d'Oklo ou de l'émission de quasars permet de tester la variation de α sur des échelles de temps géologiques ou cosmologiques [39]. Actuellement, il n'existe qu'une seule mesure indiquant une variation non nulle de la constante α à un niveau de $(-7,2 \pm 1.8) \times 10^{-6}$ sur une échelle de temps de l'ordre de 10^{10} années [49].

F. Bilan et perspectives

Cette expérience de franges de Ramsey, couplée à la chaîne de mesures absolues de fréquences, permet d'obtenir d'excellentes performances en spectroscopie moléculaire. La fréquence de la frange centrale peut être mesurée avec une incertitude de l'ordre de 0,35 Hz. La résolution (séparation de 2 raies adjacentes) est de l'ordre de 10 Hz.

Il paraît difficile aujourd'hui d'améliorer encore ces performances. La difficulté principale est d'obtenir un jet moléculaire (non ensemencé) intense, peu divergent et bien froid (au niveau des degrés de liberté rotationnels).

Cette expérience pourrait éventuellement gagner en fiabilité par un travail sur le laser de référence, actuellement trop sensible aux perturbations mécaniques et acoustiques (bruits des pompes en particulier).

Cet instrument est un dispositif unique, pour la spectroscopie moléculaire à très haute résolution et offre la possibilité de mettre en oeuvre des tests de très haute sensibilité avec des molécules.

Ainsi l'analyse des mesures de fréquence réalisées sur la transition à deux photons P(4)E de SF₆, et la borne supérieure obtenue pour leur variation au cours du temps, constituent le 1^{er} et unique test de variations des constantes fondamentales à partir d'une transition rovibrationnelle de molécules.

- [1] T. Udem, J. Reichert, R. Holzwarth and T. W. Hänsch, *Absolute Optical Frequency Measurement of the Cesium D₁ Line with a Mode-Locked Laser*, Physical Review Letters, **82**(18), p. 3568-3571, 1999;
- [2] F. Herlemont, M. Khelkhal, J. Legrand and G. Pierre, *Doppler-free two-photon spectrum of SF₆ for metrological purposes*, Opt. Lett., **23**, p. 957-959, 1998;
- [3] A. Amy-Klein, L. F. Constantin, R. J. Butcher, C. Daussy, P. E. Durand, G. Nogues and C. Chardonnet, *Slow molecule detection or Ramsey fringes in two-photon spectroscopy: which is better for high resolution spectroscopy and metrology?* Optics Express, **4**(2), p. 67-76, 1999;
- [4] B. Bobin, C. J. Bordé, J. Bordé and C. Bréant, *Vibration-rotation molecular constants for the ground and $\nu_3=1$ states of ³²SF₆ from saturated absorption spectroscopy*, Journal of Molecular Spectroscopy, **121**, p. 91-127, 1987;
- [5] O. Acef, *CO₂/OsO₄ Lasers as Frequency Standards in the 29 THz Range*, IEEE Trans. Instrum. Meas., **46**, p. 162-165, 1997;
- [6] V. Bernard, C. Daussy, G. Nogues, L. Constantin, P. E. Durand, A. Amy-Klein, A. van Lerberghe and C. Chardonnet, *CO₂ laser stabilization to 0.1-Hz level using external electrooptic modulation*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **QE-33**, p. 1282-1287, 1997;
- [7] O. Acef, J. J. Zondy, M. Abed, D. G. Rovera, A. H. Gerard, A. Clairon, P. Laurent, Y. Millerieux and P. Juncar, *A CO₂ to visible optical frequency synthesis chain: accurate measurement of the 473 THz HeNe/I₂ laser*, Opt. Commun., **97**, p. 29, 1993;
- [8] H. Schnatz, B. Lipphardt, J. Helmcke, F. Riehle and G. Zinner, *First Phase-Coherent Frequency Measurement of Visible Radiation*, Physical Review Letters, **76**(1), p. 18-21, 1996;
- [9] J. Reichert, R. Holzwarth, T. Udem and T. W. Hänsch, *Measuring the frequency of light with mode-locked lasers*, Optics Communication, **172**(1-6), p. 59-68, 1999;
- [10] S. T. Cundiff, J. Ye and J. L. Hall, *Optical frequency synthesis based on mode-locked lasers*, Review of Scientific Instruments, **72**(10), p. 3749-3771, 2001;
- [11] A. Amy-Klein, A. N. Goncharov, M. Guinet, C. Daussy, O. Lopez, A. Shelkovnikov and C. Chardonnet, *Absolute frequency measurement of an SF₆ two-photon line using a femtosecond optical comb and sum-frequency generation.*, Optics Letters, **30**, No **24**, p. 3320-3322, 2005;
- [12] A. Amy-Klein, A. Goncharov, C. Daussy, C. Grain, O. Lopez, G. Santarelli and C. Chardonnet, *Absolute frequency measurement in the 28 THz spectral region with a femtosecond laser comb and a long-distance optical link to a primary standard*, Applied Physics B, **78**, p. 25-30, 2004;
- [13] M. Niering, R. Holzwarth, J. Reichert, P. Pokasov, T. Udem, M. Weitz, T. W. Hänsch, P. Lemonde, G. Santarelli, M. Abgrall, P. Laurent, C. Salomon and A. Clairon, *Measurement*

- of the Hydrogen 1S-2S Transition Frequency by Phase Coherent Comparison with a Microwave Cesium Fountain Clock*, Phys. Rev. Lett., **84**, p. 5496-5499, 2000;
- [14] S. N. Bagayev, A. K. Dmitriyev and P. V. Pokasov, *Transportable He-Ne/CH₄ Frequency Standard for Precision Measurements*, Laser Physics, **7**, p. 989-992, 1997;
- [15] P. Kersten, F. Mensing, U. Sterr and F. Riehle, *A transportable optical calcium frequency standard*, Applied Physics B, **68**, p. 27-38, 1999;
- [16] O. Acef et al, *Absolute frequency measurements with a set of transportable methane optical frequency standards*, Proceedings of the 1999 Joint Meeting of the European Frequency and Time Forum and the International Frequency Control Symposium, p. 742-745, 1999;
- [17] B. d. Beauvoir, F. Nez, L. Hilico, L. Julien, F. Biraben, B. Cagnac, J.-J. Zondy, D. Touahri, O. Acef and A. Clairon, *Transmission of an optical frequency through a 3 km long optical fiber*, European Physical Journal D, **1**(2), p. 227-229, 1998;
- [18] D. Chambon, S. Bize, M. Lours, F. Narbonneau, H. Marion, A. Clairon, G. Santarelli, A. Luiten and M. Tobar, *Design and realization of a flywheel oscillator for advanced time and frequency metrology*, Review of Scientific Instruments, **76**, p. 094704, 2005;
- [19] C. Vian et al, *BNM-SYRTE Fountains: Recent Results*, IEEE Trans. Instrum. Meas., **54**, Issue 2, p. 833-835, 2005;
- [20] C. Daussy, O. Lopez, A. Amy-Klein, A. Goncharov, M. Guinet, C. Chardonnet, F. Narbonneau, M. Lours, D. Chambon, S. Bize, A. Clairon, G. Santarelli, M. E. Tobar and A. N. Luiten, *Long-distance frequency dissemination with a resolution of 10⁻¹⁷*, Physical Review Letters, **94**, p. 203904, 2005;
- [21] F. Narbonneau, M. Lours, S. Bize, A. Clairon, G. Santarelli, O. Lopez, C. Daussy, A. Amy-Klein and C. Chardonnet, *High Resolution Frequency Standard Dissemination via Optical Fibre Metropolitan Network.*, Rev. Sci. Instr., **77**, p. 064701, 2006;
- [22] R. T. Logan and G. F. Lutes, Proc. of IEEE Frequency Control Symposium, p. 310-316, 1992;
- [23] O. Lopez, C. Daussy, A. Amy-Klein, C. Chardonnet, F. Narbonneau, M. Lours and G. Santarelli, *Fibre frequency dissemination with resolution below 10⁻¹⁷*, EFTF, 2006;
- [24] V. A. Alekseev, D. D. Krylova and O. Acef, *Frequency shifts of laser standards with external absorbing cell in Fabry-Perot cavity*, Optics Communications, **174**, p. 163-174, 2000;
- [25] C. Grain, *Franges de Ramsey à deux photons sur un jet supersonique de SF₆ à 10.6 μm: augmentation de la sensibilité de détection et de la résolution, comparaison à la fontaine à césium par laser femtoseconde.*, Thèse, Paris 13, 2004;
- [26] L. F. Constantin, *Franges de Ramsey à deux photons à très haute résolution de SF₆: vers un nouvel étalon de fréquence à 28 THz*, Thèse, Paris 13, 2000;

- [27] V. S. Letokhov, *On difference of energy levels of left and right molecules due to weak interactions*, Phys. Lett., **53A**, p. 275, 1975;
- [28] C. J. Bordé, *Matter-wave interferometers: a synthetic approach*, Atom interferometry, Academic Press, edited by P. R. Berman, 257-292, 1997;
- [29] N. F. Ramsey, *A molecular beam resonance method with separated oscillating fields*, Phys. Rev., **78**, p. 695-699, 1950;
- [30] E. V. Baklanov, V. P. Chebotayev and B. Y. Dubetsky, *The Resonance of Two-Photon Absorption in Separated Optical Fields*, Applied Physics, **11**(2), p. 201-202, 1976;
- [31] C. J. Bordé, *Density matrix equations and diagrams for high resolution non-linear laser spectroscopy: application to Ramsey fringes in the optical domain*, Advances in laser spectroscopy, Plenum publishing corporation, 1-70, 1983;
- [32] C. J. Bordé, C. Salomon, S. Avrillier, A. V. Lerberghe, C. Bréant, D. Bassi and G. Scolas, *Optical Ramsey fringes with traveling waves*, Phys. Rev. A, **30**, p. 1836-1848, 1984;
- [33] C. J. Bordé, *Sur les franges de Ramsey en spectroscopie sans élargissement Doppler*, C. R. Séances Acad. Sc. Paris, **B 284**, p. 101-104, 1977;
- [34] A. Amy-Klein, L. F. Constantin, R. J. Butcher, G. Charton and C. Chardonnet, *High-resolution spectroscopy with a molecular beam at 10.6 μm* , Physical Review A, **63**(01), p. 0134041-8, 2000;
- [35] C. Grain, A. Shelkovnikov, A. Amy-Klein, R. J. Butcher and C. Chardonnet, *High-sensitivity detection of two-photon Ramsey fringes at 30 THz by frequency-comb assisted stimulated emission*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **38**(10), p. 1406-1411, 2002;
- [36] N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press, 1956;
- [37] A. Kantrowitz and J. Grey, Rev. Sci. Instr., **22**, p. 328, 1951;
- [38] A. Shelkovnikov, C. Grain, R. J. Butcher, A. Amy-Klein, A. Goncharov and C. Chardonnet, *Two-photon Ramsey fringes at 30 THz referenced to an H maser / Cs fountain via an optical frequency comb at the 1-Hz level*, IEEE J. of Quantum Electronics, **40**(8), p. 1023-1029, 2004;
- [39] S. G. Karshenboim, *Some possibilities for laboratory searches for variations of fundamental constants*, Can. J. Phys., **78**, p. 639-678, 2000;
- [40] V. V. Flambaum, *Limits on temporal variation of fine structure constant, quark masses and strong interaction*, Proceedings of the XVI^o International Conference on Laser Spectroscopy, p. 49-57, 2004;
- [41] V. V. Flambaum, *Communication privée*;

- [42] J. D. Prestage, R. L. Tjoelker and L. Maleki, *Atomic Clocks and Variations of the fine Structure Constant*, Physical Review Letters, **74** (18), p. 3511-3514, 1995;
- [43] E. Peik, B. Lipphardt, H. Schnatz, T. Schneider, C. Tamm and S. G. Karshenboim, *New limit on the present temporal variation of the fine structure constant*, Physical Review Letters, **93**, p. 170801, 2004;
- [44] H. Marion, F. Pereira Dos Santos, M. Abgrall, S. Zhang, Y. Sortais, S. Bize, I. Maksimovic, D. Calonico, J. Grünert, C. Mandache, P. Lemonde, G. Santarelli, P. Laurent, A. Clairon and C. Salomon, *Search for variations of fundamental constants using atomic fountain clocks*, Physical Review Letters, **90**(15), p. 150801, 2003;
- [45] M. Fischer *et al*, *New limits on the drift of fundamental constants from laboratory measurements*, Phys. Rev. Lett., **92**(23), p. 230802, 2004;
- [46] S. Bize, S. A. Diddams, U. Tanaka, C. E. Tanner, W. H. Oskay, R. E. Drullinger, T. E. Parker, T. P. Heavner, S. R. Jefferts, L. Hollberg, W. M. Itano and J. C. Bergquist, *Testing the stability of fundamental constants with the $^{199}\text{Hg}^+$ single-ion optical clock*, Phys. Rev. Lett., **90**(15), p. 150802, 2003;
- [47] S. G. Karshenboim, *Fundamental Physical Constants: Looking from Different Angles*, Can. J. Phys., **83**, p. 767-811, 2005;
- [48] S. G. Karshenboim, A. Y. Nevsky, E. J. Angstmann, V. A. Dzuba and V. V. Flambaum, *A New Option for a Search for Alpha Variation: Narrow Transitions with Enhanced Sensitivity*, J.Phys.B.At.Mol.Opt.Phys., **39**, p. 1937-1944, 2006;
- [49] J. K. Webb, M. T. Murphy, V. V. Flambaum, V. A. Dzuba, J. D. Barrow, C. W. Churchill, J. X. Prochaska and A. M. Wolfe, *Further evidence for cosmological evolution of the fine structure constant*, Physical Review Letters, **87**(7), p. 0913011-0913014, 2001;

Conclusion

Nous avons présenté dans ce manuscrit une nouvelle expérience pour mesurer la constante de Boltzmann. Cette expérience repose sur une méthode totalement nouvelle mettant en jeu un montage optique. De cette façon, on bénéficie de l'incroyable avancée de la métrologie des fréquences par rapport aux autres domaines de la métrologie.

La constante de Boltzmann k est déterminée à partir de la largeur du profil d'absorption linéaire d'un gaz à température connue. En effet, dans le cas d'un élargissement Doppler pur, le produit kT est proportionnel à l'inverse de la racine carrée de la largeur à mi-hauteur du profil. Lorsque la température est fixée, on obtient la constante de Boltzmann k .

Dans la réalité, nous ne sommes jamais dans le cas d'un élargissement Doppler pur. Nous avons donc étudié les différentes sources d'élargissement et leur impact sur la forme de raie. L'effet le plus important est l'élargissement par collisions. Dans le cas où celui-ci est important, en plus d'être élargi, le profil d'absorption n'est plus gaussien mais est une convolution d'une forme gaussienne et lorentzienne.

Des simulations numériques ont montrées que les pressions utilisées dans notre expérience sont suffisamment basses pour que le profil soit bien modélisé par une exponentielle de gaussienne avec un élargissement linéaire en pression. La largeur à pression nulle est donc obtenue en extrapolant des mesures de largeur à différentes pressions.

Ces simulations numériques nous ont également permis de montrer que les élargissements dus à la structure hyperfine et la modulation du faisceau sont négligeables au niveau de l'incertitude actuelle sur la valeur finale de k .

Un calcul théorique effectué par Ch. J. Bordé a aussi montré que dans le cas où le faisceau qui sonde les molécules présente un mode gaussien TEM₀₀, les différentes contributions du transit se compensaient.

La molécule utilisée pour la détermination de k est l'ammoniac NH₃. Dans ce manuscrit nous avons expliqué pourquoi nous avons retenu cette molécule et nous avons également re-calculé sa fonction de partition. Ceci a montré que la transition choisie était assez favorable, car 3% des molécules étaient présentes dans le niveau bas de la transition à 273 K.

Le montage expérimental est basé sur un laser à CO₂ asservi sur une raie d'absorption saturée de la molécule d'OsO₄ détectée en cuve d'absorption. Ce dispositif est une des spécialités de l'équipe. Les stabilités relatives atteintes avec un tel système sont de l'ordre de 10⁻¹⁵ sur 100 s. Le balayage de la raie moléculaire est réalisé grâce à un modulateur électro-optique. La maîtrise de ce type de dispositif permet une excursion importante en fréquence mais présente un très faible rendement. Nous devons conserver uniquement la bande latérale utile qui va sonder les molécules. Pour cela nous filtrons le signal optiquement et nous utilisons une technique de modulation/démodulation pour améliorer ce filtrage. L'électro-optique présente également une forte dépendance de l'efficacité en fonction de la fréquence tout au long du balayage. Pour remédier à cela nous avons mis au point un asservissement en intensité du faisceau avant qu'il ne sonde les molécules.

Le gaz moléculaire utilisé doit être maintenu à température fixe. Nous avons donc construit en collaboration avec la composante température du LNE-INM un thermostat de grandes dimensions dans lequel la cellule d'absorption a été installée. La température est maintenue au

point de fusion de la glace (273,15 K). La température du mélange est contrôlée grâce à des sondes de platine, régulièrement étalonnées au point triple de l'eau. Nous avons enregistré les séries temporelles des différentes températures en même temps que les spectres moléculaires.

Une 1^{ère} série de mesures nous a permis de mettre au point le dispositif expérimental. Nous avons ensuite effectué une série de 2000 mesures à différentes pressions. Le traitement des résultats a mis en évidence l'existence d'effets systématiques, que nous avons ensuite analysé expérimentalement. L'effet essentiel est lié au fait que la transmission de la cellule vide n'est pas constante tout au long du balayage, ce qui est mis en évidence par l'existence d'une pente sur les spectres.

Pour notre série de 2000 mesures, une sélection des spectres de pentes assez faibles permet de s'affranchir correctement de cet effet systématique. Nous retenons donc comme valeur finale de nos mesures la valeur $k=1,38062(29)\times 10^{-23}\text{J.K}^{-1} (\pm 2\times 10^{-4})$ obtenue avec 500 spectres c'est-à-dire moins de 3 journées de manipulation si les conditions expérimentales sont optimales.

Ces résultats sont excellents pour une expérience qui était à l'origine une étude de faisabilité. Les résultats obtenus sur notre montage expérimental ont d'ailleurs motivé 3 équipes de par le monde à monter des expériences équivalentes pour déterminer la constante de Boltzmann k . Un contrat a également été obtenu pour optimiser et reconstruire certaines parties de notre expérience.

Depuis cette 1^{ère} mesure de k , plusieurs améliorations de l'expérience sont en cours. Elles concernent essentiellement l'asservissement de la cavité Fabry-Pérot de filtrage et la géométrie de la cellule, qui utilise maintenant 5 allers-retours du faisceau. La chaîne de mesure de température a également été optimisée.

L'objectif est de gagner ainsi 1 ordre de grandeur sur l'incertitude de k . Toutefois il est difficile de prédire à plus long terme les résultats car de nouveaux effets systématiques ou limitations expérimentales peuvent apparaître.

Pour aller plus loin et égaler l'incertitude actuelle sur la valeur de k , une modification plus importante de l'expérience devra être mise en oeuvre. La construction du thermostat doit aussi être complètement reconsidérée par nos collègues de l'INM-CNAM. L'objectif est d'atteindre une stabilité et une homogénéité meilleure que le mK. La principale difficulté réside dans la taille importante du thermostat, et dans l'existence de ponts thermiques, en particulier pour amener le gaz dans la cellule.

Du point de vue du montage optique, il est actuellement difficile d'annoncer une limite pour la sensibilité expérimentale. Nous explorerons sûrement plusieurs raies différentes de l'ammoniac pour choisir la raie la plus favorable et quantifier les effets systématiques.

Enfin, nous serons peut-être amenés à travailler sur une autre molécule, éventuellement dans un autre domaine spectral, pour atteindre une incertitude meilleure que 10^{-6} . Le méthane, par exemple, a été proposé par Ch. J. Bordé, de part sa configuration d'équilibre très symétrique et l'existence de raies bien isolées [1].

[1] C. Daussy, S. Briaudeau, M. Guinet, A. Amy-Klein, Y. Hermier, C. J. Bordé and C. Chardonnet, *Spectroscopic determination of the Boltzmann constant: first results*, *Laser Spectroscopy*, World Scientific, eds Ed Hinds, Allister Ferguson and Erling Riis, 2005;

ANNEXE

Contribution de la structure hyperfine à la largeur de raie

Dans cette partie, nous présentons un calcul de la largeur de raie apparente d'un doublet constitué de 2 raies hyperfines très proches. Ce calcul simple permet de comprendre pourquoi une raie dont la structure hyperfine s'étend sur 10 kHz conduit simplement à un élargissement de 0,8 Hz.

Pour cela, nous allons partir d'une somme de deux gaussiennes de même amplitude (normalisée à 1), de même largeur à mi-hauteur Δ et centrées en $\nu_0 - \delta/2$ et $\nu_0 + \delta/2$. La distance δ entre les 2 gaussiennes sera supposée petite devant la largeur Doppler Δ et on fera donc un développement limité en δ/Δ .

$$g(\nu) = \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0 - \delta/2)^2 4 \ln 2}{\Delta^2}\right) + \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0 + \delta/2)^2 4 \ln 2}{\Delta^2}\right) \quad (\text{A-1})$$

Calculons le maximum du profil (A-1):

$$g'(\nu) = -\left(\frac{(2\nu - 2(\nu_0 + \delta/2))4 \ln 2}{\Delta^2}\right) \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0 - \delta/2)^2 4 \ln 2}{\Delta^2}\right) - \left(\frac{(2\nu - 2(\nu_0 - \delta/2))4 \ln 2}{\Delta^2}\right) \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0 + \delta/2)^2 4 \ln 2}{\Delta^2}\right) \quad (\text{A-2})$$

Les maxima seront proches de ν_0 , il est donc possible de faire un développement limité des exponentielles:

$$g'(\nu) = -4 \left(\left(\frac{(\nu - \nu_0)4 \ln 2}{\Delta^2} \right) - \left(\frac{(\nu - \nu_0)^3 (4 \ln 2)^2}{\Delta^4} \right) + O\left(\frac{\delta^2}{\Delta^4}\right) \right) \quad (\text{A-3})$$

où $O\left(\frac{\delta^2}{\Delta^4}\right) < 10^{-10}$ si l'on utilise les paramètres cités plus haut. Les maxima sont donc très proches de ν_0 . Ils seront égaux à:

$$g(\nu_{\max}) \approx \exp\left(-\frac{(-\delta/2)^2 4 \ln 2}{\Delta^2}\right) + \exp\left(-\frac{(+\delta/2)^2 4 \ln 2}{\Delta^2}\right) \quad (\text{A-4})$$

Soit :

$$g(\nu_{\max}) \approx 2 - 2 \frac{(\delta/2)^2}{\Delta^2} 4 \ln 2 \quad (\text{A-5})$$

La largeur à mi-hauteur sera donc obtenue pour $g(\nu_{1/2}) = 1 - \frac{(\delta/2)^2}{\Delta^2} 4 \ln 2$

Le profil de l'équation (A-1) peut être factorisé:

$$g(\nu) = \exp\left(-\frac{((\nu - \nu_0)^2 + (\delta/2)^2)4 \ln 2}{\Delta^2}\right) \left(\exp\left(\frac{\delta(\nu - \nu_0)4 \ln 2}{\Delta^2}\right) + \exp\left(-\frac{\delta(\nu - \nu_0)4 \ln 2}{\Delta^2}\right) \right) \quad (\text{A-6})$$

Soit:

$$g(\nu) = \exp\left(-\frac{((\nu - \nu_0)^2 + (\delta/2)^2)4 \ln 2}{\Delta^2}\right) \left(2 + 2 \times 1/2 \frac{\delta^2 (\nu - \nu_0)^2 (4 \ln 2)^2}{\Delta^4} \right) \quad (\text{A-7})$$

Le deuxième facteur de l'équation ci dessus est le développement limité d'une exponentielle:

$$g(\nu) = 2 \exp \left(- \frac{\left((\nu - \nu_0)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \delta^2 \frac{4 \ln 2}{\Delta^2} \right) + (\delta/2)^2 \right) 4 \ln 2}{\Delta^2} \right) \quad (\text{A-8})$$

La largeur à mi-hauteur est obtenue avec $g(\nu_{1/2}) = g(\nu_{\max})/2$:

$$2 \exp \left(- \frac{\left((\nu - \nu_0)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \delta^2 \frac{4 \ln 2}{\Delta^2} \right) + (\delta/2)^2 \right) 4 \ln 2}{\Delta^2} \right) = 1 - \frac{(\delta/2)^2}{\Delta^2} 4 \ln 2 \quad (\text{A-9})$$

Soit :

$$- \frac{\left((\nu - \nu_0)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \delta^2 \frac{4 \ln 2}{\Delta^2} \right) + (\delta/2)^2 \right) 4 \ln 2}{\Delta^2} = \ln \left(1/2 - 1/2 \frac{(\delta/2)^2}{\Delta^2} 4 \ln 2 \right) \quad (\text{A-10})$$

La deuxième partie de l'équation peut être simplifiée en utilisant un développement limité¹ :

$$\ln \left(1/2 - 1/2 \frac{(\delta/2)^2}{\Delta^2} 4 \ln 2 \right) = -\ln 2 - \frac{(\delta/2)^2}{\Delta^2} 4 \ln 2 \quad (\text{A-11})$$

Dans ce cas :

$$(\nu - \nu_0)^2 = \frac{\Delta^2}{4} \frac{1}{1 - 1/2 \delta^2 \frac{4 \ln 2}{\Delta^2}} \quad (\text{A-12})$$

Soit :

$$(\nu - \nu_0)^2 = \frac{\Delta^2}{4} + \delta^2 \frac{1}{2} \ln 2 \quad (\text{A-13})$$

Donc :

$$(\nu - \nu_0) = \pm \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta^2 \frac{1}{2} \ln 2} = \pm \frac{\Delta}{2} \sqrt{1 + \delta^2 \frac{2 \ln 2}{\Delta^2}} \quad (\text{A-14})$$

La largeur à mi-hauteur est finalement :

$$\Delta^{\text{exp}} = \Delta + \frac{\delta^2}{\Delta} \ln 2 \quad (\text{A-15})$$

Dans la simulation numérique, nous avons trouvé qu'une somme de deux gaussiennes séparées de $\delta = 10$ kHz de largeur $\Delta = 83$ MHz conduisant à un élargissement de 0,8335117 Hz, ce qui est à 10^{-7} près, égal à $\frac{\delta^2}{\Delta} \ln 2$.

¹ $\ln(1+x) \approx x$

Résumé

Ce manuscrit présente une expérience totalement nouvelle visant à mesurer la constante de Boltzmann par une méthode de spectroscopie laser. Cette constante est déduite de la largeur à mi-hauteur d'un profil d'absorption linéaire d'un gaz d'ammoniac à température contrôlée. Sur le plan théorique, cette expérience nécessite une analyse très poussée de la forme de raie en absorption linéaire.

Dans ce mémoire, je décris les solutions apportées pour obtenir un faisceau laser de fréquence parfaitement contrôlée, largement accordable autour de 10 μm et d'intensité constante. Je décris également les options retenues pour le contrôle en température du gaz d'ammoniac.

Les résultats obtenus sont très encourageants, nous avons après seulement 2 ans déjà obtenu une première mesure de la constante de Boltzmann avec une incertitude relative de $2,1 \times 10^{-4}$: $k=1,38062(29) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

Dans ce manuscrit, je présente également plusieurs voies d'amélioration à court et moyen termes.

Je présente enfin une expérience de franges de Ramsey-Bordé référencée sur l'étalon primaire de fréquence localisé à Paris (au SYRTE). La chaîne de mesure absolue de fréquence atteint une résolution de 10^{-14} et l'incertitude pour la mesure de la frange centrale est également de l'ordre de 10^{-14} . A moyen terme, ce système de mesure par rapport à l'étalon primaire pourra être utilisé pour contrôler la fréquence du laser à CO_2 dans les futures expériences de mesure de la constante de Boltzmann.

Mots clefs

Système international d'unités,
Constantes fondamentales,
Spectroscopie laser,
Absorption linéaire,
Forme de raie,
Laser à CO_2 ultra-stable,

Asservissement en fréquence,
Spectroscopie moléculaire à ultra haute résolution,
Franges de Ramsey-Bordé à deux photons,
Stabilisation en température,